

SPECTRES DE VIBRATION DU p-AZOXYANISOLE DANS LES PHASES SOLIDE ET NÉMATIQUE

ALAIN GRUGER ET NICOLE LE CALVÉ avec la collaboration de FRANÇOIS ROMAIN

Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire, 8 rue Cuvier, Paris Ve, et Laboratoire de Chimie Physique du C.N.R.S., 2 rue Henri Dunant, 94-Thiais (France)

(Reçu le 9 juillet 1973)

ABSTRACT

A new assignment of internal and external vibrations of crystalline p-azoxyanisole is proposed. The spectral variations observed for different phases, in particular in the Raman spectra below 100 cm^{-1} , are discussed.

RÉSUMÉ

Une nouvelle attribution des vibrations internes et externes du p-azoxyanisole cristallisé est proposée. Les variations spectrales observées pour les différentes phases, en particulier dans le spectre Raman au dessous de 100 cm^{-1} , sont discutées.

INTRODUCTION

Le p-azoxyanisole (PAA) est l'exemple type d'un composé pouvant exister sous forme de cristal liquide nématique. Après avoir fait une attribution précise des modes internes et externes du cristal de p-azoxyanisole nous essaierons de mettre en évidence les modifications des forces intermoléculaires à partir des variations de fréquence observées pour certaines vibrations en fonction de l'état physique et de rendre compte des différents degrés de liberté offerts aux molécules de PAA lors des transitions de phases successives. Un travail analogue a été effectué récemment sur la molécule de p-(p'-méthoxybenzilidène)-amino-butyl benzène (MBBA) [1].

En spectrométrie de vibration, le p-azoxyanisole a fait l'objet d'études infrarouges entre 300 et 4000 cm^{-1} [2, 3] et Raman entre 10 et 100 cm^{-1} [4-6] et 100 et 1600 cm^{-1} [4, 7-9]. Nous discuterons les résultats proposés par ces auteurs tout au long de ce mémoire.

RESULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les spectres infrarouges et Raman du p-azoxyanisole (PAA I) et de ses espèces isotopiques bis(trideutérométhoxy)-4,4' azoxybenzène (PAA II) et tétra-deutério-2,2',6,6' diméthoxy-4,4' azoxybenzène (PAA III) dans l'état solide à température ordinaire ont été enregistrés entre 100 et 1600 cm^{-1} .

Les spectres Raman du PAA I entre 200 et 1600 cm^{-1} dans les états cristal liquide, liquide et dissous ainsi que les spectres infrarouges des composés PAA I, PAA II et PAA III entre 250 et 3200 cm^{-1} ont été enregistrés.

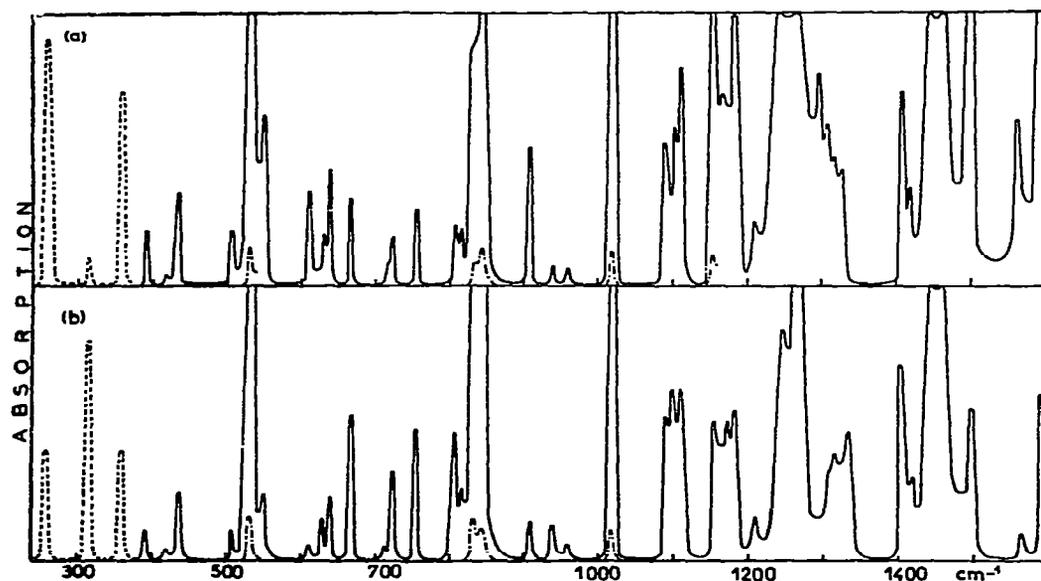


Fig. 1. Spectres infrarouges en lumière polarisée du PAA I cristallisé entre 250 et 1600 cm^{-1} . (a) $\vec{E} //$ fibres; (b) $\vec{E} \perp$ fibres.

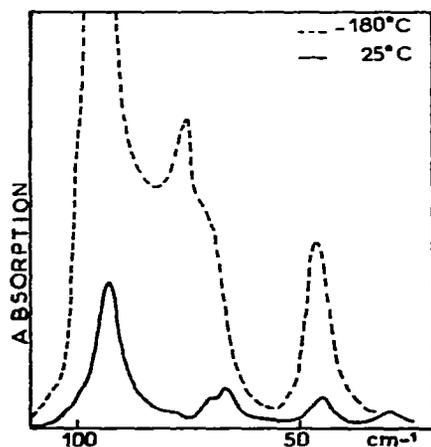


Fig. 2. Spectres infrarouges du PAA I entre 20 et 100 cm^{-1} .

