

Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Syncristallisation Organique avec Peritexie. Cas du Système Binaire Fluoro-2 Naphtalene - Naphtol-2

Y. Haget^a, N. Chezeau^a, A. Meresse^a, J. Housty^a & N. B. Chanh^a

^a Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, L.A. n °144-C.N.R.S. —351, Cows de la Libération—, 33405, TALENCE (France)
Version of record first published: 14 Oct 2011.

To cite this article: Y. Haget , N. Chezeau , A. Meresse , J. Housty & N. B. Chanh (1979): Syncristallisation Organique avec Peritexie. Cas du Système Binaire Fluoro-2 Naphtalene - Naphtol-2, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 55:1, 109-117

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268947908069795>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1979, Vol. 55, pp. 109-118
 0026-8941/79/5501-0109\$04.50/0
 © 1979 Gordon and Breach Science Publishers, Inc.
 Printed in United States of America

Syncristallisation Organique avec Peritexie. Cas du Système Binaire Fluoro-2 Naphtalene - Naphtol-2

Y. HAGET, N. CHEZEAU, A. MERESSE, J. HOUSTY et N. B. CHANH

*Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline L.A. n°144—C.N.R.S.—
 351, Cours de la Libération—33405 TALENCE (France)*

(Received January 9, 1979; in final form May 22, 1979)

The phase relations in the x 2-fluoronaphthalene-(1 - x) 2-naphthol system have been determined by X-ray diffraction, DTA and heating optical microscopy. Three stable solid phases occur: β which is a solid solution of 2-fluoronaphthalene in the low temperature form of 2-naphthol (OH_{II}), α which is a solid solution of 2-fluoronaphthalene in the high temperature form of 2-naphthol (OH_1) and α' which is a solid solution of 2-naphthol in 2-fluoronaphthalene (F_1). The structure of the β phase is derived from the ordered structure OH_{II} (monoclinic, Ia, $Z = 8$) whereas the structure of the α and α' phases are respectively derived from the disordered structures OH_1 and F_1 (monoclinic, $P2_1/a$, $Z = 2$).

The main features of the phase diagram are a transition zone (II-I) for solid solutions rich in 2-naphthol, the limits of which at 293 K are $x = 0.20$ and $x = 0.45$ and a peritectic at $T_p = 338$ K with a miscibility gap from $x = 0.60$ to $x = 0.87$; the limits of demixion at 293 K are $x = 0.53$ and $x = 0.95$.

This example points out that volume relationships are not decisive in organic solid-state solubilities.

Le diagramme de phases du système x fluoro-2 naphtalène-(1 - x) naphtol-2 a été déterminé par méthodes radiocristallographique, thermique et optique. Il est de type Roozeboom IV avec un péritectique situé à $x = 0.87$ et à $T_p = 338$ K. Il est caractérisé également par un phénomène de polymorphisme II-I affectant des solutions solides riches en naphtol-2 (forme II: monoclinique, Ia, $Z = 8$ — forme I: monoclinique, $P2_1/a$, $Z = 2$, structure désordonnée).

Cet exemple met en lumière l'insuffisance des seules considérations d'homéomorphisme moléculaire pour décrire les conditions de formation d'un cristal mixte organique.

I INTRODUCTION

Le présent travail qui a pour finalité l'établissement du diagramme d'équilibre entre fluoro-2 naphtalène et naphtol-2 au dessus de $T = 293$ K, s'insère dans le cadre général d'une étude sur la syncristallisation en série naphtalénique

monosubstituée en position 2.⁽¹⁻⁶⁾ A notre connaissance, ce système n'a fait l'objet d'aucune étude à ce jour.

II CARACTERISTIQUES STRUCTURALES ET COMPORTEMENT THERMIQUE DES CORPS PURS

Nous avons utilisé soit des produits Fluorochem (pour le dérivé fluoré), soit des produits Fluka (pour le naphtol-2). Il s'agit de produits vendus avec un taux de pureté de l'ordre de 98 %. Avant tout emploi, nous avons toujours procédé à une purification poussée de ces produits par fusion de zone et par sublimation sous vide. Les contrôles de pureté ont été menés par spectro-métrie de masse et analyse thermique.

