

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 17 February 2013, At: 05:51
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

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl15>

Etude par R. M. N. des Libertés d'Orientation dans Trois Composés Globulaires: Bicyclo-2-2-2-octane, Bicyclo-2-2-2-octa-2-ène et Quinuclidine

Irène Darmon ^a & Claude Brot ^a

^a Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, (S. et O.), Orsay, France

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: Irène Darmon & Claude Brot (1966): Etude par R. M. N. des Libertés d'Orientation dans Trois Composés Globulaires: Bicyclo-2-2-2-octane, Bicyclo-2-2-2-octa-2-ène et Quinuclidine, Molecular Crystals, 1:3, 417-427

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421406608083281>

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 par R. M. N. des Libertés d'Orientation dans Trois Composés Globulaires: Bicyclo-2-2-2-octane, Bicyclo-2-2-2-octa-2-ène et Quinuclidine

Mme IRÉNE DARMON et CLAUDE BROT

Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences Orsay (S. et O.) France

Received December 13, 1965

Abstract—The P.M.R. second moments of bicyclo-2-2-2-octane, bicyclo-2-2-2-octa-2-ène and quinuclidine show, between 100 and 300°K, a low temperature plateau and a high temperature plateau corresponding respectively to a rigid lattice and a quasi-isotropic orientational freedom of the molecules. In quinuclidine and bicyclo-2-2-2-octa-2-ene an intermediary plateau also exists; this indicates a three-fold rotation of the molecules around $C_{ter} \dots N$ and $C_{ter} \dots C_{ter}$ respectively.

1. Introduction

La Résonance Magnétique Nucléaire à large bande s'est révélée un moyen d'étude fructueux pour obtenir des informations sur la liberté d'orientation dans les solides moléculaires. Parmi ces solides, la catégorie des cristaux plastiques est particulièrement intéressante car des études R.M.N., diélectriques et thermodynamiques ont révélé une grande liberté d'orientation dans ces corps. Ils sont caractérisés par une entropie de fusion inférieure à 5 u.e.;¹ leurs molécules ont souvent une forme globulaire.

Nous présentons ici l'étude en R.M.N., entre 100 et 300°K, de trois composés de cette catégorie : le bicyclo-2-2-2-octane, le bicyclo-2-2-2-octa-2-ène et la quinuclidine (1 azabicyclo-2-2-2-octane). Ces corps ont une forme remarquablement sphérique et des études R.M.N. sur des corps analogues : l'adamantane² et l'hexaméthylène tétramine³ ont montré qu'effectivement les molécules avaient une très grande liberté d'orientation à température ambiante, alors

