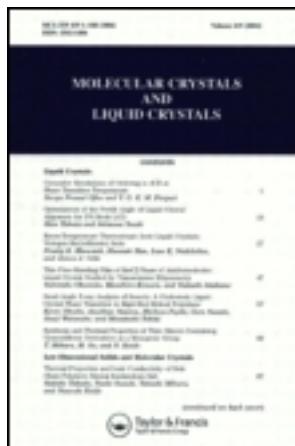


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 06:49
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,
UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Premiers Résultats Concernant la Réactivité Comparée agrave; l'Etat Solide de Substances Organiques Pures et de Systèmes Binaires de ces Substances

R. Perrin ^a , G. Bertholon ^a , R. Lamartine ^a , M. F. Vincent-Falquet ^a , M. Perrin ^b , A. Thozet ^b & C. Bavoux ^b

^a Groupe de Recherches sur les Phénols, U.E.R. de Chimie et Biochimie

^b Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, U.E.R. de Physique, Université Claude Bernard, 69621, Villeurbanne, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: R. Perrin , G. Bertholon , R. Lamartine , M. F. Vincent-Falquet , M. Perrin , A. Thozet & C. Bavoux (1976): Premiers Résultats Concernant la Réactivité Comparée agrave; l'Etat Solide de Substances Organiques Pures et de Systèmes Binaires de ces Substances, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 32:1, 117-121

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608083636>

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.

Premiers Résultats Concernant la Réactivité Comparée à l'Etat Solide de Substances Organiques Pures et de Systèmes Binaires de ces Substances

R. PERRIN, G. BERTHOLON, R. LAMARTINE
et M.-F. VINCENT-FALQUET

Groupe de Recherches sur les Phénols, U.E.R. de Chimie et Biochimie

et

M. PERRIN, A. THOZET et C. BAVOUX

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, U.E.R. de Physique, Université Claude Bernard, 69621 Villeurbanne, France

Différentes substances organiques solides, en poudre ou sous forme de monocristaux, sont mises en réaction avec le chlore gazeux dans le but de connaître les produits obtenus lorsque ces substances sont traitées soit pures soit en association avec une autre substance. Les trois systèmes binaires suivants ont été étudiés: le composé défini dichloro-3,5 phénol-diméthyl-2,6 phénol, la solution solide continue isopropyl-4 phénol-méthyl-3 isopropyl-4 phénol et le complexe de transfert de charge α -naphto-méthyl-2 naphtoquinone-1,4. Il apparaît que les interactions moléculaires entre les composés de ces trois systèmes ne modifient pratiquement pas les résultats obtenus avec les composés purs. Le facteur important est l'accessibilité aux centres réactifs.

Deux substances peuvent-elles réagir à l'état solide de manière différente avec un gaz suivant qu'elles sont prises individuellement ou qu'elles sont engagées dans différents systèmes?

Telle est la question à laquelle nous avons voulu répondre de façon à déterminer le rôle que peuvent jouer les liaisons intermoléculaires qui s'établissent dans un système binaire. Nous avons envisagé successivement le cas d'un système comportant un composé défini, le cas d'une solution solide continue et celui d'un complexe de transfert de charge.

Système binaire dichloro-3,5 phénol-diméthyl-2,6 phénol.

Le diagramme d'équilibre dichloro-3,5 phénol—diméthyl-2,6 phénol récemment réalisé¹ met en évidence l'existence d'un composé défini correspondant à une concentration équimolaire des deux phénols. Ce composé est monoclinique, de groupe spatial $P2_1$ et les paramètres de maille ont pour valeurs: $a = 12,53 \text{ \AA}$, $b = 4,63 \text{ \AA}$, $c = 13,08 \text{ \AA}$, $\beta = 114^\circ$. Le diméthyl-2,6 phénol² et le dichloro-3,5 phénol³ ont des mailles très voisines, correspondant au même groupe spatial $P2_1/c$ et ont des structures cristallines analogues. Les résultats de la chloration simultanée de ces composés à 0°C conduisent aux conclusions suivantes.

- 1) Il ne se forme pas en proportion supérieure à 5% d'autres composés que le chloro-4 diméthyl-2,6 phénol et le trichloro-2,3,5 phénol, que l'on chlore les produits purs ou le binaire.
- 2) Il n'y a pas de différences importantes du taux de transformation des deux substances lorsqu'on chlore dans les mêmes conditions le mélange équimoléculaire de leurs poudres calibrées ou la poudre calibrée du composé défini.
- 3) La seule grande différence observée concerne le dichloro-3,5 phénol. Les monocristaux de ce composé sont pratiquement inertes vis-à-vis du chlore alors que la poudre correspondante conduit dans les mêmes conditions à un taux de transformation de l'ordre de 30%.
- 4) Les monocristaux et la poudre du composé défini conduisent au même taux de transformation pour chaque constituant. De plus, le dichloro-3,5 phénol est réactif au sein du monocristal du composé défini.

