

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.

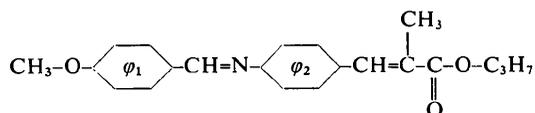
Introduction

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 → 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 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: $\tau_1 = -1,7$,

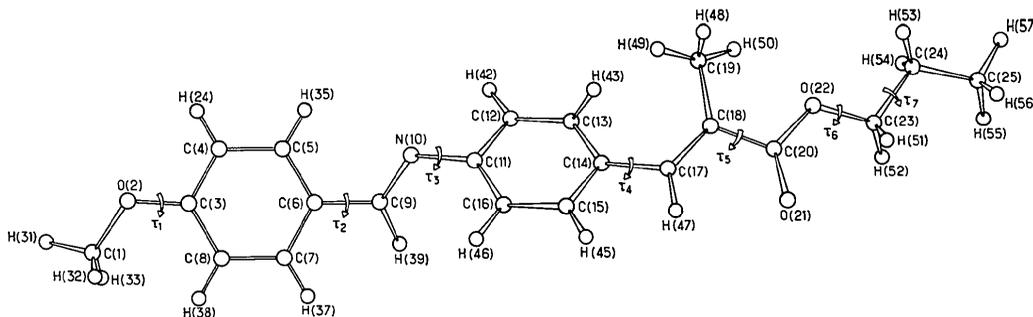


Fig. 2. Conformation de la molécule.

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.