

Acta Cryst. (1977). B33, 1701–1710

Structure de la Phase Cristalline à Température Ambiante (20°C) du Dérivé Bis-*p*-butylanilino de l'Acide Téréphtalique (TBBA). I

PAR J. DOUCET

Laboratoire de Physique des Solides associé au CNRS, Bâtiment 510, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

J.-P. MORNON

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

R. CHEVALIER

Laboratoire de Physique des Matériaux, UER Sciences, BP 45, 63170 Aubière, France

ET A. LIFCHITZ

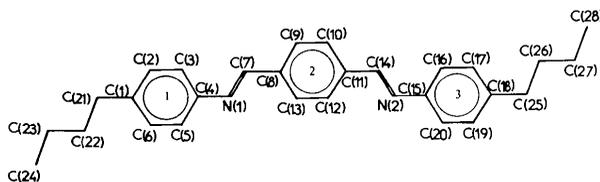
Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

(Reçu le 15 octobre 1976, accepté le 10 novembre 1976)

The crystal structure at room temperature (20°C) of TBBA has been solved; this compound gives rise to several liquid-crystal forms at higher temperatures. A model for the disorder of the butyl side chains is proposed. This disorder is probably connected with the transition point at 113°C which leads to a smectic *B* form. The lattice parameters of the low-temperature crystalline form have been determined. At 20°C TBBA crystallizes in the monoclinic system, *C*2/*c*, *Z* = 8, with *a* = 53.2 (±0.1), *b* = 5.75 (±0.005), *c* = 17.57 (±0.003) Å, β = 115.47 (±0.05)°. *MULTAN* and a full-matrix least-squares refinement have been employed. Final *R* and *R*_w values are 0.133 and 0.167 for the 4020 reflexions. The two butyl side chains have only been partially refined since disorder does not allow an accurate description.

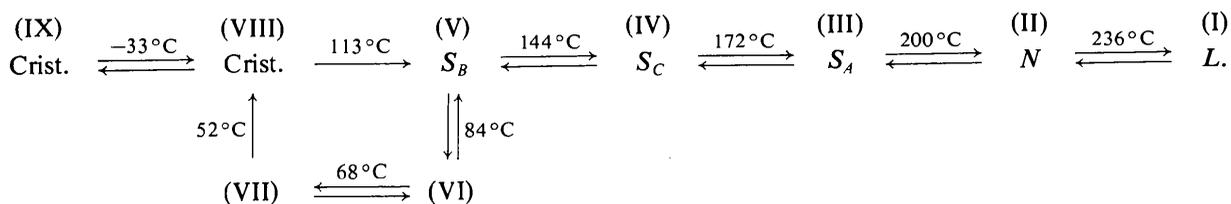
Introduction

Le dérivé bis-*p*-butylanilino de l'acide téréphtalique



(TBBA) présente, en fonction de la température, plusieurs phases dont certaines sont mésomorphes; la succession des phases est la suivante:

La phase I constitue la phase liquide isotrope, les phases II, III et IV sont des phases mésomorphes respectivement nématique, smectique *A* et smectique *C*. La structure des trois autres phases mésomorphes V, VI et VII a été décrite précédemment (Doucet, Levelut & Lambert, 1973, 1974): ce sont des phases smectiques qui présentent un ordre cristallographique 'local' à l'intérieur des couches. Enfin, les phases VIII et IX sont deux phases cristallines. Nous avons entrepris la détermination de la structure de la phase VIII dans le but d'obtenir une meilleure compréhension de la transition cristal → phase smectique *B* [(VIII) → (V)]. En effet, à notre connaissance, peu de structures cristallines de composés susceptibles de donner naissance à des



cristaux liquides ont été établies (Lesser, de Vries, Reed & Brown, 1975; Cotrait, Destrade & Gasparoux, 1975; Cotrait, Sy & Ptak, 1975; Krigbaum & Taga, 1974; Bürgi & Dunitz, 1970); de plus, aucune d'entre elles ne conduit, par chauffage, à une phase smectique ordonnée de type *B*, *E* ou *G*, mais seulement à des phases smectiques de type *A*. D'autre part, la détermination de la structure du TBBA s'avère utile en facilitant l'interprétation des résultats obtenus par diffusion de neutrons (Hervet, Volino, Dianoux & Lechner, 1974), par DMR (Charvolin & Deloche, 1976), par spectroscopie Raman (Schnur & Fontana, 1974; Dvorjetski, Volterra & Wiener-Avneer, 1975) et par ESR (Meirovitch & Luz, 1975).

Cet travail est composé de deux parties: la partie I est consacrée à la description de la structure cristalline à température ambiante; la partie II (Doucet, Levelut & Lambert, 1977) traite plus précisément de la transition de phase cristal \rightarrow smectique *B* à 113°C.

Mesures

Les cristaux de TBBA ont été obtenus en solution dans l'acétone, par évaporation du solvant. Ils se présentent sous la forme de parallélépipèdes jaunes, transparents et très allongés. La maille et le groupe spatial ont été déterminés à partir de diagrammes de Weissenberg et de précession. Les caractéristiques cristallographiques du TBBA, à la température ambiante, sont les suivantes: maille monoclinique, $C2/c$, $a = 53,2 (\pm 0,1)$, $b = 5,75 (\pm 0,005)$, $c = 17,57 (\pm 0,03)$ Å, $\beta = 115,47 (\pm 0,05)^\circ$, $V = 4854$ Å³; $Z = 8$, $M_r = 396$, D_m (obtenue par flottaison) = $1,07 (\pm 0,02)$, $D_c = 1,083$ g cm⁻³. Les tests du pouvoir rotatoire et de doublement de fréquence sont négatifs et confirment la centrosymétrie du cristal; les axes cristallographiques b et c sont respectivement parallèles aux longueurs et aux largeurs des plaquettes.