Les deux premières remarques montrent que les interactions moléculaires correspondant à la formation du composé défini ne jouent pas un grand rôle sur la réactivité. Par contre, les observations 3 et 4 mettent particulièrement bien en évidence l'importance de la plus ou moins grande facilité d'accès du chlore gazeux aux centres réactifs. En effet, la disposition des molécules (Figure 2) sur les faces du monocristal de dichloro-3,5 phénol (Figure 1) est telle que la plupart des centres pointant vers l'extérieur sont des centres non réactifs essentiellement des atomes de chlore et des groupes OH.

La réduction en poudre des monocristaux de cette substance doit faire apparaître un grand nombre de plans dont certains présentent les centres réactifs; il en résulte une augmentation notable de la réactivité. De la même façon, dans le monocristal du composé défini, l'entrée en réaction du diméthyl-2,6 phénol permet au gaz d'atteindre les centres réactifs du dichloro-3,5 phénol.

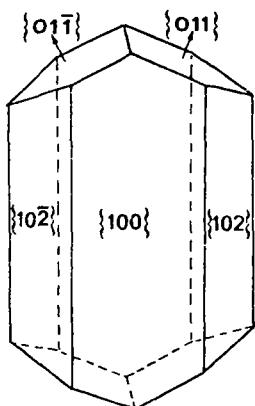


FIGURE 1

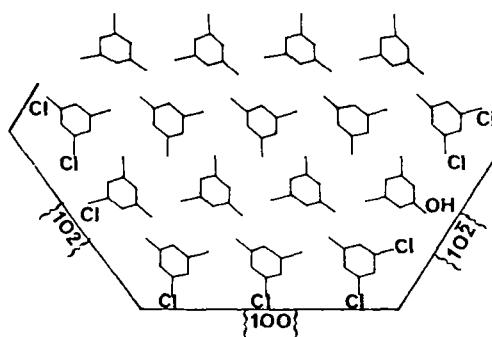


FIGURE 2

Système binaire isopropyl-4 phénol-méthyl-3 isopropyl-4 phénol.

Le diagramme d'équilibre liquide-solide du binaire méthyl-3 isopropyl-4 phénol (I)—isopropyl-4 phénol (II) a été déterminé par analyse thermique directe, analyse thermique différentielle et analyse chromatographique dans des conditions récemment exposées.⁴ Ce diagramme est représenté sur la Figure 3.

I cristallise spontanément dans le système quadratique, groupe $P4_1$.

II est un composé polymorphe énantiotope; la température de transition est de 59°C. A température ordinaire, II cristallise dans le système quadratique, groupe $P4_1$. La variété haute température cristallise dans le système monoclinique, groupe $C2/c$. Les mailles correspondant aux trois structures sont données dans le Tableau I. La similitude des mailles et l'identité des groupes de symétrie de I et II température ordinaire nous paraît expliquer l'existence de la solution solide continue observée.

TABLEAU I

Composés	Paramètres de maille		
I	$a = b = 10,060 \text{ \AA}$	$c = 8,890 \text{ \AA}$	
II température ordinaire	$a = b = 9,937 \text{ \AA}$	$c = 8,327 \text{ \AA}$	
II haute température	$a = 38,3 \text{ \AA}$	$b = 6,0 \text{ \AA}$	$c = 22,5 \text{ \AA}$ $\beta = 101^\circ$

Nous avons étudié la réactivité vis-à-vis du chlore des composés I et II purs et des premiers cristaux obtenus à partir des mélanges contenant environ 30, 60 et 90 moles de I dans 100 moles de mélange. Les cristaux étaient réduits en fine poudre calibrée (200–315 μ); ces poudres étaient

