

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

On: 23 February 2013, At: 07:46

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 de Spectre de Vibration de l'Eau de Cristallisation d'un Monocristal d' Acide Oxalique

G. Fleury^a

^a Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire,
Université de Sciences et Techniques du Languedoc
Pl. E. Bataillon, 34, Montpellier

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: G. Fleury (1973): Etude de Spectre de Vibration de l'Eau de Cristallisation d'un Monocristal d' Acide Oxalique, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 20:1, 37-46

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407308083297>

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 Spectre de Vibration de l'Eau de Cristallisation d'un Monocristal d'Acide Oxalique

G. FLEURY†

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire
Université des Sciences et Techniques du Languedoc
Pl. E. Bataillon, 34-Montpellier

Received July 15, 1971; in revised form July 8, 1972

Résumé—La mesure de ν_{OH} libre à l'état gazeux nous a conduit à re-analyser les attributions du spectre Raman du monocristal. A partir du calcul du tenseur de polarisabilité, nous proposons une nouvelle attribution des bandes de l'eau de recristallisation: $\nu_{\text{S,OH}_2}(\text{Ag}) = 3429 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{S,OH}_2}(\text{Bg}) = 3440 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{a,OH}_2}(\text{Ag}) = 3477 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{a,OH}_2}(\text{Bg}) = 3489 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{OH}} = 2035 \text{ cm}^{-1}$.

Abstract—Vapor state measurement of free ν_{OH} brought us to reanalyse single crystal Raman spectra assignment. From the calculation of polarisability tensor we give a new assignment of cristallization water bands: $\nu_{\text{S,OH}_2}(\text{Ag}) = 3429 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{S,OH}_2}(\text{Bg}) = 3440 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{a,OH}_2}(\text{Ag}) = 3477 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{a,OH}_2}(\text{Bg}) = 3489 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{OH}} = 2035 \text{ cm}^{-1}$.

L'acide oxalique existe à l'état cristallin sous deux formes anhydres (α et β) et deux formes di-hydratées.

Shibata⁽¹⁾ a montré par diffraction des électrons que dans la molécule libre le groupe carboxyle est voisin de celui d'un monoacide. A l'état cristallin l'acide dihydraté $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (noté POX) et di-déutéré $\text{C}_2\text{O}_4\text{D}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ (noté DOX) a fait l'objet de nombreuses études dont nous regroupons les conclusions dans une première partie. Cette molécule présente la possibilité d'étudier plusieurs types de liaisons H de longueurs différentes placées dans le même environnement: pour les formes anhydres le réseau de liaison OH—O est cyclique plan alors qu'il est en hélice dans les formes dihydratées.

L'étude des spectres de vibration mesurés par Duval et Lecomte⁽²⁾

† Adresse actuelle: Laboratoire de Physique, U.E.R. de Pharmacie, Rue du Professeur Laguesse, 59000 Lille.

puis Marignan,⁽³⁾ Bardet,⁽⁴⁾ Weil,⁽⁵⁾ Bellamy⁽⁶⁾ aboutit à des contradictions.

Une étude récente du spectre de la molécule à l'état vapeur^(4a) nous a permis de chiffrer, pour le monomère libre, ν_{OH} à 3484 cm^{-1} . Ce résultat contredit ceux de Weil. Aussi dans une deuxième partie nous présentons une analyse des résultats antérieurs et proposons une attribution des bandes aux vibrations des molécules d'eau dans le cristal.