II-1 Fluoro-2 naphtalène

Dans la plage de température qui nous intéresse ($T \geq 293$ K), ce composé se présente sous une forme I isotype du naphtalène monoclinique avec 2 molécules par maille. Nous avons déterminé la structure de cette forme F_1 à 298 K³ il s'agit d'une structure désordonnée faisant apparaître une molécule statistique avec équirépartition du fluor sur les 4 sites en β du noyau naphtalénique. Les résultats de spectroscopie infrarouge et Raman montrent également le caractère désordonné de cette structure.⁷

Ses paramètres cristallins, affinés par méthode de moindres carrés à partir des données du diagramme depoudre enregistré à température régulée (293 K) avec le quartz comme étalon interne, sont les suivants :

F_1 à 293 K : monoclinique, $P2_1/a$, $Z = 2$:

$$\begin{aligned}a &= 7,778 (2,5) \text{ \AA} \\b &= 5,954 (2,5) \text{ \AA} \\c &= 9,934 (4) \text{ \AA} \\\beta &= 122,81 (2,5)^\circ \\V &= 386,7 (8) \text{ \AA}^3\end{aligned}$$

Le fluoro-2 naphtalène fond à 331 K.⁸

II-2 Naphtol-2

Il y a une certaine controverse en ce qui concerne le polymorphisme de ce composé. Les différents auteurs^{1,9-11} s'accordent pour dire qu'il existe 2 formes de naphtol-2 que nous noterons dans ce qui suit forme OH_{II} et forme OH_I; ils s'accordent également pour dire que lorsqu'on refroidit le produit fondu c'est la forme I qui cristallise et qu'ensuite, en refroidissant,

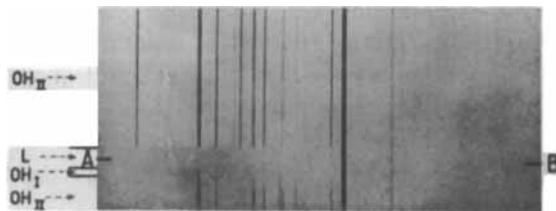


FIGURE 1 Etude du polymorphisme du naphtol-2 en fonction de la température (cliché Guinier-Lenné). Les raies qui persistent lors de la fusion correspondent à celles du porte-échantillon en aluminium. Le chauffage a été arrêté au niveau AB.

elle se transforme en forme II. Le désaccord apparaît quant à l'existence ou non d'un domaine de stabilité pour le forme I: Baumgarth *et al.*¹ concluent à une énanteriotropie simple, avec, il est vrai, un très faible domaine de stabilité pour OH_I (4 à 5 degrés) alors que les autres auteurs⁹⁻¹¹ pensent plutôt qu'il s'agit d'un cas limite entre dimorphisme énantiomorphe et monotrope, le point de transformation II → I étant, selon eux, confondu avec le point de fusion. Nos expérimentations tendent à confirmer les conclusions de Baumgarth: les signaux énergétiques (ATD, calorimétrie) correspondant à la fusion sont toujours précédés d'un épaulement que nous attribuons à la transition OH_{II} → OH_I. Nous noterons cependant que, cristallographiquement, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence un domaine monophasé "OH_I" en montée de température; par contre, les "enregistrements Guinier-Lenné" (Figure 1) confirment pleinement l'existence d'un domaine "OH_I" très net en descente de température (environ 4°).

Nous avons rassemblé dans le Tableau I les données cristallographiques concernant les formes OH_{II} et OH_I, toutes deux monocliniques.

TABLEAU I
Données cristallographiques du naphtol-2

Composé	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β°	Références
Forme OH _{II} (Ia, Z = 8)	8,185	5,950	36,29	119,87	(12)
	8,138	5,935	36,27	119,97	(1)
	8,145 (2)	5,932 (2)	36,30 (1)	120,01 (3)	Ce travail (T = 293 K)
Forme OH _I (P2 ₁ /a, Z = 2)	8,29	5,95	9,10	123	(10) ^a
	8,295	5,880	9,030	121,20	(1) ^b

^a COPPENS et HEARFIELD sont parvenus à collecter ces données en travaillant sur des films de naphtol formés entre deux plaques de verre.

^b Ces valeurs ont été obtenues par BAUMGARTH et al. par extrapolation des variations des paramètres cristallins des solutions solides naphtalène-naphtol-2 de type I.