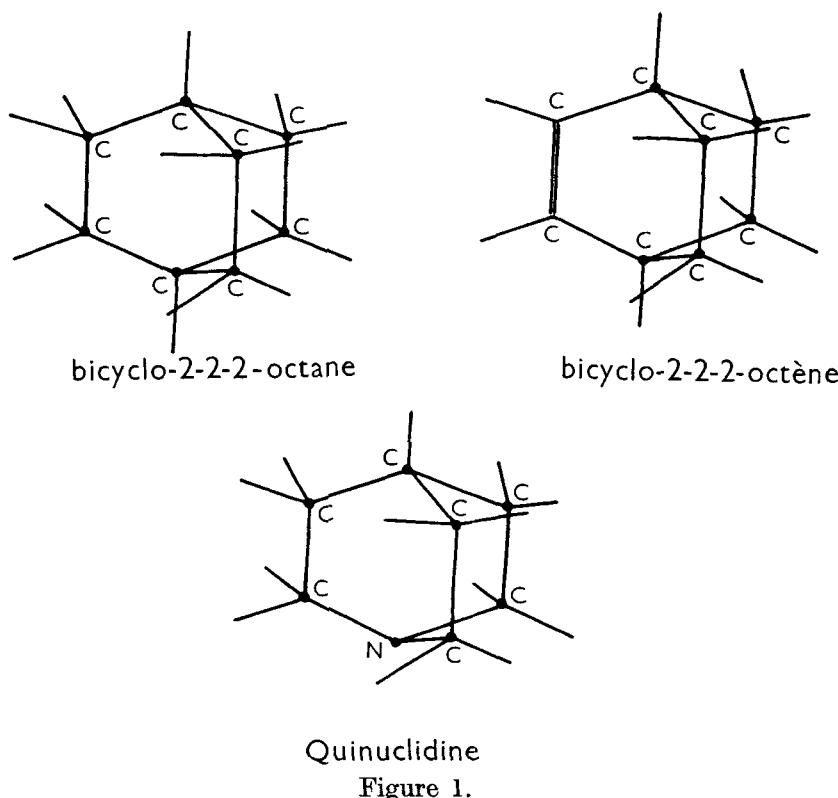


Figure 1.

qu'elles sont immobiles à basse température. La Fig. 1 montre des modèles de Dreiding des trois composés étudiés

L'étude calorimétrique des composés a été faite par Westrum⁴ (Tableau 1). D'autre part, la maille cristalline à température ambiante de deux d'entre eux est connue (Tableau 2).

TABLEAU 1

Composés	T_f °K	T_i °K	ΔS_i u.e.	ΔS_{fusion} u.e.
Bicyclooctane	447	164,3	6,66	4,45
Bicyclo-2-2-2-octa-2-ène	389	111	0,78	2,43
		176	7,66	
Quinuclidine	431	198	6,34	

TABLEAU 2

	Système	Z	Sym.	$a\text{\AA}$	Densité	$R_i\text{\AA}$	Réf.
Bicyclo-	C.fc	4	$O_h^5(Fm^3m)$	9,105	0,963	6,4	(5)
octane	Quinucli-	C.fc	$O_h^5(Fm^3m)$	8,977	1,014	6,3	(6)
dine							

R_i distance entre 2 molécules plus proches voisines.

II. Echantillons et Techniques Experimentales

Les échantillons de bicyclo-2-2-2-octane, bicyclo-2-2-2-octa-2-ène et de quinuclidine nous ont été fournis dans des ampoules sous vide par E. F. Westrum; leur pureté est de l'ordre de 99,97%. Nous avons distillé sous vide ces produits qui sont très hygroscopiques dans des petits tubes en pyrex ensuite scellés.

Les mesures R.M.N. ont été effectuées sur les protons à l'aide d'un appareil Trüb-Taüber; la fréquence de résonance du proton est de 25 MHz (champ statique de 5.850 gauss). La détection synchrone fournit la dérivée du signal d'absorption.

Notre cryostat utilise un flux réglable d'azote sec préalablement refroidi par l'azote liquide. La température, constamment contrôlée à $\pm 1^\circ\text{C}$ près par un thermocouple est stabilisée une demi-heure avant chaque mesure. A cause de certains phénomènes d'hystérisis que nous avons parfois observés, les mesures ont été faites systématiquement en réchauffement lent à partir de 100°K.

Les calculs de second moment ont été effectués numériquement sur IBM 1620; nous leur avons appliqué la correction de modulation finie.⁷ Le niveau de puissance a toujours été maintenu assez bas pour éviter toute saturation.

