

ETUDES THERMIQUES (ATD et TG) ET SPECTROSCOPIQUES
(RX et IR) DE LA DESHYDRATATION DE L'ACIDE
BENZENE-TRICARBOXYLIQUE-1,2,3 DIHYDRATE

J. M. FORNIES-MARQUINA,* F. MELENDEZ** et N. B. CHANH*

* *Université de Bordeaux, Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, associé au C.N.R.S. (L.A. 144), Talence, France*

** *Université de Barcelone, Département de Chimie Organique, Espagne*

(Reçu le 11 mai, 1973; sous forme révisée le 6 novembre, 1973)

The dehydration of benzene-1,2,3-tricarboxylic acid dihydrate has been studied by differential thermal and thermogravimetric analysis and spectroscopic methods (X-ray diffraction and infrared spectroscopy). The first step of dehydration (at 70°) involves the departure of the two water molecules of crystallization and the rearrangement of the acid molecules. The second step of dehydration (at 199°) preceding the fusion of the product corresponds to the elimination of one water molecule from the two carboxylic groups. The dehydration enthalpies have been measured. In the first case, the values correspond to the breaking energy of four hydrogen bonds.

Les propriétés physicochimiques des acides benzène-dicarboxyliques dépendent de leur degré de polymérisation dû à la possibilité de formation de liaisons hydrogène dans leur structure. Ces phénomènes ont été ainsi constatés notamment dans deux cas: d'une part, le cas de la fibre synthétique "térylène" [1] $|-O-(CH_2)_n-O-CO-\Phi-CO-|$ qui est obtenue par condensation de l'acide benzène-dicarboxylique-1,4 avec les polyglycols (n peut varier de 2 à 10) et d'autre part, le cas de l'acide benzène-dicarboxylique-1,3 qui présente une structure dans laquelle les molécules forment selon Donohue [2] des chaînes liées ou dimères non centrosymétriques.

Dans le cas des acides benzène-tricarboxyliques, les structures diffèrent des précédents par le fait qu'elles sont moins "ouvertes". Dans l'acide benzène-tricarboxylique-1,3,5, on constate une structure en hexagone [3] formé par la liaison de six molécules d'acide. Il nous a paru intéressant de connaître également la structure de son isomère de position [4], l'acide benzène-tricarboxylique-1,2,3 dihydraté, pour lequel le rôle des molécules d'eau dans l'arrangement structural n'est pas négligeable par l'intermédiaire des liaisons hydrogène supplémentaires. Notre propos dans ce travail consiste à faire une étude du comportement thermique de ce composé et du degré de stabilité des molécules d'eau dans cette structure.

Partie expérimentale

Analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique

Nous avons utilisé un microanalyseur thermique différentiel "Bureau de Liaison" permettant de travailler sur des quantités de produit de l'ordre de 3 à 5 mg. La grande sensibilité de l'appareil permet de détecter des phénomènes thermiques très

faibles: la gamme ΔT la plus sensible est de 20 μV pour une déviation de 200 mm du spot. Toutefois, les expériences sur le produit étudié ont été effectuées avec une gamme de 200 μV . Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de 4°/min, sous atmosphère d'air statique.

Afin de pouvoir mesurer les enthalpies de réaction, l'appareil a été préalablement étalonné dans la zone de température concernée. Les produits utilisés pour cet étalonnage sont donnés au tableau 1. Les expériences d'étalonnage ont été effectuées, lorsque le besoin s'en est fait sentir:

- soit intégralement en atmosphère contrôlée depuis la préparation et la pesée des produits, la mise en place des creusets sur la sonde de mesure jusqu'au traitement thermique.
- soit en creusets spéciaux et sertis, après avoir vérifié que ce procédé ne modifie pas significativement dans le cas des composés utilisés les températures de transition; par contre, nous pouvons ainsi maîtriser les pertes éventuelles de produit à température élevée.

Dans tous les cas, les produits ont été systématiquement pesés à la balance de précision (au 1/100 mg) avant et après chaque expérience. Comme le montrent les résultats donnés dans la dernière colonne du tableau 1, la réponse enthalpimétrique k de l'appareil ATD, moyennisée sur un nombre d'expériences variant de 3 à 15, est quasi constante dans le domaine de température utilisée. Les écarts à la valeur moyenne restent inférieurs à 2.5%.

