

Evolution des tenseurs de dilatation thermique en fonction de la température

II. Etude calorimétrique et cristallographique de la transition de phase ordre–désordre du thiophène chrome tricarbonyle $C_4H_4SCr(CO)_3$

G. CALVARIN,* J. F. BERAR,* D. WEIGEL,* C. AZOKPOTA,† ET C. POMMIER†

*Laboratoire de Chimie Physique du Solide, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, 92 290–Chatenay Malabry, France et †Laboratoire de Chimie Physique, C.S.P. Université Paris Nord, 93 430–Villetaneuse, France, Equipe de Recherche Associée au C.R.N.S. n° 456

Received October 4, 1977; in revised form January 3, 1978

Benzenechromium tricarbonyl $C_6H_6Cr(CO)_3$ and thiophenechromium tricarbonyl $C_4H_4SCr(CO)_3$ are amorphous at room temperature. We have measured, in the range 77–295°K, the variations of specific heat and of the tensor of thermal expansion for these two molecular compounds. The first one exhibits quite normal behavior; on the other hand, the second one exhibits a first order phase transition, monoclinic \rightleftharpoons triclinic at $T = 185^\circ K$, associated with an order–disorder phase transition. Structural evolution of thiophenechromium tricarbonyl, during phase transition, has been explained from the variation of its tensor of thermal expansion.

I. Introduction

Un certain nombre de cristaux moléculaires présentent, à basse température, une transition entre une phase ordonnée et une phase désordonnée. Une telle transition peut avoir lieu si les molécules possèdent, dans le cristal, plusieurs orientations cristallographiques non équivalentes, dont les énergies d'interaction avec les molécules voisines sont suffisamment proches pour que les différences puissent être compensées par les fluctuations de l'énergie thermique.

Nous nous intéressons plus particulièrement à l'évolution des propriétés structurales et thermodynamiques au cours de transitions de phases avec paramètre d'ordre. Les résultats obtenus pour deux composés organo-

métalliques: le ferrocène $Fe(C_5H_5)_2$ et le nickelocène $Ni(C_5H_5)_2$ ont déjà été publiés (1–3).

Cette étude présente les évolutions, entre 77 et 295°K, de la dilatation thermique et de la chaleur spécifique du benzène chrome tricarbonyle $C_6H_6Cr(CO)_3$ (que nous symboliserons par BCTC dans la suite du texte) et du thiophène chrome tricarbonyle $C_4H_4SCr(CO)_3$ (TCTC dans le texte).

Les structures cristallines et moléculaires de ces deux composés sont isomorphes à température ambiante (4, 5). Cependant la structure cristalline du TCTC est, contrairement à celle du BCTC, désordonnée à température ambiante (5), chaque cycle thiophénique ayant trois orientations possibles dans le cristal.

II. Methodes experimentales

Le BCTC et le TCTC ont été préparés selon des méthodes décrites en (6) et (7).

Les cristaux jaunes de BCTC obtenus ont été purifiés par recristallisation dans un mélange $\frac{1}{3}$ éther - $\frac{2}{3}$ hexane et par sublimation sous vide.

La synthèse du TCTC est plus délicate, les cristaux rouges vifs sont obtenus après chromatographie sur alumine et recristallisation dans le benzène. Ces cristaux sont sensibles à l'air, à la lumière et à la chaleur. Ils se conservent bien en tube scellé sous vide et à l'obscurité.

Les mesures calorimétriques ont été effectuées avec un calorimètre MCB (ARION, Grenoble, France) de type fluxmètre permettant des études enthalpiques différentielles. Le principe d'utilisation de ce type de calorimètre à la mesure de la chaleur spécifique a été décrit par Barberi et Senevat (8). La conductivité thermique des composés moléculaires étant très faible, le couplage entre la cellule et l'échantillon a été amélioré en plaçant des fines feuilles d'aluminium au sein de l'échantillon. Une masse équivalente d'aluminium (environ 5% de celle de l'échantillon) est mise dans la cellule de référence. Avec une masse d'échantillon de l'ordre de 1 gramme, l'erreur relative sur la mesure de C_p est de 3% environ.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre prototype (9). La précision relative sur la mesure des angles de diffraction est de $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ ($^\circ\theta$). Le générateur de rayons X utilisé est équipé d'une anode tournante en cuivre (RIGAKU, Japon), sa puissance nominale est de 12 kW. Un cryostat à température réglable entre 4 et 300°K peut être fixé sur la platine porte-échantillon du diffractomètre, son alignement avec le foyer et la fente d'analyse est réalisé à l'aide d'une table à rouleaux à mouvement micrométrique. L'échantillon à étudier est placé dans un capot contenant un gaz (air ou azote) sous pression atmosphérique; grâce à ce montage, le