1. Etude des Structures Cristallines, Types de Liaison H

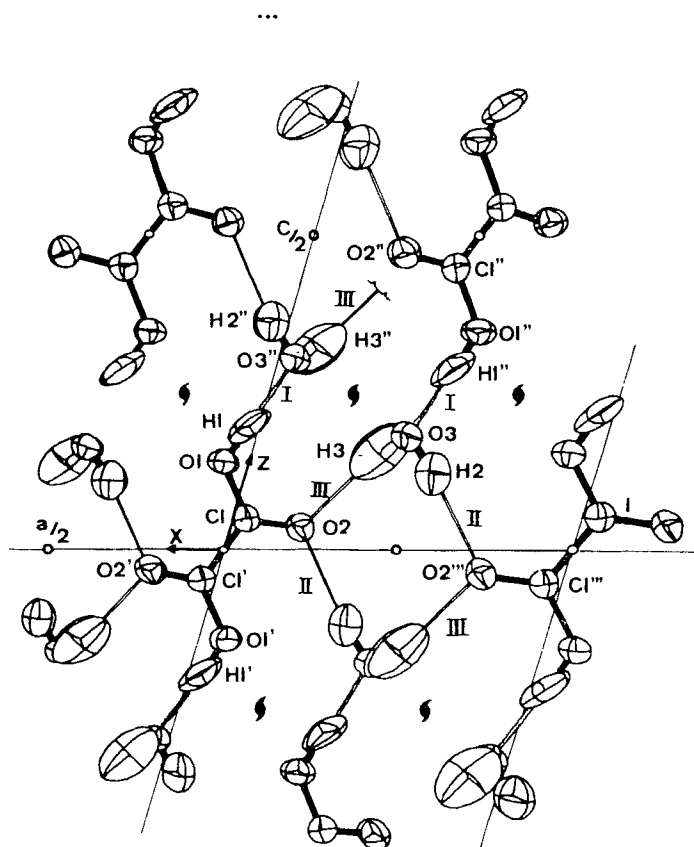
POX cristallise dans le système monoclinique avec la symétrie $C_{2h}^5 (P_{21/n})$.

Jusqu'en 1952, malgré plusieurs études par diffraction des rayons X⁽⁴⁾ des divergences existaient quant à la position des liaisons carbone oxygène dans la maille. Par l'étude du spectre Raman du monocristal, Bardet⁽⁴⁾ a confirmé la structure proposée par Brill.⁽⁷⁾ A la même époque Cox⁽⁸⁾ donne la structure de l'acide α anhydre et Ahmed⁽⁹⁾ confirme celle de l'acide dihydraté, tous deux par diffraction des rayons X. En 1954, Garrett⁽¹⁰⁾ par diffraction des neutrons et Weil⁽⁵⁾ par diffusion Raman étudient les positions des hydrogènes dans la maille. La structure et les propriétés des spectres du monocristal ne sont plus étudiées lorsqu'en 1964, Chiba⁽¹¹⁾ montre par R.M.N. que la deutération de POX donne naissance à un acide dihydraté (β DOX) non isomorphe de POX. Par diffraction des rayons X, Fukushima⁽¹²⁾ donne les paramètres de la maille et la position des atomes lourds.

Ce polymorphisme, l'existence de liaisons hydrogène de longueurs différentes dans ces cristaux et enfin la possibilité offerte d'étudier la même entité (molécule d'acide) placée dans des environnements différents, suscitent l'intérêt de nombreux chercheurs.

En 1967 Iwasaki donne la structure de $\beta C_2O_4D_2 \cdot 2D_2O$ (β DOX) par diffraction des rayons X⁽¹³⁾ et des neutrons⁽¹⁴⁾. Tout récemment, Coppens, Delaplane et Cox déterminent par diffraction des neutrons et des rayons X les structures de α POX,⁽¹⁵⁾ α DOX⁽¹⁶⁾ et β DOX.⁽¹⁷⁻¹⁸⁾ La figure 1 montre les trois types de liaison hydrogène existant dans le cristal α POX.

Vue perspective de α -POX le long axe \bar{b}



Liaisons hydrogène

$$\text{I} \quad \begin{cases} \text{O}_1 - \text{H}_1 \cdots \text{O}_3^* = 2,512 \text{ \AA} \\ \angle \text{O}_1 - \text{H}_1 \cdots \text{O}_3^* = 179^\circ 3' \end{cases}$$

$$\text{II} \quad \begin{cases} \text{O}_3 - \text{H}_2 \cdots \text{O}_2'' = 2,864 \text{ \AA} \\ \angle \text{O}_3 - \text{H}_2 \cdots \text{O}_2'' = 166^\circ 9' \end{cases}$$

$$\text{III} \quad \begin{cases} \text{O}_3 - \text{H}_3 \cdots \text{O}_2 = 2,883 \text{ \AA} \\ \angle \text{O}_3 - \text{H}_3 \cdots \text{O}_2 = 156^\circ 6' \end{cases}$$

Figure 1. Vue perspective de la molécule de α -POX le long de l'axe b (extrait de l'article de Delaplane et Ibers paru dans la revue *Acta Crystallographica* que nous remercions).