Tableau 1
Transformations polymorphiques utilisées pour l'étalonnage quantitatif de l'appareil ATD

Produit	Type de transition	Valeurs utilisées*		Réponse observée (cal/mm ²)
		T °(C)	ΔH cal/mole	
NH ₄ NO ₃	IV—III	32.1	380	2.00 · 10 ⁻⁴
	III—II	84.2	320	2.00 · 10 ⁻⁴
	II—I	125.2	1010	2.00 · 10 ⁻⁴
	Fusion	169.2	1300	1.98 · 10 ⁻⁴
NH ₄ Cl	II—I	184.4	1000	1.95 · 10 ⁻⁴
NH ₄ Br	II—I	138	770	1.99 · 10 ⁻⁴
AgNO ₃	II—I	160	660	1.98 · 10 ⁻⁴
KOH	II—I	249	1520	1.90 · 10 ⁻⁴

* D'après "Selected values of Chemical Thermodynamic properties — National Bureau of Standards".

En thermogravimétrie, l'appareil utilisé est le B60 "Setaram". La précision des mesures est de 1/50 mg. Les expériences de traitement thermique de l'acide benzène-tricarboxylique-1,2,3 dihydraté ont été effectuées en atmosphère air, sous tube laboratoire en vycor. La programmation-régulation de température est assurée par un PRT-SETARAM.

Diffraction par rayons X

Nous avons utilisé un diffractomètre à poudre "Secasi" pour échantillon en position verticale. Les intensités des raies sont détectées par un compteur à scintillation, fonctionnant en "quotientmètre" évitant toute variation de l'intensité diffractée par fluctuation accidentelle du faisceau direct au cours de la durée de pose. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre (Raie $K\alpha = 1.5405 \text{ \AA}$). La vitesse de balayage du compteur est de $1/20$ de degré par minute en 2θ , ce qui permet une précision dans les positions des raies de l'ordre du $1/100$ de degré en θ (angle de Bragg).

Spectrométrie infrarouge

Les spectres ont été réalisés sur un appareil "Perkin Elmer 257". La technique utilisée consiste à réaliser une suspension du produit à analyser dans le nujol (les bandes hachurées sur les clichés des résultats de la figure 3, entre 3000 et 2800 cm^{-1} , 1460 et 1380 cm^{-1} sont celles du nujol). La technique par pastillage à sec avec KBr n'est pas recommandée sur le produit étudié, car elle donne des préparations très opaques, à cause de l'eau d'hydratation de la structure.

Description des résultats

Analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique

Nous donnons (figure 1) les résultats obtenus en analyse thermique différentielle en montée et en descente de température, et (figure 2) ceux observés en analyse thermogravimétrique.

a) Nous avons analysé en premier lieu le produit de départ (forme III). En ATD, sur la courbe A_1 en montée de température, on note un large pic endothermique commençant aux environs de 34° et dont le maximum est à 70° ; à température plus élevée, apparaissent deux nouveaux pics endothermiques dont les maximums sont respectivement situés à 199° et 207° . Sur la courbe A_2 correspondant au refroidissement de l'échantillon, on note simplement l'apparition d'un pic exothermique fin et intense à la température de 157° .

En TG, l'analyse fait apparaître une perte lente de poids entre 26° et 70° . Cette perte de poids est de l'ordre de 14% en masse. A température plus élevée, une nouvelle perte de poids également progressive commence dès 150° mais semble se ralentir nettement vers 194° . Cette nouvelle perte est de l'ordre de 8% de la masse restante. Au dessus de 194° on note une légère dérive continue qui correspond à un commencement de sublimation du produit; toutefois, cette perte est relativement faible, de l'ordre de 1.5% jusqu'au point de fusion de produit situé à 207° .

b) Dans un deuxième stade, nous avons effectué les mêmes analyses sur un produit, préalablement traité à 130° pendant une heure et ramené à la température ambiante (forme II).

