

POLYMORPHISME DU TETRACHLORO-1,2,4,5 BENZENE ET DU TETRABROMO-1,2,4,5 BENZENE

*D. Mondieig**, *M. A. Cuevas-Diarte*** et *Y. Haget**

*LABORATOIRE DE CRISTALLOGRAPHIE ET DE PHYSIQUE CRISTALLINE, UA 144,
UNIVERSITE DE BORDEAUX I, FRANCE

**DEPARTAMENT DE CRISTALLOGRAFIA, UNIVERSITAT DE BARCELONA,
SPAIN

(Reçu le 25 janvier 1989)

Combinaison de trois techniques de thermique analytique (hot stage polarising microscope, DSC, Guinier-Lenne) a permis la détermination du comportement polymorphe du tétra 1,2,4,5-X benzène (X = Cl, Br). Thermal, calorimetric and crystallographic characterizations have been carried out.

Cette étude pose un problème intéressant: la phase β (P₂₁/a, stable à température ambiante) du tétra chlorobenzène a une structure similaire à celle des deux phases solides P₂₁/a du tétra bromobenzène. L'un de ces deux formes est en fait isomorphe avec le tétra chlorobenzène.

Ce travail se place dans le cadre général d'une étude de l'incidence du polymorphisme sur la syncrystallisation organique. La nécessité de connaître parfaitement le comportement polymorphe du Tétrachloro-1,2,4,5 benzène et du Tétrabromo-1,2,4,5 benzène (en abrégé TeCB et TeBB) avant d'entreprendre la détermination du diagramme binaire concernant ces deux composés nous a conduit à effectuer une mise au point reposant sur plusieurs techniques complémentaires.

Partie expérimentale

1. Techniques et analyses

Analyses enthalpiques

Elles ont été conduites à l'aide d'un analyseur enthalpique différentiel (AED) DuPont de Nemours, modèle DSC 910. Les expérimentations ont porté sur 1 à 5 mg de produit placé dans des creusets sertis. Nous avons opéré avec des vitesses de chauffe de 2 à 10 K · min⁻¹, des sensibilités comprises entre 0,2 et 2 mV · cm⁻¹ et des bases de temps de 0,5 ou 1 min · cm⁻¹. L'évaluation des incertitudes a été

effectuée par une méthode statistique en réalisant plusieurs expériences ($n \geq 5$) et en utilisant la formule de Student au taux de confiance de 95%.

Analyses cristallographiques

Nous avons procédé à deux types d'analyses diffractométriques sur poudre, en utilisant la radiation CuK_α . Les unes ont été réalisées à température régulée, avec l'emploi d'un étalon interne et correction du bichromatisme $K_{\alpha 1} K_{\alpha 2}$; des vitesses de balayage de $0,5 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$ ont été adoptées pour les spectres de caractérisation rapide et des vitesses de $0,05 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$ pour les spectres de caractérisation précise. Les autres ont été menées sur une chambre de Guinier-Lenné (GL) ou Guinier Simon (GS) en programmation de température, les produits étant placés à l'intérieur de tubes de Lindeman scellés, les vitesses de chauffe étant de l'ordre de $0,1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$; le domaine exploré s'étend de 90 K à 470 K.

2. Provenance et pureté

Ces produits ont été achetés dans le commerce avec un pourcentage de pureté minimum garanti de 98%. Le TeCB vient de chez Aldrich tandis que le TeBB provient de chez Eastman Kodak. Ils ont été soumis à un contrôle de pureté par spectroscopie de masse couplée à la chromatographie en phase vapeur, contrôle qui a révélé les taux de pureté suivants : 99,6% pour le TeCB et 98% pour le TeBB.

Nous avons estimé satisfaisant le taux de pureté du TeCB; mais, par contre, nous avons purifié le TeBB, pour lequel nous avons dû procéder successivement à deux sortes de purification. Un premier essai de purification par dissolution à chaud dans l'acétone puis précipitation dans de l'eau bidistillée glacée (10 volumes d'eau pour un volume de solvant), suivie d'une filtration a conduit à un taux de pureté de 99,1%. Nous avons alors procédé à une deuxième purification, le TeBB étant à nouveau dissous dans l'acétone mais nous n'avons recueilli que les premiers cristaux, le taux de pureté final est alors de 99,8%.