Quelques réflexions faibles, d'indices $h0l$: $l = 2n + 1$, interdites par le groupe d'espace, ont été observées sur les clichés de Weissenberg et sur diffractomètre automatique. Elles apparaissent dans des conditions

géométriques permettant le phénomène de double réflexion (Renninger). Leur apparition doit se trouver facilitée dans le cristal de TBBA par la présence de réflexions très intenses et par un paramètre a relativement grand (53,2 Å).

Les intensités des taches de Bragg ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 avec le rayonnement Cu $K\alpha$. Ayant à notre disposition soit des cristaux volumineux, soit des plaquettes de largeur assez faible, mais d'épaisseur insuffisante, nous avons préféré, compte tenu du facteur d'agitation thermique moyen élevé (~ 6 Å²), utiliser un cristal de la première catégorie ($\sim 0,8 \times 0,8 \times 0,8$ mm), afin d'obtenir des informations à haut θ , l'absorption dans le cas de ce cristal relativement isodimensionnel ne devant pas affecter de manière trop importante la précision de cette étude. Une première série de mesures sur un plus petit cristal n'avait pas permis de conduire un affinement correct (nombre insuffisant de mesures à haut θ).

Seules les intensités des réflexions ont été mesurées, le fond continu résultant d'une série unique de mesures en fonction de θ . Cinq réflexions (200, 004, 204, 312 et 112) ont été éliminées, leur mesure étant trop imprécise en raison de leurs très fortes intensités ($|U_h| \sim 0,5$).

Détermination de la structure

La détermination de la structure à partir de la première série des mesures a été extrêmement laborieuse, les ressources classiques de *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) se trouvant insuffisantes pour faire apparaître un fragment moléculaire satisfaisant. Un artifice de calcul a été employé; les $|E|$ ont été renormalisés de manière que toutes les rangées h , k ou l aient une moyenne $\langle |E|^2 \rangle = 1,0$ quelle que soit la rangée considérée. L'emploi de *MULTAN* avec les $|E| > 1,5$ calculés de cette manière a conduit directement à la solution.

Nous avons vérifié que la deuxième série de mesures d'intensités effectuée sur le cristal décrit ci-dessus permet au programme *MULTAN* de parfaitement fonctionner sans artifice particulier. Parmi les seize solutions

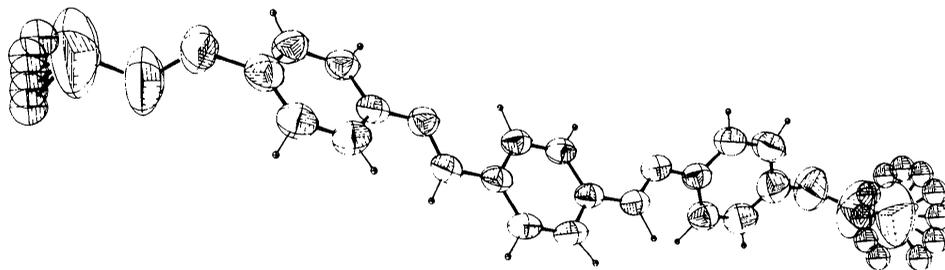


Fig. 1. Molécule représentée avec les ellipsoïdes d'agitation thermique à 50% de probabilité; les déplacements des atomes C(24) et C(28) sont visualisés par respectivement cinq et onze positions.

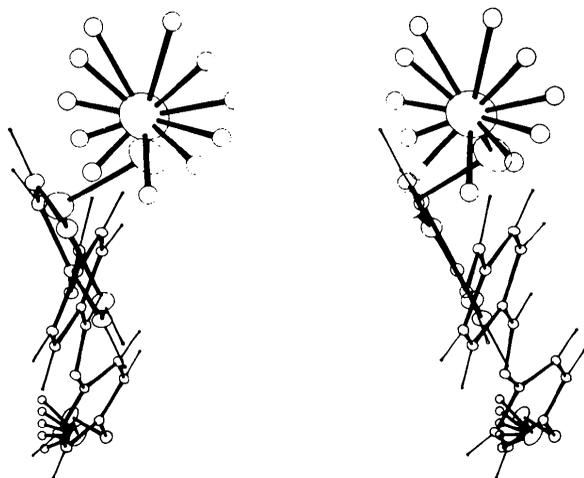
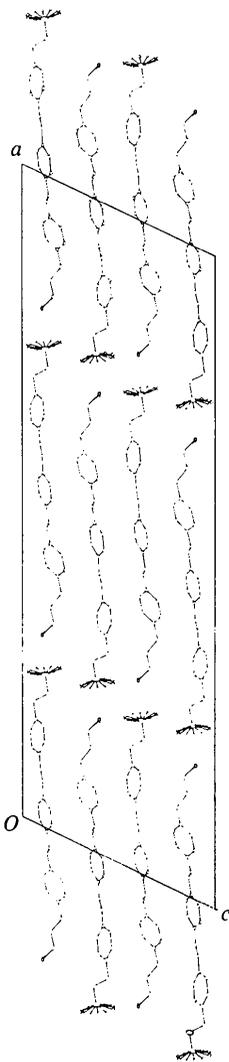


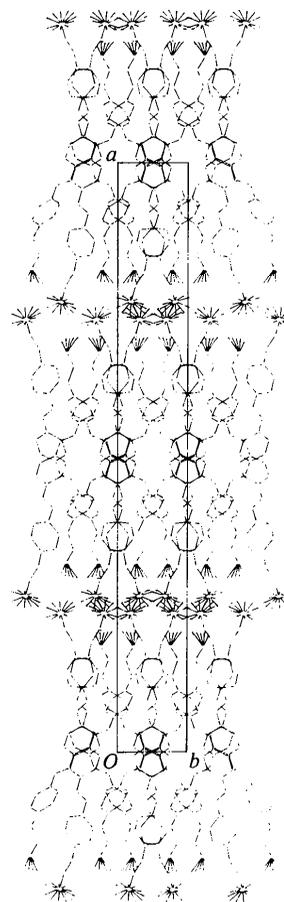
Fig. 2. Vue stéréoscopique de la molécule.

