

scope with atomic resolution focused on a region like Fig. 3(b) with the PETN II to PETN I transformation zone moving upward into the region of focus. The layer of molecules to the left of the field of view remains unchanged as the transformation front climbs. As the transformation front moves into focus a 'tunnel' of activity would be observed, on the right, that when projected on the *a, b* plane has infinite length parallel to *a*, a width of about 6.7 Å parallel to *b*, and a maximum thickness of about 1 Å parallel to *c*. This tunnel is the result of the 1 Å translational difference between the molecular centers in PETN I and II. The nitrate groups of a PETN II molecule adjacent to the tunnel move into it, where they have room to rotate into the PETN I configuration. As this rotation is completed, the tunnel collapses as the transforming molecule moves toward the PETN I region. A new tunnel is then generated at the opposite end of the molecule, and the nitrate groups there have room to rotate, thus transferring a molecule from PETN II to PETN I while the tunnel moves with the transformation in the *c* direction. This type of transformation would propagate very rapidly in the *a, c* plane, as is observed.

The described transformation would transfer only one molecular layer in a perfect crystal. Crystal defects such as a screw axis parallel to *b* would provide an ob-

vious mechanism for propagation in the *b* direction. Similarly crystal surfaces also provide a region where the transformation can propagate parallel to *b*. The observed rate of transformation parallel to *b* is much slower than in the *ac* plane as would be expected. The PETN II to I transformation has a low activation energy because none of the transformation steps involve strong intermolecular forces or require cooperative motions of several molecules simultaneously.

References

- BLOMQUIST, A. T. & RYAN, J. F. JR (1944). *Studies Related to the Stability of PETN*. OSRD report NDRC-B-3566.
 BOOTH, A. D. & LLEWELLYN, F. J. (1947). *J. Chem. Soc.* pp. 837-846.
 CADY, H. H. (1972). *The PETN-DiPEHN-TriPEON System*, Los Alamos Scientific Laboratory report LA-4486-MS.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.
 ROLLETT, J. S. (1970). In *Crystallographic Computing*, edited by F. R. AHMED, pp. 170-171. Copenhagen: Munksgaard.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.
 TROTTER, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 698-699.
 WASER, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1091-1094.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 1869

Structure Cristalline d'un Composé Nématogène: le (Méthoxybenzylidèneamino-4')-4 α-Méthyl Cinnamate de Propyle

PAR M. COTRAIT

Laboratoire de Cristallographie et de Physique cristalline, associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

ET D. SY ET M. PTAK

Centre de Biophysique Moléculaire, CNRS, 45045 Orléans Cedex, France

(Reçu le 27 janvier 1975, accepté le 14 février 1975)

The crystal structure of a nematogenic compound, propyl 4-(4'-methoxybenzylideneamino)- α -methylcinnamate has been solved: it crystallizes in space group *Pbca* with $a = 31.358$, $b = 15.697$, $c = 7.749$ Å ($Z = 8$). The chain is quite linear while the angle between the two phenyl rings is 36°. Molecules in the crystal are associated in pairs of enantiomers through $\bar{1}$ centres of symmetry, the binding energy for an isolated pair being as high as 7.8 kcal mol⁻¹.

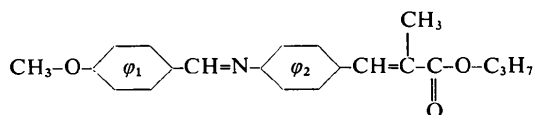
Introduction

L'existence et les propriétés spécifiques des phases mésomorphes sont directement reliées à la nature des molécules qui les constituent. La composition chimique de ces molécules détermine leur conformation, leurs interactions, leur mobilité et leurs corrélations orientationnelles. La description des mésophases à l'échelle microscopique est complexe et n'a que peu progressé

jusqu'à présent. Un premier pas dans ce domaine consiste à déterminer les conformations moléculaires et les interactions statiques dans le cristal, pour comprendre leurs modifications lors de transitions cristal \rightarrow méso-phase. Après les travaux préliminaires de Bernal & Crowfoot (1933), quelques structures cristallines de composés nématogènes ont été déterminées, notamment celles de l'anisaldéhyde-azine par Galigné & Falgueirettes (1968), du 4,4'-azodiphénétol par Ga-

ligné (1970), du *p*-azoxyanisole par Krigbaum, Chatani & Barber (1970); enfin Krigbaum & Barber (1971) ont étudié la structure d'un smectogène: l'éthyl *p*-azoxybenzoate.