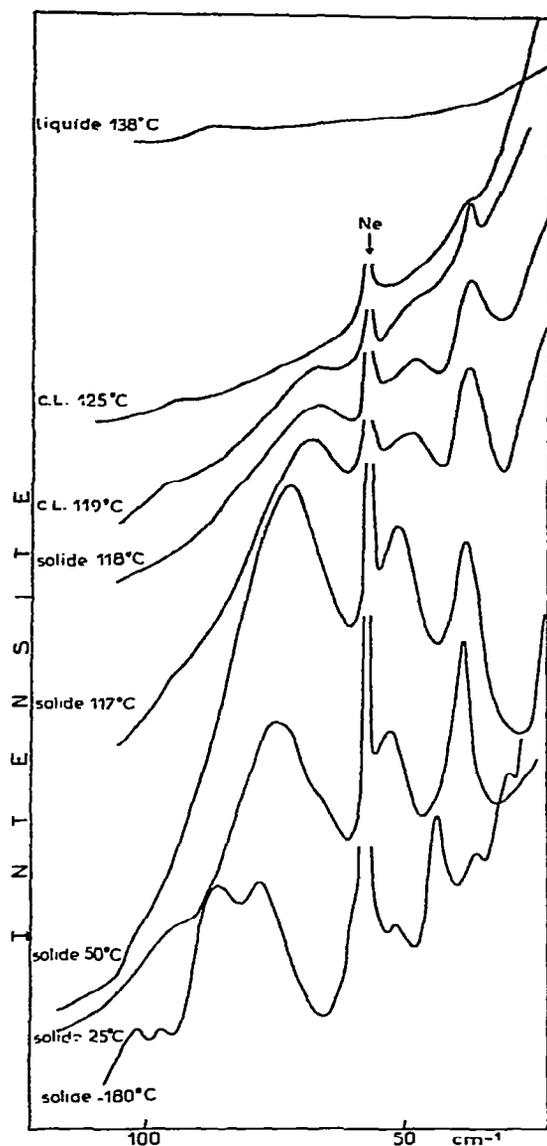


Fig. 3. Spectres Raman du PAA I entre 25 et 100 cm^{-1} à différentes températures comprises entre -180 et $138\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le dichroïsme infrarouge obtenu sur des fibres uniformément orientées de PAA I entre 250 et 1600 cm^{-1} a été reporté sur la Fig. 1.

Entre 20 et 100 cm^{-1} les spectres infrarouges du PAA I solide à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ et à $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont reproduits sur la Fig. 2. Dans la même région le spectre Raman du PAA I a été enregistré dans les différents états physiques; les résultats obtenus sont illustrés sur la Fig. 3.

Les fréquences infrarouges à l'état solide relevées entre 2800 et 3100 cm^{-1} et entre 2000 et 2300 cm^{-1} sont données dans l'Appendice I; enfin, les fréquences

des raies Raman observées pour les espèces isotopiques deutériées entre 25 et 100 cm^{-1} sont reportées dans l'Appendice II.

INTERPRÉTATION DES SPECTRES

A. Vibrations internes

Krigbaum et al. [10] ont montré par rayons X que le p-azoxyanisole cristallise dans le groupe spacial $P2_1/a$ (groupe facteur C_{2h}) avec quatre molécules par maille (groupe de site C_1). En première approximation, le groupement CNONC peut être considéré comme plan.

A l'état solide peu d'éclatements étant observés nous considérerons en première approximation les molécules comme isolées dans la maille (symétrie moléculaire C_1).

Des fibres de PAA I orientées parallèlement à une ligne neutre du cristal ont été examinées en lumière infrarouge polarisée. Un premier examen des spectres ainsi obtenus nous a permis de conclure que les molécules sont alignées dans la direction des fibres.

Attributions

Les attributions que nous proposons ont été facilitées par les résultats antérieurs obtenus pour le trans-azoxybenzène [11] et l'anisole [12], par l'étude des espèces isotopiques deutériées et par le dichroïsme infrarouge. Nous les avons rassemblées dans le Tableau 1; notons que nos attributions sont très souvent en désaccord avec celles proposées par Maier et Englert [2]; en particulier ces auteurs ne possédant pas d'espèces isotopiques n'ont pu situer le mode ν_{NN} .

L'analyse vibrationnelle du p-azoxyanisole nous a permis de proposer une attribution pour un grand nombre de vibrations fondamentales. Toutefois, entre 250 et 90 cm^{-1} , les interactions mises en évidence entre les modes γ_{COC} et les vibrations d'ensemble δ' limitent l'interprétation détaillée de cette région. Les attributions des vibrations du groupement CNONC non couplées avec les modes benzéniques confirment celles que nous avons déjà proposées pour le trans-azoxybenzène; nous noterons plus particulièrement la fixité en fréquence dans ces deux composés des modes de déformation dans et hors du plan du groupement CNNC et des vibrations ν_{NO} , δ_{NO} , γ_{NO} . Dans le p-azoxyanisole la présence des groupements méthoxy diminue, par rapport au trans-azoxybenzène, les possibilités de conjugaison du groupement azoxy vers le noyau benzénique proche de l'atome d'azote porteur du doublet libre, la résonance se limitant au pont azoxy. Ceci est confirmé par la montée en fréquence de la vibration ν_{NN} dans le p-azoxyanisole par rapport au trans-azoxybenzène dénotant un renforcement de la constante de force de la liaison NN dans le premier composé.

