

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 08:10

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>

### Etude du Mouvement Reorientationnel du p-Dioxane Solide par Résonance Magnétique Nucléaire

F. Fried<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements  
Faculté des Sciences, 91, Orsay, (France)

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: F. Fried (1971): Etude du Mouvement Reorientationnel du p-Dioxane Solide par Résonance Magnétique Nucléaire, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 13:3, 279-287

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407108083546>

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.

# Etude du Mouvement Reorientationnel du *p*-Dioxane Solide par Résonance Magnétique Nucléaire

F. FRIED

Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements  
Faculté des Sciences, 91-Orsay (France)

Received December 14, 1970

**Résumé**—La largeur et le second moment de la raie de résonance magnétique nucléaire du *p*-dioxane ont été mesurés dans l'intervalle de température de 220 K jusqu'au point de fusion 284 K.

Aux températures inférieures à 260 K, le réseau est effectivement rigide.

A la température même de la transition thermodynamique 272,9 K, le second moment de la raie d'absorption diminue. Plusieurs mouvements réorientationnels peuvent être cause de cette réduction. Le mouvement le plus probable est une réorientation des molécules autour de l'axe perpendiculaire au plan formé par les quatre carbones de la molécule.

**Abstract**—The width and the second moment of the NMR line of *p*-dioxan have been measured between 220 K and the melting point at 284 K.

Below 260 K, the lattice is rigid.

At the temperature of the thermodynamic transition, 272.9 K, the second moment of the line decreases. Several orientational motions are considered as possible causes of this reduction. The most likely one is a re-orientational motion of the molecules about an axis perpendicular to the plane of the four carbon atoms.

## 1. Introduction

Des informations concernant les mouvements et interactions moléculaires présents dans certains solides organiques peuvent être obtenues en étudiant la variation, en fonction de la température, de la largeur de la raie de résonance magnétique nucléaire et de son second moment.

Les mécanismes qui déterminent de façon prépondérante la largeur de cette raie sont les interactions magnétiques dipolaires entre noyaux. Les mouvements moléculaires, s'ils sont suffisamment rapides, réduisent ces interactions moyennes en provoquant un rétrécissement spectral. Il nous a semblé intéressant d'étudier

ainsi le *p*-dioxane, étant donné la forme relativement globulaire de sa molécule.

Les mesures de chaleur spécifique<sup>(1)</sup> ont montré que le *p*-dioxane cristallin présentait une transition de phases à 272,9 K c'est-à-dire 11° environ en dessous de son point de fusion.

Malheureusement, il n'existe pas à notre connaissance, de données cristallographiques relatives aux phases solides de ce composé, ce qui aurait permis de préciser leur nature.

Cependant, les études de spectres d'absorption I.R. proche<sup>(2)</sup> et lointain<sup>(3)</sup> et de Raman Basses Fréquences<sup>(4)</sup> ont montré que :

—le cristal II basse température devait appartenir au groupe d'espace  $C_{2h}^5$ , les deux molécules de la maille élémentaire occupant un site  $C_i$  ou  $C_{2h}$ . Les couplages intermoléculaires dans cette phase seraient importants.

—lors de la transition de phases, les spectres d'absorption I.R. et Raman B.F. se modifient notablement.

—le cristal I haute température, dont le comportement en ce qui concerne l'absorption I.R. proche est voisin de celui du liquide, posséderait une maille cristalline de haute symétrie. De plus, la disparition, dans le solide I, de la raie Raman externe de plus haute fréquence observée en phase II, indiquerait l'existence de mouvements de réorientation dans la phase cristalline H.T.