Fig. 3. Projection de la structure sur le plan *ac* parallèlement à *b*.

proposées, celle de meilleur 'combined FOM' (3,0) conduit directement à la reconnaissance de toute la molécule, excepté les extrémités des chaînes constituées d'atomes particulièrement agités. Quelques cycles d'affinement, suivis de série-différences, ont permis de localiser les positions moyennes des atomes C(22), C(23), C(26) et C(27), les atomes C(24) et C(28) restant à positionner à un stade plus avancé de l'affinement.

Affinement

L'affinement des facteurs de structure par moindres carrés en matrice complète avec l'approximation d'une agitation thermique anisotrope conduit à une série-différence faisant alors apparaître tous les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone de type sp^2 . Par contre, les atomes de carbone terminaux C(24) et C(28) des deux chaînes aliphatiques restent encore très mal définis. D'autre part, alors que la géométrie de la partie moléculaire centrale est, après affinement, par-

Fig. 4. Projection de la structure sur le plan *ab* parallèlement à *c*

faitement correcte, celle des chaînes aliphatiques présente d'importantes anomalies; on relève, par exemple, les distances suivantes: C(21)—C(22) 1,44, C(22)—C(23) 1,64, C(23)—C(24) 0,94, C(25)—C(26) 1,40, C(26)—C(27) 1,70, et C(27)—C(28) 1,10 Å. Un désordre couplé à une agitation thermique importante est sans aucun doute à l'origine de ces anomalies, des 'B' isotropes de 10 à 40 affectant ainsi les atomes des chaînes butyles. Dans ces conditions, l'indice R vaut 0,100 et R_w 0,093 pour les 3681 réflexions les plus intenses.

Afin de préciser les caractéristiques de ce désordre, nous avons calculé des cartes de densité électronique à haute résolution pour les portions de la maille contenant les chaînes aliphatiques. Les calculs ont nécessité la mise au point d'un nouveau programme. En effet, les programmes classiques de transformation de Fourier ne permettent pas d'obtenir, dans notre cas, une

résolution suffisante en raison, en particulier, de la valeur élevée du paramètre a .

Le programme que nous avons mis au point combine une transformation de Fourier classique suivant la direction de l'axe réciproque $[0k0]$ avec des transformations de Fourier rapides (algorithme de Cooley—Tukey) suivant les deux autres directions $[h00]$ et $[001]$.

A partir de la partie centrale de la molécule [partie comprise entre les atomes C(21) et C(25)], une série d'itérations permet, à l'aide de ce programme, de mettre en évidence les zones de délocalisation pour chacun des atomes des chaînes. L'amplitude de ces délocalisations est modérée pour C(22), C(23), C(26) et C(27), ce qui permet de considérer l'approximation anisotrope comme grossièrement acceptable. Par contre, C(24) et surtout C(28) sont extrêmement délocalisés et il a été jugé préférable de rendre compte de ce phénomène par

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique [anisotropes ($\times 10^4$) et isotropes pour les atomes d'hydrogène et C(24)]

\bar{B} représente une estimation du facteur d'agitation thermique isotrope pour les atomes affinis anisotropiquement.