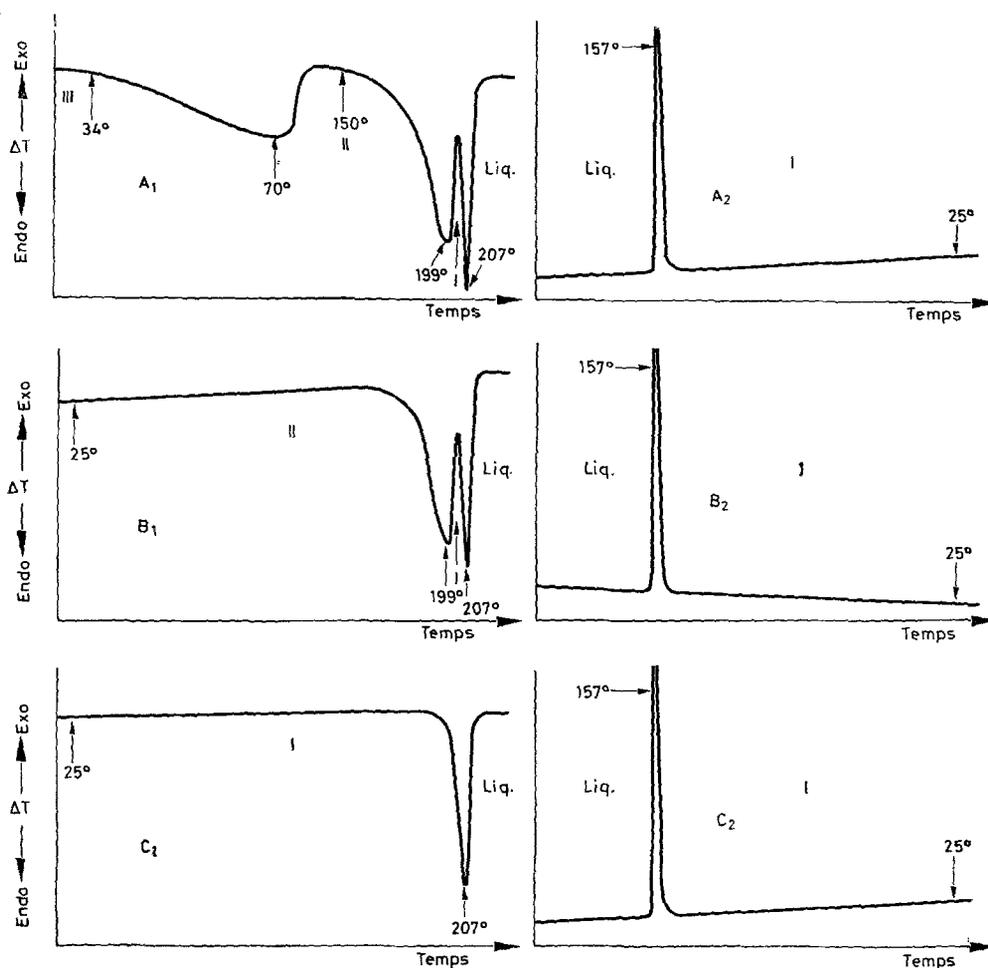


Fig. 1

- A₁–A₂: Courbes ATD (au chauffage et au refroidissement) de la forme III
 B₁–B₂: Courbes ATD (au chauffage et au refroidissement) de la forme II
 C₁–C₂: Courbes ATD (au chauffage et au refroidissement) de la forme I
 (Température en °C)

En ATD, sur la courbe B₁ (figure 1), en montée de température, on ne retrouve que les deux pics endothermiques à 199° et à 207°. La courbe B₂ au refroidissement est identique à A₂. En TG, le poids reste constant jusqu'à 150°. Au-delà de cette température, le comportement est identique à celui du produit de départ (forme III).

c) Enfin, nous avons analysé le produit recristallisé après fusion (forme I). En ATD, la courbe C₁ (figure 1) en montée de température ne présente que le seul