gradient thermique dans le volume de poudre diffractant les rayons X est très faible (inférieur à 1°K) même pour les échantillons ayant une mauvaise conductibilité thermique. D'autre part en régime stationnaire, la stabilité de la régulation thermique du cryostat est de $\pm 3 \cdot 10^{-2}$ °K, entre 77 et 295°K.

III. Etude calorimétrique du BCTC et du TCTC

Les courbes d'analyse enthalpique différentielle du BCTC, enregistrées à différentes vitesses de chauffage ou de refroidissement entre 100 et 300°K, ne présentent ni pic de chaleur latente, ni changement de pente. La chaleur spécifique a été mesurée entre 120 et 300°K; sa variation est tout à fait régulière (fig. 1) et peut être mise sous la forme:

$$C_p (\text{J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}) = 38.17 + 2.37 \cdot 10^{-1} T + 3.77 \cdot 10^{-4} T^2 + 3.38 \cdot 10^{-7} T^3.$$

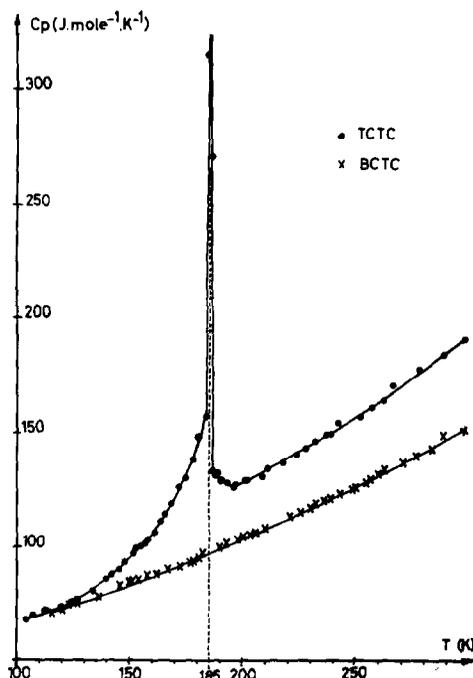


FIG. 1. Courbes de variation de la chaleur spécifique du TCTC et du BCTC.

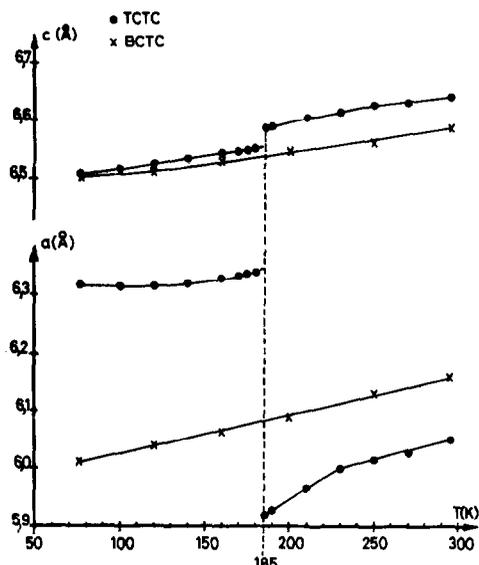


FIG. 2. Variation des paramètres cristallins a et c du TCTC et du BCTC.

Les courbes d'analyse enthalpique différentielle du TCTC présentent par contre un accident entre 170 et 194°K pour lequel les variations d'enthalpie et d'entropie sont:

$$\Delta H_t = 1650 \pm 20 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \quad \text{et} \\ \Delta S_t = 8.95 \pm 0.15 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{°K}^{-1}.$$

La courbe de chaleur spécifique présente une anomalie importante entre 130 et 230°K (fig. 2); sa variation est très brutale entre 184 et 186°K, la valeur maximale a été mesurée pour $T = 185^\circ\text{K}$ ($C_p = 314 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{°K}^{-1}$).

IV. Evolution structurale du BCTC et du TCTC entre 77 et 295°K

Ces deux composés sont isomorphes à température ambiante: ils cristallisent dans le système monoclinique (groupe spatial $P2_1/m$) avec deux molécules par maille.