Résultats

1. Caractérisation cristallographique et énergétique du TeCB

Etude des différentes phases

Le TeCB présente 2 formes cristallines : la phase α à basse température et la phase β au dessus de 185,6 K (en particulier à température ambiante).

La phase α est triclinique; le groupe spatial semble être $\text{P}\bar{1}$, avec deux molécules par maille. En 1965, Herbstein [1] a déterminé les paramètres de maille de cette forme à partir des clichés de Weissenberg à $T = 150 \text{ K}$:

$$a = 9,60 \text{ \AA} \quad b = 10,59 \text{ \AA} \quad c = 3,76 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 95^\circ \quad \beta = 102,5^\circ \quad \gamma = 92,5^\circ$$

La phase β a été étudiée par Gafner et Herbstein en 1960 [2], également à partir des clichés de Weissenberg. La comparaison des clichés des deux phases α et β montre que les dimensions de maille et les orientations des molécules sont très proches. La forme β est monoclinique $P2_1/a$ et possède deux molécules par maille. Nous donnons dans le tableau 1 les paramètres de maille trouvés dans la littérature ainsi que nos propres valeurs obtenues par affinement à partir des mesures précises de diffraction sur poudre*.

Tableau 1 Paramètres cristallins de la forme β du TeCB

T, K	a, Å	b, Å	c, Å	β , °	V, Å ³	D, g/cm ³	Groupe spatial	Références
293	3,850 ± 0,005	10,602 ± 0,005	9,725 ± 0,005	103,47 ± 0,08	386,8	1,858	P2 ₁ /c**	[4]
300	9,731 ± 0,005	10,631 ± 0,005	3,855 ± 0,005	103,47 ± 0,08	—	—	P2 ₁ /a	[2]
293	9,720 ± 0,010	10,625 ± 0,012	3,858 ± 0,007	103,37 ± 0,09	387,6 ± 0,7	1,845	P2 ₁ /a	Ce travail

Les transitions

— La transition $\alpha \rightarrow \beta$

La transition à basse température a été mise en évidence pour la première fois par Monfils (1955) [5] par résonance nucléaire. En étudiant l'évolution des fréquences quadripolaires en fonction de la température, il a montré l'existence d'une discontinuité à $T = 188 \pm 2$ K. Par la suite, Martin (1982) [6] a révélé une faible anomalie dans la chaleur spécifique à $T = 187,5$ K ; il a également montré que ce phénomène présente une hystérèse (en descente de température, cette anomalie a été constatée à $T = 178,2$ K). Cette transition est donc du premier ordre.

Nous l'avons observée à partir des clichés de GL vers 187 K (figure 1a) ; à cette température, on note l'extinction de la famille de raies de la forme triclinique et l'apparition de nouvelles raies (moins nombreuses) de la forme monoclinique.

Cette transition étant très peu énergétique, seules des conditions particulières nous ont permis de la mettre en évidence par méthode calorimétrique (figure 1b).

* Les tableaux des raies de diffraction caractéristiques du TeCB et du TeBB sont donnés dans la thèse de Mondieig, 1988 [3].