## 2. Technique Experimentale

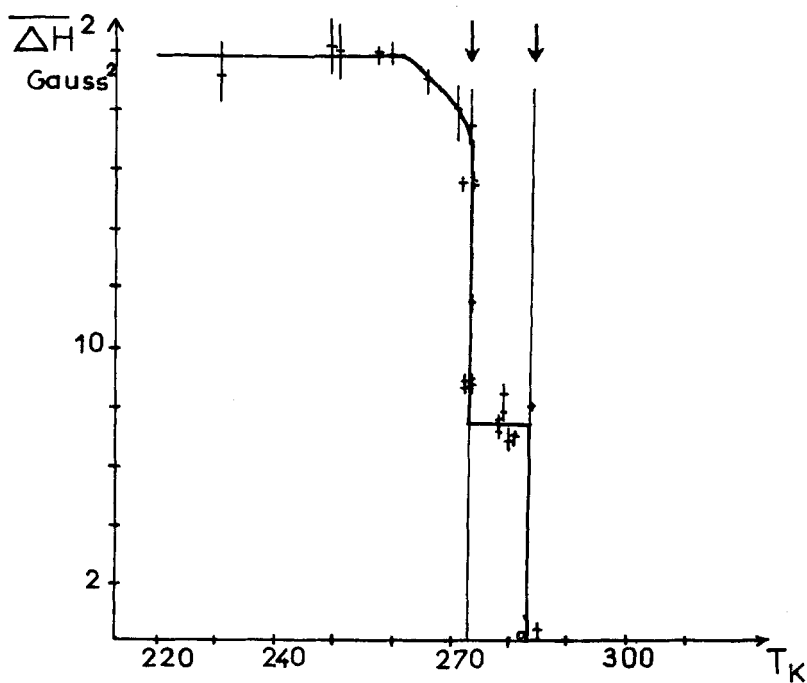
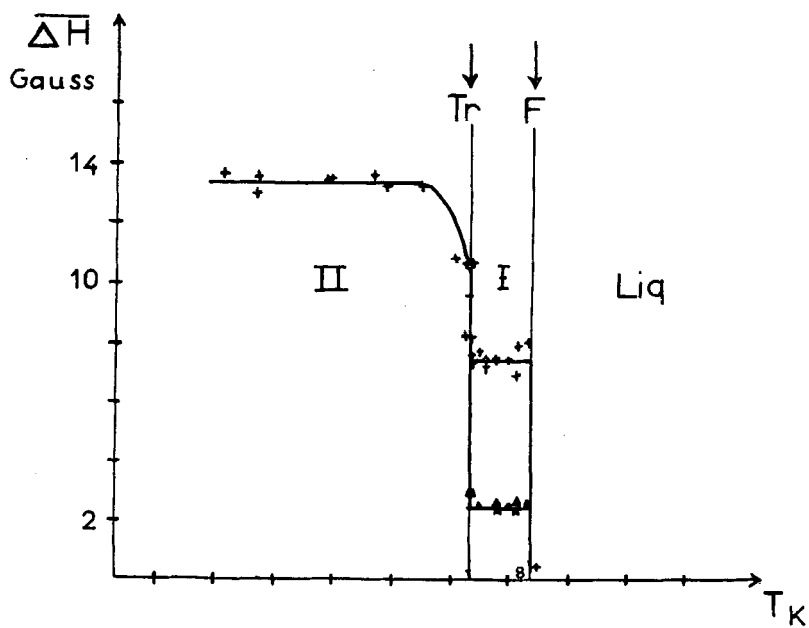
Les études R.M.N. ont été faites à l'aide d'un appareil Trüb-Taüber. La fréquence de résonance du proton est de 25 MHz dans un champ statique de 5850 Gauss. La détection est synchrone à 30 Hz.

L'échantillon est placé dans un cryostat refroidi par un jet d'azote sec régulé et refroidi par l'azote liquide. La précision obtenue sur les mesures de température est de  $\pm 0,5^\circ$ .

Le 1-4 *p*-dioxane provient de Koch-Light Laboratories, qualité "puriss, spectroscopic grade". Il a été transféré par distillation sous vide dans une ampoule en pyrex qui a été ensuite scellée.

## 3. Resultats Experimentaux

Les variations avec la température de la largeur et du second moment de la raie d'absorption sont présentées sur les Figs. 1 et 2.



Figures 1 et 2. Variation de la largeur et du second moment de la raie de résonance magnétique nucléaire du *p*-dioxane en fonction de la température.

Jusqu'à 260 K, la raie est sans structure, sa largeur et son second moment sont constants.

Le second moment expérimental moyen de ce palier est de  $19,8 \pm 1\text{G}^2$ . L'incertitude expérimentale est assez grande: elle provient du fait que le temps de relaxation spin-réseau du dioxane rigide étant assez long, il est nécessaire, afin d'éviter toute saturation du signal, d'utiliser un champ R.F. très faible.