Nous présentons ici l'étude du (méthoxybenzylidène-amino-4')-4 α -méthyl cinnamate de propyle (en abrégé MBAMCP) qui fait partie d'une série de bases de Schiff présentant des propriétés mésomorphes (Leclercq, Billard & Jacques, 1970). La molécule est asymétrique; sa formule développée est la suivante.



Elle peut exister sous trois formes cristallines allotropiques *A*, *B* et *C* qui donnent naissance à une même phase nématique respectivement à 67, 55 et 47°C, la transition nématique \rightarrow liquide isotrope intervenant à 87°C (Sy, Sanson & Ptak, 1972). La structure cristalline de la forme *A* a été déterminée pour obtenir la géométrie de la molécule et étudier les interactions existant dans la phase cristalline la plus stable. Pour préciser ces dernières, nous avons calculé la répartition des charges sur la molécule, ce qui nous a permis de montrer l'importance des interactions électrostatiques.

Partie expérimentale

Des monocristaux de la forme *A* ont été obtenus par évaporation lente à la température ambiante d'une solution dans un mélange 1:1 d'hexane et de cyclohexane. Ils se présentent sous la forme de prismes

jaunes dont les dimensions sont de l'ordre du millimètre.

Etant relativement hygroscopiques, ils ont été montés sous tubes de Lindemann; ils sont également très sensibles à la lumière et sont détériorés par une irradiation prolongée aux rayons X. Plusieurs cristaux ont donc été nécessaires.

Un premier cristal a servi à déterminer les paramètres cristallins et le groupe spatial qui sont les suivants: groupe centré *Pbca* du système orthorhombique: $a=31,358 (\pm 0,007)$, $b=15,697 (\pm 0,004)$, $c=7,749 (\pm 0,003)$ Å; $V=3814$ Å³ ($Z=8$), $D_c=1,174$ g cm⁻³.

Un second cristal a été utilisé pour la mesure des intensités diffractées, l'angle de Bragg θ ayant été limité à 52° pour limiter la durée de l'irradiation. Environ 2350 réflexions indépendantes ont ainsi été collectées avec un diffractomètre automatique à quatre cercles Siemens pour la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,5418$ Å). Par suite de la décroissance des intensités diffractées au cours du temps (20 % en deux jours), il a été nécessaire de les mettre à une même échelle. Aucune correction d'absorption n'a été faite, compte tenu des faibles dimensions du cristal utilisé (\approx cube de 0,25 mm de côté). Le coefficient moyen d'agitation thermique B_M évalué par la méthode de Wilson est égal à 4,7 Å².

Environ 1500 réflexions pour θ compris entre 50° et 65° ont été collectées à partir du troisième cristal, et les données ont été traitées de la même façon que précédemment.

Détermination de la structure et affinement

La structure a été déterminée par la méthode de la multiresolution (Germain, Main & Woolfson, 1971): les

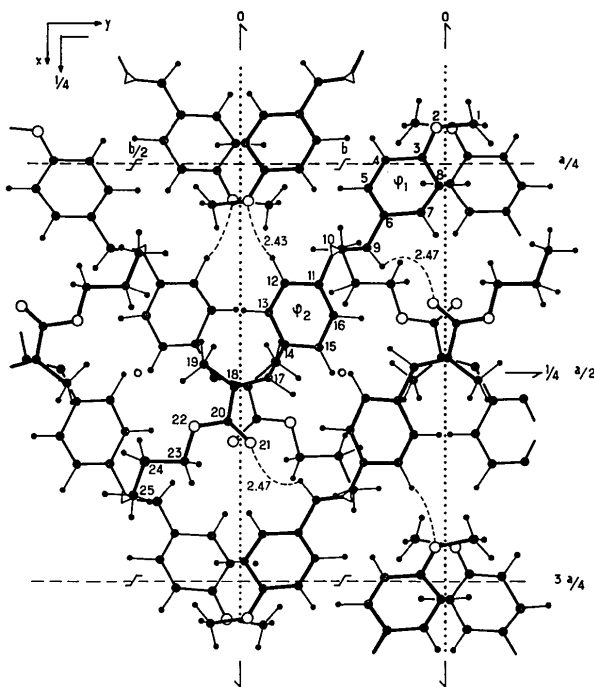
Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) et isotrope pour les atomes d'hydrogène