** Chez Dean et al., il y a inversion de a et c par rapport aux conventions prises par les autres auteurs.

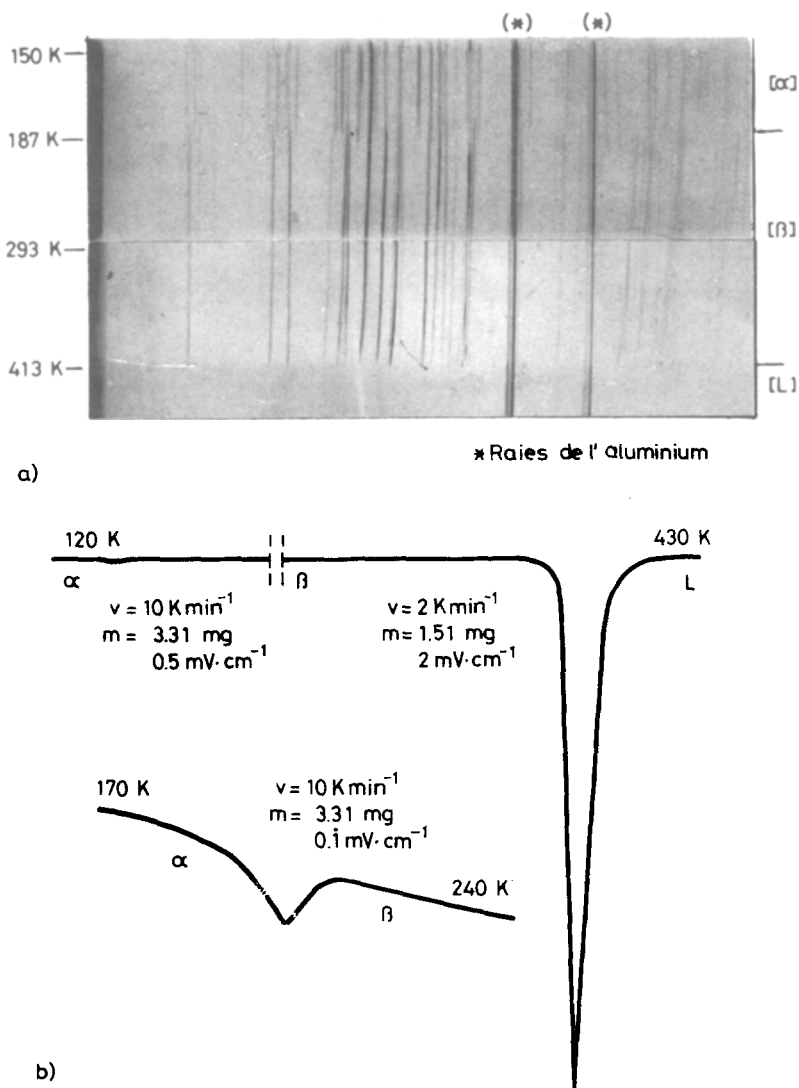


Fig. 1 Etude des transitions du TeCB : (a) avec une chambre de Guinier-Lénné, (b) en AED

Nous avons dû opérer avec des masses relativement importantes (de 5 mg) et avec des vitesses 5 à 10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ [7]. Cependant, cette étude en AED nous a permis d'apprécier plus précisément la température de la transition et de mesurer la variation d'enthalpie correspondante. Nous donnons ces résultats (obtenus avec $n = 5$) dans le tableau 2 aux côtés des valeurs rencontrées dans la littérature.

Tableau 2 Etude de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ du TeCB

Références	Méthode	T_r , K	ΔH , J·mol ⁻¹
Monfils 1955 [5]	Résonance nucléaire	188 ± 2	
Ismestiev, Soifer 1972 [8]	Résonance nucléaire	183 ± 1	
		(hystérèse 20 K)	
D'Alessio, Bonadeo 1973 [9]	Raman	188	
Ghoshal et al. 1981 [10]	Photoluminescence	190	
Martin 1982 [6]	AED	187,2	34 ($\alpha \rightarrow \beta$)
		(hystérèse 9 K)	-28 ($\beta \rightarrow \alpha$)
Ce travail	AED	185,6 ± 3,3	95 ± 25

— La fusion.

Comme le montrent les clichés de Guinier Lenné (figure 1a), nous n'avons pas observé d'autre transition avant la fusion qui intervient à :

$$T_f = 412,8 \pm 0,3 \text{ K} \quad \text{avec } n = 42^*$$

Cette température est en accord avec celles des autres auteurs comme on le constate à la lecture du tableau 3. L'enthalpie de fusion que nous avons déterminée est proche de celle donnée par Smith et al. [12], et infirme celle de Platanov et al. [14].

Tableau 3 Etude de la fusion du TeCB

Références	T_F , K	ΔH , J·mol ⁻¹
Smith, Alberda van Ekenstein, Pennings 1977 [12]	414,6	24300
Zwemer, Harris 1979 [13]	de 412,7 à 414,7	
Platanov, Simulin 1981 [14]	412,69 ± 0,02	14100
Ce travail	412,8 ± 0,3	26340 ± 500

* La fusion de ce composé (et celle du TeBB) a fait l'objet d'une étude d'intercalibration [11] commune aux deux Laboratoires de Barcelone et de Bordeaux, et ceci sur des appareils différents d'où le nombre particulièrement important d'expérimentations indépendantes.

