

Etude du comportement thermique des hexitols. Partie 2. Polymorphisme du dulcitol

M. Siniti, J. Carré, J.P. Bastide *, J.M. Létoffé et P. Claudy

U.R.A. – C.N.R.S. 116, Laboratoire de Thermochimie Minérale, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20 avenue A. Einstein, F-69621 Villeurbanne (France)

(Reçu le 3 novembre 1992; accepté le 3 février 1993)

Résumé

Le dulcitol – normalement connu sous une seule forme cristalline (appelée **I** par la suite) – possède en fait un polymorphisme complexe révélé par son comportement thermique. Une deuxième forme **II** apparaît lors de la recristallisation du verre de dulcitol abandonné à température ambiante. Cette variété **II** coexiste toujours avec **I**, et il n'a pas été possible de la caractériser. Le mélange **I** + **II** évolue lentement vers la forme **I** pure par vieillissement. Lorsque du dulcitol fondu est refroidi très lentement, la vitrification ne se produit pas et le solide cristallise sous une nouvelle forme **III**. L'analyse radiocristallographique sur poudre permet d'avancer une géométrie de maille possible, monoclinique, avec les paramètres $a = 8,82 \text{ \AA}$, $b = 11,41 \text{ \AA}$, $c = 8,61 \text{ \AA}$, $\beta = 110,55^\circ$, $Dx = 1,49$, $Z = 4$. Ceux-ci sont très proches de ceux de la forme **I**; cependant, les valeurs légèrement plus faibles de a et b indiquent un raccourcissement de certaines liaisons inter-moléculaires dans la cristal. Les formes **II** (en mélange avec **I**) et **III** sont thermodynamiquement instables; elles se transforment invariablement en forme **I** par évaporation de leurs solutions dans un mélange méthanol/eau.

The thermal behaviour of hexitols. Part 2. Polymorphism of dulcitol

Abstract

Dulcitol, known in a single crystalline form (hereafter called **I**), in fact exhibits complex thermal behaviour. A second polymorph **II** appears when the glassy material is allowed to crystallize at room temperature. This form always coexists with **I** and cannot be well characterized. The mixture **I** + **II** transforms very slowly to pure **I** when annealed at room temperature for a week. When a melt of dulcitol is cooled very slowly vitrification does

* Correspondant.

not occur and a new pure crystalline form **III** is obtained. Analysis of X-ray powder data leads to a possible monoclinic cell with $a = 8.82 \text{ \AA}$, $b = 11.41 \text{ \AA}$, $c = 8.61 \text{ \AA}$, $\beta = 110.55^\circ$, $Dx = 1.49$, $Z = 4$. These parameters are very close to those of **I** but the slightly smaller values for a and b could indicate a shrinking of some bonds in the molecular packing. Each of the two forms **II** (mixed with **I**) and pure **III** are thermodynamically unstable. The "normal" form **I** is always obtained by evaporation from methanol/water solutions.

INTRODUCTION

Dans la première partie de ce mémoire [1], l'étude du comportement thermique des quarte hexitols: iditol, mannitol, sorbitol et dulcitol nous a permis de dégager un certain nombre de grandeurs thermodynamiques associées aux phénomènes de vitrification et de cristallisation.

Le présent travail a pour objet une investigation d'un éventuel polymorphisme de l'un d'entre eux, le dulcitol, avec comme objectif une meilleure connaissance des espèces cristallines susceptibles de se former au cours de différents traitements thermiques; la phénoménologie de la recristallisation à partir de solutions dans divers milieux n'est pas abordée ici.

Les caractéristiques du produit de départ et les techniques d'analyses thermique et radiocristallographique sont détaillées dans la première partie [1].

Le produit de départ, dulcitol Aldrich de pureté $>97\%$, a été caractérisé aux rayons X . Sa forme cristalline, que nous appellerons forme **I**, correspond à la seule forme connue et déjà décrite dans la littérature [2–4]; la précision de nos spectres (poudre) ne permet de trancher entre les trois possibilités, d'ailleurs extrêmement voisines comme le montrent les valeurs reportées dans le Tableau 1.

COMPORTEMENT DU PRODUIT CRISTALLISE

Une chauffage jusqu'à une température proche de la fusion ne modifie pas la structure cristalline. Aucune transition n'est visible sur les courbes ACD (analyse calorimétrique différentielle). Un diffractogramme typique

TABLEAU 1

Paramètres cristallins de la forme **I** du dulcitol

Système monoclinique ^a						
a	b	c	β	Dx	Z	Réf.
9,027	11,508	8,460	112,40	1,46	4	1
9,050	11,600	8,610	113,75	1,45	4	2
9,042	11,503	8,446	113,00	1,49	4	3

^a a , b , c en \AA ; β en degrés.

enregistré à 115°C est identique à celui enregistré à température ambiante, à la différence près de l'exacerbation de l'intensité de certains pics de diffraction due à des orientations préférentielles (ce phénomène disparaît lorsque le produit est repris au broyage).