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> ₁₁	<i>B</i> ₂₂	<i>B</i> ₃₃	<i>B</i> ₁₂	<i>B</i> ₁₃	<i>B</i> ₂₃
C(1)	1995 (1)	13210 (2)	129 (6)	19 (1)	51 (2)	352 (10)	24 (2)	-17 (4)	-5 (7)
O(2)	2048 (1)	12315 (1)	-63 (3)	13 (0)	48 (1)	339 (6)	11 (1)	-24 (2)	-5 (4)
C(3)	2404 (1)	11945 (2)	616 (4)	10 (0)	43 (1)	220 (6)	6 (1)	1 (2)	2 (5)
C(4)	2427 (1)	11068 (2)	421 (2)	11 (0)	42 (1)	270 (7)	-1 (1)	-9 (3)	-19 (5)
C(5)	2771 (1)	10628 (2)	1063 (4)	10 (0)	38 (1)	274 (7)	0 (1)	1 (2)	-15 (5)
C(6)	3103 (1)	11059 (2)	1907 (4)	10 (0)	42 (1)	207 (6)	2 (1)	1 (2)	-10 (4)
C(7)	3073 (1)	11930 (2)	2072 (4)	12 (0)	45 (1)	234 (7)	-4 (1)	-7 (3)	-29 (5)
C(8)	2729 (1)	12383 (2)	1444 (4)	13 (0)	38 (1)	249 (7)	-1 (1)	-3 (3)	-22 (5)
C(9)	3479 (1)	10614 (2)	2545 (4)	11 (0)	47 (1)	210 (6)	1 (1)	-1 (2)	-1 (5)
N(10)	3530 (1)	9812 (1)	2378 (3)	11 (0)	45 (1)	240 (6)	2 (1)	-5 (2)	0 (4)
C(11)	3918 (1)	9441 (2)	2965 (4)	10 (0)	44 (1)	202 (6)	1 (1)	-5 (2)	-2 (5)
C(12)	3899 (1)	8630 (2)	3681 (5)	11 (0)	45 (1)	325 (9)	-3 (1)	8 (3)	31 (6)
C(13)	4261 (1)	8231 (2)	4254 (5)	11 (0)	42 (1)	289 (8)	0 (1)	11 (3)	47 (5)
C(14)	4660 (1)	8615 (2)	4115 (4)	11 (0)	46 (1)	170 (6)	5 (1)	3 (2)	6 (4)
C(15)	4676 (1)	9431 (2)	3394 (4)	10 (0)	44 (1)	209 (6)	-2 (1)	1 (2)	4 (5)
C(16)	4312 (1)	9836 (2)	2807 (4)	12 (0)	43 (1)	214 (6)	1 (1)	1 (2)	12 (5)
C(17)	5061 (1)	8225 (2)	4730 (4)	12 (0)	47 (1)	174 (6)	4 (1)	4 (2)	9 (5)
C(18)	5164 (1)	7403 (2)	4879 (4)	11 (0)	46 (1)	164 (6)	4 (1)	2 (2)	4 (4)
C(19)	4897 (1)	6659 (2)	4335 (4)	14 (0)	48 (1)	228 (7)	5 (1)	-8 (3)	-4 (5)
C(20)	5591 (1)	7236 (2)	5675 (4)	12 (0)	45 (1)	195 (6)	5 (1)	1 (2)	0 (5)
O(21)	5848 (1)	7775 (1)	6046 (4)	14 (0)	53 (1)	400 (7)	-2 (1)	-43 (2)	16 (4)
O(22)	5655 (1)	6410 (1)	5962 (3)	13 (0)	47 (1)	240 (5)	11 (1)	-13 (2)	2 (5)
C(23)	6055 (1)	6189 (2)	6781 (5)	14 (0)	61 (2)	244 (7)	17 (1)	-9 (3)	8 (6)
C(24)	6050 (1)	5235 (3)	7112 (5)	19 (1)	78 (2)	278 (9)	27 (2)	-2 (3)	71 (7)
C(25)	6482 (1)	4950 (3)	7741 (6)	22 (1)	101 (3)	315 (10)	42 (2)	18 (4)	67 (9)