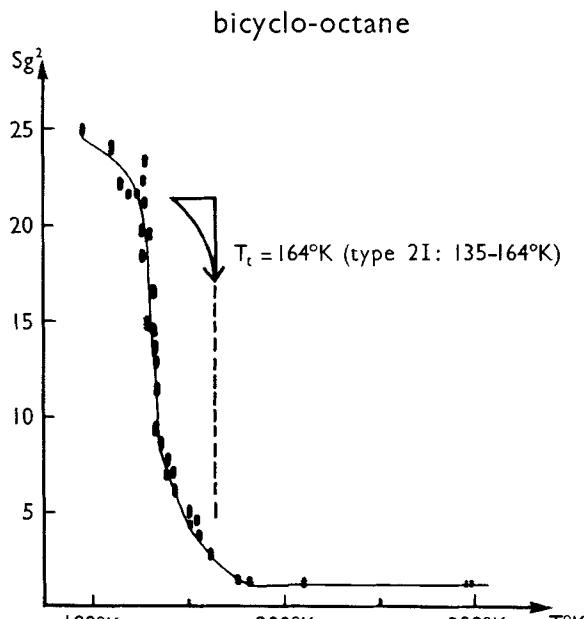
III. Resultats

Les courbes des seconds moments expérimentaux pour les trois composés sont présentées sur les Figs. 2, 3 et 4.

(a) Pour le bicyclo-2-2-2-octane, le second moment, qui a une valeur de 24 ± 2 gauss² à basse température, atteint une valeur

constante de $1,00 \pm 0,05$ gauss 2 à partir de 180°K. Le palier basse température n'est pas très net car la température de réorientation, 125°K, est assez basse et la réorientation s'étend sur une quarantaine de degrés.

(b) Pour le bicyclo-2-2-2-octa-2-ène, le second moment égal à $19,2 \pm 0,5$ gauss 2 à basse température, décroît jusqu'à un palier peu



marqué voisin de 7 gauss 2 , puis diminue brutalement lors de la transition thermodynamique à 176°K et atteint 0,85 gauss 2 à 300°K.

(c) Pour la quinuclidine, nous observons trois paliers successifs du second moment. De 100 à 140°K, le second moment a une valeur constante de $22,5 \pm 1$ gauss 2 , puis de 155 à 198°K, nous avons un palier à 7,2 gauss 2 . Nous trouvons une nouvelle diminution du second moment lors de la transition thermodynamique à 198°K et un troisième palier de 1 gauss 2 à partir de 223°K.

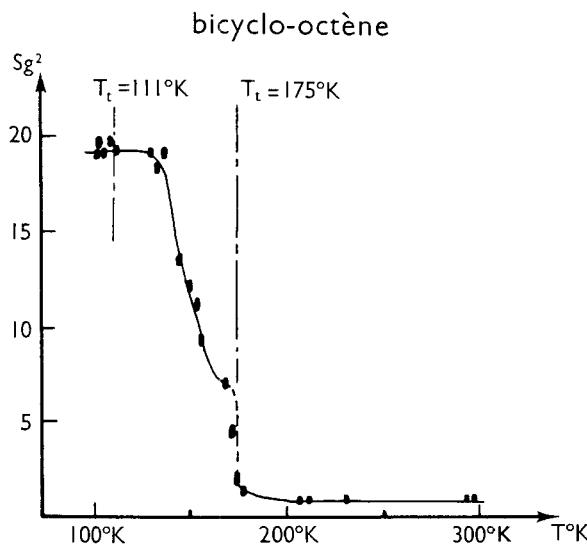


Figure 3.

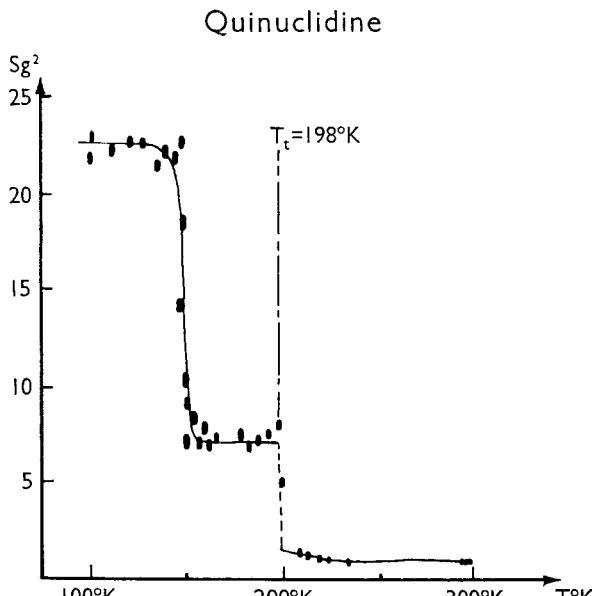


Figure 4.