1. Variation des paramètres cristallins

Les paramètres du BCTC et du TCTC ont été calculés, à partir des valeurs expérimentales des angles de diffraction θ_{hkl} , selon une méthode des moindres carrés (10).

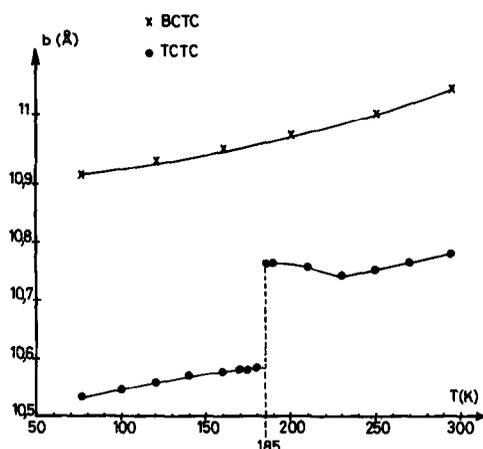


FIG. 3. Variation du paramètre cristallin b du TCTC et du BCTC

L'évolution des paramètres cristallins du BCTC est tout à fait régulière (cf. figs. 2-4, et tableau I).

Les diagrammes de diffraction des rayons X du TCTC, enregistrés entre 77 et 185°K, sont tout à fait différents de ceux obtenus entre 190 et 295°K. Le TCTC présente donc une nouvelle phase cristalline au-dessous de 185°K (phase II).

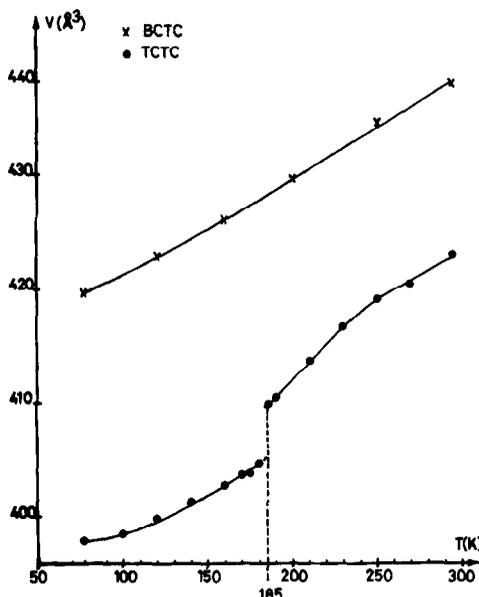


FIG. 4. Variation du volume de la maille du TCTC et du BCTC.

TABLEAU I
PARAMÈTRES DE LA MAILLE CRISTALLINE DU BCTC^a

T (°K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
295	6.158(3)	11.061(6)	6.584(3)	90	101.49(4)	90	439.5(4)
160	6.062(2)	10.959(4)	6.531(2)	90	100.98(3)	90	426.0(3)
77.2	6.013(2)	10.917(5)	6.505(3)	90	100.64(4)	90	419.7(3)

^a Entre parenthèses les écarts-types.

En température décroissante, la phase II commence à apparaître dès 185°K mais la phase I existe jusqu'à 160°K, elle est donc métastable dans ce domaine de température. En température croissante la phase II est unique jusqu'à 185°K, et à partir de 186°K seule la phase I existe. La température de la transition de phase du TCTC est donc 185 ± 1 °K.

Les diagrammes de diffraction des deux phases ne présentent guère d'analogie évidente; de plus les monocristaux de TCTC se désintègrent violemment lors de la transition, même quand leurs dimensions sont inférieures à 0.1 mm. Nous avons alors dû mettre en oeuvre une méthode originale d'indexation automatique des diagrammes de poudre (11) qui nous a permis de déterminer les paramètres de la maille triclinique de la phase II du TCTC.

Les valeurs, pour quelques températures caractéristiques, des paramètres a , b , c , α , β , γ et du volume V du TCTC sont données dans le

tableau II. Leur évolution est représentée sur les figs. 2-4.