Tableau 1 (suite)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(31)	1670 (0)	13370 (0)	-260 (0)	6,5
H(32)	2040 (0)	13380 (0)	1470 (0)	6,2
H(33)	2230 (0)	13530 (0)	-680 (0)	6,6
H(34)	2180 (0)	10730 (0)	-210 (0)	5,3
H(35)	2780 (0)	9950 (0)	922 (0)	5,2
H(37)	3320 (0)	12270 (0)	2710 (0)	3,9
H(38)	2710 (0)	13060 (0)	1590 (0)	5,2
H(39)	3720 (0)	10970 (0)	3180 (0)	4,7
H(42)	3600 (0)	8310 (0)	3770 (0)	5,4
H(43)	4240 (0)	7610 (0)	4820 (0)	4,8
H(45)	4980 (0)	9750 (0)	3290 (0)	4,3
H(46)	4340 (0)	10460 (0)	2240 (0)	8,6
H(47)	5300 (0)	8670 (0)	5100 (0)	6,3
H(48)	5100 (0)	6140 (0)	3920 (0)	5,7
H(49)	4690 (0)	6860 (0)	3270 (0)	5,7
H(50)	4700 (0)	6450 (0)	5410 (0)	5,9
H(51)	6320 (0)	6350 (0)	5930 (0)	5,5
H(52)	6090 (0)	6530 (0)	8000 (0)	5,7
H(53)	5810 (0)	5100 (0)	8090 (0)	7,8
H(54)	5970 (0)	4910 (0)	5920 (0)	8,0
H(55)	6540 (0)	5370 (0)	8810 (0)	9,6
H(56)	6470 (0)	4280 (0)	8130 (0)	10
H(57)	6720 (0)	5030 (0)	6730 (0)	9,8

réflexions 12,13,0 ($E=3,83$), 10,12,3 ($E=3,68$) et 13,11,1 ($E=3,60$) ont été choisies pour définir l'origine; les signes de sept réflexions (du type $gg0$, $g0g$, $0gg$) appartenant aux plans principaux ont été déterminés par la relation \sum_1 . Il a alors suffi d'une seule réflexion 15,13,2 ($E=3,04$) choisie comme symbole a pour assurer le processus de convergence. Parmi les 236 réflexions ayant un facteur normalisé $|E|$ supérieur à 1,60 les signes de 190 d'entre elles ont pu être déterminés avec une bonne probabilité. Les sections de

Fig. 1. Projection de la structure suivant l'axe Oz .

Fourier correspondantes ont permis de révéler pratiquement tous les atomes de la molécule.

L'affinement de la structure a été effectué en utilisant le programme d'Ahmed d'abord avec des coefficients d'agitation thermique isotrope B_i puis anisotrope B_{ij} : le facteur R est alors égal à 0,093. Tous les atomes d'hydrogène, y compris ceux des groupements méthoxy et propyl terminaux, caractérisés par une agitation thermique assez élevée ($B_i \approx 6,5 \text{ \AA}^2$), ont pu être localisés sur les sections différence de Fourier. L'affinement des coordonnées x, y, z et β_{ij} , pour les atomes C, N et O a alors été poursuivi, les atomes d'hydrogène étant replacés en position théorique* mais affectés d'un coefficient d'agitation thermique isotrope B_i ; le facteur R final est de 0,051.†

Les paramètres atomiques sont rassemblés dans le Tableau 1; la projection de la structure suivant l'axe Oz est représentée sur la Fig. 1.

Description de la molécule

(a) Distances et angles

Les longueurs des liaisons C-C, C=C, C=N, C-O et C=O et les angles de valence sont rassemblés avec leurs écarts-type dans le Tableau 2. Ils sont en bon accord avec ceux observés à l'état solide pour des molécules du même type; c'est le cas notamment:

- de plusieurs dérivés du *N*-salicylidène aniline (Bregman, Leiserowitz, Osaki & Schmidt, 1964) où les liaisons C-C, C=N, et N-C sont respectivement égales à 1,44, 1,28 et 1,41 Å en moyenne;

- des méthyl *m*- et *p*-bromocinnamates $\text{Br-}\varphi\text{-CH=CH-COOCH}_3$ avec des liaisons C-C, C=C, C-C' respectivement égales à 1,46, 1,28 et 1,51 Å en moyenne (Leiserowitz & Schmidt, 1965);

* Les distances carbone-hydrogène ont été prises égales à 1,07 Å pour les carbones sp^2 et 1,09 Å pour les carbones sp^3 , les angles C-C-H étant pris égaux à 120 et 109° respectivement, conformément aux résultats de la diffraction neutronique.