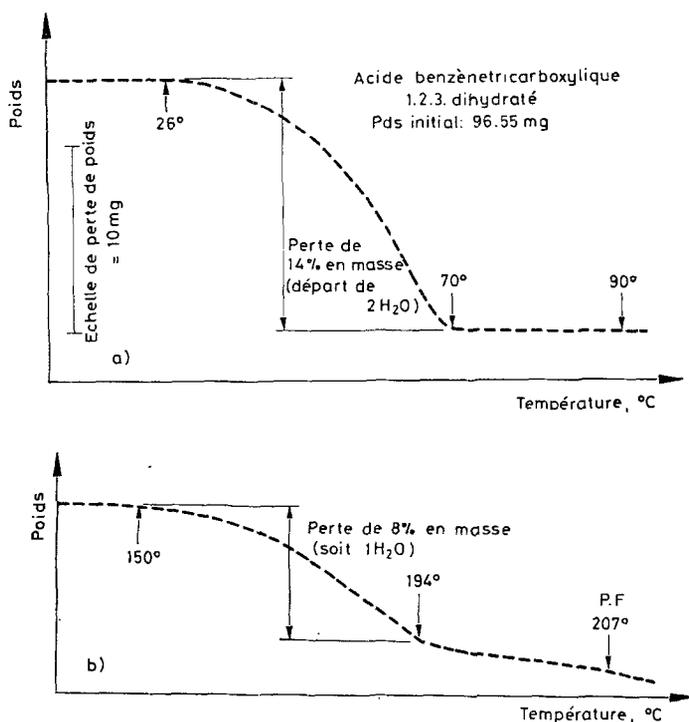


Fig. 2. Courbes thermogravimétriques de l'acide benzène-tricarboxylique-1,2,3 dihydraté

pic à 207°. La courbe C₂ au refroidissement ne diffère pas des précédentes. En TG, le seul incident est une légère perte de masse qui ne devient décelable qu'au-delà de 195° et qui est déjà signalée lors de l'étude de la forme III.

Diffraction des rayons X

L'étude par diffraction des RX sur les échantillons polycristallins des trois formes III, II et I a permis de montrer que les structures de ces formes sont complètement différentes les unes des autres comme en témoigne (tableau 2) la liste des raies caractéristiques de leur diagramme. Sur ce tableau, nous donnons les distances réticulaires correspondant aux réflexions observées, affectées de leur intensité relative.

Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges de formes III, II et I donnés à la figure 3 montrent une nette évolution des bandes, lorsque l'on passe d'une forme à une autre:

a) La transformation III → II se traduit par les modifications suivantes:

- les bandes correspondant aux vibrations de valence O–H de l'eau de syncristallisation (3550 cm^{-1} et 3480 cm^{-1}) ont disparu dans le spectre II.
- La disposition spatiale régulière des molécules d'acide assurée par les cristaux de III par les molécules d'eau n'est plus conservée dans la forme II. Les trois groupes C=O de III dont les paramètres spatiaux sont bien définis [4] montrent des absorptions IR différenciées (bandes à 1730 , 1698 et 1680 cm^{-1}) tandis que dans la forme II, on n'observe qu'une seule absorption large, centrée à 1708 cm^{-1} .