Géométrie de la molécule d'eau

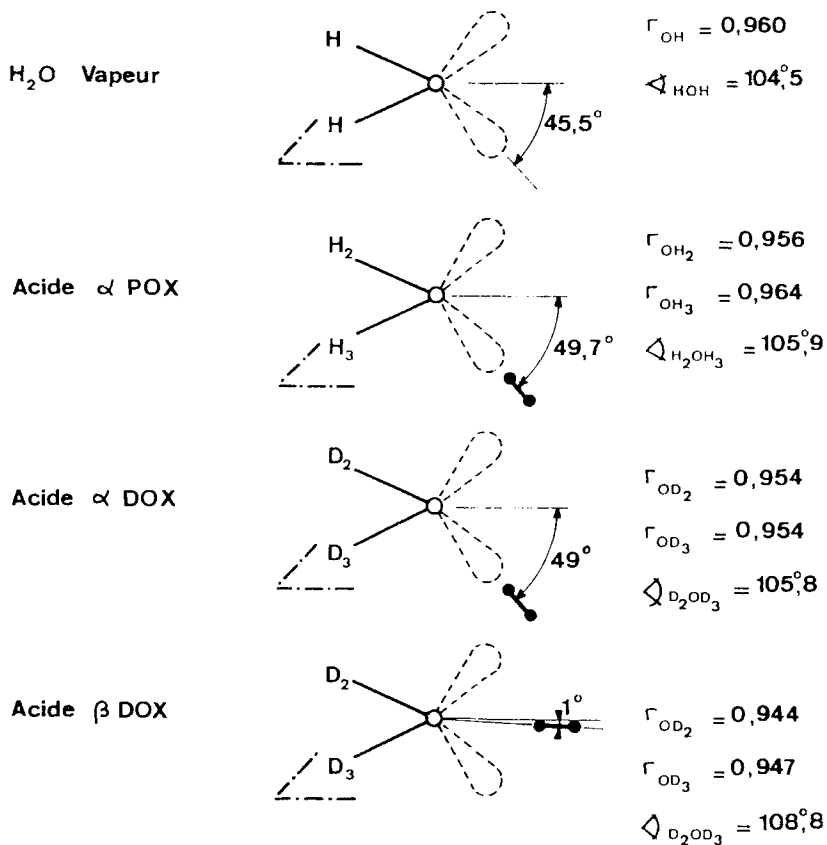


Figure 2. Types de liaisons H existant dans les différents cristaux d'acide oxalique (●—● représente l'hydroxyle O—H de l'acide).

L'analyse de ces résultats nous permet de souligner les faits suivants :

- la géométrie de la molécule d'acide est la même dans les trois formes α POX, β DOX, α DOX.
- en ce qui concerne les formes isotopiques isomorphes α POX et α DOX, la deutération aurait pour seul effet de modifier la longueur des trois liaisons hydrogène I, II, III.
- si on compare les molécules d'eau, le passage de la forme α à la forme β se traduirait par un changement d'hybridation des molécules d'eau, dû au fait que la disposition spatiale des liaisons hydrogène est différente.

Connaissant les coordonnées des atomes dans la maille, on peut calculer l'angle de l'hydroxyle de l'acide par rapport au plan HOH, nos résultats sont donnés dans la figure 2.

Les conditions de formation d'une liaison hydrogène $X-H \dots Y$ sont réalisées dans les deux acides α et β , cependant le groupe OH dans l'acide α est dirigé suivant une paire libre d'électrons de l'oxygène de la molécule d'eau tandis que dans l'acide β il est dirigé suivant la bissectrice intérieure de l'angle HOH.

2. Attribution des Bandes aux Vibrations Fondamentales dans le Cristal

Sur le monocristal étudié par Bardet,⁽⁴⁾ Weil⁽⁵⁾ a déterminé le spectre de diffusion Raman de l'eau de cristallisation (tableau 1) ce qui l'a amené à situer les atomes d'hydrogène dans la maille. Les résultats récents obtenus par diffraction des neutrons ne sont pas en accord avec ses conclusions.

Weil attribue notamment ν_{OH} (acide) à 3489 cm^{-1} . Or, dans la molécule libre, nous avons trouvé $\nu_{OH} = 3484 \text{ cm}^{-1}$, ce résultat implique donc que l'hydroxyle acide ne serait pas engagé dans une liaison hydrogène forte.

Nous avons vérifié que le cristal étudié par Bardet était α POX et non β POX : dans ces conditions, nous ne pouvons retenir l'attribution de Weil et avons analysé ses résultats bande par bande. Nous chiffrerons les intensités relatives des raies dans le cristal à partir de la nouvelle géométrie. Cela nous permet d'éliminer certaines raies.