2. Caractérisation cristallographique et énergétique du TeBB

Etude du polymorphisme

Le TeBB possède deux formes cristallines, toutes deux monocliniques, de groupe d'espace $P2_1/a$ avec deux molécules par maille ; une forme est stable à température ambiante, l'autre l'est à haute température ; pour les caractériser, nous avons repris les notations déjà adoptées par Gafner et Herbstein (1959) [15] la phase stable à température ambiante est appelée phase β , en référence à la phase du TeCB stable à cette température ; ces mêmes auteurs affirmant que le TeBB et le TeCB sont isomorphes à température ambiante. L'autre forme est appelée γ . Nous avons calculé les paramètres de maille de la phase β à partir de nos mesures de diffraction X à 293 K. Ces paramètres sont donnés au tableau 4. On peut constater que nos résultats sont en accord avec ceux proposés par Gafner, Herbstein [16] :

Gafner et Herbstein (1964) [15] ont également déterminé les paramètres cristallins de la phase γ à $T = 332$ K ; leurs valeurs sont reportées au tableau 4 ; on constate aisément que les formes β et γ du TeBB sont cristallographiquement très proches.

Tableau 4 Paramètres cristallins du TeBB

a , Å	b , Å	c , Å	β°	D , g/cm ³	Références
Forme β					
10,323	10,705	4,018	102,37	3,027	Gafner, Herbstein 1960 [16]
10,313	10,712	4,016	102,50	3,018	Notre travail
$\pm 0,010$	$\pm 0,012$	$\pm 0,006$	$\pm 0,06$		
Forme γ					
10,00	11,18	4,07	102,80	2,957	Gafner, Herbstein 1964 [15]
$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$	$\pm 0,83$		

Les transitions

— La transition $\beta \rightarrow \gamma$

La transition $\beta \rightarrow \gamma$ a été observée pour la première fois en 1916 par Schaum, Schaeling et Klausung [18] au microscope polarisant. Par la suite, Johnson (1956) [19] a déterminé la température $T = 319.6 \pm 2$ K et la nature de cette transition par RQN ; en descente de température, il observe le phénomène inverse à $T = 306,6$ K. L'hystérèse montre donc qu'ici encore, il s'agit d'une transition du 1^{er} ordre.

Nous avons observé ce changement de phases par trois méthodes différentes : microscope chauffant, GL, AED.