A la température même de la transition, le second moment de la raie diminue progressivement avec le temps jusqu'à atteindre la valeur du palier H.T.; la transition semble donc "paresseuse". En phase H.T., la raie R.M.N. comporte deux composantes (Fig. 3) une dont la largeur est de 7,2 G et une plus étroite dont la largeur apparente (2,5 G) est déterminée par l'amplitude de la modulation. Sa largeur réelle est de l'ordre de 0,1 G et ne contribue que très

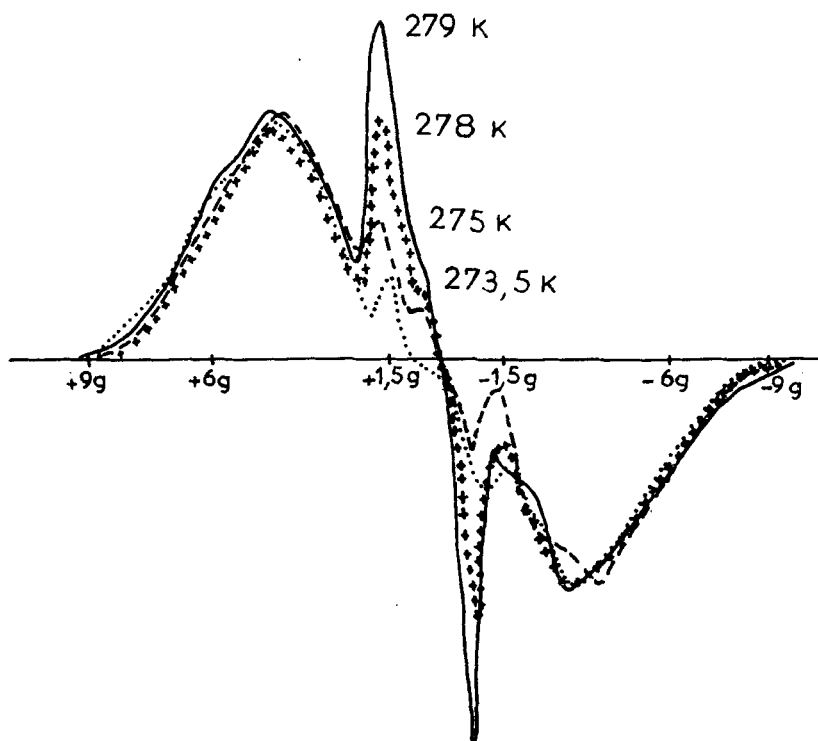


Figure 3. Variation, en fonction de la température, de l'importance relative de la raie étroite dans le spectre de R.M.N. du *p*-dioxane solide en phase H.T.

faiblement (1%) au second moment. Cependant, l'intensité de la raie étroite représente environ 10% de celle de la raie large.

La raie étroite pourrait être due à la présence de défauts de réseau, auprès desquels la mobilité moléculaire serait totale. Une telle structure de la raie a été également observée dans le cas d'un composé voisin, le trioxane.<sup>(5)</sup>

#### 4. Discussion

(1) Le calcul du second moment théorique du réseau rigide a été effectué en utilisant la formule de Van Vleck<sup>(6)</sup> pour un échantillon polycristallin :

$$\overline{\Delta H^2} = 7,159 \times 10^{-46} N^{-1} \sum_{i>j} r_{ij}^{-6}$$

où  $N$  est le nombre de noyaux considérés et  $r_{ij}$  la distance internucléaire entre les noyaux  $i$  et  $j$ .

Le second moment comporte deux composantes: une due aux interactions entre protons de la même molécule (contribution intramoléculaire) et l'autre due aux interactions entre protons appartenant à des molécules différentes (contribution intermoléculaire). Pour être fait de façon rigoureuse, ce calcul implique la connaissance des structures moléculaire et cristalline.

Les renseignements concernant la structure moléculaire nous ont été fournis par l'étude des spectres I.R. et Raman du *p*-dioxane liquide.<sup>(7)</sup> Il semble maintenant bien établi que la conformation la plus stable du *p*-dioxane soit la configuration " chaise " (Fig. 4) de groupe ponctuel  $C_{2h}$ , la forme " bateau " ( $C_{2v}$ ) n'étant présente que dans une proportion négligeable. Les distances internucléaires ont été mesurées sur un modèle de Dreiding, à l'exception de la distance entre les 2 protons d'un groupe méthylène pour laquelle, pour plus de précision, nous avons adopté la valeur moyenne trouvée dans le cas de composés cycliques saturés. La contribution intramoléculaire ainsi calculée est de:  $13 \pm 0,5 \text{ G}^2$ . En l'absence de données cristallographiques précises, nous avons estimé (ainsi que l'avaient fait Andrew et Eades dans le cas du cyclohexane<sup>(8)</sup>) la contribution intermoléculaire par comparaison avec des composés voisins: cyclohexane,<sup>(8)</sup> cyclohexene,<sup>(9)</sup> cyclopentane,<sup>(10)</sup> cyclopentene<sup>(11)</sup> et cyclobutane,<sup>(12)</sup> une correction étant effectuée pour

tenir compte du nombre de protons présents dans la molécule. On obtient ainsi comme valeur de la contribution intermoléculaire:  $7\text{G}^2 \pm 1\text{G}^2$ .