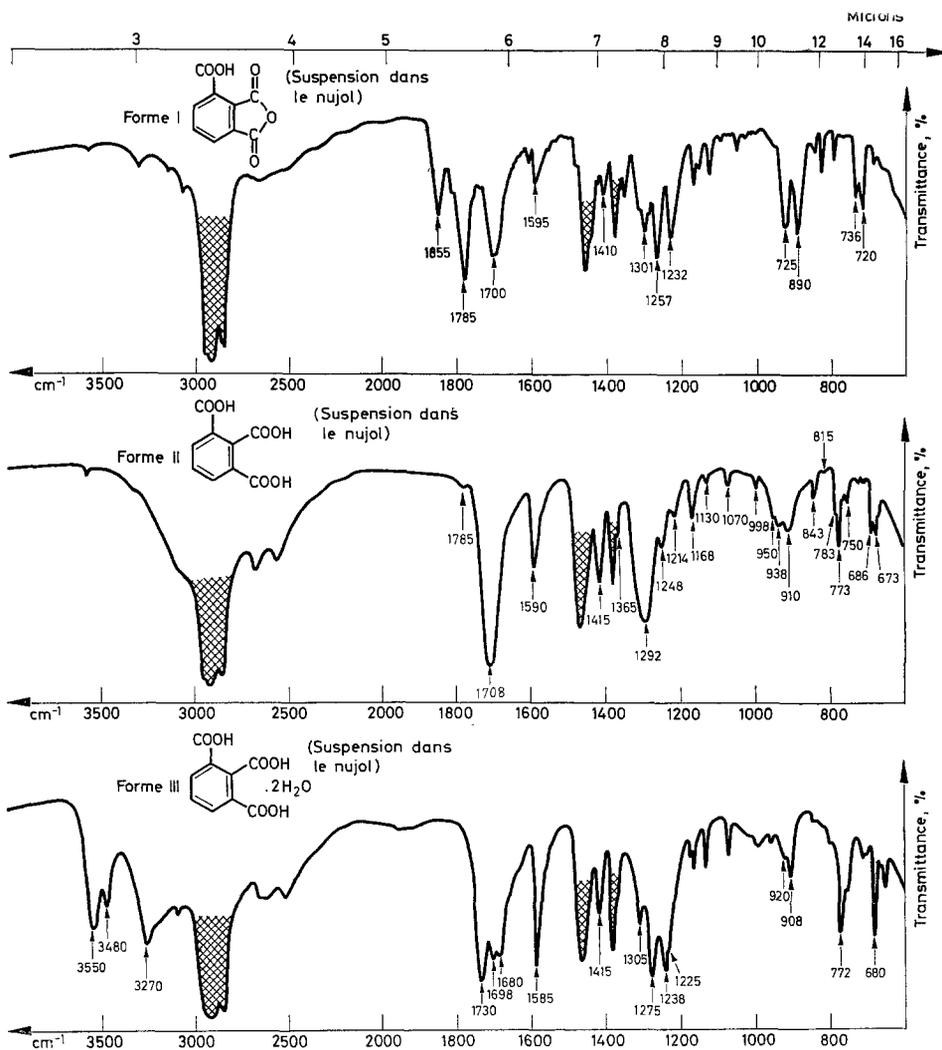


Fig. 3. Enregistrements des spectres d'absorption infrarouge des formes I, II et III (les bandes hachurées sont relatives au nujol)

Tableau 2

Diffractogrammes RX (obtenus à 25°) des différentes formes de l'acide benzène-carboxylique 1,2,3 dihydraté après traitements thermiques. Forme III: produit de départ; Forme II: produit de départ traité à 130°C; Forme I: produit de départ fondu et recristallisé

Forme III		Forme II		Forme I	
<i>d</i> , Å	Int.	<i>d</i> , Å	Int.	<i>d</i> , Å	Int.
8,581	T.F.	10,880	f	9,110	f
8,261	f	10,490	f	7,369	F.
7,019	m	8,007	T.F.	6,146	m
6,910	m	7,109	m	5,668	m
5,940	m	6,867	F.	5,336	m
5,368	f	6,691	T.F.	4,818	f
4,643	f	6,320	m	4,585	F.
4,480	T.F.	5,870	f	4,502	m
4,328	m	5,466	m	4,227	f
4,267	m	4,466	f	4,103	F.
4,018	f	4,183	m	3,821	F.
3,689	f	3,969	m	3,754	T.F.
3,601	F.	3,827	m	3,573	f
3,531	T.F.	3,695	T.F.	3,307	T.F.
3,437	F.	3,519	f	3,120	f
3,324	f	3,252	T.F.	3,059	f
2,986	f			2,774	f
2,829	f			2,707	F.
2,744	f			2,668	f
2,688	f			2,557	f
2,642	f			2,361	f
2,597	f			2,302	f
2,492	f				

— Il en est de même pour la région 1300–1200 cm^{-1} caractéristique de vibrations de valence C–O et de déformation O–H dans le plan. Le spectre de la forme III présente plusieurs bandes (1305, 1275, 1238 cm^{-1} et également à 1225 et 1215 cm^{-1}), tandis que celui de la forme II présente une large absorption à 1292 cm^{-1} avec épaulement à 1248 et 1214 cm^{-1} .

b) La transformation II → I est plus spectaculaire du point de vue infrarouge. On observe en effet:

- une nette diminution de l'intensité du massif 3400–2500 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence des OH acides;
- une diminution également de la bande 1415 cm^{-1} , attribuée généralement au groupe COOH [5];
- l'apparition de deux bandes à 1885 cm^{-1} et 1715 cm^{-1} dans le spectre I, qui possède en plus la bande à 1700 cm^{-1} propre à la vibration C=O du groupe carboxyle;
- l'apparition dans le spectre I de nouvelles bandes affectées au C–O anhydride entre 1300 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} .