A un grand nombre de modes benzéniques correspondent deux fréquences distinctes; des éclatements sont observés pour les modes qui mettent particulière-

TABLEAU I

ATTRIBUTION DES VIBRATIONS INTERNES DU p-AZOXYANISOLE ET DE SES DÉRIVÉS ISOTOPIQUES ENTRE 90 ET 1600 cm^{-1}

PAA I		PAA II		PAA III				Attributions
IR	Raman	ρ	IR	Raman	ρ	IR	Raman	
	1598 (33)	1.00		1597 (40)	1.00		1593 (25)	
1594 (88)			1594 (53)			1584 (30)		8a, 8b
	1568 (15)	1.00		1569 (12)	1.01		1557 (6)	
1564 (35)			1561 (20)			1553 (30)		19a
1500 (110)		1.00	1496 (70)	1496 (18)	1.02	1468 (75)	1468 ép	
	1490 (22)							$\delta_{as}\text{CH}_3, \text{CD}_3$
1468 ép	1468 ép	1.33	1100 (60)		1.00	1468 (75)	1470 ép	
	1463 (38)	1.33		1097 (55)	1.00	1461 ép		$\delta_s\text{CH}_3, \text{CD}_3$
1453 ép	1453 (50)	0.99	1460 (22)	1462 (63)	1.00	1447 (28)	1450 (58)	
			1454 ép	1454 ép				νNN
1443 (60)	1438 (20)	1.36	1060 (4)	1060 (5)	1.01	1432 (65)	1430 (33)	
			1055 ép					$\delta_s'\text{CH}_3, \text{CD}_3$
1422 (25)		1.00	1423 (10)					
1411 (30)	1409 (50)		1411 (25)	1412 (50)	1.01	1392 (12)	1392 (13)	19b
1333 (6)	1332 (45)	1.00	1331 (5)	1332 (75)	1.00	1330 (10)	1330 (65)	νNO
1315 ép	1319 (40)	1.00	1315 ép	1320 (40)	1.00	1310 ép		14
1312 (20)	1312 (25)		1309 (10)			1310 (30)	1310 (23)	
1299 (47)	1299 (10)	1.00	1299 (42)	1300 (6)				3
1296 ép								
1277 ép	1274 (100)	0.99	1280 ép	1280 (40)	1.00	1278 (25)	1278 (100)	e'_s
1263 (50)	1260 (50)	1.00	1254 ép	1254 (100)	1.01	1249 (83)	1247 (21)	
1253 (90)		0.98	1270 (70)	1270 ép	1.01	1238 (100)		e'_{as}
1250 (90)	1251 ép	0.99	1262 (70)	1262 ép	1.01	1235 ép		
	1240 (90)	0.99		1257 ép	1.00		1228 (40)	e_1
1182 (33)	1185 (5)	1.23	956 (15)	961 (1.5)	1.00	1178 (50)	1183 (10)	$r_{\parallel}\text{CH}_3, \text{CD}_3$
1167 (10)	1170 (60)	1.00	1171 (6)	1177 (36)				9a
1155 (85)	1155 (10)		1156 (43)	1160 (8)				
1112 (25)		1.00	1116 (11)	1116 (20)				15
1105 (25)	1105 (5)		1109 (15)	1109 (8)				
1093 (20)	1093 (42)	1.00	1092 ép	1092 ép	1.05		1037 (15)	e_2
						1051 (8)	1048 (1.5)	δCH
1022 (62)	1020 (1)	1.03	986 (35)	990 (4)	1.01	1013 (56)	1013 (1)	$r_{\perp}\text{CH}_3, \text{CD}_3$
						1013 (56)	1013 (1)	δCH
1005 ép	1005 (1.5)	1.00	1004 (6)	1007 (2)				18a
962 (3)	962 (0.5)							17a
950 (2)								5
944 (3)								
910 (16)	912 (25)	1.00	910 (13)	910 (40)	0.98	924 (30)	924 (11)	$\delta_1\text{CNN}$
			907 ép					
						883 (100)		γCH
						874 (80)		
	850 (5)	1.00		845 (5)	1.00		846 (15)	d_1
839 (35)		1.00	837 (60)					11
835 (35)	836 ép		834 (60)					
	830 (4)	1.00		833 (11)	1.00		830 (13)	δNO

TABLEAU I (suite)