Le second moment total calculé est:  $20\text{G}^2 \pm 1,5\text{G}^2$ . Cette valeur est en bon accord avec la valeur déterminée expérimentalement, ce qui indique qu'environ 15 degrés en dessous de la transition, le réseau est effectivement rigide.

(2) La chute du second moment lors de la transition thermodynamique indique l'apparition dans le réseau d'un mouvement réorientationnel des molécules.

Divers processus de réorientation peuvent alors être envisagés, et le calcul de la réduction du second moment, correspondant à ces divers types de mouvements, peut être effectué en utilisant la méthode de Gutowsky et Pake.<sup>(13)</sup>

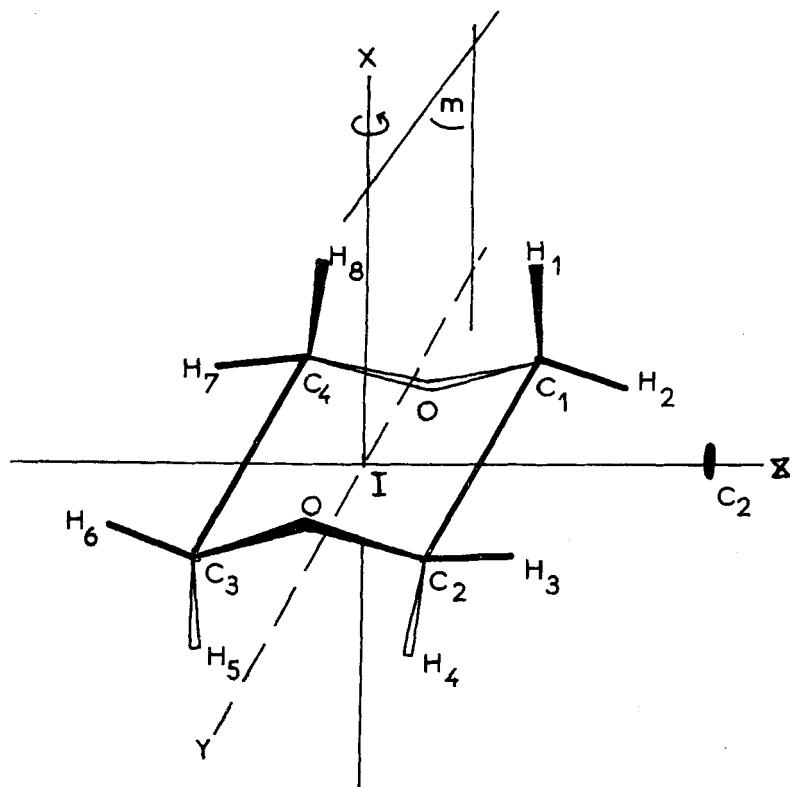
—Tout d'abord, dans le cas d'un mouvement de réorientation s'effectuant autour de l'axe d'ordre 2 passant par le milieu des côtés  $C_1 C_2$  et  $C_3 C_4$  (Fig. 4), le facteur de réduction du second moment de la raie RMN est<sup>(14)</sup>:

$$\rho = (1 - 3 \sin^2 \gamma_{jk} \cos^2 \gamma_{jk})$$

où  $\gamma_{jk}$  est l'angle entre le vecteur internucléaire considéré et l'axe de réorientation. La contribution intramoléculaire résultant de ce mouvement est alors de  $7,7 \pm 0,5\text{G}^2$ . A cette valeur, il faudrait encore ajouter la contribution intermoléculaire réduite, ce qui conduirait à un second moment théorique total beaucoup plus grand que la valeur expérimentale. Ce mouvement semblait d'ailleurs improbable: le groupe de symétrie des orientations permises se confondant alors avec le groupe de symétrie propre de la molécule, la transition thermodynamique ne libérerait pas le désordre orientationnel (orientations indiscernables)<sup>(15)</sup>, ce qui est contraire aux résultats infra-rouge.†

—Si, dans la phase I, la réorientation avait lieu de façon isotrope, la contribution intramoléculaire deviendrait alors nulle. La contribution intermoléculaire, qu'il n'est pas possible de calculer en

† Par contre, quelques réorientations binaires de ce type sont peut-être responsables du début du rétrécissement observé 15° en dessous de la transition thermodynamique. A moins qu'il ne s'agisse là d'une réelle pré-transition, quelques molécules commençant à se réorienter dans cette faible zone de température.

