

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

On: 23 February 2013, At: 06:50

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>

Structure de la Phase Plastique de l'Acide Pivalique

W. Longueville^a & H. Fontaine^a

^a Laboratoire de Physique des Solides, Equipe de dynamique des cristaux moléculaires associée au C.N.R.S. (no. 465), Université de Lille I-B.P., 36-59650, Villeneuve d'Ascq

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: W. Longueville & H. Fontaine (1976): Structure de la Phase Plastique de l'Acide Pivalique, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 32:1, 73-77

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608083626>

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.

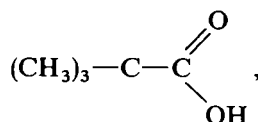
Structure de la Phase Plastique de l'Acide Pivalique

W. LONGUEVILLE et H. FONTAINE

Laboratoire de Physique des Solides, Equipe de dynamique des cristaux moléculaires associée au C.N.R.S. (no. 465), Université de Lille I-B.P. 36-59650-Villeneuve d'Ascq

1 GÉNÉRALITÉS

L'acide 2,2 diméthyl propanoïque (acide pivalique), de formule



présente une phase plastique comprise entre la température de transition $T_i = 280^\circ\text{K}$ et la température de fusion $T_f = 309^\circ\text{K}$. Les entropies correspondantes sont respectivement $\Delta S_i = 7,5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ et $\Delta S_f = 1,9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$.

Dans cette phase, il cristallise dans le système cubique à faces centrées avec quatre molécules par maille cubique de paramètre $a = 8,82 \pm 0,03 \text{ \AA}$.²

L'étude des propriétés diélectriques³ de la phase plastique conduit à une polarisation d'orientation faible qui fait penser à des unités moléculaires peu polaires et plus particulièrement à l'existence de dimères par liaisons hydrogène, orientés suivant l'une des douze directions [110] de la maille cristalline.

La symétrie du monomère (m) n'est compatible avec la symétrie cristalline observée que si cette dernière est considérée comme la symétrie moyenne correspondant à un certain nombre de positions d'équilibre possibles du monomère dans un site.

L'absence de raie de diffraction X au delà de $\theta = 17^\circ$ du rayonnement K_α du molybdène fait pencher pour un désordre dynamique d'orientation. L'empêchement stérique interdit la réorientation des dimères et le désordre d'orientation n'est compatible avec l'existence même de ces derniers que

si l'on admet la possibilité de rupture des liaisons hydrogène. On peut envisager l'hypothèse de la réorientation de chaque monomère conduisant à la formation d'un dimère avec l'un de ses douze premiers voisins.

2 ÉTUDE RAMAN

Pour vérifier l'hypothèse de l'existence de dimères, nous avons recherché l'existence de raies de vibration de valence du type ν_{OH} et ν_{OD} pour le monomère respectivement dans les acides hydrogéné et d_1 , à l'état solide, liquide et en solution de 5 à 15 g/l (de 0,05 à 0,15 mol/l) dans CCl_4 .

Ces raies, complètement polarisées, ne sont présentes que dans les solutions, pour lesquelles on trouve $\nu_{OH} = 3623 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{OD} = 2648 \text{ cm}^{-1}$ soit dans un rapport de 0,73 (pour un rapport théorique de 0,727).

On peut donc raisonnablement penser qu'à l'état solide et liquide au-dessus du point de fusion le produit est essentiellement sous forme de dimères, le nombre de monomères (en cours de réorientation) étant faible.

3 ÉTUDE RADIO CRISTALLOGRAPHIQUE— INTENSITÉS MESURÉES

L'acide pivalique commercial est purifié par fusion de zones. Le degré de pureté de la partie retenue est vérifié à l'enthalpimètre différentiel. Les températures de transition et de fusion que nous avons obtenues sont respectivement $T_i = 281,5^\circ\text{K}$ et $T_f = 310,5^\circ\text{K} \pm 0,5^\circ\text{K}$. La mesure des entropies correspondantes donne $\Delta S_i = 7,1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ et $\Delta S_f = 1,8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$.