† La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30944: 13 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Longueurs de liaisons (Å) et écarts-type ($\times 10^3$) et angles de valence ($^\circ$) et écarts-type ($\times 10^2$)

C(1)—O(2)	1,420 (5)	C(13)—C(14)	1,395 (4)
O(2)—C(3)	1,364 (4)	C(14)—C(15)	1,398 (4)
O(3)—C(4)	1,389 (4)	C(15)—C(16)	1,384 (4)
C(3)—C(8)	1,385 (4)	C(16)—C(11)	1,389 (4)
C(4)—C(5)	1,374 (5)	C(14)—C(17)	1,477 (4)
C(5)—C(6)	1,402 (4)	C(17)—C(18)	1,336 (4)
C(6)—C(7)	1,377 (4)	C(18)—C(19)	1,501 (5)
C(7)—C(8)	1,382 (5)	C(18)—C(20)	1,495 (4)
C(6)—C(9)	1,455 (4)	C(20)—C(21)	1,202 (4)
C(9)—N(10)	1,274 (4)	C(20)—O(22)	1,330 (4)
N(10)—C(11)	1,422 (4)	C(20)—O(22)	1,448 (4)
C(11)—C(12)	1,388 (5)	C(23)—C(24)	1,516 (6)
C(12)—C(13)	1,371 (5)	C(24)—C(25)	1,509 (6)

Tableau 2 (suite)

C(1)—O(2)—C(3)	118,51 (25)	C(11)—C(12)—C(13)	120,93 (31)
O(2)—C(3)—C(4)	115,03 (25)	C(12)—C(13)—C(14)	121,41 (29)
O(2)—C(3)—C(8)	124,76 (26)	C(13)—C(14)—C(15)	117,25 (25)
C(4)—C(3)—C(8)	120,20 (27)	C(14)—C(15)—C(16)	121,55 (26)
C(3)—C(4)—C(5)	120,03 (28)	C(15)—C(16)—C(11)	120,02 (26)
C(4)—C(5)—C(6)	120,61 (28)	C(13)—C(14)—C(17)	124,22 (25)
C(5)—C(6)—C(7)	118,14 (26)	C(15)—C(14)—C(17)	118,49 (24)
C(6)—C(7)—C(8)	122,07 (27)	C(14)—C(17)—C(18)	129,27 (26)
C(7)—C(8)—C(3)	118,93 (27)	C(17)—C(18)—C(19)	126,27 (26)
C(5)—C(6)—C(9)	121,77 (25)	C(17)—C(18)—C(20)	114,98 (25)
C(7)—C(6)—C(9)	120,04 (25)	C(19)—C(18)—C(20)	118,73 (24)
C(6)—C(9)—N(10)	122,92 (26)	C(18)—C(20)—O(21)	124,94 (27)
C(9)—N(10)—C(11)	118,86 (24)	C(18)—C(20)—O(22)	112,03 (23)
N(10)—C(11)—C(12)	117,93 (26)	O(21)—C(20)—O(22)	123,01 (27)
C(12)—C(11)—C(16)	118,79 (27)	C(20)—O(22)—C(23)	116,03 (23)
N(10)—C(11)—C(16)	123,24 (25)	O(22)—C(23)—C(24)	107,65 (26)
		C(23)—C(24)—C(25)	109,86 (31)

- de différents esters carboxyliques (Kennard & Watson, 1972).

(b) Plans moyens

On peut décomposer la molécule en groupes d'atomes situés dans un même plan. Nous donnons ci-dessous les équations des plans moyens et les écarts en Å à ces plans, des atomes voisins.

1° - Le groupe *p*-méthoxybenzyle (atomes 2 à 9):

$$0,4864X + 0,1187Y - 0,8755Z = 5,3385$$

C(1) -0,035; O(2) +0,005; C(3) +0,001; C(4) +0,001; C(5) -0,010; C(6) -0,015; C(7) -0,007; C(8) -0,002; C(9) +0,022; N(10) +0,06 Å.

L'écart de l'atome C(1) au plan moyen est très faible. Le groupement méthyl est en position décalée par rapport à la liaison C(3)-C(8).