La transition $\text{OH}_{\text{II}}-\text{OH}_{\text{I}}$ est une transition ordre-désordre faisant passer d'une structure basse température parfaitement ordonnée¹² à une structure haute température présentant le même type de désordre¹ que la forme I du fluoro-2 naphtalène (occupation statistique identique des 4 sites en β du cycle) : la transition se manifeste essentiellement dans la direction cristallographique $c(c_{\text{II}} \simeq 4c_{\text{I}})$, les autres paramètres étant pratiquement inchangés.

III DIAGRAMME D'EQUILIBRE

III-1 Techniques expérimentales

La détermination de ce diagramme de phase a été faite à partir de mélanges x fluoro-2 naphtalène + $(1 - x)$ naphtol-2. Après pesée en proportions calculées, les produits sont totalement dissous dans un solvant commun, l'éther éthylique. On procède ensuite à l'évaporation sous atmosphère contrôlée d'azote, à la température régulée de 293 K. Cette méthode a le double avantage de fournir un produit dont l'homogénéité est très satisfaisante et de donner directement les phases en équilibre thermodynamique à 293 K.

Les échantillons ainsi préparés sont soumis à deux types d'analyses : les unes isothermes par diffractométrie de poudre effectuée à 293 K avec étalon interne (x variant par fraction de 0,05) ; les autres isoplethiques par analyse RX en chambre de Guinier-Lenné, analyse thermique différentielle et étude sous microscope à platine chauffante.

Chambre de Guinier-Lenné la chambre utilisée travaille en transmission selon le principe de Sehmann-Bohlin. Elle permet un contrôle continu de toute modification structurale en fonction de la température au moyen de l'enregistrement photographique bi-dimensionnel (θ, T) de la diffraction des rayons X. Un porte échantillon étanche a été mis au point pour éviter la sublimation à haute température, sublimation très facile en particulier dans le cas du dérivé fluoré. Cette technique est très efficace pour la mise en évidence des phénomènes ; elle ne permet pas cependant une détermination très précise de la température à laquelle intervient le phénomène et, en celà, elle demande le support d'autres techniques.

ATD L'appareil utilisé est un microanalyseur thermique différentiel. Les analyses se font en creusets sertis et portent sur des quantités de produits de l'ordre de quelques milligrammes. La grande sensibilité de cet appareil permet la détection de phénomènes thermiques très faibles.

Microscope à platine chauffante c'est une technique qui complète efficacement l'ATD, cette dernière étant impuissante à distinguer à priori les transitions solide-solide de celles solide-liquide. Les analyses sous microscope chauffant ont été pratiquées en tubes de verre scellés.

III-2 Résultats

a)—*Etude à 293 K* L'étude radiocristallographique à cette température s'est révélée particulièrement ardue, les différentes phases à analyser présentant en général de nombreuses raies caractéristiques communes. Cette étude n'a pu être menée à bien qu'en suivant systématiquement l'évolution de toutes les raies de diffraction de chaque diagramme en fonction de la composition. Nous avons pu ainsi déceler l'extinction ou l'apparition de