COMPORTEMENT DU PRODUIT VITREUX

Dans la première partie [1], nous avons vu que le dulcitol cristallisé porté à une température supérieure à sa température de fusion puis trempé à la température de l'azote liquide donnait naissance à une phase vitreuse, caractérisée par une température de transition vitreuse de 15,2°C.

Au cours d'un chauffage au dessus de la transition vitreuse, cette phase recristallise à partir de 45°C.

Une analyse radiocristallographique sur un échantillon fraîchement vitrifié et maintenu à -10°C montre que la recristallisation est, en fait, quasi-immédiate. Il est donc difficile – sinon impossible – de conserver la phase vitreuse pure. Afin d'élucider la nature de la phase qui cristallise à partir du verre, ce dernier a été abandonné à température ambiante pendant une vingtaine d'heures. Le diffractogramme (enregistré à température ambiante) du produit ainsi obtenu et broyé au préalable montre qu'il existe, à côté de la forme **I**, une nouvelle phase que nous avons appelée forme **II**. La Fig. 1 permet de comparer un diffractogramme du dulcitol "vitrifié" enregistré à -10°C cinq minutes après la trempe (b) à celui du produit de départ (a).

Toute tentative d'obtenir la forme **II** pure a échoué; en particulier, le mélange des deux formes **I** + **II** reste insensible au chauffage: des diffractogrammes enregistrés successivement à 110°C, 140°C et retour à 25°C ne présentent aucune différence notable. Par contre, ce même mélange **I** + **II** évolue quantitativement vers la forme **I** seule soit par vieillissement à l'air (mais il faut attendre au moins une semaine pour que la forme **II** ait disparu) soit par recristallisation dans un mélange méthanol-eau (50/50 vol. %). Il est vraisemblable que l'eau, soit sous forme de vapeur dans l'air soit dans le solvant de recristallisation, joue un rôle important dans cette évolution; le mécanisme de son intervention reste à élucider, mais le fait que la forme finale **I** soit réputée anhydre peut laisser supposer que l'eau n'intervient que superficiellement et ne se retrouve pas dans le cristal.

COMPORTEMENT DU PRODUIT FONDU REFROIDI LENTEMENT

Nous avons fait subir à un échantillon de dulcitol cristallisé le cycle thermique suivant: chauffage à 200°C – palier de 20 min environ à cette température – refroidissement jusqu'à la température ambiante à la vitesse

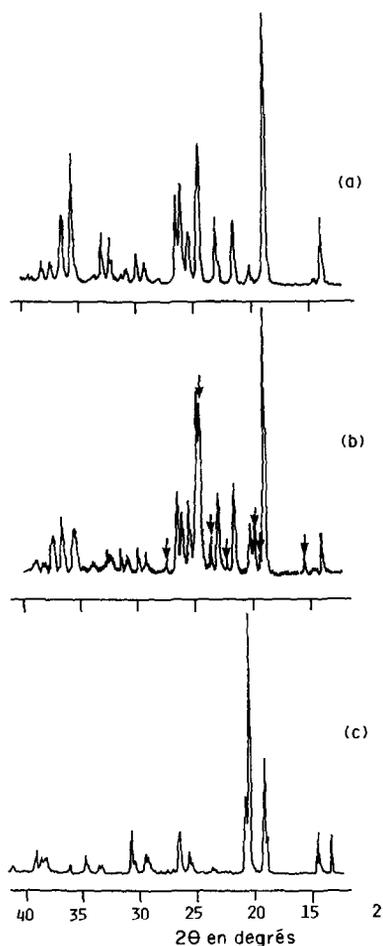


Fig. 1. Diffractogrammes sur poudre du dulcitol: (a) forme **I**; (b) mélange des formes **I** et **II**, à -10°C juste après la trempe de (**I**) fondue (les flèches indiquent les réflexions caractéristiques de la forme **II**); (c) forme **III** résultant du refroidissement lent de (**I**) fondue.

de 5 K min^{-1} . L'analyse radiocristallographique du produit ainsi obtenu (broyé au préalable) révèle l'apparition d'une nouvelle forme, bien cristallisée, apparemment unique, et dont le spectre est totalement différent de ceux de la forme **I** et du mélange **I** + **II**.

L'obtention de cette nouvelle variété, appelée forme **III** s'étant avérée très aléatoire, nous nous sommes efforcés de mettre au point un protocole assurant une reproductibilité optimale. Après de nombreux essais, nous avons décidé d'utiliser le microcalorimètre comme enceinte-laboratoire en adoptant les conditions suivantes:

- (i) environ 150 mg de dulcitol sont placés dans une nacelle en aluminium, la pesée étant effectuée à l'air;
- (ii) la nacelle est introduite dans le calorimètre maintenu à 205°C ;

(iii) après stabilisation du signal calorimétrique, la température est abaissée à la vitesse de 5 K min^{-1} jusqu'à 85°C où un palier de température est programmé;

(iv) la nacelle est alors sortie de l'appareil et le produit récupéré pour les analyses radiocristallographiques.