Le produit est ensuite cristallisé par la méthode de Bridgman-Stockbarger, soit directement dans une sphère d'étude en pyrex de 5 mm de diamètre et de 0,3 mm d'épaisseur, soit dans un tube cylindrique à démouler.

Le monocristal obtenu dans le tube est ensuite débité en lames normales à un axe cristallographique déterminé, suivant une technique précédemment décrite.⁴

Des clichés de Laüé ont été obtenus pour ces échantillons monocristallins convenablement orientés. Ils présentent respectivement la symétrie 2 mm, 3 m ou 4 mm, caractéristiques du groupe de Laüé $4/m \bar{3} 2/m$ ($m3m$).

L'étude sur un diffractomètre manuel confirme par les réflexions observées que l'aspect F^{***} est à retenir et que les seuls groupes spatiaux possibles sont $F 4/m \bar{3} 2/m$, $F \bar{4} 3m$ ou $F 432$.

La colonne 3 du tableau suivant donne la racine carré de l'intensité intégrée corrigée du facteur de Lorentz polarisation.

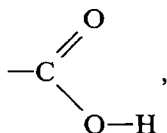
Le fait que l'on ne mesure que 16 réflexions montre à l'évidence que les facteurs de Debye Waller, donc l'agitation moléculaire, sont importants.

Réflexions	θ	Racine carrée intensité intégrée corrigée	$ F_{\text{mes.}} $	$F_{\text{calc.}}$
111	4°00'	2211	63,2	63,7
200	4°38'	1770	50,6	49,6
220	6°33'	74,5	2,10	-2,40
311	7°41'	46	1,30	0,60
222	8°02'	848	24,2	-16
400	9°17'	405,5	11,6	16,3
331	10°07'	31,5	0,9	-2,1
420	10°23'	342	9,8	5,8
422	11°23'	122	3,5	1,7
511	12°05'	183	5,2	7,3
333	12°05'	0	0	0,4
440	13°11'	125	3,6	3,6
531	13°48'	94,5	2,7	2,1
600	14°00'	0	0	2,7
442	14°00'	88	2,5	2,5
620	14°46'	0	0	0
533	15°20'	78	2,2	1,1
622	15°30'	46	1,3	-1,1
444	16°13'	94,5	2,7	1,8

4 CONSIDÉRATIONS GEOMETRIQUES— INTENSITÉS CALCULÉES

Une étude géométrique montre que la formation de dimères cycliques couplés par liaison hydrogène impose que les centres de gravité des molécules soient confondus avec deux sites premiers voisins et que les axes C_2C_3 (cf. figure) de ces molécules soient alignés suivant les directions de type [110] qui les joignent.

Dans ces conditions, la disposition du groupement



supposé plan, la plus vraisemblable est celle qui place ce groupement dans un plan du type (100) comme indiqué sur la figure qui précise par ailleurs la disposition des trois groupements CH_3 .

Si on admet que la molécule a deux positions d'équilibre se déduisant l'une de l'autre par rotation de π autour de l'une des directions [110] les différentes

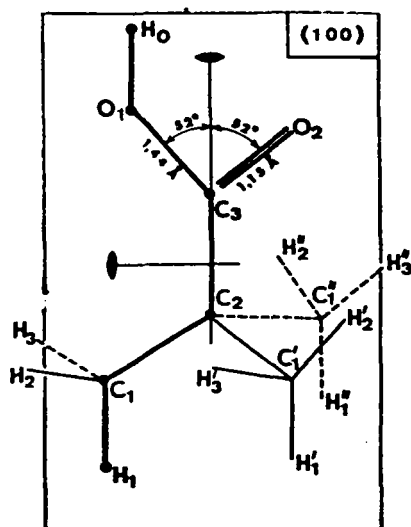


FIGURE 1

positions atomiques sont compatibles avec la symétrie du groupe spatial $F 4/m \bar{3} 2/m$ ($F m\bar{3}m$).

