

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

On: 23 February 2013, At: 05:59

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>

Caractérisation Spectroscopique d'une Phase Haute Temperature du Parachlorophénol

Marie-Hélène Limage^a, Nicole Le Calvé^a & Bernadette Pasquier^a

^a Service de Spectrochimie infrarouge et Raman, C.N.R.S., 2 rue Henry Durant, 94320, Thiais, France
Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: Marie-Hélène Limage, Nicole Le Calvé & Bernadette Pasquier (1977): Caractérisation Spectroscopique d'une Phase Haute Temperature du Parachlorophénol, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 39:1-2, 1-6

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407708083903>

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.

Caractérisation Spectroscopique d'une Phase Haute Temperature du Parachlorophénol

MARIE-HÉLÈNE LIMAGE, NICOLE LE CALVÉ et BERNADETTE PASQUIER

*Service de Spectrochimie Infrarouge et Raman, C.N.R.S.,
2 rue Henry Dunant 94320, Thiais, France*

(Received August 30, 1976)

A high temperature phase of parachlorophenol (phase γ) has been investigated by infrared and Raman spectroscopy. It can be shown that the molecules are linked in infinite chains by hydrogen bonds and that there are eight equivalent molecules in the unit cell.

Une phase haute température (phase γ) du parachlorophénol est étudiée par spectrométrie infrarouge et Raman. Il est montré que les molécules sont liées par liaison hydrogène en chaînes infinies et que la maille primitive contient huit molécules équivalentes.

INTRODUCTION

Les structures cristallines des deux phases monotropes du parachlorophénol sont connues.^{1,2} Dans les deux cas, les molécules sont associées par liaison hydrogène OH...O; dans la phase stable α , elles forment des chaînes infinies tandis que dans la phase métastable β , elles sont liées en tétramères centrosymétriques. Une transformation énantiotrope de la phase α vers 40°C a été observée en résonance quadripolaire nucléaire.³ Aucune étude cristallographique de cette phase haute température (phase γ) n'a été faite, probablement en raison de la proximité du point de fusion du composé (43.5°C).

Au cours d'une étude détaillée des deux phases α et β ,⁴ nous avons pu obtenir, uniquement à partir des dérivés deutériés, les spectres infrarouges et Raman d'une troisième phase qui doit correspondre à celle signalée par Babushkin et coll.³ Notons que le spectre infrarouge à partir duquel ces auteurs proposent un mécanisme de transition est en réalité celui de la phase liquide et leur attribution est erronée.

Partie expérimentale

Le *p*-chlorophénol OD a été préparé par échange dans l'eau D₂O. Le taux de deutériation est de l'ordre de 80%. Après évaporation de l'excès d'eau le produit a été sublimé sous vide à l'abri de l'humidité.

La phase γ a été obtenue par refroidissement rapide d'un échantillon deutérié récemment préparé et purifié, maintenu en surfusion quelques minutes à une température voisine de 20°C; un refroidissement plus brutal conduit à la phase métastable β . L'obtention de la phase γ est reproductible à condition d'utiliser un produit pur et sec. A -180°C l'échantillon n'évolue pas et par réchauffement se transforme toujours dans la phase α . Nous n'avons pas pu obtenir la phase γ avec le composé totalement hydrogéné. Des mesures par analyse thermique différentielle du composé deutérié n'ont pas permis de mettre en évidence de discontinuité ou épaulement sur le pic de fusion centré à 43.5°C.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre PE 225 entre 4000 et 200 cm^{-1} . Les spectres Raman ont été obtenus au moyen d'un appareil Coderg T800, triple monochromateur, équipé d'un laser Spectra Physics à Argon ionisé (raie excitatrice 5145 Å), entre 200 et 5 cm^{-1} . La précision des mesures est de l'ordre de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Des cryostats à azote liquide ont été utilisés.