IV. Interpretation

Les courbes de second moment présentent des paliers séparés par des zones de décroissance. Dans ces zones de température, un mouvement moléculaire devient rapide à l'échelle des temps de la R.M.N. : sa fréquence moyenne de corrélation est alors de l'ordre de 10^4 – 10^5 s⁻¹. A des températures inférieures, le mouvement moléculaire peut, soit être absent, soit avoir lieu sensiblement plus lentement. A des températures supérieures, l'accélération du mouvement n'a plus d'influence sur les spectres R.M.N., d'où les paliers observés.

Dans ce qui suit, nous allons envisager les trois états de mouvement suivants : réseau rigide—réorientation rapide des molécules autour de l'axe ternaire de leur squelette d'atomes lourds (axe C_{tert} ... N pour la quinuclidine, axe C_{tert} ... C_{tert} pour le bicyclo-2-2-2-octa-2-ène)—réorientation rapide quasi-isotrope des molécules. Nous montrerons dans cette section que ces mouvements permettent de calculer des valeurs théoriques pour le second moment qui sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales des différents paliers (Tableau 3).

Dans le cas du bicyclo-2-2-2-octa-2-ène, le palier intermédiaire est peu marqué ; nous avons cependant calculé la valeur du second moment théorique correspondant à ce palier. Dans le bicyclo-2-2-2-octane, il n'existe pas.

Le second moment théorique se décompose en une contribution intramoléculaire S_1 et une contribution intermoléculaire S_2 .

(1) SECONDS MOMENTS THÉORIQUES DES RÉSEAUX RIGIDES

Par réseau rigide, nous entendons une situation dans laquelle le réseau peut être, soit orientationnellement ordonné, soit orientationnellement désordonné avec un temps de réarrangement du désordre inférieur à 10^{-4} s. Le second moment intramoléculaire est le même dans les deux cas. Quant au second moment intermoléculaire, il peut en principe être légèrement différent. Mais si la structure cristallographique complète du composé est inconnue, comme c'est le cas ici, on est obligé de calculer S_2 par une formule

TABLEAU 3 Seconds Moments Calculés et Expérimentaux (gauss²)

		S_1	S_2	$S_1 + S_2$	S_{exp}
Quinuclidine	Réseau rigide	15,1	8 \pm 0,2	23,1 \pm 0,2	22,8 \pm 1 $T < 140^\circ\text{K}$
	Réorientation ternaire	5,05	3,4 \pm 1,4	8,45 \pm 1,4	7,2 \pm 1 $155^\circ\text{K} < T < 198^\circ\text{K}$
	Réorientation quasi-isotrope	0	1,02	1,02	1,01 \pm 0,05 $T > 223^\circ\text{K}$
Bicyclo-2-2-2-octa-2-ène	Réseau rigide	12,2	6,9 \pm 0,2	19,1 \pm 0,2	19,2 \pm 0,5 $T < 135^\circ\text{K}$
	Réorientation ternaire	3,8	3 \pm 1,2	6,8 \pm 1,2	7 \pm 1 $T \simeq 173^\circ\text{K}$
	Réorientation quasi-isotrope	0	0,87	0,87	0,85 \pm 0,05 $T > 176^\circ\text{K}$
Bicyclo-2-2-2-octane	Réseau rigide	15,7	7,9 \pm 0,2	23,6 \pm 0,2	24 \pm 2 $T < 110^\circ\text{K}$
	Réorientation quasi-isotrope	0	1,02	1,02	1,00 \pm 0,05 $T > 180^\circ\text{K}$

approchée, qui est identique, que le réseau soit orientationnellement ordonné ou non.