Lors de la transition monoclinique \rightleftharpoons triclinique, l'évolution des paramètres présente une discontinuité plus ou moins importante; entre 185 et 180°K les variations relatives valent

$$\begin{aligned} \Delta a/a &= -7.06; & \Delta b/b &= 1.65; \\ \Delta c/c &= 0.49; & \Delta V/V &= 1.22 \text{ (en } 10^{-2}\text{)}. \end{aligned}$$

2. Variation des coefficients principaux de dilatation thermique

Les coefficients principaux α_1 , α_2 , et α_3 et le coefficient volumique α_v de dilatation thermique ont été calculés à partir des valeurs expérimentales des coefficients de dilatation α_{hkl} , selon une méthode des moindres carrés (10).

Les directions α_1 , α_2 , α_3 sont quelconques dans une maille triclinique; par contre pour une maille monoclinique α_2 est colinéaire à l'axe binaire \mathbf{b} et α_1 et α_3 se trouvent dans le plan (\mathbf{a}, \mathbf{c}) , l'angle $\phi = (\mathbf{a}, \alpha_1)$ est quelconque.

TABLEAU II
PARAMÈTRES DE LA MAILLE CRISTALLINE DU TCTC^a

T (°K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
295	6.047(2)	10.778(3)	6.641(1)	90	102.15(2)	90	423.1(2)
230	5.997(1)	10.740(3)	6.613(1)	90	101.91(1)	90	416.8(2)
185	5.920(2)	10.761(3)	6.583(1)	90	102.30(2)	90	409.7(2)
180	6.338(4)	10.583(4)	6.551(2)	87.24(3)	112.08(2)	85.83(2)	404.7(4)
140	6.319(3)	10.570(5)	6.531(2)	87.18(3)	112.27(3)	85.83(2)	401.2(5)
77.2	6.315(4)	10.535(4)	6.509(2)	87.17(4)	112.40(4)	85.84(2)	397.9(5)

^a Entre parenthèses les écarts-types.

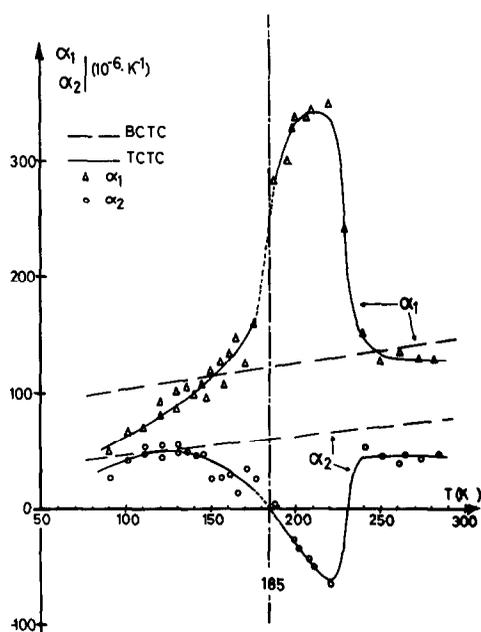


FIG. 5. Variation des coefficients principaux de dilatation thermique α_1 et α_2 du TCTC et du BCTC.

Nous avons représenté sur les figs. 5 et 6 les évolutions des coefficients α_1 , α_2 , α_3 , et α_v du BCTC et du TCTC. Si pour le BCTC ces évolutions, sont régulières, par contre celles du TCTC présentent des anomalies importantes entre 130 et 240°K.

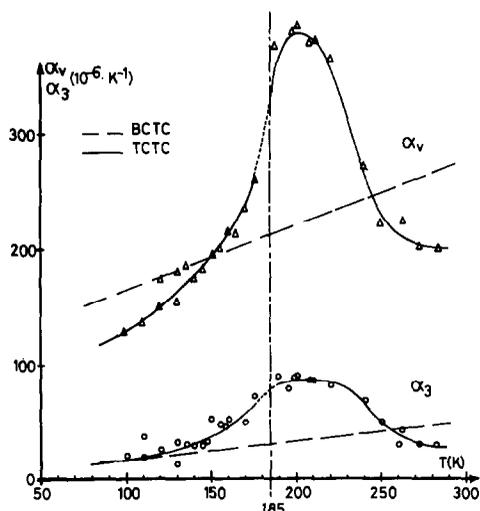


FIG. 6. Variation du coefficient principal α_3 et du coefficient volumique α_v de dilatation thermique du TCTC et du BCTC.