DISCUSSION

La phase γ du *p*-chlorophénol n'a pu être obtenue qu'à partir des dérivés deutériés. Il en est de même pour la phase β de l'acide oxalique dihydraté qui n'a pu être mise en évidence que pour l'homologue deutérié (COOD)₂, 2D₂O.⁵ On peut penser que la phase γ est stabilisée par une impureté introduite lors de la deutériation; en effet, nous avons également observé la stabilisation de la phase β en fin de préparation du *p*-chlorophénol D₅, à température ambiante.

Les spectres infrarouges et Raman de la phase γ se différencient de ceux des deux autres phases pour les modes externes et certains modes internes. Dans le domaine des vibrations de réseau, le spectre Raman présente 17 raies distinctes (Figure 1). Pour les modes internes, les bandes infrarouges éclatent généralement en trois composantes dont les intensités relatives varient suivant l'orientation de l'échantillon. En outre les largeurs des raies et bandes de la phase γ sont semblables ou parfois inférieures à celles des phases α et β . L'ensemble de ces résultats implique l'existence d'un état cristallisé avec au moins quatre molécules par maille et exclue la possibilité d'un désordre moléculaire analogue à celui existant dans la phase haute température du β -naphthol.⁶

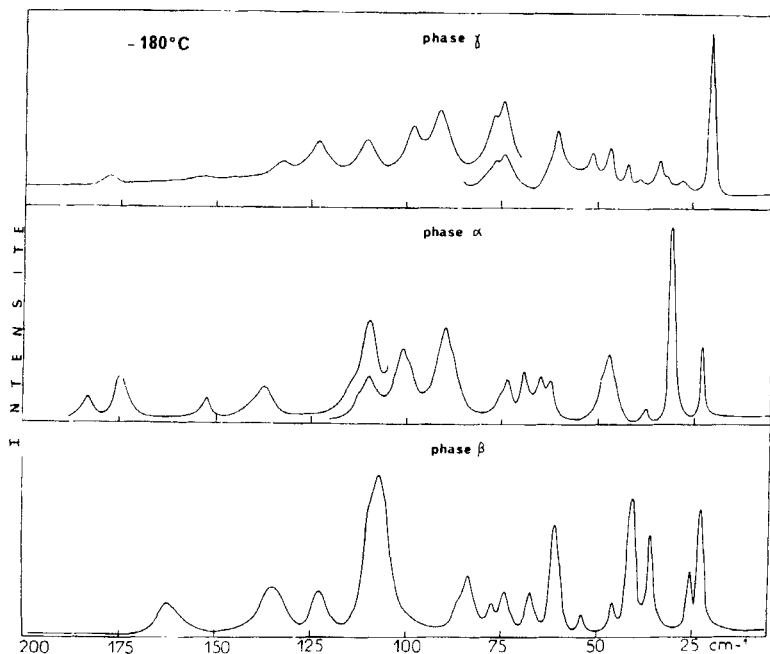


FIGURE 1 Spectres Raman des vibrations de réseau des phases α , β et γ du *p*-chlorophénol à -180°C . Les spectres des *p*-chlorophénols OH et OD sont identiques dans ce domaine de fréquences.

Ainsi que le montrent la Figure 2 et le tableau, la fréquence moyenne ν_{OD} diminue progressivement en passant du liquide aux phases γ , α et β successivement. Parallèlement, selon ce qui est attendu,⁷ les fréquences des vibrations de déformation δOD et γOD augmentent.⁸ Il existe donc des liaisons hydrogène $\text{OD} \dots \text{O}$ dans la phase γ ; la distance $\text{O} \dots \text{O}$ peut être estimée à $2.78 \pm 0.02 \text{ \AA}$, cette valeur étant très proche de celles déterminées cristallographiquement pour les deux autres phases.^{1,2} D'autre part, la vibration $\nu_{\text{O} \dots \text{O}}$ est située vers 178 cm^{-1} ce qui est compatible avec l'existence d'une telle liaison hydrogène.^{4,7,9} La force de la liaison hydrogène dans la phase γ est donc intermédiaire entre celle de la phase stable et celle du liquide ce qui appuie l'hypothèse avancée plus haut selon laquelle la phase γ et la phase haute température mise en évidence par Babushkin et coll.³ sont identiques. En outre, une seule fréquence étant observée pour la vibration ν_{OD} (Tableau), les molécules doivent être équivalentes. Ceci est en accord avec la présence d'un pic unique en résonance quadripolaire.³