(a) *Calcul de S_1*

Le calcul de S_1 a été effectué, pour ces trois corps, d'après la formule de Van Vleck⁸ pour une poudre:

$$S_1 = 358,1 N^{-1} \sum r_{ij}^{-6}$$

Les distances r_{ij} entre les N protons de la molécule ont été mesurées⁹ directement sur les stéréomodèles représentés sur la Fig. 1.

(b) *Calcul de S_2*

La contribution intermoléculaire peut être séparée en une somme de Van Vleck tronquée¹⁰ à un rayon de coupure M et en une contribution terminale, approchée par une intégrale, pour des $r_{ij} > M$.

La position, ni l'orientation des molécules n'étant connues à l'intérieur de la maille, il n'est pas possible de faire le calcul exact de S_2 rigide. Nous avons essayé de l'évaluer par 2 méthodes qui ont donné des résultats satisfaisants pour l'adamantane et l'hexaméthylène tétraméthane.¹¹

(α) Nous avons utilisée, pour calculer S_2 , la méthode due à McCall et Douglass^{2 et 11} pour des molécules sphériques.

On suppose que les protons de chaque molécule sont répartis uniformément sur la surface de sphères de rayon R centrées à chaque site du réseau occupé par une molécule

$$\langle (r_{ij}^{-6}) i \rangle = \frac{\left[1 - \left(\frac{R}{R_i} \right)^2 \right]^2 + \frac{5}{3} \left(\frac{R}{R_i} \right)^4}{R_i^6 \left[1 - 4 \left(\frac{R}{R_i} \right)^2 \right]^3} = \frac{1}{R_i^6} f\left(\frac{R}{R_i}\right)$$

R est la distance moyenne du centre de la molécule au proton R_i est la distance entre les centres de deux molécules plus proches voisines et

$$S_2 = 358,1 N_0 \sum_i N \frac{1}{R_i^6} f\left(\frac{R}{R_i}\right)$$

N_0 nombre de proton/molécule

N nombre de plus proches voisines

La structure cristallographique du bicyclo-2-2-2-octa-2-ène n'étant pas déterminée, nous avons supposé qu'il avait les mêmes paramètres que le bicyclo-2-2-2-octane.

(β) On peut aussi en utilisant la formule développée par Smith,¹² écrire

$$S_{2\text{rigide}} \underset{M=R}{\approx} S_{2\text{term}} = 4\pi N_p/3R^3 V = 358,1 \frac{4\pi N_0}{3R^3 M}$$

N_p est le nombre de protons par maille et V est le volume de la maille. M est la masse molaire, ρ la densité, N_0 le nombre de protons par molécule et R , comme précédemment, la distance des protons au centre de la molécule. Nous avons adopté pour R : 2, 4 Å pour les deux hydrocarbures, 2,38 Å pour quinuclidine.

Les résultats obtenus par les méthodes α et β sont très voisins (par exemple pour le bicyclo-2-2-2-octane, elles donnent respectivement 7,9 et 7,95 gauss²).

(2) SECONDS MOMENTS THÉORIQUES POUR LA RÉORIENTATION TERNAIRE DANS LA QUINUCLIDINE ET LE BICYCLO-2-2-2-OCTA-2-ÈNE

Il s'agit d'une réorientation autour d'un seul axe ($C_{ter} \dots N$ et $C_{ter} \dots C_{ter}$ respectivement). Gutowsky et Pake¹³ ont montré que, dans le second moment intramoléculaire S_1 , chaque terme de la sommation est alors réduit par le facteur $(1/4)(3\cos^2\gamma_{jk} - 1)^2$, où γ_{jk} est l'angle entre le vecteur internucléaire r_{jk} et l'axe de réorientation. Nous avons fait le calcul en mesurant ces angles sur les modèles.

Le facteur de réduction de la contribution intermoléculaire S_2 n'est pas calculable en général. L'expérience montre qu'il varie, selon le type de maille et de molécule, entre 0,3 et 0,6^{14, 15, 16}; nous avons adopté une valeur moyenne voisine de 0,45 et avons indiqué dans le Tableau 3 les limites d'incertitude correspondantes.