Dans ce cas en effet, lors de leur passage dans les différentes positions d'équilibre, les atomes C_2 et C_3 occupent successivement (avec une probabilité supposée égale) les positions de type h , dans la notation de Wyckoff les atomes O_2 , O_1 , H_0 , C_1 et H_1 les positions de type j et les autres atomes les positions de type l .

Il reste à montrer que cette disposition conduit à un facteur de reliabilité admissible.

Les mouvements indiqués plus haut vont bien entendu contribuer à l'obtention d'un facteur de Debye Waller important.

Compte tenu du faible nombre de réflexions observées nous ferons l'approximation d'une translation et d'une rotation *isotropes*, utiliserons la méthode de Willis et Pawley⁵ et écrirons le facteur de structure sous la forme:

$$F(Q) = \sum_K f_K \exp[iQ \cdot r_K(1 - \langle \omega^2 \rangle)] \cdot \exp[-\frac{1}{2}Q^2 \langle u^2 \rangle] \\ \times \exp[-\frac{1}{2}Q^2 r_K^2 \sin^2 \theta' \langle \omega^2 \rangle]$$

où f_K , Q , r_K , u , ω et θ' sont respectivement le facteur de diffusion de l'atome K , le vecteur de diffusion, le vecteur joignant un site donné au centre de l'atome K , le déplacement en translation, l'angle de rotation et l'angle entre Q et r_K .

Le calcul, mené sur ordinateur permet de confirmer la validité des hypothèses de départ.

Les facteurs de structure mesurés réduits par le facteur d'échelle sont comparés aux facteurs de structure calculés dans les colonnes 4 et 5 du tableau.

Le facteur de reliabilité minimum obtenu est de 0,17.

5 CONCLUSION

Malgré l'importante approximation de l'isotropie de rotation, l'accord entre les intensités mesurées et le carré des facteurs de structure calculés est suffisant pour nous permettre de confirmer l'orientation des molécules suivant les diagonales des faces de la maille cubique et la formation des dimères dans les plans du type (100).

Les mouvements moléculaires sont caractérisés par une amplitude quadratique moyenne de translation $\langle u^2 \rangle = 0,11 \text{ \AA}^2$ et une amplitude quadratique moyenne de rotation $\langle \omega^2 \rangle = 0,032 \text{ rd}^2$. L'amplitude quadratique moyenne de translation est comparable à celle d'un autre cristal plastique, le succinonitrile⁶ pour lequel $\langle u^2 \rangle = 0,09 \text{ \AA}^2$ et nettement plus importante que celle rencontrée dans les cristaux moléculaires non plastiques. Par contre, l'amplitude quadratique moyenne de rotation est beaucoup plus faible que celle du succinonitrile pour lequel $\langle u^2 \rangle = 0,37 \cdot \text{rd}^2$ et légèrement supérieure à celle des cristaux non plastiques: ceci tend à montrer que l'approximation de l'isotropie de rotation n'est probablement pas adaptée au cas de l'acide pivalique en phase plastique. Le but de nos travaux en cours est d'accéder à une meilleure connaissance des mouvements de réorientation moléculaire qui devrait nous permettre, par l'introduction d'un coefficient de Debye-Waller de rotation anisotrope, d'améliorer sensiblement le facteur de reliabilité.

Bibliographie

1. E. Murill and L. Breed, *Thermochimica acta*, **1**, 239-246 (1970).
2. Y. Namba and T. Oda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 225 (1952).
3. S. Kondo and T. Oda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 567-570 (1954).
4. G. Deprez et H. Fontaine, *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.*, **85**, 523 (1965).
5. B. Willis and G. Pawley, *Acta Cryst.*, **A26**, 254 (1970).
6. H. Fontaine et M. Bee, *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.*, **95**, 441-450 (1972).