	x	y	z	β_{11} ou B	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	\bar{B}
C(1)	3960 (1)	6177 (8)	1817 (3)	7 (0)	441 (17)	54 (2)	-5 (2)	6 (1)	-19 (5)	5,9
C(2)	4106 (1)	4186 (7)	2194 (3)	8 (0)	408 (15)	55 (2)	-4 (2)	9 (1)	16 (5)	6,0
C(3)	4318 (1)	3353 (7)	2019 (2)	8 (0)	366 (15)	48 (2)	3 (2)	7 (1)	19 (4)	5,6
C(4)	4395 (1)	4504 (6)	1449 (2)	6 (0)	287 (12)	46 (2)	-6 (1)	4 (0)	4 (4)	4,7
C(5)	4251 (1)	6503 (7)	1069 (3)	7 (0)	327 (13)	59 (2)	-3 (1)	8 (1)	19 (4)	5,5
C(6)	4037 (1)	7300 (7)	1242 (3)	7 (0)	349 (15)	67 (2)	8 (1)	7 (1)	26 (5)	6,0
C(7)	4710 (1)	1769 (6)	1382 (2)	6 (0)	327 (13)	47 (2)	-8 (1)	6 (0)	-4 (4)	4,9
C(8)	4952 (1)	1079 (6)	1244 (2)	6 (0)	284 (12)	41 (2)	-7 (1)	5 (0)	-12 (3)	4,5
C(9)	5074 (1)	-1078 (6)	1509 (2)	7 (0)	264 (12)	51 (2)	-4 (1)	8 (0)	4 (4)	5,2
C(10)	5314 (1)	-1663 (6)	1428 (2)	8 (0)	236 (12)	53 (2)	0 (1)	7 (1)	4 (4)	5,4
C(11)	5437 (1)	-142 (6)	1075 (2)	7 (0)	273 (12)	42 (2)	-2 (1)	5 (0)	-8 (4)	4,6
C(12)	5305 (1)	2012 (6)	772 (2)	7 (0)	303 (12)	45 (2)	-3 (1)	7 (0)	10 (4)	4,9
C(13)	5068 (1)	2608 (6)	854 (2)	7 (0)	282 (12)	45 (2)	1 (1)	5 (0)	11 (4)	4,8
C(14)	5695 (1)	-737 (6)	1029 (2)	7 (0)	297 (13)	44 (2)	0 (1)	5 (0)	2 (4)	5,0
C(15)	6091 (1)	122 (7)	841 (2)	7 (0)	329 (13)	49 (2)	0 (2)	7 (0)	9 (4)	5,4
C(16)	6123 (1)	-1934 (8)	466 (3)	8 (0)	432 (16)	58 (2)	0 (2)	9 (1)	-16 (5)	6,3
C(17)	6367 (1)	-2356 (9)	381 (3)	10 (0)	471 (19)	84 (3)	6 (2)	15 (1)	-20 (6)	8,0
C(18)	6591 (1)	-875 (10)	683 (4)	10 (0)	589 (24)	92 (3)	4 (2)	15 (1)	-2 (7)	8,7
C(19)	6559 (1)	1158 (9)	1078 (4)	10 (0)	521 (21)	112 (4)	-15 (2)	16 (1)	-29 (8)	9,0
C(20)	6311 (1)	1658 (8)	1142 (3)	9 (0)	417 (17)	93 (3)	-5 (2)	16 (1)	-16 (6)	7,7
C(21)	3724 (0)	7125 (0)	2018 (0)	7 (0)	669 (46)	86 (6)	5 (4)	13 (1)	-31 (14)	8,1
C(22)	3437 (0)	6000 (0)	1460 (0)	7 (1)	1483 (90)	163 (9)	-13 (6)	16 (2)	-222 (25)	14,3
C(23)	3207 (0)	6875 (0)	1710 (0)	10 (1)	2388 (—)	228 (14)	-34 (9)	22 (3)	-330 (40)	21,2
C(24)	2940 (0)	5937 (0)	1015 (0)	44,6 (1,3)						
C(25)	6860 (0)	-1279 (0)	547 (0)	10 (1)	1053 (74)	155 (10)	20 (6)	22 (2)	-13 (24)	12,8
C(26)	7080 (0)	-2500 (0)	1340 (0)	12 (1)	1735 (—)	247 (17)	50 (9)	30 (3)	173 (38)	19,5
C(27)	7324 (0)	-3125 (0)	1145 (0)	16 (1)	2513 (—)	373 (25)	35 (13)	41 (5)	67 (60)	28,4
N(1)	4616 (1)	3838 (5)	1252 (2)	6 (0)	323 (11)	54 (1)	1 (1)	7 (0)	19 (3)	5,1
N(2)	5846 (1)	752 (5)	898 (2)	7 (0)	312 (11)	56 (2)	2 (1)	9 (0)	4 (3)	5,5

	x	y	z	B		x	y	z	B
H(C2)	4030 (0)	2940 (0)	2500 (0)	5,3	H(C12)	5400 (0)	3090 (0)	510 (0)	4,4
H(C3)	4420 (0)	1980 (0)	2340 (0)	4,9	H(C13)	5000 (0)	4260 (0)	700 (0)	4,2
H(C5)	4320 (0)	7370 (0)	660 (0)	4,7	H(C14)	5780 (0)	-2500 (0)	1170 (0)	4,2
H(C6)	3960 (0)	8750 (0)	1050 (0)	5,5	H(C16)	5950 (0)	-3090 (0)	190 (0)	5,4
H(C7)	4630 (0)	510 (0)	1640 (0)	4,4	H(C17)	6390 (0)	-3820 (0)	120 (0)	6,6
H(C9)	4980 (0)	-2210 (0)	1830 (0)	4,4	H(C19)	6690 (0)	2360 (0)	1250 (0)	7,8
H(C10)	5430 (0)	-3090 (0)	1680 (0)	4,8	H(C20)	6300 (0)	3100 (0)	1410 (0)	6,6

deux séries continues de positions visualisées sur les Figs. 1–4 par respectivement cinq et onze positions atomiques. L'atome C(28) décrit ainsi un tore non complètement fermé sur lui-même qui n'a pu être mis en évidence, sur série-différence, qu'une fois tous les autres atomes positionnés. Ce modèle conduit à des distances et angles interatomiques acceptables pour les deux chaînes butyles, compte-tenu qu'aucun affinement complet n'est envisageable pour celles-ci (distances C–C de l'ordre de 1,5 Å et angles C–C–C de l'ordre de 110°).

Un dernier cycle d'affinement des facteurs d'agitation thermique conduit à un facteur $R = 0,133$ ($R_w = 0,167$) pour les 4020 réflexions les plus intenses considérées comme observées et non pondérées.* Les positions des atomes C(22), C(23), C(24), C(26) et C(27) n'ont pas été réaffinés à cette occasion et l'atome C(28) n'a pas été introduit. Les positions des atomes d'hydrogène et leur agitation thermique n'ont pas été affinés (un B légèrement inférieur à celui de leur atome porteur leur a été attribué).

Conformation moléculaire

Bien que de constitution chimique symétrique, la conformation moléculaire ne manifeste aucune symétrie; elle est *gauche*. La molécule se présente sous une forme étendue, de longueur 28 Å environ.

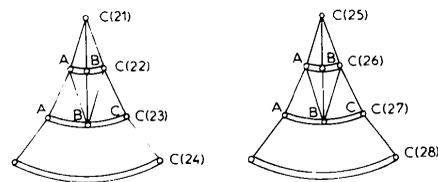
Le Tableau 1 regroupe les paramètres atomiques obtenus à l'issue de l'affinement à l'exception de C(28). Les coordonnées de C(24) correspondent à la position moyenne de l'atome. Les positions atomiques décrivant les délocalisations de C(24) et C(28) sont consignées au Tableau 2; ce sont ces positions qui sont reportées sur les Figs. 1, 3 et 4.