Figure 4. Configuration moléculaire du *p*-dioxane.

l'absence de données cristallographiques mais qui peut être estimée par comparaison avec des composés voisins, serait de l'ordre de  $1,5 \text{ G}^2$ . Cette valeur est très inférieure à la valeur observée expérimentalement. Un tel mouvement ne peut donc rendre compte de ce qui se passe en phase H.T.

—Dans le cas où le mouvement de réorientation s'effectuerait autour d'un axe d'ordre supérieur à 3, la contribution intramoléculaire de l'échantillon polycristallin est réduite d'un facteur  $\rho^{(9)}$ :

$$\rho = \frac{1}{4}(3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1)^2$$

où  $\gamma_{jk}$  est l'angle entre le vecteur internucléaire et l'axe de réorientation choisi.

Pour des raisons de moindre anisotropie stérique autour de cet axe, nous choisissons d'abord l'axe X perpendiculaire au plan formé par

les 4 atomes de carbone de la molécule. Dans ce cas, la contribution intramoléculaire réduite serait de  $5,1 \pm 0,5 \text{ G}^2$ .

La contribution intermoléculaire réduite peut être estimée par comparaison avec les 5 molécules voisines déjà considérées dans la détermination du second moment intermoléculaire rigide. Pour ces 5 composés cycliques, le facteur de réduction est:

$$\rho' = 0,28 \pm 0,05$$

ce qui conduit à une valeur du second moment intermoléculaire de  $1,87 \pm 0,33 \text{ G}^2$ .

Le second moment théorique total, dans notre hypothèse, est donc:

$$\overline{\Delta H^2} = 7 \pm 0,8 \text{ G}^2$$

ce qui est en bon accord avec la valeur déterminée expérimentalement.

—Si le mouvement de réorientation d'ordre supérieur à 3 avait lieu autour de l'axe binaire  $C_2$  de la molécule, la contribution intramoléculaire réduite serait de:  $4,25 \pm 0,5 \text{ G}^2$ . Le second moment théorique total réduit serait alors de:

$$\overline{\Delta H^2} = 6,1 \pm 0,8 \text{ G}^2$$

Cette valeur est légèrement inférieure à la valeur expérimentale. Pour cette raison et aussi à cause d'une gêne stérique moindre, il est plus rationnel de penser que le mouvement le plus probable compatible avec nos résultats expérimentaux est bien une réorientation d'ordre supérieur à 3 autour d'un axe perpendiculaire au plan des quatre atomes de carbone.

### Remerciements

Nous tenons à exprimer ici notre reconnaissance à M. C. Brot, Directeur de Recherches au C.N.R.S., pour ses critiques et conseils précieux concernant le présent travail.

### BIBLIOGRAPHIE

1. Jacobs, C. J., Parks, G. S., *J.A.C.S.*, **56**, 1513 (1934).
2. Marsault, J. P., Dumas, G., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **264B**, 782 (1967).
3. Chanal, D., Decamps, E., Hadni, A., Wendling, H., *Journal de Physique*, **28**, 165 (1967).

4. Dumas, G., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **266B**, 1589 (1968).
5. Slonim, Ya, Urman, Ya G., Ermolaev, A. O., *Zhurn. Struk. Khi.*, **6**(4), 531 (1965).
6. Van Vleck, J. H., *Phys. Rev.*, **74**, 1168 (1948).
7. Malherbe, F. E., Bernstein, J., *J.A.C.S.*, **74**, 4408 (1952).
8. Andrew, E. R., Eades, R. G., *Proc. Roy. Soc.*, **216A**, 398 (1953).
9. Andrew, E. R., *Berichte der Bunsengellschaft*, **67**, 295 (1963).
10. Rushworth, F. A., *Proc. Roy. Soc.*, **222A**, 526 (1954).
11. Lawrenson, I. J., Rushworth, F. A., *Proc. Phys. Soc.*, **72**, 791 (1958).
12. Hoch, M. J. R., Rushworth, F. A., *Proc. Phys. Soc.*, **83**, 949 (1964).
13. Gutowsky, H. S., Pake, G. E., *J. Chem. Phys.*, **18**, 162 (1950).
14. Eades, R. G., Thèse 1952, University of St Andrews.
15. Darmon, I., Brot, C., *Mol. Cryst.*, **2**, 301 (1967).