2° - Le groupe C(6)-C(9)=N(10)-C(11):

$$0,4246X + 0,1371Y - 0,8949Z = 5,1732$$

C(6) 0,017; C(9) 0,021; N(10) -0,011; C(11) 0,016 Å.

3° - Le groupe *p*-aminobenzyle (atomes 10 à 17):

$$-0,1294X + 0,4070Y + 0,9042Z = 6,5075$$

N(10) -0,002; C(11) +0,012; C(12) -0,003; C(13) -0,001; C(14) -0,012; C(15) 0,000; C(16) -0,003; C(17) +0,009 Å.

4° - Le groupe C(14)-C(17)=C(18)-C(20):



$$0,4081X + 0,0399Y - 0,9121Z = 3,6186$$

C(14) -0,022; C(17) +0,023; C(18) +0,007; C(19) +0,001; C(20) -0,018 Å.

5° - Le groupe carboxylique C(18)-C(20)-C(22);



$$0,4067X - 0,0924Y - 0,9089Z = 0,2777$$

C(18) -0,002; C(20) +0,007; O(21) -0,002; O(22) -0,001; C(23) -0,029 Å.

L'écart de l'atome C(23) est tout juste significatif.

(c) Conformation

La conformation de la molécule de MBAMCP est entièrement décrite par les angles de torsion τ , autour de simples liaisons, ainsi définis: l'origine ($\tau=0^\circ$) correspond à la position éclipsée, la rotation positive autour de la liaison correspondant au sens des aiguilles d'une montre, l'ensemble étant regardé dans le sens de la numérotation croissante.

Pour l'un des deux énantiomères, représenté sur la Fig. 2, la conformation est entièrement définie par les valeurs suivantes des angles de torsion: $\tau_1 = -1,7$,

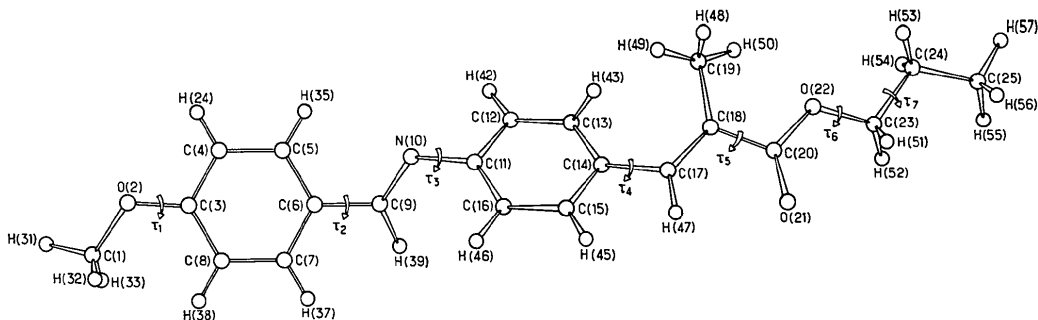


Fig. 2. Conformation de la molécule.

$\tau_2 = +3,0$, $\tau_3 = -36,1$, $\tau_4 = +20,8$, $\tau_5 = +172,4$, $\tau_6 = -178,7$, $\tau_7 = +176,1$, $\tau_8 = -172,2^\circ$.

Elles sont de signes contraires pour l'autre énantiomère.

Les deux noyaux phényl ne sont pas coplanaires par suite de la gêne stérique entre les atomes H(39) et H(46), la rotation se faisant autour de la liaison N(10)-C(11). L'angle formé par les plans benzéniques est voisin de 36° . Une distorsion similaire est observée dans le cristal de *p*-azoxyanisole où l'angle entre les deux cycles phényle est de $22,6^\circ$ alors qu'ils sont coplanaires dans le cristal de 4,4'-azodiphénétol. La valeur observée pour l'angle τ_3 est cependant minimum puisque la distance entre ces deux atomes d'hydrogène qui est égale à 2,23 Å est légèrement inférieure à la somme des rayons de van der Waals 2,34 Å (Kitaigorodskii, 1973). Il en est de même pour la torsion τ_4 autour de l'axe C(14)-C(17) imposée par la présence du groupe méthyle. Le groupement ester propylique terminal a une conformation quasi-étendue avec les angles τ tous proches de 180° .