Caractéristiques de la forme III

Le spectre obtenu, représenté en (c) à la Fig. 1, a pu être exploité jusqu'à une hypothèse structurale.

Une géométrie possible de maille cristalline peut alors être proposée: système monoclinique, $a = 8,82 \text{ \AA}$, $b = 11,41 \text{ \AA}$, $c = 8,61 \text{ \AA}$, $\beta = 110,55^\circ$, $Dx = 1,49$, $Z = 4$.

Les distances réticulaires calculées sont comparées aux valeurs mesurées dans le Tableau 2.

Comparativement à la forme I (voir Tableau 1), la densité calculée ($Dx = 1,49$) est très voisine et le paramètre c est pratiquement conservé; seuls les paramètres a et b sont légèrement inférieurs, ce qui traduit un arrangement dans le solide légèrement différent, provenant vraisemblablement du raccourcissement de certaines liaisons intermoléculaires.

De la même manière que le mélange I + II, la forme III se transforme en forme I soit progressivement par simple recuit (vieillessement) à

TABLEAU 2

Spectre X sur poudre de la forme III du dulcitol^a

d_{obs}	$d_{\text{calc.}}$	hkl	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	hkl	I/I_0
6,70	6,69	110	10	2,940	2,940	$30\bar{1}$	10
6,60	6,58	011	10	2,700	2,696	140	<5
6,08	6,065	$11\bar{1}$	25	2,675	2,676	310	<5
4,90	4,96	120	<5	2,595	2,607	$23\bar{2}$	15
4,65	4,66	021	30	2,495	2,493	$32\bar{2}$	<5
4,55	4,55	111	15	2,474	2,473	141	5
4,40	4,46	$12\bar{1}$	10	2,370	2,370	$14\bar{2}$	<5
4,35	4,35	$20\bar{1}$	50	2,365	2,364	301	10
4,26	4,26	$10\bar{2}$	30	2,348	2,347	240	10
4,06	4,06	$21\bar{1}$	<5	2,330	2,328	042	10
3,77	3,80	$01\bar{2}$	5	2,326	2,326	103	<5
3,46	3,46	$22\bar{1}$	15	2,315	2,315	311	5
3,35	3,345	220	100	2,291	2,290	$13\bar{3}$	20
3,24	3,24	201	<5	2,242	2,240	$33\bar{2}$	5
3,12	3,12	211	5	2,219	2,220	$23\bar{3}$	<5
3,08	3,09	112	10	2,194	2,194	$40\bar{1}$	5
3,038	3,033	$22\bar{2}$	15				

^a Distances réticulaires en \AA .

température ambiante, soit par recristallisation dans un mélange méthanol-eau.

L'ACD effectuée sur la forme **III** (en première montée en température) permet d'avancer les grandeurs de fusion suivantes: $T_{\text{fus}} = 449,8 \text{ K}$; $\Delta_{\text{fus}}H = 62160 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{fus}}S = 138,22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

DISCUSSION

En faisant varier les conditions de traitements thermiques, nous avons pu mettre en évidence deux nouvelles formes cristallines du dulcitol différentes de la forme cristallisée connue.

Nos résultats indiquent sans ambiguïté que ces deux formes sont métastables, la forme **I** représentant la variété stable:

La forme **II** est le témoin d'une étape intermédiaire de la cristallisation du dulcitol vitreux; il ne nous a pas été possible de l'isoler dans les conditions de nos expériences.

La forme **III** est celle qui cristallise par refroidissement lent du produit fondu. Les conditions de son obtention sont telles qu'au sein du solide les édifices moléculaires s'organisent de manière sensiblement plus compacte que dans la forme **I**. Des études sur monocristaux associés à des analyses spectroscopiques devraient pouvoir confirmer ce dernier point en apportant des données plus quantitatives.

Enfin, la comparaison entre les grandeurs thermodynamiques de fusion (voir au Tableau 2 de la première partie [1]) montre que celles de la forme **III** du dulcitol, plus faibles que celles de la forme **I**, sont très proches de celles du mannitol. En confirmant l'analogie structurale déjà connue entre dulcitol et mannitol [3], ceci permet d'ajouter que dans le solide cristallisé, la conformation intra- et/ou inter-moléculaire de la forme **III** est plus proche de celle du mannitol que ne l'est celle de la forme **I**.

REFERENCES

- 1 M. Siniti, J. Carré, J.M. Létoffé, J.P. Bastide et P. Claudy, *Thermochim. Acta*, 224 (1993) 97–104.
- 2 Fiche N° 30–1712, Joint Committee for Powder Diffraction System (JCPDS) File.
- 3 T.C. Marwick, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 131 (1931) 621–633.
- 4 H. Berman et R.D. Rosenstein, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 24 (1968) 435–441.