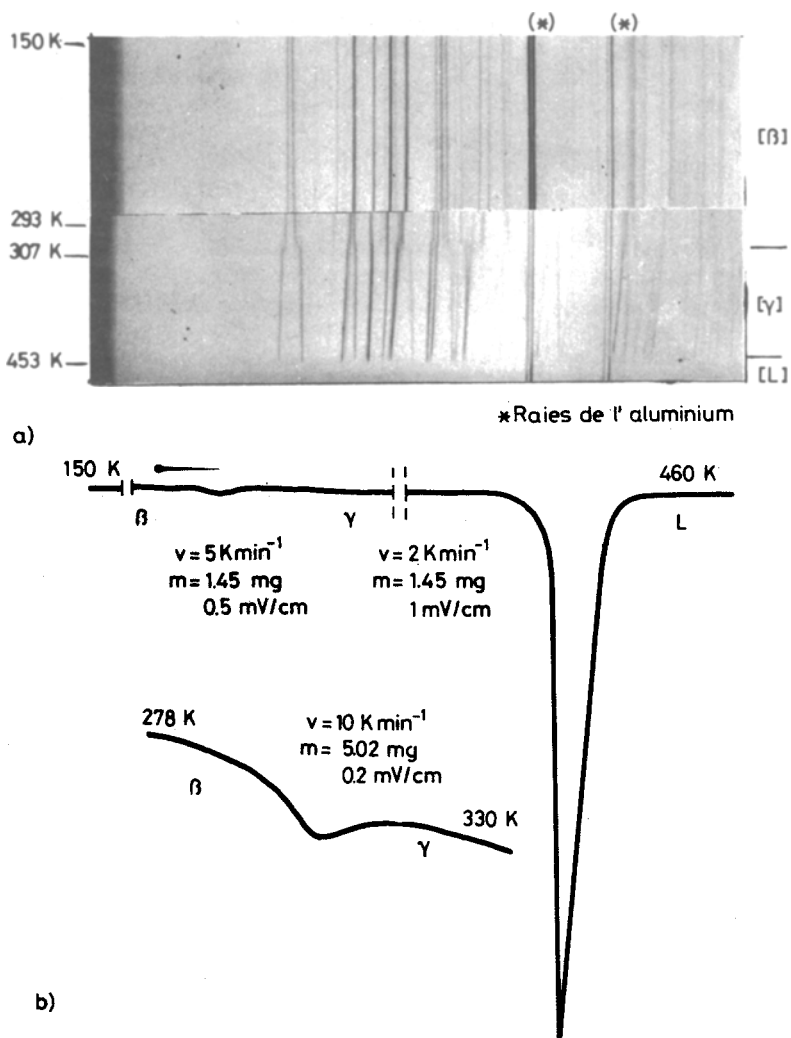


Fig. 2 Etude des transitions du TeBB : (a) avec une chambre de Guinier-Lénné, (b) en AED

— Au microscope chauffant, autour de 308 K, on observe une agitation brève des cristaux.

— Les clichés de GL (figure 2a) montrent que l'on ne rencontre pas de transition entre $T = 93$ K et la température ambiante. La transition $\beta \rightarrow \gamma$ se manifeste par une discontinuité de raies à $T \approx 307$ K. On peut noter cependant que ces deux familles de raies se ressemblent beaucoup. La transition est très faiblement

énergétique (figure 2b), seules des conditions extrêmes [7] nous ont permis de l'étudier correctement et donc de définir avec plus de précision sa température, ainsi que la variation d'enthalpie qui l'accompagne :

$$T_{\beta \rightarrow \gamma} = 306,8 \pm 0,5 \text{ K} \quad (n = 5)$$

$$\Delta H_{\beta \rightarrow \gamma} = 335 \pm 45 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (n = 5)$$

Une étude en descente de température a confirmé que la transition est réversible et qu'elle se manifeste avec un certain retard (de l'ordre de 5 K).

Tableau 5 Caractéristiques de la fusion du TeBB

T_f , K	ΔH , J · mol ⁻¹	Références
452,8	—	Rheinboldt, Perrier, Gisbrecht, Levy, Cecchini, Vieira de Campos 1951 [20]
455,2	—	Yalkowsky, Orr, Valvani 1979 [21]
453,1 ± 0,4	27880 ± 590	Ce travail

— La fusion.

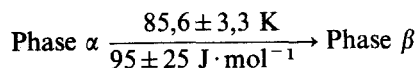
Par AED, nous avons précisé la température de fusion et la variation d'enthalpie associée estimées toutes deux aux taux de confiance de 95%, la première avec $n = 12$ et la seconde avec $n = 7$ expérimentations indépendantes. Nos résultats sont reportés au tableau 5 aux cotés des données bibliographiques.

Discussion, conclusion

L'étude présentée ici nous semble constituer un exemple tout à fait convaincant de la nécessaire complémentarité des techniques pour révéler et caractériser certains polymorphismes dont les manifestations, parfois fort discrètes, peuvent échapper à l'observateur s'il s'en tient à un seul type d'analyse.

On retiendra qu'à pression atmosphérique, les composés étudiés présentent tous deux une transition solide-solide, mais le comportement polymorphique diffère selon le dérivé considéré ; on peut le résumer ainsi :

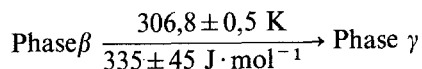
TeCB :



Triclinique
P $\bar{1}$; Z = 2

Monoclinique
P2₁/a ; Z = 2

TeBB :



Monoclinique
P2₁/a ; Z = 2

Monoclinique
P2₁/a ; Z = 2

Dans le domaine exploré (90 K-470 K), il n'a pas été trouvé de phase triclinique pour le dérivé bromé ; bien que recherchée, aucune transition du type $\beta - \gamma$ n'a été observée pour le TeCB. Le Cristallographe doit alors se poser la question suivante : quelles sont les relations d'isomorphisme entre ces deux composés ? En effet, on ne saurait s'en tenir à l'appellation « phase β » attribuée initialement aux deux formes stables à l'ambiante en tant que garant d'un isomorphisme structural réel. Autrement dit, la phase P2₁/a, Z = 2 du TeCB est-elle la « réplique » d'une des 2 formes monocliniques du TeBB ? et si oui de laquelle ? La réponse à ces questions passe par une étude des possibilités de syncristallisation entre ces deux composés.