Cohésion cristalline

Les huit molécules de la maille cristalline sont associées par paires ainsi qu'on peut le voir sur la Fig. 1. On peut considérer que l'unité structurale est un dimère formé de deux molécules antiparallèles énantiomères, symétriques par rapport à un centre $\bar{1}$, distantes en moyenne de 5,5 Å et dont les axes forment des angles proches de 25° avec le plan xOy et de 35° avec le plan xOz .

Les distances interatomiques les plus courtes sont rassemblées dans le Tableau 3. Les interactions entre molécules voisines résultent essentiellement de forces

Tableau 3. Distances intermoléculaires les plus courtes (Å)

Liaison	Distance	Homologues
O(21, I) ··· H(39, II + b)	2,47	II = 1 - x, 1 - y, 1 - z
H(39, I) ··· O(21, II + b)	2,47	
H(42, I) ··· O(2, III + b)	2,43	III = $\frac{1}{2} - x, 1 - y, z + \frac{1}{2}$
O(2, I) ··· H(42, III + b - c)	2,43	
H(50, I) ··· C(15, IV + b)	2,70	IV = x, $\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
H(51, I) ··· C(6, V - b)	2,89	
H(57, I) ··· C(5, V - b)	2,85	V = 1 - x, $\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
H(55, I) ··· C(9, V - b + c)	2,85	
H(56, I) ··· C(12, V - b + c)	2,91	

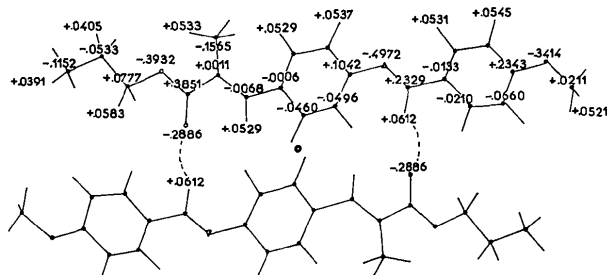


Fig. 3. Distribution des charges atomiques partielles en électron.

de dispersion et électrostatiques. Ces dernières sont particulièrement importantes compte tenu de l'existence de moments dipolaires locaux sur les groupements méthoxy, imino et ester. Ces mêmes groupements sont également impliqués dans les distances minimales. Ainsi, dans le dimère, on constate l'existence d'interactions fortes entre groupements imino et ester [distance H(39) ··· O(21) inférieure à la somme des rayons de van der Waals] provoquant un rapprochement entre les cycles φ_2 parallèles et décalés. L'atome d'oxygène O(2) d'une molécule appartenant à un premier dimère interagit fortement avec l'atome H(42) du cycle φ_2 d'une molécule d'un second dimère. A côté de ces deux liaisons assez fortes existent un certain nombre de distances assez courtes entre atomes de carbone chargés négativement et atomes d'hydrogène chargés positivement; c'est ainsi que les trois atomes d'hydrogène H(55), H(56), H(57) du groupement -CH₃ propylique sont respectivement proches des atomes C(5), C(12) et C(15) appartenant à des molécules voisines. Des interactions sont également possibles entre groupements méthoxy se déduisant l'un de l'autre d'un glissement $c/2$, bien qu'à la limite de la somme des rayons de van der Waals. Les interactions dans le cristal sont en fait très complexes mais mettent quand même en évidence le rôle déterminant joué par les groupements polaires dans l'organisation des phases cristallines de corps mésomorphes, rôle déjà souligné par Galigné.

Nous avons cherché à décrire quantitativement les interactions électrostatiques en calculant une distribution de charges partielles localisées sur les atomes d'une molécule. Nous avons utilisé la méthode semi-empirique de Del Ré (1958) pour les charges σ et la méthode d'orbitales moléculaires de Hückel décrite par Pullman & Pullman (1963) pour les charges π en corrigeant les paramètres introduits dans cette dernière pour tenir compte des deux rotations internes τ_3 et τ_4 . Les charges partielles sommes des charges σ et π localisées sur les atomes sont portées sur la Fig. 3. Cette distribution rend bien compte des moments dipolaires locaux sur les groupements méthoxy, imino et ester; elle conduit à un moment dipolaire total de la molécule de MBAMCP de 4,1 D qui, en l'absence de valeur expérimentale pour ce composé, peut être comparé au moment dipolaire du méthoxybenzylidène butylaniline (MBBA) de 2,2 D d'après Maurel & Price (1973); la différence provient du moment dipolaire du groupement ester qui n'existe pas dans le MBBA. Nous avons évalué l'énergie d'interaction entre deux molécules d'un dimère en tenant compte uniquement des termes de van der Waals et électrostatiques. L'énergie de van der Waals entre les atomes i et j distants de r_{ij} a été calculée à l'aide d'une fonction de Buckingham:

$$E_{vw}(i,j) = -\frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + A_{ij} \exp(-B_{ij}r_{ij})$$

où les valeurs des 3 paramètres A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} , évalués par Liquori, Damiani & Decoen (1968) sont rassemblées

dans le Tableau 4. L'énergie électrostatique est de la forme :

$$E_a(i,j) = 332 \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}}$$

où les charges électroniques q_i et q_j ont été calculées précédemment, ϵ constante diélectrique locale a été prise égale à 1, valeur couramment utilisée pour le cristal. L'énergie totale d'interaction ainsi calculée entre deux molécules d'un dimère considéré comme isolé est de 7,8 kcal mol⁻¹.

La valeur particulièrement élevée de cette énergie permet de supposer que l'unité structurale formée de deux molécules antiparallèles subsiste dans le nématique. Cette hypothèse a déjà été envisagée sur d'autres bases dans le méthoxybenzylidène-butylaniline par Maurel & Price.

Tableau 4. Coefficients de la fonction de Buckingham pour les différentes paires atomiques (Liquori et al., 1968)

Paires d'atomes	$A_{ij} \times 10^{-3}$ (kcal mol ⁻¹)	B_{ij} (Å ⁻¹)	C_{ij} kcal mol ⁻¹ Å ⁶
C-C	237,0	4,320	297,8
C-O	212,1	4,435	244,0
C-N			
O-O	186,4	4,550	200,0
O-N			
N-N	31,4	4,201	121,1
H-C			
H-O	28,1	4,316	99,2
H-N			
H-H	6,6	4,082	49,2

Conclusion

La structure cristalline de la forme A du MBAMCP se caractérise par la présence de molécules associées par paires, elles-mêmes orientées dans quatre directions principales et empilées de façon croisée. Dans cette structure très imbriquée, il n'y a pas d'éléments favorables à la formation d'une mésophase smectique: orientations moléculaires localement parallèles, extrémités des molécules situées dans des plans parallèles. Il

n'existe pas non plus de relation simple entre la structure cristalline et celle de la phase nématique; pourtant la formation de cette mésophase pourrait correspondre à la rupture des interactions entre dimères, ceux-ci étant alors libres de s'aligner localement parallèlement. Nous nous proposons d'étudier la structure d'un composé voisin ne possédant pas de groupe méthyl en α sur le cinnamate et qui est smectogène.

Nous remercions B. Maigret, Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris, de l'aide apportée dans le calcul des charges.

Références

- BERNAL, J. D. & CROWFOOT, D. (1933). *Trans. Faraday Soc.* **29**, 1032-1049.
- BREGMAN, J., LEISEROWITZ, L., OSAKI, K. & SCHMIDT, G. M. (1964). *J. Chem. Soc.* pp. 2086-2093.
- DEL RÉ, G. (1958). *J. Chem. Soc.* pp. 4031-4040.
- GALIGNÉ, J. L. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1977-1984.
- GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1523-1529.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **27**, 368-73.
- KENNARD, O. & WATSON, D. G. (1972). *Molecular Structures and Dimensions*. Utrecht: Oosthoek.
- KITAIGORODSKII, A. I. (1973). *Molecular Crystals and Molecules*, pp. 10-18. London: Academic Press.
- KRIGBAUM, W. R. & BARBER, P. G. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1884-1891.
- KRIGBAUM, W. R., CHATANI, Y. & BARBER, P. G. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 97-102.
- LECLERCQ, M., BILLARD, J. & JACQUES, J. (1970). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **10**, 429-432.
- LEISEROWITZ, L. & SCHMIDT, G. M. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1058-1067.
- LIQUORI, A. M., DAMIANI, A. & DECOEN, J. L. (1968). *J. Mol. Biol.* **33**, 445-450.
- MAUREL, P. & PRICE, A. M. (1973). *Trans. Faraday Soc.* **69**, 1486-1490.
- PULLMAN, A. & PULLMAN, B. (1963). *Quantum Biochemistry*, pp. 67-91. New York: Interscience.
- SY, D., SANSON, A. & PTAK, M. (1972). *Solid State Commun.* **10**, 985-88.