(3) SECONDS MOMENTS THÉORIQUES POUR UNE RÉORIENTATION QUASI-ISOTROPE

Nous appelons ainsi une liberté d'orientation suffisamment isotrope pour que le second moment intramoléculaire S_1 soit exactement annulé.

Quant à la contribution intermoléculaire S_2 , nous l'avons calculée comme si la réorientation était réellement isotrope, ce qui constitue probablement une bonne approximation. Andrew et Eades¹⁴ ont supposé — et Dmitrieva et Moscalev¹⁷ l'ont récemment démontré — que S_2 est alors le même que si tous les protons des molécules étaient groupés en leurs centres. On obtient donc, à partir de la formule de Van Vleck pour une poudre :

$$S_{2\text{isot.}} = 358,1 N_0 \sum_{i=1}^{\infty} N_i R_i^{-6} \text{ gauss}^2$$

N_i est le nombre de $i^{\text{èmes}}$ voisins.

N_0 nombre de protons par molécule, résulte de la sommation sur j dans la formule de Van Vleck habituelle.

R_i est la distance entre le centre d'une molécule et celui de sa $i^{\text{ème}}$ voisine.

Le "centre de la molécule" dont il est question ici, est le centre de symétrie de l'enveloppe Van der Waals de la molécule. Il peut différer de son centre de gravité.

En utilisant la sommation calculée par Jones et Ingham¹⁸ pour un réseau cfc, on obtient

$$S_{2\text{isot.}} = \frac{358,1 \times 115,631 N_0}{a^6}$$

a est le paramètre de la maille.

L'ensemble des résultats de ces calculs, ainsi que les valeurs expérimentales correspondantes, sont présentés dans le Tableau 3.

Dans une publication ultérieure nous indiquerons comment l'on peut établir une relation entre ces résultats et les données thermodynamiques.

Remerciement

Les auteurs remercient vivement le Professeur E. F. Westrum et Mr. W. K. Wong de leur avoir fourni des échantillons et des informations sur leurs mesures calorimétriques récentes.

BIBLIOGRAPHIE

1. Timmermans, J., *J. Phys. Chem. Solids* **18**, 1 (1961).
2. McCall, D. W. et Douglass, D. C. *J. Chem. Phys.* **33**, 777 (1960).
3. Smith, G. W., *J. Chem. Phys.* **36**, 3081 (1962).

4. Westrum, E. F. Jr., *J. Chim. Phys.* **63**, 46 (1966).
5. Bauer, J., Scientific Papers from Institute of Chem. Technology, Prague 1957.
6. Nowacki, W., *Helv. Chim. Acta* **29**, 1798 (1947).
7. Andrew, E. R. *Phys. Rev.* **91**, 425 (1953).
8. Van Vleck, J. H., *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948).
9. Smith, G. W., *J. Chem. Phys.* **35**, 1134 (1961).
10. Andrew, E. R., *Nuclear Magnetic Resonance* (Cambridge 1955), p. 160.
11. Fratiello, A. et Douglass, D. C., *J. Chem. Phys.* **41**, 974 (1964).
12. Smith, G. W., *J. Chem. Phys.* **42**, 4229 (1965).
13. Gutowsky, H. S. et Pake, G. E., *J. Chem. Phys.* **18**, 162 (1950).
14. Andrew, E. R. et Eades, R. G. *Proc. Roy. Soc. (Lond.) A* **216**, 405 (1953).
15. Andrew, E. R., *J. Chem. Phys.* **18**, 607 (1950).
16. Hoch, J. R. et Rushworth, F. A., *Proc. Phys. Soc.* **83**, 949 (1964).
17. Dmitrieva, L. V. et Moskalev, V. V., *Soviet Phys. Solid State* **5**, 1623 (1964).
18. Jones, J. E., et Ingham, A. E., *Proc. Roy. Soc. (Lond.) A* **107**, 636 (1925) cité par Torrey, H. C., *Phys. Rev.* **96**, 690 (1954).