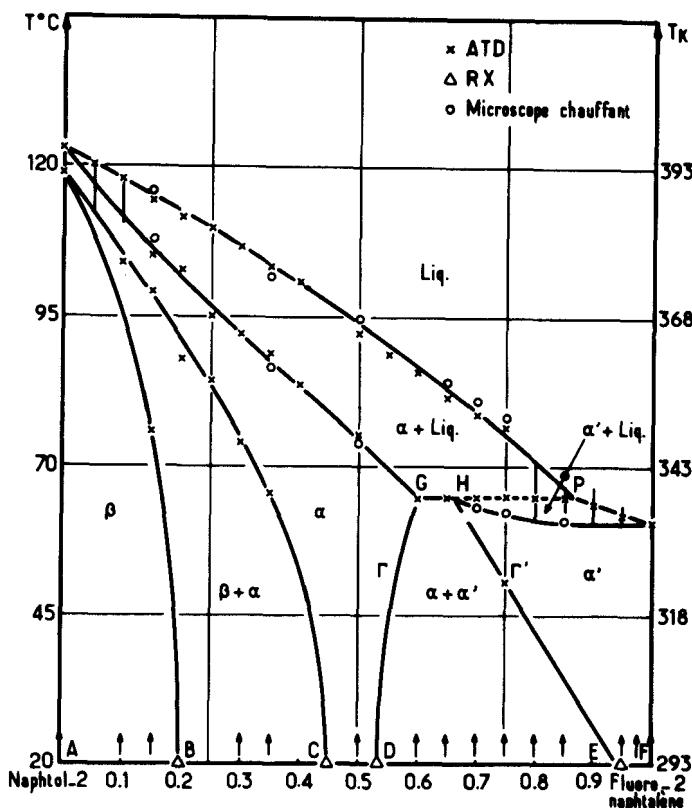


FIGURE 2 Diagramme d'équilibre du système fluoro-2 naphtalène—naphtol-2 (les ↑ indiquent les échantillons analysés à la chambre de Guinier-Lenné).

TABLEAU II

Phases limites	Types	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta(^{\circ})$	<i>V</i> (Å ³)	groupe	<i>Z</i>
naphtol-2	OH _{II}	8,145	5,932	36,30	120,01	1518,7	I _a	8
B	OH _{II'}	8,188	5,925	36,41	119,83	1532,3	I _a	8
C	OH _I	8,355	5,914	9,061	121,60	381,3	P2 ₁ /a	2
D	OH _{I'}	8,375	5,919	9,076	121,81	382,3	P2 ₁ /a	2
E	F _I	7,814	5,960	9,902	122,10	390,6	P2 ₁ /a	2
fluoro-2	F _{I'}	7,778	5,954	9,934	122,81	386,7	P2 ₁ /a	2
naphtalène								

familles de raies, ce qui nous permet de conclure avec certitude que l'on peut distinguer 5 domaines différents à 293 K. Ce sont respectivement (Figure 2):

- un domaine AB de solution solide unique, notée β , de type OH_{II}.
- un domaine biphasé, BC, où coexistent la solution solide β et une solution solide α , dérivée de la forme I du naphtol-2.
- un domaine monophasé, CD, relativement restreint, de solution solide α .
- de nouveau un domaine biphasé, DE, où coexistent cette fois deux solutions solides de même type I, la seconde notée α' étant très riche en composé fluoré.
- enfin, un domaine EF monophasé, très étroit, de solution solide α' de type F_I.

Nous avons rassemblé dans le tableau II les paramètres cristallins des phases limites à 293 K.

b) —Etude en fonction de la température Le diagramme de phases, tel qu'il résulte des analyses thermiques, optiques et cristallographiques est donné à la Figure 2. Nous nous bornerons à donner (Figure 3) quelques exemples très parlants d'analyses à la chambre de Guinier-Lenné :

- Pour $x = 0,15$ on observe tout d'abord une phase unique β ; la température s'élevant, on voit apparaître une phase α qui coexiste avec la phase β dans un certain domaine de température; la phase β disparaît ensuite et c'est la phase unique α que l'on voit fondre.
- Pour $x = 0,35$ on constate tout d'abord la coexistence de deux phases ($\beta + \alpha$): on se trouve dans un fuseau de transition; la phase β disparaît ensuite et seule demeure la phase α . Sur les clichés originaux on distingue très nettement une plage où les raies caractéristiques de la phase α sont accompagnées d'un fond continu nettement accentué: on décèle ainsi un domaine biphasé ($\alpha + \text{liquide}$) précédant la fusion totale.