TABLEAU 1 Intensités Relatives des Raies Observées (et Attribution) de A. Weil⁽⁵⁾

$\nu_s(\text{OH}_2)$	3429 Ag	$\begin{bmatrix} \epsilon_{xx}^2 \simeq \epsilon_{rr}^2 > \epsilon_{zz}^2 > \epsilon_{xr}^2 \\ 70 & 68 & 27 & 14 \end{bmatrix}$
	3440 Bg	$\begin{bmatrix} \epsilon_{rz}^2 \simeq \epsilon_{zx}^2 \\ 8 & 7 \end{bmatrix}$
$\nu(\text{OH})$	3489 Ag	$\begin{bmatrix} \epsilon_{xx}^2 > \epsilon_{zz}^2 > \epsilon_{xr}^2 > \epsilon_{rr}^2 \\ 58 & 32 \end{bmatrix}$
	3489 Bg	$\begin{bmatrix} \epsilon_{zx}^2 > \epsilon_{rz}^2 \\ 7 & 1 \end{bmatrix}$
$\nu_a(\text{OH}_2)$	— Ag	[Absente]
	3507 Bg	$\begin{bmatrix} \epsilon_{zx}^2 > \epsilon_{rz}^2 \\ 16 & 0 \end{bmatrix}$

Après une analyse de travaux de Marignan et de Bardet, nous proposerons une nouvelle attribution.

La maille unité comporte quatre molécules d'eau (autant que de points simples homologues). Ces molécules forment un système d'oscillateurs couplés et le moment induit résultant dépend des relations de phase qui existent entre les vibrations fondamentales des molécules isolées, vibrations considérées comme cohérentes.

Nous avons chiffré ces couplages suivant la méthode de Cabannes.⁽¹⁹⁾ Connaissant le tenseur des polarisabilités de la molécule libre rapporté aux axes principaux *OUVW*,⁽²⁰⁾ nous déduisons le tableau des cosinus directeurs à partir des coordonnées

O

→ *v*

↙

↘

H

↓ *u*

H

des atomes dans la maille ainsi que le tenseur des polarisabilités dans un référentiel lié à la maille *OXYZ*. Les intensités des bandes Raman s'en déduiront directement.⁽²¹⁾ Nos résultats figurent dans le tableau 2.

L'attribution de Weil qui fait correspondre $\nu_a(\text{OH}_2)$ à la fréquence 3507 cm⁻¹ ne peut être retenue. Pour observer les bandes de l'eau, Weil a été obligée d'utiliser la raie à 4047 Å du mercure comme raie excitatrice, elle a observé une bande à 4716 Å qu'elle donne à 3507 cm⁻¹. Une exposition de plusieurs jours ne permet pas de filtrer complètement la raie à 4358 Å du mercure qui par excitation de la raie $\nu_{\text{C=O}}(\text{bg}) = 1739 \text{ cm}^{-1}$ fait apparaître une bande à

TABLEAU 2 Cosinus Directeurs Relatifs aux Axes OXYZ d'un Triedre Lie a la Molecule d'Eau

Cosinus directeur	X	Y	Z
U	0,1078	-0,9482	-0,2996
V	0,9936	0,1130	0
W	0,0339	-0,2977	0,9543

Intensités relatives calculées:

$\nu_s(\text{OH}_2)$	Ag	$\left[\begin{matrix} \epsilon_{xx}^2 > \epsilon_{yy}^2 > \epsilon_{zz}^2 > \epsilon_{xy}^2 \\ 41 & 16 & 4 & 0,09 \end{matrix} \right]$
	Bg	$\left[\begin{matrix} \epsilon_{yz}^2 > \epsilon_{zx}^2 \\ 1,7 & 0,4 \end{matrix} \right]$
$\nu_a(\text{OH}_2)$	Ag	$\left[\begin{matrix} \epsilon_{xx}^2 > \epsilon_{yy}^2 > \epsilon_{xz}^2 > \epsilon_{zz}^2 \\ 48 & 36 & 0,1 & 0 \end{matrix} \right]$
	Bg	$\left[\begin{matrix} \epsilon_{zx}^2 > \epsilon_{yz}^2 \\ 8 & 1 \end{matrix} \right]$

4716,2 Å. $\nu_{\text{C=O}}$ (Bg) est une des deux raies les plus intenses du spectre⁽⁴⁾ et le tenseur de polarisabilité correspondant est tel que: $\epsilon_{zz}^2 > \epsilon_{yz}^2$. Ce qu'elle observe.