Interprétation

L'ensemble des résultats obtenus sur le traitement thermique de l'acide benzène-tricarboxylique-1,2,3 dihydraté permet de proposer le schéma des transformations suivantes:

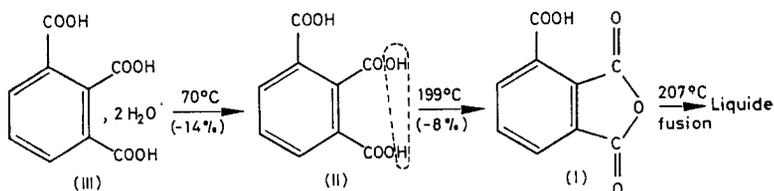


Fig. 4. Schéma de déshydratation de l'acide benzène-tricarboxylique-1,2,3 dihydraté par traitement thermique

Le passage de la forme III à la forme II, avec une perte de masse de 14%, correspond au départ des deux molécules d'eau de syncristallisation. Ces molécules d'eau commencent à se détacher de la structure pratiquement dès le commencement du chauffage. Cette déshydratation est terminée vers 70° et aboutit à l'acide anhydre. A température plus élevée, la perte de poids de 8% est due au départ d'une nouvelle molécule d'eau de la structure II. Cette molécule d'eau provient de la décomposition de deux groupes COOH adjacents de la molécule d'acide benzène-tricarboxylique anhydre. Cette réaction chimique aboutit à la structure I, laquelle fond ensuite à 207°. La recrystallisation du produit I fondu se fait avec un retard relativement important ($T_{\text{sol.}} = 157^\circ$) et conduit à l'obtention directe de la forme I, qui est conservée jusqu'à la température ordinaire.

Nous avons déterminé les enthalpies de transformation par analyse thermique différentielle quantitative, à partir des surfaces des pics d'ATD, observés sur les courbes en montée de température. La courbe A_1 a permis la détermination de l'enthalpie correspondant au départ des deux molécules d'eau de syncristallisation (transformation III \rightarrow II). La courbe C_1 a permis, compte tenu de la perte de poids décelée par thermogravimétrie, de déterminer l'enthalpie molaire de fusion de la forme I. Ce dernier résultat a permis ensuite de déduire l'enthalpie molaire

Tableau 3

Températures et enthalpies de transformation

Transformation	T° (max. du pic ATD)	ΔH Kcal/mole
Déshydratation III \rightarrow II	~ 70	20.9 ± 0.5
Déshydratation II \rightarrow I	199	21.1 ± 0.5
Fusion I	207	11.8 ± 0.3

de la transformation II \rightarrow I, à partir de l'intégration globale des deux pics observés sur le thermogramme B₁, représentant la somme des deux phénomènes (transformation II \rightarrow I + la fusion de la forme I). En effet, il est aisé de calculer, connaissant la masse de départ de la forme II et les pertes théoriques de poids (départ d'une molécule d'eau, puis perte par sublimation au-dessus de 194°) la contribution enthalpimétrique à ce double pic ATD de la part relative à la fusion de la forme I seule. L'ensemble des résultats obtenus est donné au tableau 3.

Nous allons axer la discussion sur le rôle des molécules d'eau dans la cohésion cristalline de la forme III. Dans un travail antérieur [6], la structure cristalline de cette forme a été déterminée par l'un de nous en utilisant les données de diffraction de rayons X. Ce composé cristallise dans le système triclinique groupe spatial P1, avec les paramètres cristallins suivants:

a = 7.077 Å	$\alpha = 73.35^\circ$	Densité mesurée:	1.536 g · cm ⁻³
b = 8.720 Å	$\beta = 79.15^\circ$	Densité calculée:	1.546 g · cm ⁻³
c = 9.114 Å	$\gamma = 88.04^\circ$	Nombre de molécules dans la maille cristalline:	2

La particularité de cette structure consiste dans le fait que les molécules d'acide s'organisent en "feuillets" orientés selon le plan $\bar{1}21$ du réseau cristallin, séparés par une distance de 3.526 Å. Dans un feuillet les molécules d'acides sont liées par des liaisons de type hydrogène, assurées par deux des trois groupes carboxyliques pratiquement contenus dans le plan du feuillet. Le troisième groupe carboxylique, presque perpendiculaire à ce plan, permet la cohésion d'un feuillet à l'autre.