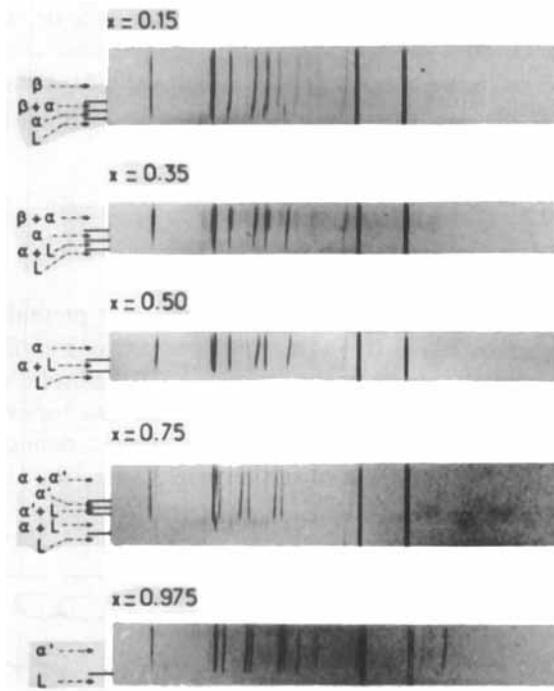


FIGURE 3 Clichés caractéristiques du système x fluoro-2 naphthalène— $(1 - x)$ naphtol-2. (Les raies qui persistent lors de la fusion sont celles du porte échantillon en aluminium).

- Pour $x = 0,50$: de l'ambiante à la fusion on n'observe que la seule phase α . Ici encore, on peut saisir un domaine de température où cette phase est accompagnée de liquide. Ceci tient à ce que le fuseau solidus-liquidus a une largeur relativement importante.
- Le cliché relatif à un échantillon où $x = 0,75$ est très significatif de l'existence d'un phénomène de péritexie. On observe très nettement les stades suivants :
 - Coexistence de deux solutions solides α et α' : on est dans un domaine de démixtion.
 - Disparition de la phase α : on franchit la courbe Γ' .
 - Accentuation du fond continu, témoin d'une phase liquide en équilibre avec la phase α' .
 - Disparition de α' et apparition à nouveau de la forme α , ceci toujours en présence d'un liquide: on assiste au franchissement du segment HP appelé souvent droite de transformation. (Si les phases α et α' semblent coexister dans un très faible domaine de température, cela

tient au dispositif expérimental : largeur non nulle de la fenêtre de la chambre Guinier-Lenné).

- On observe aisément que la phase α fond seule dans le dernier stade.
- Quant au cliché relatif à $x = 0,975$, il est significatif d'une phase unique α' , très proche du fluoro-2 naphtalène.

IV DISCUSSION

Le diagramme binaire fluoro-2 naphtalène-naphtol-2 présente donc deux caractéristiques essentielles. Il est marqué par un phénomène de polymorphisme affectant les cristaux mixtes riches en naphtol-2 et les faisant passer, à l'intérieur d'un fuseau de transition, d'une structure monoclinique Ia avec $Z = 8$ à une structure désordonnée, également monoclinique, mais $P2_1/a$ avec $Z = 2$. D'autre part, il est caractérisé par un phénomène de

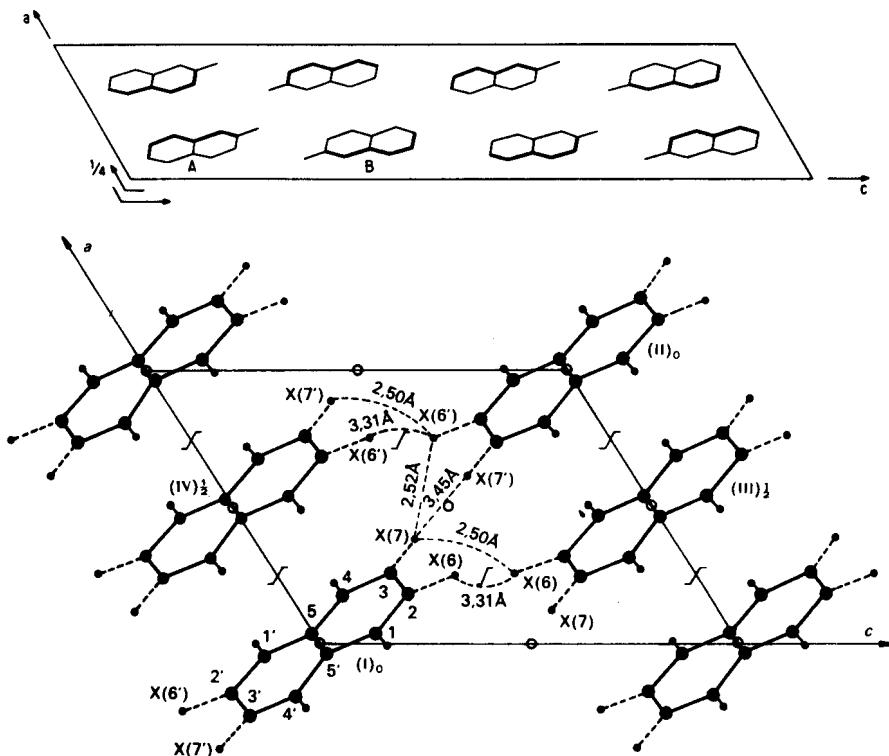


FIGURE 4 Projection $h0l$ — : de la forme OH_{II} (selon Réf. 12) — : de la forme F_1 (selon Réf. 3).