L'autre composants Ag de l'ensemble à 1749 cm^{-1} n'a pas été observée par Bardet dans tous les cas d'orientation,⁽⁴⁾ ce qui expliquerait l'absence de la composante Ag de l'ensemble observé par Weil.

En ce qui concerne $\nu_s(\text{OH}_2)$, tant Ag que Bg, les intensités expérimentales sont dans le même sens que les intensités théoriques, nous les conservons.

En revanche, la bande à 3489 cm^{-1} qui devrait être $\nu_a(\text{OH}_2)$, a une composante Ag dont le terme ϵ_{zz}^2 vaut 32 dans l'échelle arbitraire de Weil alors que nous la trouvons nulle par le calcul. Si nous pouvons accepter 3489 (Bg) nous ne retenons pas la composante Ag.

Marignan⁽³⁾ a étudié l'eau de cristallisation du même monocristal d'acide oxalique en orientant l'axe binaire du cristal parallèlement au faisceau incident; dans ce cas les vibrations antisymétriques par rapport à l'axe binaire ne sont pas observées, les fréquences indiquées (3429, 3477 cm^{-1}) sont donc les composantes Ag des ensembles et :

$$\begin{aligned} \nu_s(\text{Ag}) &= 3429 \text{ cm}^{-1} & (\text{ce qu'a retrouvé Weil}) \\ \nu_a(\text{Ag}) &= 3477 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Nous pouvons proposer l'attribution suivante des bandes de l'eau de cristallisation aux fréquences fondamentales :

$$\begin{array}{ll} \nu_1 = \nu_s(\text{OH})_2 & \begin{bmatrix} \text{Ag} & 3429 \text{ cm}^{-1} \\ \text{Bg} & 3440 \text{ cm}^{-1} \end{bmatrix} \\ \nu_3 = \nu_a(\text{OH})_2 & \begin{bmatrix} \text{Ag} & 3477 \text{ cm}^{-1} \\ \text{Bg} & 3489 \text{ cm}^{-1} \end{bmatrix} \end{array}$$

L'écart entre les composantes Ag et Bg de ν_1 et ν_3 est sensiblement le même (11 et 12 cm^{-1}) ce qui est en accord avec le fait que les hydroxyles des molécules d'eau ayant la même longueur, les couplages donnent lieu à la même différence de fréquences.

En ce qui concerne la fréquence de vibration de valence ν_{OH} de l'hydroxyle acide dans le cristal, l'examen détaillé des clichés pris par Bardet nous a permis de remarquer que sur les 6 cas d'orientation du cristal, la raie à 270 cm^{-1} n'est observée que dans deux cas pour lesquels la composante 4047 Å du mercure est présente sur les spectres. Nous interprétons cette raie comme une bande à 2035 cm^{-1} excitée par 4047 Å Hg. Elle est de type Ag. Aucune fondamentale active en diffusion n'étant attendue en dessous de 300 cm^{-1} nous attribuons la bande observée à 2035 cm^{-1} à $\nu_{\text{OH}}(\text{Ag})$. Nos résultats sont regroupés dans le tableau 3.

TABLEAU 3 Attribution des Bandes de l'Eau dans un Monocristal d'Acide Oxalique Dihydraté

$\nu_2(\text{OH}^2)$	$\begin{bmatrix} \text{Ag} \\ \text{Bg} \end{bmatrix}$	$\begin{array}{l} 3429 \text{ cm}^{-1} \\ 3440 \text{ cm}^{-1} \end{array}$
$\nu_2(\text{OH}_2)$	$\begin{bmatrix} \text{Ag} \\ \text{Bg} \end{bmatrix}$	$\begin{array}{l} 3477 \text{ cm}^{-1} \\ 3489 \text{ cm}^{-1} \end{array}$
$\nu_{(\text{OH})}$	$\begin{bmatrix} \text{Ag} \\ \text{Bg} \end{bmatrix}$	$\begin{array}{l} 2035 \text{ cm}^{-1} \\ — \end{array}$

3. Relations Entre la Géométrie du Cristal et la Position des Bandes ν_{OH}

Nous avons utilisé le modèle de Lippincot⁽²²⁾ qui présente l'avantage de prédire la relation donnant l'abaissement de fréquence $\Delta\nu_{\text{OH}}$ en fonction de la distance O...O sous une forme immédiatement utilisable.