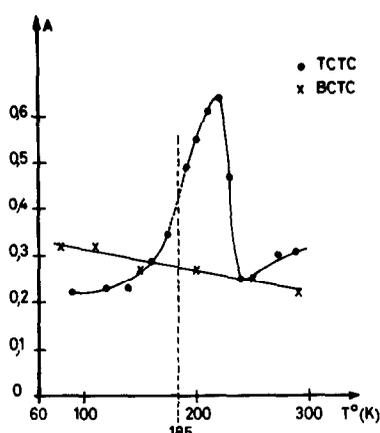


FIG. 7. Variation de l'indice d'asphérisme A du TCTC et du BCTC.

En dehors de l'intervalle 130–240°K les valeurs des coefficients principaux de dilatation thermique du BCTC et du TCTC sont comparables. De plus, à 295°K la direction α_1 de plus grande dilatation est très proche dans les deux composés: $\phi = -17^\circ$ (BCTC) et $\phi = -24^\circ$ (TCTC). Entre 295 et 77°K cette direction varie peu dans le BCTC (à 77°K $\phi = -25^\circ$ K); par contre pour le TCTC elle varie beaucoup.

3. Variation de l'indice d'asphérisme

Weigel *et al.* ont récemment défini un indice d'asphérisme A caractérisant l'anisotropie des tenseurs de rang 2 (12) et (13).

$$A = \frac{2}{3} \left(1 - \frac{3i_2}{i_1^2} \right)^{1/2} \quad \text{avec}$$

$$\begin{cases} i_1 = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3, \\ i_2 = \alpha_1\alpha_2 + \alpha_1\alpha_3 + \alpha_2\alpha_3. \end{cases}$$

Nous avons représenté sur la fig. 7 les variations de l'indice d'asphérisme du BCTC et du TCTC. Celle du BCTC est régulière et décroissante en fonction de la température, comme le prévoit la loi énoncée en (13). Par contre, l'évolution de A est très importante pour TCTC et passe par un maximum vers 220°K, ce qui d'après la loi ci-dessus est caractéristique de l'existence d'un changement de phase avec paramètre d'ordre entre 120 et 220°K.

V. Discussion et interpretation des resultats

1. Transition de phase du TCTC

Le comportement thermodynamique et l'évolution structurale du BCTC sont tout à fait normaux entre 77 et 295°K. Par contre, le TCTC présente une transition de phase à $T = 185 \pm 1^\circ\text{K}$. L'observation d'une chaleur latente en A.T.D. et la mise en évidence par diffraction des rayons X de la coexistence de deux phases entre 185 et 160°K montrent que cette transition est de première espèce.

La structure du TCTC est désordonnée à température ambiante (5), la transition observée est donc du type ordre-désordre. Le nombre n d'orientations moléculaires, cristallographiquement non-équivalentes, dans la phase désordonnée est lié à l'augmentation d'entropie lors de la transition:

$$\Delta S_i = R \text{Log } n = R \text{Log } 2.94.$$

Ce nombre est en accord avec l'hypothèse de Bailey et Dahl (5) selon laquelle le cycle thio-phénique ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) peut prendre trois orientations, se déduisant par rotation de $\pm 2\pi/3$, dans la phase désordonnée.

La variation de la chaleur spécifique (fig. 1) montre que la structure du TCTC commence à se désordonner vers 130°K et qu'elle est complètement désordonnée à partir de 230°K. Or les variations des paramètres cristallins présentent vers 230°K un changement de pente (figs. 2-4); de plus les coefficients principaux de dilatation thermique α_1 et α_2 varient brutalement dans cette zone de température (fig. 5). De telles anomalies ont déjà été observées lors de l'étude des transitions de phase du ferrocène Fe (C_5H_5)₂ (1) et du nickelocène Ni (C_5H_5)₂ (2).

Il est remarquable de noter la parfaite concordance des résultats obtenus par les deux techniques que nous avons utilisées: la calorimétrie et la diffraction des rayons X.

2. Evolution structurale du TCTC au cours de la transition de phase

Nous avons représenté sur la fig. 8 une projection schématisée de la structure du TCTC

parallèlement à l'axe **b**, à partir des coordonnées atomiques déterminées à température ambiante (5). Considérons la molécule I: l'atome de chrome et le groupement carbonyle C_1O_1 sont situés dans le plan miroir ($Z = 0.25$); les deux autres groupements C_2O_2 et C_3O_3 sont symétriques par rapport au miroir; le cycle ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) est sensiblement parallèle à l'axe **b**, il est représenté par sa trace dans le plan (**a,c**), seule l'orientation pour laquelle l'atome de soufre *S* se trouve dans le miroir est schématisée, les deux autres orientations s'en déduisent par rotation de $\pm 2\pi/3$ autour de l'axe moléculaire.