Dans les Tableaux 3 et 4 sont reportées les longueurs des liaisons et angles de valence. Ces grandeurs ne présentent pas de différences notables avec leurs homologues observés dans des composés semblables; en particulier, les longueurs des liaisons CH=N (1,261 et 1,272 Å) sont voisines de celles observées par Cotrait *et al.* (1975) (1,274 Å) et par Lesser *et al.* (1975) (1,269 et 1,273 Å).

Le Tableau 5 regroupe les atomes définissant les plans moyens les plus caractéristiques, la distance de quelques atomes à ces plans et les angles dièdres formés par ces plans entre eux.

Les cycles benzéniques possèdent une bonne planéité; par contre, les atomes C(7) et C(14) s'écartent de façon notable du plan du cycle central (respective-

Tableau 2. Coordonnées des positions extrêmes et de quelques points intermédiaires des 'courbes' décrites par les atomes des chaînes butyles; schéma des positions pouvant être reliées entre elles



	x	y	z
C(21)	0,3724	0,7125	0,2018
C(22)A	0,344	0,585	0,148
C(22)B	0,344	0,625	0,145
C(23)A	0,321	0,625	0,181
C(23)B	0,321	0,687	0,172
C(23)C	0,321	0,719	0,167
C(24)A	0,294	0,562	0,101
C(24)B	0,294	0,625	0,101
C(24)C	0,295	0,687	0,102
C(24)D	0,295	0,750	0,103
C(24)E	0,298	0,781	0,104
C(25)	0,6860	-0,1279	0,0546
C(26)A	0,705	-0,300	0,125
C(26)B	0,708	-0,250	0,134
C(27)A	0,732	-0,344	0,114
C(27)B	0,732	-0,313	0,115
C(27)C	0,733	-0,250	0,116
C(28)B	0,746	-0,540	0,161
C(28)C	0,755	-0,451	0,195
C(28)D	0,758	-0,330	0,203
C(28)E	0,759	-0,205	0,191
C(28)F	0,755	-0,112	0,153
C(28)G	0,748	-0,079	0,109
C(28)H	0,740	-0,112	0,064
C(28)I	0,730	-0,205	0,031
C(28)J	0,725	-0,330	0,019
C(28)K	0,724	-0,451	0,034
C(28)L	0,727	-0,540	0,070

Tableau 3. Longueurs des liaisons (Å) et écarts-type ($\times 10^3$)

C(1)–C(2)	1,382 (11)	C(20)–C(15)	1,374 (11)
C(2)–C(3)	1,379 (10)	C(1)–C(21)	1,541 (7)
C(3)–C(4)	1,400 (10)	C(21)–C(22)	1,557 (0)
C(4)–C(5)	1,384 (9)	C(22)–C(23)	1,551 (0)
C(5)–C(6)	1,379 (10)	C(23)–C(24)	1,520 (0)
C(6)–C(1)	1,401 (11)	C(18)–C(25)	1,564 (10)
C(4)–N(1)	1,415 (8)	C(25)–C(26)	1,551 (0)
N(1)–C(7)	1,272 (8)	C(26)–C(27)	1,522 (0)
C(7)–C(8)	1,466 (9)	C(2)–H(C2)	1,073 (7)
C(8)–C(9)	1,384 (9)	C(3)–H(C3)	0,986 (7)
C(9)–C(10)	1,385 (9)	C(5)–H(C5)	1,062 (7)
C(10)–C(11)	1,389 (9)	C(6)–H(C6)	0,926 (7)
C(11)–C(12)	1,410 (9)	C(7)–H(C7)	1,038 (6)
C(12)–C(13)	1,372 (9)	C(9)–H(C9)	1,112 (6)
C(13)–C(8)	1,410 (9)	C(10)–H(C10)	1,007 (7)
C(11)–C(14)	1,449 (9)	C(12)–H(C12)	1,025 (6)
C(14)–N(2)	1,261 (9)	C(13)–H(C13)	1,012 (6)
N(2)–C(15)	1,402 (9)	C(14)–H(C14)	1,094 (6)
C(15)–C(16)	1,399 (10)	C(16)–H(C16)	1,068 (8)
C(16)–C(17)	1,389 (12)	C(17)–H(C17)	0,991 (9)
C(17)–C(18)	1,375 (14)	C(19)–H(C19)	0,934 (10)
C(18)–C(19)	1,407 (14)	C(20)–H(C20)	0,967 (8)
C(19)–C(20)	1,404 (13)		

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32303: 19 pp.). 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 4. Angles de valence (°) et écarts-type

Le sommet de l'angle est le deuxième terme.