Références

- 1 F. H. Herbstein, *Acta Cryst.*, 18 (1965) 997.
- 2 G. Gafner et F. H. Herbstein, *Acta Cryst.*, 13 (1960) 702.
- 3 D. Mondieig, Thèse Brodeaux I (1988).
- 4 C. Dean, M. Pollak, B. M. Craven et G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.*, 11 (1958) 710.
- 5 A. Monfils, *C.R. Acad. Sci.* (1955) 561.
- 6 C. A. Martin, *Therm. Anal. Proc., Int. Conf.*, 7th (1982) 829.
- 7 D. Mondieig, J. R. Housty, Y. Haget, M. Labrador et M. A. Cuevas-Diarte, *Calorim. Anal. Therm.*, XVIII (1987) 269.
- 8 I. V. Ismestiev et G. B. Soifer, *Phys. Stat. Sol.*, 54 (1972) K33.
- 9 E. A. D'Alessio et H. Bonadeo, *Chem. Phys. Lett.*, 22 (1973) 5596.
- 10 S. K. Ghoshal, S. K. Sarkar et G. S. Kastha, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 91 (1983) 1.
- 11 R. Courchinoux, N. B. Chanh, Y. Haget, E. Tauler et M. A. Cuevas-Diarte, *Thermochim. Acta*, 128 (1988) 45.
- 12 P. Smith, G. O. R. Alberda Van Ekenstein et A. J. Pennings, *Br. Polym. J.*, 3 (1977) 10.
- 13 D. A. Zwemer et C. B. Harris, *Chem. Phys.*, 38 (1979) 139.
- 14 V. A. Platanov et Y. N. Simulin, *Khim. Prom. St. Ser. Khloronium Prom.*, 3 (1981) 10.
- 15 G. Gafner et F. H. Herbstein, *Mol. Phys.*, 1 (1959) 412.
- 16 G. Gafner et F. H. Herbstein, *Acta Cryst.*, 13 (1960) 706.
- 17 G. Gafner et F. H. Herbstein, *Acta Cryst.*, 17 (1965) 982.
- 18 K. Schaum, K. Schaeling et F. Klausung, *Liebigs Ann.*, 411 (1916) 161.
- 19 F. B. Johnson, *Nature*, 178 (1956) 590.
- 20 H. Rheinboldt, M. Perrier, E. Giesbrecht, A. Levy, M. A. Cecchini et H. Viera de Campos, *Quim.*, 3 (1951) 29.
- 21 S. Yalkowsky, R. J. Orr et S. C. Valvani, *Ind. Chem. Fundam.*, 18 (1979) 4.

Zusammenfassung — Eine Kombination dreier thermoanalytischer Methoden (Hot-stage Polarisationsmikroskop, DSC, Guinier-Lenne) ermöglichte die Bestimmung des polymorphen Verhaltens von Tetra-1,2,4,5-X-benzol ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Es wurde eine thermische, kalorimetrische und kristallographische Charakterisierung durchgeführt. Diese Untersuchung wirft ein interessantes Problem auf: die β -Phase ($P2_1/a$, stabil bei RT) von Tetrachlorbenzol besitzt eine ähnliche Konfiguration wie die zwei Festphasen $P2_1/a$ von Tetrabrombenzol. Welche dieser beiden Formen ist mit Tetrachlorbenzol isomorph?

Резюме — Комбинация трех методов термического анализа (поляризационная микроскопия с нагревом, ДСК, Гюнье-Ленн) позволила установить полиморфный характер 1,2,4,5-тетра-Х-бензолов, где $X = \text{Cl}$ или Br . Проведены термические, calorimetрические и кристаллографические измерения. Проведенное исследование выявило интересную проблему: β -фаза тетрахлорбензола (устойчива при комнатной температуре и имеющая симметрию $P2_1/a$) подобна двум твердотельным фазам тетрабромбензола с симметрией $P2_1/a$. Какая из этих двух форм действительно изоморфна с β -фазой тетрахлорбензола, требует дальнейших исследований.