PAA I		PAA II		PAA III				Attributions
IR	Raman	ρ	IR	Raman	ρ	IR	Raman	
813 ép	813 (1)	1.00	816 ép					10a
806 (15)	806 (2)		806 (12)	810 (4)				
797 ép	797 (4)	1.02	778 (4)	778 (6)	1.02		774 (4)	d_2
					1.36	770 (86)		δ CD
756 ép	754 (0.5)	1.02	739 ép		1.00	752 (10)	754 (2.5)	d_1'
752 (11)			733 (21)					
					1.35	747 (10)		δ CD
725 (15)	725 (15)	1.00	723 (25)	727 (15)	1.00	719 (40)	719 (0.5)	4
718 (5)			717 (10)		1.02	699 (11)	699 (4)	
					1.28	687 (10)	687 (1.5)	γ CD
670 (15)	670 (15)	1.00	666 (25)	671 (17)		666 (33)	666 (7)	γ NO
					1.31	666 (33)	666 (7)	γ CD
639 (10)	639 (1)	1.01	634 (12)	636 (7)		628 (25)	630 (1)	
630 (5)	630 (3.5)	1.00	630 (8)	630 (5)	1.01	621 (6)	621 (2)	6b
614 (10)	614 ép	1.01	603 (33)	603 (4)	1.00	611 (12)		
610 ép	610 (1)		600 ép				604 (1)	d_2'
555 (23)	555 (1)	1.02	542 (63)	542 ép	1.01	548 (42)	547 (1)	δ_s COC
532 (35)	536 (5)	1.00	530 (65)	536 (6)	1.09	489 (53)	493 (5)	16b
495 (5)	495 (8)	1.03	477 (10)	477 (12)	1.04		474 (2.5)	16b
478 (5)	478 (2)	1.03	462 (15)	459 (5)	1.04	456 (6)		δ_s COC
435 (35)	433 ép	1.00	432 (95)		1.02	425 (45)		δ_2 CNN
417 (4)	419 (5)	1.00	418 (20)	418 (10)	1.06	390 (5)	392 (1)	c_1
392 (3)	400 (0.5)	1.01	386 (5)		1.09	365 (5)		16a
363 (4)	360 (5)	1.00	359 (4)	356 (10)	1.00	358 (10)	358 (1.5)	c_2
315 (5)	318 (6.5)	1.01	311 (5)	316 (8)	1.00	313 (7)	315 (2.5)	γ CNNC
315 (5)		1.05	303 (4)		1.00	313 (7)		
265 (5)	261 (0.5)	1.06	248 (10)	246 (2)	1.00	265 (5)	261 ép	δ_{as} COC
236 (5)	240 (4)	1.09	217 (10)	215 (1.5)	1.00	238 (3)	238 (2.5)	
209 (8)	211 (1)	1.12	185 (5)	180 (1)	1.08	192 (7)	194 (0.5)	
179 ép	179 (0.5)	1.12	156 (6)	148 (1)	1.00	180 (12)	181 (0.5)	
171 (8)		1.10	156 (6)					$\delta' + \gamma$ COC
147 (10)	144 (2)	1.13	130 (15)	130 (1)	1.00	144 (10)	144 ép	
125 (4)		1.13	110 (3)			125 (3)		
92 (15)	92 (1)	1.00	93 (5)	95 (1)	1.00	93 (15)	92 (1)	

Valeur entre parenthèses: intensité relative; $\rho = \nu(\text{PAA I})/\nu(\text{PAA II})$ ou $\nu(\text{PAA I})/\nu(\text{PAA III})$.

ment en jeu les vibrations de valence ν CN et ν COC et pour les vibrations de déformation plane du groupement COC. Ces éclatements peuvent être rattachés soit à un couplage vibrationnel important par l'intermédiaire du pont azoxy, soit au contraire, en l'absence de couplage, à chacune des parties benzéniques de la molécule de p-azoxyanisole vibrant séparément de part et d'autre du groupement azoxy. L'égalité des longueurs de liaison CN déterminées par rayons X serait en faveur de la première hypothèse; cependant la liaison NO à laquelle est attachée un fort moment dipolaire peut, en raison de sa position dissymétrique dans la molécule, induire des effets de champ non équivalents sur les deux noyaux; par

ailleurs les fréquences que nous avons attribuées aux vibrations e, d, d', c coïncident à quelques cm^{-1} près avec celles attribuées à ces vibrations dans les p-nitroanisole et p-anisidine. Il nous paraît donc plus logique d'expliquer les éclatements observés par la seconde hypothèse*.

Remarques sur les modifications spectrales observées en fonction de la température

Les transitions cristal-cristal liquide et cristal liquide-fondu entraînent une diminution d'intensité de toutes les bandes et raies; toutefois contrairement à ce qui avait été avancé antérieurement [3], nous n'avons pas observé dans la région $1120-1210 \text{ cm}^{-1}$ une évolution particulière de l'intensité de certaines absorptions au voisinage de la transition $c \rightarrow n$ qui pourrait rendre compte à partir de l'étude des modes internes de l'existence dans la phase solide d'effets de prétransition. Des variations de fréquences discontinues ont été mises en évidence pour certains modes de vibrations; nous comparerons essentiellement nos résultats avec ceux de Bulkin et al. [3] et Amer et Shen [4], les travaux de Freyman et Servant [7] et Zhdanova et al. [8] nous paraissant trop incomplets.

Dans les régions $3200-2800 \text{ cm}^{-1}$ et $2300-2000 \text{ cm}^{-1}$, contrairement aux résultats antérieurs [3], on observe dans le spectre infrarouge des PAA I, II et III un abaissement en fréquence de 20 cm^{-1} environ des modes $\nu_{as}\text{Me}$ en passant de l'état solide à l'état dissous. Par contre les vibrations $\nu'_s\text{Me}$ et $\nu_s\text{Me}$ sont peu variables en fréquence en fonction de la température. Entre 1600 et 1400 cm^{-1} , dans les trois espèces isotopiques, la fréquence de la vibration ν_{NN} monte de 10 cm^{-1} en passant du solide à la solution; cette variation n'avait pas été relevée par les auteurs précédents. En infrarouge dans la région $1300-1200 \text{ cm}^{-1}$ on observe une modification du massif attribué aux modes e et e'_{as} dans les trois composés. Toutefois, la proximité de leurs fréquences et l'élargissement des bandes correspondantes lors des transitions cristal-cristal liquide-liquide nous empêchent de donner une interprétation détaillée de ces modifications. En Raman dans cette même région, on observe dans les spectres du PAA I des glissements de fréquences déjà relevées par Amer et Shen [4]; les déplacements les plus importants concernent les modes e'_s situés à 1260 et 1274 cm^{-1} dans le spectre du solide et à 1275 et 1279 cm^{-1} en solution. Dans les trois espèces isotopiques, le mode $r_{\perp}\text{Me}$ subit une élévation de fréquence notable lors du passage de l'état solide à la solution. Ainsi dans le PAA I cette vibration passe de 1022 cm^{-1} dans l'état solide à 1027 cm^{-1} dans les états cristal liquide et liquide et à 1037 cm^{-1} en solution; cette variation relativement importante ($\Delta\nu = 17 \text{ cm}^{-1}$) n'avait pas été observée par les auteurs précédents; notons par ailleurs que le mode de balancement dans le plan $r_{\parallel}\text{Me}$ reste fixe en