C(21)–C(1)–C(2)	121,9 (1,4)	N(2)–C(15)–C(16)	123,9 (1,4)	H(C5)–C(5)–C(6)	123,6 (1,5)
C(21)–C(1)–C(6)	121,4 (1,3)	N(2)–C(15)–C(20)	118,0 (1,4)	C(5)–C(6)–H(C6)	119,7 (1,6)
C(1)–C(2)–C(3)	121,8 (1,5)	C(15)–C(16)–C(17)	120,4 (1,6)	H(C6)–C(6)–C(1)	117,3 (1,6)
C(2)–C(3)–C(4)	121,0 (1,5)	C(16)–C(17)–C(18)	123,1 (1,9)	N(1)–C(7)–H(C7)	121,9 (1,4)
C(3)–C(4)–C(5)	117,7 (1,3)	C(17)–C(18)–C(19)	115,8 (1,9)	H(C7)–C(7)–C(8)	116,0 (1,2)
C(4)–C(5)–C(6)	120,6 (1,4)	C(18)–C(19)–C(20)	121,9 (2,0)	C(8)–C(9)–H(C9)	116,6 (1,2)
C(5)–C(6)–C(1)	122,1 (1,5)	C(19)–C(20)–C(15)	120,7 (1,7)	H(C9)–C(9)–C(10)	123,1 (1,4)
C(6)–C(1)–C(2)	116,7 (1,5)	C(20)–C(15)–N(2)	118,0 (1,4)	C(9)–C(10)–H(C10)	124,8 (1,5)
C(3)–C(4)–N(1)	125,3 (1,4)	C(20)–C(15)–C(16)	118,1 (1,5)	H(C10)–C(10)–C(11)	113,1 (1,3)
C(5)–C(4)–N(1)	116,9 (1,2)	C(17)–C(18)–C(25)	123,2 (1,8)	C(11)–C(12)–H(C12)	116,1 (1,3)
C(4)–N(1)–C(7)	120,8 (1,2)	C(19)–C(18)–C(25)	120,8 (1,7)	H(C12)–C(12)–C(13)	123,2 (1,4)
N(1)–C(7)–C(8)	121,9 (1,3)	C(1)–C(21)–C(22)	112,6 (0,6)	C(12)–C(13)–H(C13)	116,6 (1,3)
C(7)–C(8)–C(9)	120,3 (1,3)	C(21)–C(22)–C(23)	111,5 (0,0)	H(C13)–C(13)–C(8)	122,2 (1,3)
C(8)–C(9)–C(10)	120,2 (1,3)	C(22)–C(23)–C(24)	103,7 (0,0)	C(11)–C(14)–H(C14)	121,1 (1,3)
C(9)–C(10)–C(11)	121,7 (1,4)	C(18)–C(25)–C(26)	108,4 (0,7)	H(C14)–C(14)–N(2)	115,8 (1,3)
C(10)–C(11)–C(12)	117,9 (1,3)	C(25)–C(26)–C(27)	107,0 (0,0)	C(15)–C(16)–H(C16)	119,0 (1,5)
C(11)–C(12)–C(13)	120,7 (1,3)	C(1)–C(2)–H(C2)	122,6 (1,6)	H(C16)–C(16)–C(17)	120,4 (1,6)
C(12)–C(13)–C(8)	120,6 (1,3)	H(C2)–C(2)–C(3)	113,6 (1,4)	C(16)–C(17)–H(C17)	120,4 (1,9)
C(13)–C(8)–C(9)	118,8 (1,3)	C(2)–C(3)–H(C3)	116,9 (1,5)	H(C17)–C(17)–C(18)	116,4 (1,9)
C(13)–C(8)–C(7)	120,8 (1,3)	H(C3)–C(3)–C(4)	121,9 (1,5)	C(18)–C(19)–H(C19)	122,8 (2,2)
C(12)–C(11)–C(14)	121,0 (1,3)	C(4)–C(5)–H(C5)	115,8 (1,3)	H(C19)–C(19)–C(20)	114,8 (1,9)
C(11)–C(14)–N(2)	122,8 (1,4)			C(19)–C(20)–H(C20)	117,9 (1,8)
C(14)–N(2)–C(15)	121,6 (1,3)			H(C20)–C(20)–C(15)	121,4 (1,8)

ment 0,110 et 0,084 Å). Cette particularité prend probablement son origine dans la gêne stérique entre les atomes H(C7) et H(C3) d'une part et entre H(C14) et H(C16) d'autre part (les distances entre ces atomes sont respectivement 2,16 et 2,29 Å). Il semble que pour les cycles 1 et 2 l'effet de conjugaison l'emporte sur l'ef-

fet stérique en permettant une relative planéité et que ce soit l'inverse pour les cycles 2 et 3. Remarquons également que les trois premiers atomes des chaînes butyl forment avec l'atome du cycle auxquels ils sont liés un plan presque perpendiculaire à celui du cycle porteur.

Les angles dièdres entre les plans 1–2 et 2–3 (16 et 53°) sont du même ordre de grandeur que ceux observés pour des composés semblables (Lesser *et al.*, 1975; Cotrait *et al.*, 1975; Bürgi & Dunitz, 1970). Notons que le plan du groupe azométhine 4 est situé à l'extérieur de l'angle aigu formé par les cycles 1 et 2 auxquels il est relié alors que le groupe azométhine 5 est à l'intérieur de l'angle aigu formé par les cycles 2 et 3. La comparaison de ces différents résultats permet de formuler l'hypothèse que, lorsque l'angle entre les deux cycles devient inférieur à 35° environ, le groupe (CH=N) se situe préférentiellement à l'extérieur de l'angle aigu formé par les deux cycles, la raison devant en être toujours le contact intermoléculaire entre l'hydrogène du carbone et un hydrogène de l'un des cycles.

Tableau 5. Distances (Å) de certains atomes aux plans moyens définis à partir d'atomes possédant un astérisque et angles dièdres formés par les plans

Plan 1		Plan 2		Plan 3	
C(21)	–0,022	C(7)	–0,110	*C(15)	0,004
*C(1)	–0,004	C(14)	–0,084	*C(16)	–0,015
*C(2)	–0,000	*C(8)	–0,020	*C(17)	0,012
*C(3)	0,002	*C(9)	0,013	*C(18)	0,002
*C(4)	0,001	*C(10)	0,006	*C(19)	–0,013
*C(5)	–0,006	*C(11)	–0,017	*C(20)	0,010
*C(6)	0,008	*C(12)	0,009	*C(25)	0,110
N(1)	–0,045	*C(13)	0,009	*N(2)	0,072

Plan 4		Plan 5		Plan 6	
*C(4)	–0,026	*C(11)	0,007	*C(1)	0,019
*N(1)	0,025	*C(14)	–0,007	*C(21)	–0,020
*C(7)	0,026	*N(2)	–0,007	*C(22)	–0,018
*C(8)	–0,025	*C(15)	0,007	*C(23)	0,019