A partir des coordonnées atomiques de la littérature (5) et en attribuant à la distance C-H la valeur 1.08 (Å), nous avons calculé les distances intermoléculaires les plus courtes en considérant les trois orientations possibles pour le cycle ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$). L'analyse de ces distances montre qu'il en existe un certain nombre qui sont très nettement inférieures à la distance d'équilibre énergétique telle que la définit Kitaigorodsky (14).

Ainsi avec l'orientation 1 (atome de soufre dans le miroir) il n'y a qu'un type de distances inférieures à la distance d'équilibre, c'est celui entre des atomes S et O situés dans un même miroir: par exemple le soufre S_1 de la molécule II et l'oxygène O_1 de la molécule IV, $\text{S}_1 \dots \text{O}_1 = 3.03$ (Å) alors que la distance d'équilibre vaut $\sim 3.2-3.3$ (Å).

Avec les deux autres orientations du cycle, il y a deux types de distances courtes:

— Les distances C...O à 3.10 (Å) (distance d'équilibre = 3.20 (Å)); ex: O_1 (molécule I) avec un carbone du cycle 2 ou 3 de la molécule III.

— Les distances O...H à 2.54 (Å) (distance d'équilibre = 2.70 (Å)); ex: O_2 ou O_3 (molécule II) avec un atome d'hydrogène de la molécule I (orientation 2 ou 3 du cycle $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$).

Quand l'énergie thermique du cristal est suffisante, ces distances courtes peuvent exister

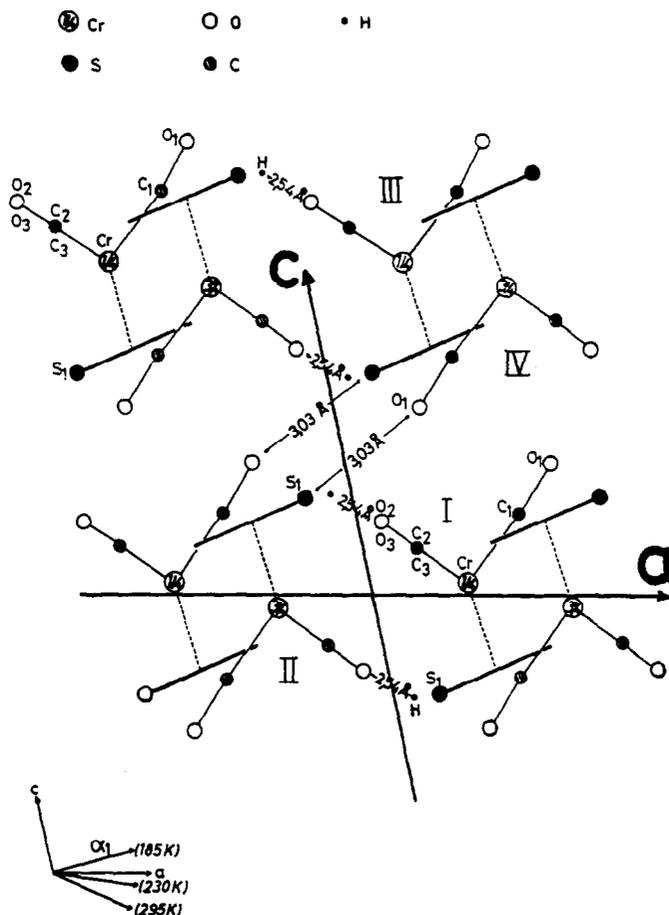


FIG. 8. Représentation schématique de la projection de la structure du TCTC dans le plan (a, c).

dans la structure, les trois orientations du cycle (C_4H_4S) sont alors permises: c'est le cas à température ambiante. Si nous abaissons la température du cristal son énergie thermique diminue, certaines orientations du cycle ne seront alors plus possibles à cause de la trop grande répulsivité des distances intermoléculaires les plus courtes.

La connaissance de la variation des coefficients principaux de dilatation thermique du TCTC nous renseigne sur son évolution structurale au cours du changement de phase désordre-ordre. On peut, en effet, remarquer que les modifications structurales ont lieu essentiellement dans le plan (α_1, α_2) parallèle à b.