* Notons, à l'appui de notre interprétation, que dans le diméthoxy-4,4'azobenzène, l'étude de la région $1100-1300 \text{ cm}^{-1}$ nous a conduit à conclure à l'absence de couplage entre les deux groupes méthoxy par l'intermédiaire du pont azo; dans cette molécule les modes e de type A_g et A_u ont été situés respectivement à 1138 et 1247 cm^{-1} , les modes e' de type A_g et A_u correspondant respectivement aux fréquences 1294 et 1249 cm^{-1} .

position dans les trois composés étudiés. Dans le PAA III on relève lors du passage de l'état solide à la solution un déplacement vers les basses fréquences du mode $\delta_{as}CD_3$ ($\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$); nous attribuons cette variation en fréquence à une interaction avec la vibration $r_{\perp}CD_3$ située à proximité; remarquons que dans ce composé la perturbation globale des modes $r_{\perp}CD_3$ et $\delta_{as}CD_3$ est peu différente de celle observée pour les vibrations $r_{\perp}CH_3$ dans les molécules hydrogénées I et II.

Il est intéressant de noter que les modes internes les plus sensibles aux modifications d'état physique sont propres aux groupements méthoxy et azoxy. Elles sont relativement importantes lors de la transition cristal-cristal liquide et pratiquement nulles lors du passage à l'état liquide. Ceci est en accord avec les mesures thermodynamiques effectuées sur ce composé lors des différentes transitions de phase [13] et est en faveur, dans l'état liquide, d'un ordre à courte distance comparable à celui existant dans la mésophase nématique; la destruction de cet ordre partiel lors du passage à l'état dissous, s'accompagne à nouveau de variations en fréquence pour ces mêmes types de vibration. Par ailleurs, le fait que les variations en fréquence observées soient faibles et ne mettent en jeu qu'un petit nombre de vibrations paraît mettre en évidence, dans le cas du PAA, l'importance de la forme allongée et rigide de la molécule qui présente ainsi une certaine inertie au désordre lors de l'établissement de l'ordre partiel de la mésophase, les forces intermoléculaires entrant en jeu étant faibles.

B. Vibrations externes

Les 21 vibrations de réseau provenant des mouvements de rotation R' et de translation T' des quatre molécules de la maille [10] se répartissent dans les classes de symétrie du groupe facteur C_{2h} en douze modes actifs uniquement en Raman ($6 A_g + 6 B_g$), dus à six R' ($3 A_g + 3 B_g$) et à six T' ($3 A_g + 3 B_g$) et en neuf modes actifs uniquement en infrarouge ($5 A_u + 4 B_u$) reliables à six R' ($3 A_u + 3 B_u$) et à trois T' ($2 A_u + 1 B_u$).

Attributions

Au-dessous de 100 cm^{-1} , dans le spectre de PAA I solide, apparaissent en Raman à température ordinaire, trois raies principales à 76 , 56 et 41 cm^{-1} , qui éclatent chacune en deux composantes à $-180 \text{ }^\circ\text{C}$. On relève également de faibles épaulements vers 92 , 72 et 33 cm^{-1} (Fig. 3). Dans ce même domaine de fréquences, en infrarouge, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ on observe des absorptions relativement intenses vers 93 , 70 , 45 et 30 cm^{-1} ; des bandes plus faibles apparaissent aussi vers 67 et 77 cm^{-1} (Fig. 2).

Les raies et bandes situées vers 90 cm^{-1} étant observées également dans les spectres du PAA I en solution sont attribuées à une vibration interne mettant en jeu des mouvements d'ensemble des noyaux aromatiques l'un par rapport à l'autre

TABLEAU 2
FRÉQUENCE DES VIBRATIONS EXTERNES DU p-AZOXYANISOLE

Raman		Infrarouge		Attributions
25°C	-180°C	25°C	-180°C	
92 m	{ 103 f 98 f	93 F	99 TF	Mode interne
76 F	{ 87 F 79 F			$R'_x(A_g + B_g)$
72 ép	75 ép	77 f		$R'_z(A_u \text{ ou } B_u)$ $T'(A_g + B_g)$
		70 m	76 F	$T'(A_u \text{ ou } B_u)$
		67 m	72 ép	$R'_y \text{ ou } R'_z(A_u \text{ ou } B_u)$
56 F	{ 61 m 54 m			$R'_y \text{ ou } R'_z(A_g + B_g)$
		45 m	46 m	$T'(A_u \text{ ou } B_u)$
41 F	{ 45 F 38 f			$R'_y \text{ ou } R'_z(A_g + B_g)$
		30 m		$T'(A_u \text{ ou } B_u)$
33 f	30 ép			$T'(A_g + B_g)$

TF: très forte; F: forte; m: moyenne; f: faible; ép: épaulement; T' : mouvement de translation de la molécule; R'_x , R'_y , R'_z : mouvements de libration de la molécule par rapport aux axes de petit, moyen et grand moment d'inertie.