Plan 7		Angles entre les plans (°)			
*C(18)	0,042	1–2	16,1	2–5	16,7
*C(25)	–0,043	1–3	66,7	3–4	45,2
*C(26)	–0,042	1–4	21,6	3–5	36,5
*C(27)	0,043	1–6	89,3	3–7	85,4
		2–3	52,9	4–5	11,5
		2–4	9,6		

Tableau 6. Angles de torsion (°) (convention standard utilisée)

C(23)–C(22)–C(21)–C(1)	183
C(22)–C(21)–C(1)–C(2)	268
C(3)–C(4)–N(1)–C(7)	21
C(4)–N(1)–C(7)–C(8)	185
N(1)–C(7)–C(8)–C(9)	170
C(10)–C(11)–C(14)–N(2)	197
C(11)–C(14)–N(2)–C(15)	181
C(14)–N(2)–C(15)–C(16)	37
C(17)–C(18)–C(25)–C(26)	263
C(18)–C(25)–C(26)–C(27)	175

Une sélection des angles de torsion permettant de décrire la conformation moléculaire est reportée dans le Tableau 6. La convention standard de la définition de leur signe a été adoptée.

Description de la structure

Les molécules sont disposées en couches parallèles au plan *bc* qui sont délimitées par les atomes de type C(28), les atomes de type C(24) étant légèrement en retrait de la limite des couches (Figs. 3 et 4). Le clivage très facile des cristaux suivant le plan *bc* s'explique par cette disposition et par la faible énergie d'interaction entre couches (*cf.* ci-après). L'axe moléculaire moyen est incliné d'environ 17° sur l'axe *a* (Fig. 4); cette grandeur est identique à celle observée pour l'angle entre plans moléculaires et axe *c* dans le *p*-azoxybenzoate d'éthyle (Krigbaum & Barber, 1971). Suivant la normale du plan *ab*, la structure peut être décrite par la superposition de couches monomoléculaires contenant les grands axes; ces axes possèdent la même orientation à l'intérieur d'une couche, cette orientation changeant toute les deux couches.

En dehors des interactions des chaînes butyles, les contacts de van der Waals intermoléculaires notablement inférieurs à la somme des rayons de van der Waals sont consignés au Tableau 7. Ces contacts intermoléculaires possèdent la géométrie caractéristique de l'interaction à caractère attractif C—H...C(*sp*²). L'énergie moyenne des interactions de van der Waals pour les atomes C ou N de la molécule (chaînes butyles exceptées) est de -1,4 kcal atome⁻¹ et de -0,8 kcal

Tableau 7. Distances entre atomes (Å) et angles de valence (°) de quelques contacts intermoléculaires

C(4)—H(16 ⁱⁱ)	2,79	C(3)—C(4)—H(16 ⁱⁱ)	109,6
		C(5)—C(4)—H(16 ⁱⁱ)	76,2
		N(1)—C(4)—H(16 ⁱⁱ)	85,1
C(5)—H(16 ⁱⁱ)	2,80	C(4)—C(5)—H(16 ⁱⁱ)	75,1
		C(6)—C(5)—H(16 ⁱⁱ)	109,6
		H(5)—C(5)—H(16 ⁱⁱ)	85,4
C(11)—H(3 ⁱⁱⁱ)	2,83	C(10)—C(11)—H(3 ⁱⁱⁱ)	79,1
		C(12)—C(11)—H(3 ⁱⁱⁱ)	82,6
		C(14)—C(11)—H(3 ⁱⁱⁱ)	107,2
C(10)—H(13 ⁱ)	2,84	C(9)—C(10)—H(13 ⁱ)	81,8
		C(11)—C(10)—H(13 ⁱ)	128,1
		H(10)—C(10)—H(13 ⁱ)	69,9
C(2)—H(10 ^{iv})	2,88	C(1)—C(2)—H(10 ^{iv})	91
		C(3)—C(2)—H(10 ^{iv})	78,3
		H(2)—C(2)—H(10 ^{iv})	114,5
N(2)—H(5 ^v)	2,71	C(14)—N(2)—H(5 ^v)	119,9
		C(15)—N(2)—H(5 ^v)	86,5

Code de symétrie

- | | |
|---|--|
| (i) $\bar{x}, \bar{y} - \frac{1}{2}, \bar{z}$ | (iv) $\bar{x} + 1, \bar{y} + 1, \bar{z} + \frac{1}{2}$ |
| (ii) $\bar{x} + 1, \bar{y}, \bar{z}$ | (v) $\bar{x} + 1, \bar{y} + 1, \bar{z}$ |
| (iii) $\bar{x} + 1, \bar{y}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ | |

atome⁻¹ pour les atomes d'hydrogène. Ces grandeurs sont comparables à celles calculées, avec les mêmes potentiels interatomiques, pour le *p*-azoxybenzoate d'éthyle: respectivement -1,6 et -0,6 kcal atome⁻¹. L'énergie d'interaction intermoléculaire globale due aux forces de van der Waals est voisine de -28 kcal mol⁻¹ pour le TBBA et de -25 kcal mol⁻¹ pour le *p*-azoxybenzoate d'éthyle pour lequel le calcul est plus simple puisqu'aucun désordre n'existe. Nous avons utilisé différents potentiels interatomiques: ceux de Liquori, Damiani & Decoen (1968), Coiro, Giglio, Lucano & Pulliti (1973), Mirsky (1976), et, en ce qui concerne l'atome d'azote, ceux de Govers (1975). Pour les atomes C et H, de faibles écarts, de l'ordre de 5%, sont constatés pour l'énergie de van der Waals intermoléculaire calculée avec ces potentiels. Pour l'oxygène, les variations sont plus importantes, mais, étant donné le faible nombre d'atomes de cette espèce présents dans la structure de comparaison, le *p*-azoxybenzoate d'éthyle, l'énergie globale n'est guère affectée.