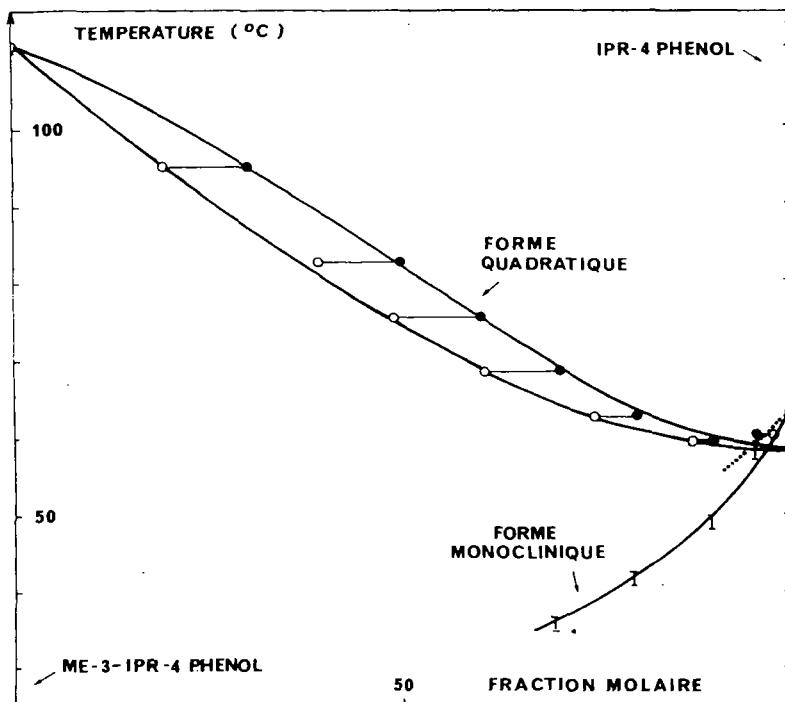


FIGURE 3

mises simultanément en réaction avec le chlore à 21°C après avoir été maintenues sous pression réduite pendant 1 heure. Dans ces conditions nous n'avons mis en évidence la formation d'aucun produit nouveau lors de la chloration du mélange binaire. Nous avons seulement constaté, comme le montre la Figure 4, une diminution du taux de transformation aussi bien du composé I que du composé II.

Complexe de transfert de charge α -naphtol-méthyl-2 naphtoquinone-1,4.

La dissolution d' α -naphtol (α) et de méthyl-2 naphtoquinone-1,4 (β) dans divers solvants donne lieu à la formation, au bout d'un certain temps, de cristaux rouge-brun dont la composition correspond à une mole de α pour 1 mole de β et qui constituent un complexe de transfert de charge.⁵ Dans les mêmes conditions que précédemment et de manière simultanée, les poudres calibrées de α , de β et du complexe de transfert de charge α - β ont été soumises à l'action du chlore. Nous avons observé que:

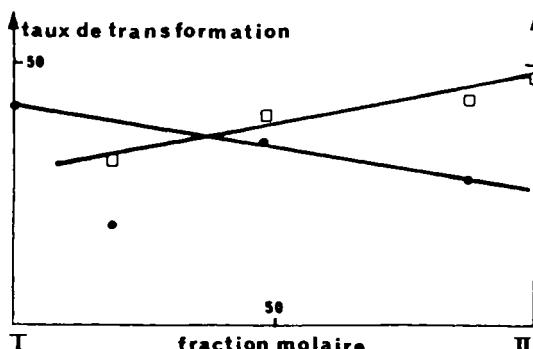


FIGURE 4

—la méthyl-2 naphtoquinone ne se transforme pas.

—pour des temps de contact prolongés avec le chlore l' α -naphtol conduit à un mélange complexe différent de celui auquel conduit le complexe de transfert de charge.

—pour un temps de contact plus réduit avec le chlore l' α -naphtol conduit essentiellement à deux dérivés chlorés qui sont les mêmes et en même proportion que dans le cas du complexe de transfert de charge.

Comme on ne peut parler de réaction de l'état solide qu'à taux de transformation limité, on n'observe pas de variation de réactivité d'une substance lorsqu'elle est engagée dans un tel complexe.

Ainsi pour les trois systèmes étudiés, il apparaît bien que les interactions moléculaires entre les composés ne modifient pas sensiblement la réactivité des produits purs. Le facteur prédominant est l'accessibilité aux centres réactifs comme le montre bien l'exemple du dichloro-3,5 phénol. Il est cependant possible que le choix de complexes conduisant à des interactions plus fortes ou à des modifications structurales plus importantes permette de modifier la réactivité.

Bibliographie

1. C. Bavoux, *C. R. Acad. Sc.*, **280**, 1210 (1975).
2. D. Antona, F. Longchambon, M. T. Vandenborre, et P. Becker, *Acta Cryst.*, **B29**, 1372 (1973).
3. C. Bavoux et A. Thozet, *Acta Cryst.*, **B29**, 2603 (1973).
4. M. Perrin, P. Michel, et R. Perrin, *J. Chim. Phys.*, à paraître.
5. A. Madinaveitia et J. S. De Buruaga, *An. Soc. Esp. Fis. Qui.*, **27**, 647 (1929).