(Tableau 1). Notons que Bulkin et Prochaska [6] ont fait correspondre cette fréquence à une vibration de réseau.

Généralement, dans les cristaux moléculaires, les vibrations externes provenant de rotations sont surtout intenses en Raman tandis que celles dues à des translations se manifestent essentiellement en infrarouge. Il nous paraît donc logique de relier les fortes raies observées à 76, 56 et 41 cm^{-1} dont les deux composantes A_g et B_g éclatent à froid d'environ 7 cm^{-1} à des mouvements de rotation R' , et les absorptions infrarouges moyennement intenses à 70, 45 et 30 cm^{-1} à des mouvements de translation T' .

Les forces intermoléculaires étant faibles dans le cristal de p-azoxyanisole, on peut considérer, en première approximation, que les fréquences des modes de rotation R' sont inversement proportionnelles à la valeur des moments d'inertie correspondants. Aussi, en accord avec Zhdanova et al. [5], nous proposons d'attribuer la raie à 76 cm^{-1} aux rotations par rapport à l'axe de petit moment d'inertie de la molécule ou axe d'allongement R'_x , celles situées à 56 et 41 cm^{-1} étant dues aux rotations par rapport aux deux autres axes d'inertie R'_y et R'_z (Tableau 2). Il est intéressant de remarquer, à température ordinaire, la largeur relativement importante de la raie de plus haute fréquence ($\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = 14 \text{ cm}^{-1}$) par rapport aux deux autres ($\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = 6 \text{ cm}^{-1}$); on peut rapprocher cela des résultats expérimentaux déjà obtenus pour des cristaux moléculaires aromatiques [14]. Enfin les raies plus faibles vers 72 et 77 cm^{-1} peuvent être reliées à des modes de translation T' ou de rotation R' .

Il est difficile de préciser la nature des modes de translation observés en infrarouge. Cependant, par rayons X, Carlisle et Smith [15] ont suggéré l'hypothèse, à température ordinaire, d'un désordre partiel dans le cristal de p-azoxyanisole provenant du déplacement des molécules parallèlement à leur grand axe. Ceci nous inciterait à rapprocher les mouvements de translation qui s'effectuent suivant le grand axe de la molécule plutôt à la fréquence infrarouge la plus basse.

Modifications spectrales observées en fonction de la température

L'évolution du spectre Raman du p-azoxyanisole en fonction de la température peut être observée sur la Fig. 3. Tout d'abord lorsqu'on refroidit le cristal de PAA de 25° à -180°C, on note un comportement différent pour la raie que nous venons d'attribuer au mode R'_x par rapport à celles qui ont été reliées aux modes R'_y et R'_z . En effet, alors que la valeur moyenne des doublets propres à ces deux dernières vibrations n'est pas modifiée par abaissement de température, la fréquence moyenne du doublet R'_x est de 7 cm^{-1} plus haute à froid qu'à température ordinaire. Par contre, au cours de l'élévation de température jusqu'à la phase nématique, on observe un comportement différent des raies à 76 et 56 cm^{-1} par rapport à celle à 41 cm^{-1} : les premières subissent un abaissement de fréquence de 6 cm^{-1} environ, accompagné d'un élargissement important, tandis que la raie à 41 cm^{-1} reste fixe en fréquence avec une largeur à demi-intensité peu variable. Ces effets de température mettent en évidence le caractère particulier du mode R'_x par rapport aux mouvements R'_y et R'_z . Ces derniers évoluent de la même façon à basse température, les forces intermoléculaires devant être peu différentes dans les deux directions latérales et les moments d'inertie étant très proches; à température plus élevée, le comportement particulier de la raie à 56 cm^{-1} pourrait s'expliquer par une interaction entre les mouvements de rotation R'_y ou R'_z et des modes de translation T' de même symétrie, ces derniers devant subir un glissement important vers les basses fréquences par suite de la désorganisation progressive du réseau cristallin. Notons que Bulkin et Prochaska [6] examinant plus particulièrement le domaine de température 25-140 °C expliquent le comportement particulier des raies à 76 et 56 cm^{-1} par la présence de modes doux.

Dans la phase nématique, juste au dessus du point de fusion les trois raies vers 76, 56 et 40 cm^{-1} sont encore observées (Fig. 3); nous reprenons les attributions déjà proposées pour la phase solide ce qui est en désaccord avec les résultats de Bulkin et Prochaska [6]; en effet ces auteurs situent dans cette phase une translation T'_y ou T'_z vers 40 cm^{-1} et une rotation R'_y ou R'_z vers 17 cm^{-1} , les raies vers 76 et 56 cm^{-1} n'étant pas attribuées; on voit donc qu'au voisinage de la température de fusion la mésophase peut être rapprochée d'une forme partiellement désorganisée du cristal.

Lorsque la température de la mésophase nématique continue à s'élever il ne subsiste plus qu'une seule raie vers 40 cm^{-1} qui disparaît lorsqu'on atteint la phase liquide isotrope. Nous faisons correspondre cette raie aux deux mouvements de

libration R'_y et R'_z s'effectuant perpendiculairement à l'axe d'allongement de la molécule, le mode R'_x n'étant plus observé; cette attribution conduit pour le p-azoxyanisole à l'existence à cette température d'une symétrie locale $C_{\infty v}$, la direction d'allongement des molécules étant alors privilégiée.