péritexie intervenant entre deux solutions solides isotypes monocliniques ($P2_1/a$, $Z = 2$). Le point péritectique est situé à $x \simeq 0,87$ et $T_p = 338$ K.

Le fait que le domaine d'existence des cristaux mixtes β soit limité n'est pas surprenant puisque les formes OH_{II} et F_{I} ne sont pas isomorphes bien que les empilements moléculaires soient relativement proches (Figure 4).

Une interprétation des possibilités de syncristallisation de ce système binaire, basée sur des considérations structurales ne saurait être totale puisqu'en effet, on ne connaît pas la structure exacte de la forme OH_{I} , tout au plus, dispose-t-on, pour cette forme, d'une hypothèse d'arrangement structural¹ basée sur des considérations de syncristallisation avec le naphtalène, hypothèse que vient renforcer le travail présenté ici. L'introduction de dérivé fluoré dans le réseau OH_{I} stabilise celui-ci : la transition II–I est progressivement abaissée et l'on peut même aboutir à une forme α stable à température ambiante.

On peut s'interroger sur le fait que l'on n'observe pas une miscibilité totale $\text{OH}_{\text{I}}-\text{F}_{\text{I}}$. En effet, si l'on se réfère, comme le suggère Kitaigorodskii à des seules considérations d'homéomorphisme moléculaire, on constate que les deux molécules sont très semblables : le coefficient de ressemblance calculé selon le formalisme de Kitaigorodskii¹³ est de 0,98 ; on s'attend donc à une syncristallisation totale. On se trouve donc ici en présence d'un cas qui échappe à la règle d'homéomorphisme. Cela revient à dire que les seules considérations géométriques sont insuffisantes à décrire les conditions de formation d'un cristal mixte organique : la nature, la force des liaisons intermoléculaires sont également à prendre en compte et une condition supplémentaire est à introduire qui est la similitude des interactions moléculaires.

References Bibliographiques

1. F. Baumgarth, N. B. Chanh, R. Gay, J. Lascombe, et N. Le Calve, *J. Chim. Phys.*, **66**, 5, 682 (1969).
2. N. B. Chanh, Y. Bouillaud, et P. Lencrerot, *J. Chim. Phys.*, **67**, 6, 1206 (1970).
3. N. B. Chanh et Y. Haget-Bouillaud, *Acta Cryst.*, **B28**, 3400 (1972).
4. Y. Haget, N. B. Chanh, A. Corson, et A. Meresse, *Mol. Cryst. Liq. Crist.*, **31**, 104 (1975).
5. N. B. Chanh, Y. Haget, F. Hannoteaux, et N. Chezeau, *J. Chim. Phys.*, **72**, 5, 670 (1975).
6. N. B. Chanh, Y. Haget, and A. Meresse—Tenth Intern. Congress of Cryst. (août 1975) Coll. Abst. S. 170–10–1–16.
7. P. L. Loyzance, M. Rey-Lafon, and E. Bonjour, *J. Phys. Chem. Sol.*, **39**, 967 (1978).
8. N. B. Chanh, Y. Haget, L. Bonpunt, A. Meresse, and J. Housty, *Analytical Calorimetry* (Plenum, 1977), Vol. 4, p. 233.
9. A. Kofler, *Ber.*, **75**, 998 (1942).
10. P. Coppens and H. Hearfield, *Israel J. Chem.*, **3**, 25 (1965).
11. P. M. Robinson and H. G. Scott, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **18**, 143 (1972).
12. H. V. Watson et A. Hargreaves, *Acta Cryst.*, **11**–556 (1958).
13. A. I. Kitaigorodskii—Organic Chemical Crystallography Consultants bureau New York (1962) p. 230.