A 295°K la direction de plus grande dilatation α_1 fait un angle de -24° avec l'axe a (fig. 8): ce sont donc les distances intermoléculaires courtes $O...H = 2.54$ (Å) situées dans le plan (α_1, α_2) qui imposent les directions des coefficients de plus grande dilatation α_1 et α_2 dans la structure. Entre 295 et 230°K, la direction α_1 varie de façon continue, à 230°K, $\phi = -8^\circ$. Par contre vers 230°K il y a une brusque réorientation de α_1 ; entre 230 et 185°K l'angle ϕ est à peu près constant et vaut $+25^\circ$ (fig. 8). Cela signifie qu'au-dessous de 230°K ce sont les distances intermoléculaires courtes $S...O = 3.03$ (Å) qui imposent la direction de α_1 . Nous pouvons d'ailleurs remarquer que les vecteurs portant ces distances

sont situés dans les plans miroir et qu'ils n'ont donc aucune contribution suivant b ; or dans cette direction le coefficient de dilatation α_2 s'annule et devient même négatif pour $T < 230^\circ\text{K}$. L'empilement moléculaire du TCTC n'étant que peu modifié (les paramètres cristallins ne présentent que de faibles changements de pente, à 230°K), la brusque réorientation de α_1 ne peut s'expliquer qu'en supposant une diminution du nombre des distances courtes O...H au profit des distances courtes S...O qui deviennent alors prépondérantes dans la structure. Autrement dit, l'énergie thermique du cristal diminuant les orientations 2 et 3 du cycle ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) deviennent moins probables que l'orientation 1 et la structure commence à s'ordonner.

La valeur du coefficient de plus grande dilatation α_1 croit beaucoup entre 240 et 210°K (fig. 5), cela est dû à l'augmentation croissante du nombre des distances courtes S...O situées dans les miroirs. Or ces miroirs perpendiculaires à l'axe binaire sont dus à la coexistence des trois orientations pour le cycle ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) dans la phase monoclinique ($T > 185^\circ\text{K}$). Quand l'orientation 1 devient prépondérante dans le cristal, c'est elle qui va imposer l'empilement moléculaire et les miroirs n'ont alors plus aucune raison d'exister.

La transition de phase polymorphique de première espèce observée à 185°K correspond alors à une modification de l'empilement molé-

culaire de la structure, caractérisée par une réorientation relative des molécules II et IV entraînant des distances S...O normales et un empilement plus compacte (cf. le saut du volume à 185°K , fig. 4).

Bibliographie

1. G. CALVARIN ET J. F. BERAR, *J. Appl. Crystallogr.* **8**, 380–385 (1975).
2. G. CALVARIN ET D. WEIGEL, *J. Appl. Crystallogr.* **9**, 212–215 (1976).
3. C. AZOKPOTA, G. CALVARIN, ET C. POMMIER, *J. Chem. Thermodynamics* **8**, 283–287 (1976).
4. M. F. BAILEY ET L. F. DAHL, *Inorg. Chem.* **4**, 1314–1319 (1965).
5. M. F. BAILEY ET L. F. DAHL, *Inorg. Chem.* **4**, 1306–1314 (1965).
6. B. NICHOLLS ET M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 651 (1959).
7. R. GUILARD, J. TIROUFLET, ET P. FOURNARI, *J. Organometal. Chem.* **33**, 195 (1971).
8. P. BARBERI ET J. J. SENEVAT, "Journées de calorimétrie et d'analyse thermique, Rennes (France), 9–10 Mai 1974."
9. D. WEIGEL *et al.* "3eme colloque sur les méthodes analytiques par rayonnements X, Nice (France), Sept. 1974."
10. J. F. BERAR, thèse, 3eme cycle, Paris (1974).
11. J. F. BERAR, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Appl. Crystallogr.*, à paraître.
12. D. WEIGEL, P. GARNIER, ET J. F. BERAR, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **283**, 385–388 (1976).
13. D. WEIGEL, T. BEGUEMSI, P. GARNIER, ET J. F. BERAR, *J. of Solid State Chem.*, **23**, 241–251 (1978).
14. A. I. KITAIGORODSKY, "Molecular Crystals and Molecules," Academic Press, New York (1973).