Dans le cristal le comportement des modes externes en fonction de la température semble favorable pour la transition $c \rightarrow n$ à l'existence d'un ordre supérieur à 1 ce qui a déjà été avancé par Bulkin et Prochaska [6]; notons toutefois que l'évolution des modes internes lors du changement de phase est plutôt en faveur d'un ordre égal à 1 ce qui a déjà été proposé par Chandrasekhar et al. [16] à partir de calculs théoriques et par Vergoten [1] lors de l'étude du MBBA. Quant à la transition nématique-isotrope la désorganisation progressive de la mésophase nématique est favorable à un ordre supérieur à 1 ce qui confirme les résultats antérieurs [16].

Une étude analogue en fonction de la température n'a pu être faite sur les absorptions infrarouges en raison de leur très faible intensité.

APPENDICE I

Fréquences infrarouges des molécules de PAA I, PAA II, PAA III à l'état solide, à 25 °C, entre 2000 et 3100 cm^{-1} .

PAA I: 2837 F ($\nu_s \text{CH}_3$), 2890 ép, 2926 ép, 2945 F, 2972 F ($\nu_{as} \text{CH}_3$), 3010 m ($\nu'_s \text{CH}_3$), (3054 ép, 3068 m, 3085 m) (νCH_{ar})

PAA II: 2070 F ($\nu_s \text{CD}_3$), 2127 f, 2204 F, 2230 F ($\nu_{as} \text{CD}_3$), 2259 m ($\nu'_s \text{CD}_3$), 2268 ép, (3044 f, 3073 m, 3085 m) (νCH_{ar}).

PAA III: 2267 f (νCD_{ar}), 2291 f (νCD_{ar}), 2835 F ($\nu_s \text{CH}_3$), 2873 f, 2904 ép, 2944 F, 2973 F ($\nu_{as} \text{CH}_3$), 3010 m ($\nu'_s \text{CH}_3$), 3060 m (νCH_{ar}), 3089 m (νCH_{ar}). (F: forte; m: moyenne; f: faible; ép: épaulement).

APPENDICE II

Fréquences Raman des molécules de PAA II et PAA III à l'état solide au-dessous de 100 cm^{-1} .

PAA II: 25 °C: 93 ép, 74 F, 54 F, 41 F.

– 180 °C: 103 ép, 87 F, 80 F, 61 ép, 54 f, 45 F, 36 f.

PAA III: 25 °C: 93 ép, 77 F, 72 m, 52 F, 40 F, 32 f.

(F: forte; m: moyenne; f: faible; ép: épaulement).

PRÉPARATION ET PURIFICATION DES COMPOSÉS

p-Azoxyanisole

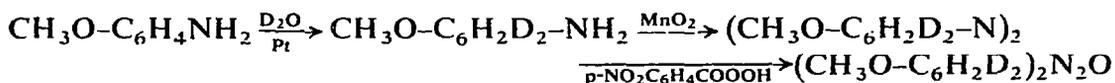
Le *p*-azoxyanisole utilisé était de provenance commerciale (Fluka). Avant utilisation il a été recristallisé trois fois dans l'alcool éthylique. $F = 119\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Bis(trideutério méthoxy)-4,4' azoxybenzène

Ce composé a été préparé par méthylation du dihydroxy-4,4' azoxybenzène à l'aide d'iodure de méthyle perdeutérié. 4 g de dihydroxy-4,4' azoxybenzène (0.017 mole), préparés suivant la méthode de Leonard et Curry [17], sont ajoutés à une suspension de 5 g de carbonate de potassium dans 15 cm³ d'alcool absolu. Le mélange est porté à reflux 20 minutes, puis refroidi dans un bain de glace. On ajoute goutte à goutte à cette suspension 5 g d'iodure de méthyle perdeutérié (0.05 mole), la température du milieu réactionnel étant maintenue inférieure à 5 °C. L'addition terminée, le mélange est chauffé à reflux pendant deux heures. Le *p*-azoxyanisole est extrait au chloroforme; la phase chloroformique est ensuite lavée plusieurs fois avec une solution d'hyposulfite de sodium 1 *N*. Après élimination du solvant, on obtient 3 g de produit brut (0.011 mole). Après purification par chromatographie préparative sur couches minces, on obtient 1.6 g de produit pur. Rendement = 33 %. $F = 119\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tétradeutério-2,2',6,6' diméthoxy-4,4' azoxybenzène

Ce composé a été préparé selon le schéma suivant:

*(a) Préparation de la dideutério-2,6 méthoxy-4 aniline*

Ce composé est obtenu par échange de la *p*-anisidine avec de l'eau lourde D₂O en présence de Pt, selon le procédé décrit par Garnett et Sollich-Baumgartner [18]. Chaque réaction d'échange a lieu à 100 °C pendant 24 heures. Entre chaque échange la *p*-anisidine est purifiée par sublimation. Après cinq échanges le spectre RMN montre que la réaction est sélective sur les sommets en position ortho de la fonction amine et que le taux isotopique est supérieur à 95 %. Rappelons qu'un échange analogue a été observé dans le cas de la *p*-chloroaniline. Rendement = 83 %. $F = 57\text{ }^{\circ}\text{C}$.

(b) Préparation du tétradeutério-2,2',6,6' diméthoxy-4,4' azobenzène

La méthode utilisée a déjà été décrite lors de la préparation du trans-

azobenzène D_{10} [19]. A partir de 9.84 g de dideutério-2,6 méthoxy-4 aniline (0.078 mole) on obtient 3.3 g de tétradeutério-2,2',6,6' diméthoxy-4,4' azobenzène (0.013 mole). Rendement = 34 %. $F = 164$ °C.