Ainsi que nous l'avons observé pour le *p*-crésol et le *p*-chlorophénol⁴ l'organisation moléculaire en chaînes infinies donne lieu dans le spectre

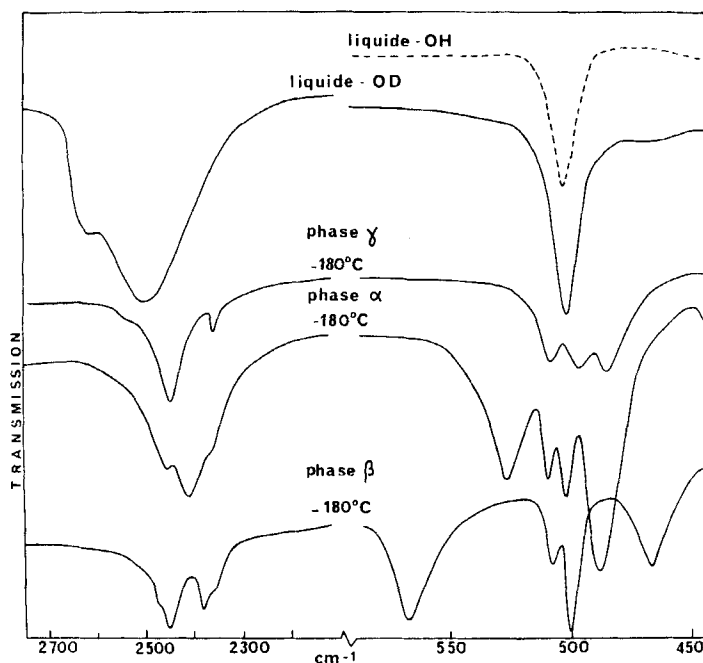


FIGURE 2 Spectres infrarouges du *p*-chlorophénol OD à l'état liquide et à l'état solide dans les trois phases, dans la région des vibrations ν OD et γ OD.

Raman à une raie intense vers 30 cm^{-1} (Figure 1) qui correspond à un mouvement interchaînes.¹⁰ Par analogie, nous pensons que la raie intense qui apparaît vers 25 cm^{-1} dans le spectre Raman de la phase γ traduit l'existence de ce même type d'association moléculaire.

L'éclatement observé pour le mode γ OD décroît de la phase β ($\Delta\nu = 100\text{ cm}^{-1}$) à la phase α ($\Delta\nu = 40\text{ cm}^{-1}$) puis à la phase γ ($\Delta\nu = 12\text{ cm}^{-1}$). Ce couplage plus faible peut signifier que l'arrangement moléculaire dans la phase γ est tel que les plans COD sont presque perpendiculaires entre eux. Ceci est en faveur d'une réorientation moléculaire. Le rapport isotopique élevé de la vibration γ OD ($\rho = 1.38$) indique également que la coplanéité entre les plans COD et les plans benzéniques est moins importante dans la phase γ que dans les phases α et β .