Les molécules d'eau de syncristallisation, situées dans des sortes de "lacunes" moléculaires, sont reliées aux feuillets par des liaisons hydrogène caractérisées par des longueurs de liaison comprises entre 2.603 Å et 2.870 Å [7]. Cette particularité confère à la structure une grande compacité, facteur déterminant d'une solide cohésion cristalline: en effet, nous avons calculé la valeur de coefficient de compacité K par la méthode des incréments volumiques de structure [8]. Nous avons trouvé $K = 0.859$, valeur exceptionnellement forte si l'on tient compte que, dans le cas des composés organiques, K varie généralement entre 0.60 et 0.80. La valeur moyenne de l'enthalpie de déshydratation correspondant à la coupure d'une liaison hydrogène O-H...O des molécules d'eau de syncristallisation est, d'après les mesures obtenues plus haut, de 5.2 Kcal/mole. Cette valeur est tout à fait compatible avec les résultats existant dans la littérature [9].

Il serait intéressant de connaître l'organisation cristalline de la forme II, afin de pouvoir établir de façon plus précise le mécanisme de déshydratation et le rôle des groupes carboxyliques dans le processus de polymérisation des acides benzène-carboxyliques.

Bibliographie

1. F. GOMEZ BELTRAN et J. M. FORNIES-MARQUINA, *Combustibles*, 24 (1965) 77.
2. J. DONOHUE, *Acta Cryst.*, B24 (1968) 1558.
3. D. J. DUCHAMP et R. MARSH, *Acta Cryst.* B25 (1969) 5.
4. J. M. FORNIES-MARQUINA et F. GOMEZ BERTRAN, *Rev. Acad. Cienc. Zaragoza*, 25 (1970) 183.
5. HADZI et SHEPPARD, *Proc. Roy. Soc.*, 75 (1953) 1607.
6. J. M. FORNIES-MARQUINA, C. COURSEILLE, B. Busetta et M. HOSPITAL, *Cryst. Struct. Comm.*, 1 (1972) 47.
7. N. D. SOKOLOV, *Ann. Chim.*, 10 (1965) 497.
8. A. N. KITAIGORODSKII, *Organic Chemical Crystallography* Cous. Bureau Ent. (1961).
9. PIMENTEL and McCLELLAN, *The Hydrogen bond*, Ed. Freeman Reinhold Publ. Corp., New York, 1960.

RÉSUMÉ — Nous avons étudié la déshydratation de l'acide benzène-tricarboxylique-1,2,3-dihydraté par analyses thermiques (ATD et TG) et spectroscopiques (diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge). La première déshydratation (à 70°) provoque le départ des deux molécules d'eau de syncristallisation et un réarrangement de la structure. La deuxième déshydratation qui se produit à plus haute température (à 199°) et qui précède la fusion du produit (à 207°), correspond à l'élimination d'une molécule d'eau à partir de deux groupes carboxyles. Les enthalpies de déshydratation ont été déterminées. Dans le premier cas, elles traduisent effectivement la rupture des 4 liaisons hydrogène des molécules d'eau de syncristallisation.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Dehydrierung von 1-2-3 Tricarboxylbenzolsäure-Dihydrat wurde mittels Differential-Thermoanalyse und thermogravimetrischer Analyse, sowie spektroskopischer Methoden (Röntgendiffraktion und Infrarot-Spektroskopie) untersucht. Die erste Dehydrierungsstufe bedeutet (bei 70°) das Entweichen zweier Moleküle Wasser der Syncristallisierung und die Reorganisation der Säuremoleküle. Die zweite Dehydrierungsstufe (bei 199°), welche dem Schmelzen des Produktes vorausgeht, entspricht der Entfernung eines Wassermoleküls von den zwei Carboxylgruppen. Die Dehydrierungsenthalpien wurden gemessen. Im ersten Falle entsprechen die Werte der Spaltungsenergie der vier Wasserstoffbindungen.

Резюме — Была изучена дегидратация дигидрата 1, 2, 3 — бензолтрикарбоновой кислоты с помощью дифференциального термического и термогравиметрического анализа, а также различными спектроскопическими методами (дифракция, рентгеновских лучей, инфракрасная спектроскопия). Первая ступень дегидратации (при 70°) заключается в отщеплении двух молекул воды одинаковой кристаллизации и перестройке молекул кислоты. Вторая ступень дегидратации (при 199°) протекает при плавлении продукта и соответствует отщеплению одной молекулы воды из двух карбоксильных групп. Были изучены энтальпии дегидратации. В случае первой ступени дегидратации эти значения соответствуют энергии разрыва четырех водородных связей.