A partir des tableaux de Lippincot on trouve :

pour une liaison du type I

$$R_{\text{OH}} = 2,51 \text{ \AA} \quad \Delta\nu_{\text{OH}} = 1725 \text{ cm}^{-1}$$

pour une liaison du type II ou III

$$R_{\text{OH}} = 2,86 \text{ \AA} \quad \Delta\nu_{\text{OH}} = 304 \text{ cm}^{-1}$$

Cet abaissement du à l'engagement de la liaison OH nous permet de calculer l'ordre de grandeur de ν_{OH} dans le cristal. Nous prendrons pour valeur de ν_{OH} non engagée la plus haute fréquence de vibration de valence de l'eau à l'état vapeur soit $\nu_3 = 3750 \text{ cm}^{-1}$:

soit pour l'hydroxyde de l'acide :

$$\nu_{\text{OH}} = 3750 - 1725 = 2025 \text{ cm}^{-1} \text{ au lieu des } 2035 \text{ cm}^{-1} \text{ observés.}$$

pour le OH de l'eau :

$$\nu_{\text{OH}_2} = 3750 - 304 = 3446 \text{ cm}^{-1}, \text{ nous avons trouvé } 3428, 3440, 3477 \text{ et } 3489 \text{ cm}^{-1}.$$

L'accord est très satisfaisant et constitue une vérification de l'attribution proposée.

4. Conclusion

Nous avons pu donner l'attribution des modes de l'eau de cristallisation et de l'hydroxyle acide grâce à la mesure de ν_{OH} à l'état vapeur.

L'étude des fréquences de l'ensemble des cristaux αPOX , αDOX , βPOX , βDOX , nous permettra de chiffrer l'influence des liaisons H du type I de même longueur (2.51 Å), forte dans le cas des cristaux α et a priori moins forte dans le cas de cristaux β .

BIBLIOGRAPHIE

1. Shibata, S. et Kimura, M., *Bull. Chem. Soc. Japan* **27**, 485 (1954).
2. Duval, C. et Lecomte, J., *Comptes rendus* **219**, 483 (1944).
3. Marignan, R., *Bull. Soc. Chim.* **15**, 352 (1948).
4. Bardet, L., Thèse Paris (1952).
- 4a. Bardet, L., Fleury, G. et Tabacik, V., *Comptes rendus* **B270**, 1277 (1970).
5. Weil, A., *Comptes rendus* **238**, 576 (1954).
6. Bellamy, L. J. et Pace, R. J., *Specirochim. Acta* **19**, 435 (1963).
7. Brill, R., Herman, C. et Peters, C., *Nature* **27**, 1677 (1939); *Ann. Physik* **42**, 357 (1942).
8. Cox, E. G., Dougill, M. W. et Jeffrey, G. A., *J. Chem. Soc.* 4854 (1952).
9. Ahmed, F. R. et Cruickshank, J. N., *Acta Cryst.* **6**, 385 (1953).

10. Garrett, B. S., Oak Ridge National Laboratory Report n5. 1775, 1954, 149.
11. Chiba, T., *J. Chem. Phys* **41**, 1352 (1964).
12. Fukushima, F., Iwasaki, H. et Saito, Y., *Acta Cryst.* **17**, 1472 (1964).
13. Iwasaki, F., *Acta Cryst.* **23**, 64 (1967).
14. Iwasaki, F. et Sato, Y., *Acta Cryst.* **23**, 56 (1967).
15. Sabine, T. M., Cox, G. W. et Craven, B. M., *Acta Cryst.* **625**, 2437 (1969).
16. Delaplane, R. G. et Ibers, J. A., *Acta Cryst.* **B25**, 2423 (1969).
17. Coppens, P., Sabine, T. M., Delaplane, R. G. et Ibers, J. A., *Acta Cryst.* **B25**, 2451 (1969).
18. Coppens, P., Csonka, L. et Willoughby, T. *Science* **167**, 1126 (1970).
19. Cabannes, J. et Riols, H., *Comptes rendus* **198**, 30 (1934).
20. Chapelle, J. et Galy, A., *Comptes rendus* **236**, 1653 (1953).
21. Kastler, A., *Comptes rendus* **219**, 167 (1944).
22. Lippincot, E. et Schroeder, R., *J. Chem. Phys.* **23**, 1099 (1955).