Enfin, l'isomorphisme étant important entre les *p*-halogénophénols, nous pouvons comparer la phase haute température du *p*-chlorophénol à la phase haute température des *p*-bromo et *p*-iodophénols dont la structure cristalline est orthorhombique avec 16 molécules par maille, associées en chaînes infinies¹¹. Les paramètres cristallographiques de la phase haute température des dérivés bromé et iodé correspondent à ceux d'une maille double de celle de

TABEAU
Fréquences infrarouges (en cm^{-1}) des vibrations caractéristiques du groupement OD.^a

Liquide		Phase γ (-180°C)			Phase α (-180°C)			Phase β (-180°C)			Attributions ^e
ν^b	ρ^c	ν^b	ν^d	ρ^c	ν^b	ν^d	ρ^c	ν^b	ν^d	ρ^c	
2612		2530			2460			2470			$\nu\text{OD} \dots \text{Cl}$
2500	1.34	2453	2453	1.34	2410	2435	1.34	2450	2415	1.34	$\nu\text{OD} \dots \text{O}$
976	<i>r</i>	995	991	<i>r</i>	1020	995	<i>r</i>	1025	999	<i>r</i>	$\delta\text{OD} \dots \text{O}$
		987			972			980			
					966			964			
503		509	509		512	508	0.90	508	504	0.95	ΓCCC
					504			500			
~ 470	~ 1.38	498	492	1.38	530	510	1.36	567	517	1.35	$\gamma\text{OD} \dots \text{O}$
		486			490			467			

^a Fréquences infrarouges du groupement OH (phase γ): $\nu\text{OH} = 3288 \text{ cm}^{-1}$; $\gamma\text{OH} = 688 \text{ et } 672 \text{ cm}^{-1}$.

^b Les fréquences en italique correspondent aux bandes les plus intenses.

^c $\rho = \frac{\nu\text{OH}}{\nu\text{OD}}$

^d Fréquence moyenne.

^e ν , δ , γ : vibrations de valence, de déformation plane et hors du plan de groupement OD; ΓCCC : déformation hors du plan du squelette benzénique.

r La vibration δOH étant fortement couplée, les rapports isotopiques n'ont pu être mesurés.

la phase α du *p*-chlorophénol (doublement du paramètre *a*) avec gain d'un élément de symétrie. La maille primitive contient alors huit molécules équivalentes en position générale.

L'ensemble de ces résultats spectroscopiques permet de penser que la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ du *p*-chlorophénol correspond au passage d'une maille monoclinique ($P2_1/a$) à une maille de volume double, orthorhombique (A, B ou C), par réorientation des molécules dans leur site, celles-ci formant encore deux chaînes par maille, le motif de translation comprenant quatre molécules, cette fois toutes équivalentes.

Remerciements

Nous remercions Mr. Jean Guillermet pour les conseils dont il nous a fait bénéficier.

Bibliographie

1. M. Perrin et P. Michel, *Acta Cryst.*, **B29**, 253 (1973).
2. M. Perrin et P. Michel, *Acta Cryst.*, **B29**, 258 (1973).
3. A. A. Babushkin, T. A. Babushkina, E. A. Orlova, I. B. Sperantova, et G. K. Semin, *Russ. J. Phys. Chem.*, **43**, 1122 (1969).
4. N. Le Calvé, B. Pasquier, et J. Guillermet, à paraître.
5. H. Iwasaki et Y. Saito, *Acta Cryst.*, **17**, 1472 (1964).
6. E. Baumgarth, N. B. Chanh, R. Gay, J. Lascombe, et N. Le Calvé, *J. Chim. Phys.*, **66**, 862 (1969).
7. A. Novak, *Structure and Bonding*, **18**, 177 (1974).
8. N. Le Calvé et C. Garrigou-Lagrange, *J. Chim. Phys.*, **65**, 1017 (1968).
9. N. Le Calvé, F. Le Coustumer, et F. Romain, *J. Chim. Phys.*, **67**, 993 (1970).
10. D. Bougeard, N. Le Calvé, et A. Novak, *J. Chem. Phys.*, **64**, 5152 (1976).
11. M. Perrin, P. Michel, et P. Perrin, *J. Chim. Phys.*, **72**, 851 (1975).