(c) Préparation du tétradeutério-2,2',6,6' diméthoxy-4,4' azoxybenzène

La méthode de préparation a déjà été donnée lors de la préparation du trans-azoxybenzène D_{10} [11]. A partir de 3 g de tétradeutério-2,2',6,6' diméthoxy-4,4' azobenzène (0.012 mole) on obtient 2.2 g de tétradeutério-2,2',6,6' diméthoxy-4,4' azoxybenzène (0.0083 mole). Rendement = 70 %. La purification par chromatographie préparative comme décrit précédemment pour le diméthoxy-4,4' D_6 azoxybenzène conduit à 1.3 g de produit final. Rendement = 43 %. $F = 119$ °C.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Infrarouge

Les spectres infrarouges ont été enregistrés entre 3200 et 200 cm^{-1} sur des appareils Beckman IR 12 ou Perkin-Elmer 225 et entre 200 et 30 cm^{-1} sur un appareil Beckman IR 11. L'incertitude sur les fréquences est de l'ordre de ± 1 cm^{-1} pour les bandes fines.

Les faces de CaF_2 , ICs, KBr sont utilisées dans le moyen infrarouge et celles de silicium, polythène, téflon dans l'infrarouge lointain. L'étude des composés solides à -180 °C a été effectuée à l'aide d'une cellule à froid conventionnelle refroidie par de l'azote liquide. Les études à température supérieure à 25 °C ont été faites à l'aide d'une cellule chauffante verticale Perkin-Elmer modèle 124. L'état physique du composé a été vérifié à la fois à l'aide des variations d'anisotropie optique dans les différentes phases et par la position de l'absorption vers 1020 cm^{-1} très sensible à l'état physique.

Le dichroïsme infrarouge a été mesuré entre 1600 et 300 cm^{-1} sur un appareil Perkin-Elmer 225 muni d'un polariseur à fils d'or Perkin-Elmer. Les fibres uniformément orientées ont été obtenues par refroidissement du composé préalablement fondu, les lignes neutres étant ensuite repérées entre nicols croisés.

Les solvants utilisés ont été le CCl_4 (3200–1300 cm^{-1}) et le CS_2 (1300–400 cm^{-1}). A l'état solide les composés ont été étudiés soit sous forme de suspension dans le Nujol (30–1300 cm^{-1}) et le Fluorolube (1300–3200 cm^{-1}), soit sous forme de pastille de bromure de potassium et d'iodure de césium.

Raman

Les spectres Raman ont été obtenus grâce à un appareil PH 1 muni d'un laser He-Ne Spectra Physics 125 dont la raie excitatrice à 6328 Å a une puissance de 60 mW; les fréquences sont mesurées à ± 2 cm près.

Pour des températures supérieures à 25 °C, l'échantillon placé dans un petit tube en verre occupait la partie centrale d'un réservoir rempli d'huile de silicone. La température de l'échantillon était connue à ± 0.5 °C. Lors de l'étude de l'évolution des vibrations externes à des températures proches du point de fusion, l'état physique était vérifié par enregistrements successifs des spectres Raman des régions 25–100 cm^{-1} et 1200–1300 cm^{-1} , cette dernière région subissant des modifications spectrales importantes lors de la transition cristal–cristal liquide.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Vergoten, *Advances in Raman Spectroscopy*, Tome I, Heyden, London, New York, Rheine, 1972, p. 219.
- 2 W. Maier et G. Englert, *Z. Elektrochem.*, 62 (1958) 1020.
- 3 J. Bulkin, D. Grunbaum et A. V. Santoro, *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 1602.
- 4 N. M. Amer et Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, 24 (1970) 718.
- 5 A. S. Zhdanova, V. S. Gorelik et M. M. Sushchinskii, *Opt. Spectrosc. (USSR)*, 31 (1971) 903.
- 6 J. Bulkin et F. T. Prochaska, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 635.
- 7 R. Freyman et R. Servant, *Ann. Phys. Paris*, 20 (1945) 131.
- 8 A. S. Zhdanova, L. F. Morozova, G. V. Peregudov et M. M. Sushchinskii, *Opt. Spectrosc. (USSR)*, 26 (1969) 112.
- 9 N. M. Amer et Y. R. Shen, *J. Chem. Phys.*, 56 (1972) 2654.
- 10 W. R. Krigbaum, Y. Chatani et P. G. Barber, *Acta Crystallogr.*, B26 (1970) 97.
- 11 A. Gruger et N. Le Calvé, *Spectrochim. Acta*, 28A (1972) 1253.
- 12 M. T. Forel, C. Garrigou-Lagrange, J. Gemin et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 60 (1963) 1047.
- 13 H. Arnold, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 226 (1964) 146.
- 14 M. Ito, M. Suzuki et T. Yokoyama, *Excitons, Magnons and Phonons*, Beirut Symposium, 1968.
- 15 C. H. Carlisle et C. H. Smith, *Acta Crystallogr.*, A25 (1969) S47.
- 16 S. Chandrasekhar, R. Shashidar et N. Tara, *Mol. Cryst.*, 10 (1970) 337.
- 17 N. J. Leonard et J. W. Curry, *J. Org. Chem.*, 17 (1952) 1071.
- 18 J. L. Garnett et W. A. Sollich-Baumgartner, *Advan. Catal.*, 16 (1966) 95.
- 19 A. Gruger, N. Le Calvé et P. Dizabo, *J. Chim. Phys.*, 69 (1972) 291.