Discussion

Désordre des chaînes aliphatiques

Il subsiste, sur les cartes de densité électronique des Fourier-différences, des résidus situés au voisinage des atomes C(22), C(23), C(24), C(26) et C(27). Le modèle

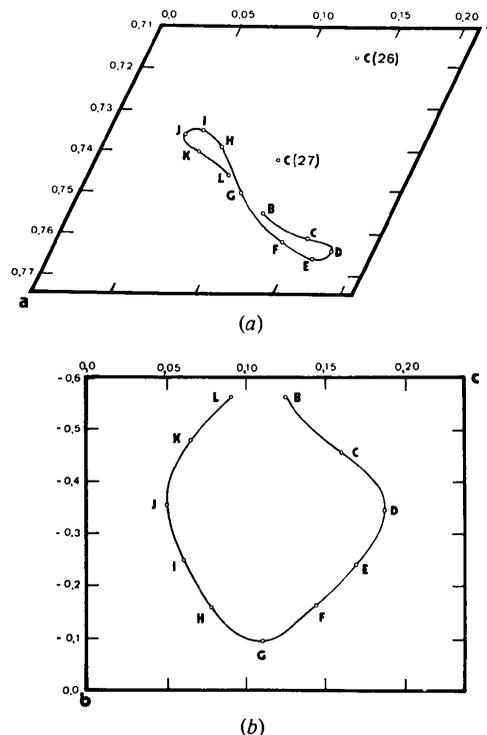


Fig. 5. Schéma de la 'courbe' décrite par C(28). (a) Projection parallèle à *b*. (b) Projection parallèle à *a*.

anisotrope se révèle donc insuffisant pour rendre compte des mouvements atomiques. La délocalisation pour chacun de ces atomes semble uniforme et il n'apparaît pas de sites particulièrement privilégiés.

Un modèle de 'mouvement' pour les chaînes peut être proposé dans lequel les longueurs C—C et les angles C—C—C conservent des valeurs plausibles. Le Tableau 2 regroupe les coordonnées des positions extrêmes et de quelques points intermédiaires des 'courbes' décrites par les atomes de la chaîne C(21)—C(22)—C(23)—C(24); nous y indiquons schématiquement les positions qui peuvent être reliées entre elles à l'exception de C(24) trop mal défini. Les longueurs des courbes décrites par C(22)—C(23) et C(24) valent respectivement 0,25, 0,55 et 1,45 Å.

La chaîne aliphatique C(25)—C(26)—C(27)—C(28) peut être traitée de la même façon (Tableau 2). Alors que les parcours des atomes des chaînes sont essentiellement parallèles à **b**, celui de l'atome C(28) peut être assimilé à un 'cercle' presque complet (les 5/6). L'atome C(27) pouvant se déplacer sur une longueur d'environ 0,55 Å, il en résulte que ce 'cercle' est légèrement déformé; la Fig. 5 en donne une illustration. Les longueurs des liaisons C(27)—C(28) déduites de ce modèle sont faibles (1,30 à 1,40 Å) ainsi d'ailleurs que les angles de valence C(26)—C(27)—C(28) (95 à 105°). Ce phénomène artificiel est probablement la conséquence de la distribution radiale non symétrique de la densité électronique résultant de la superposition de 'sphères' se déplaçant sur un 'cercle'. Une correction a en conséquence été apportée pour tenir compte de ce phénomène dans le modèle proposé.

Le calcul des contacts intermoléculaires entre les diverses positions possibles de C(24) et C(28) montre que pour chacun de ces atomes, lors du passage d'une position à l'autre, la symétrie cristalline peut être respectée. Aucune distance C(24)_{*i*}—C(24)_{*j*} ou C(28)_{*i*}—C(28)_{*j*} n'est inférieure à 3,2 Å. Par contre, les mouvements respectifs de C(24) et de C(28) sont obligatoirement couplés, au moins pour une partie de leur parcours. Ainsi, lorsque C(28) occupe les positions *K* ou

L, seule la position C(24)_{*E*} peut être occupée, compte tenu de l'imprécision sur les positions respectives de ce modèle ($\pm 0,2$ ou $0,3$ Å) pour C(24) et C(28). La Fig. 6 illustre ce couplage.

Une estimation de l'énergie de van der Waals maintenant les couches moléculaires ($a/2$) entre elles dans le TBBA conduit à une valeur de l'ordre de -3 kcal mol⁻¹. Ce calcul est effectué avec les atomes C et H constitutifs des chaînes butyles; les potentiels utilisés pour les méthyl C(24) et C(28), pour lesquels les hydrogènes ne peuvent être pris en considération individuellement, sont ceux de Coiro *et al.* (1973). D'autre part, une participation estimée à $-0,4$ kcal a été attribuée à chacun des hydrogènes portés par C(23) et C(27), ces atomes n'ayant pas été introduits dans le modèle. Les contacts entre méthyles C(24) et C(28) trop courts et correspondant à une répulsion supérieure à $+1$ kcal ont été éliminés conformément au couplage proposé en Fig. 6.

Cette énergie d'interaction de -3 kcal mol⁻¹ entre couches moléculaires d'épaisseur ($a/2$) estimée dans ces conditions pour le TBBA est tout à fait comparable à celle calculée (sans approximations) pour le *p*-azoxybenzoate d'éthyle, soit $-2,9$ kcal mol⁻¹ entre couches d'épaisseur *b*. Cette faiblesse des contacts entre couches doit être un élément essentiel du passage à une phase smectique respectivement à 113 et 114 °C pour ces deux composés.

Nous constatons ainsi que les deux chaînes butyles de la molécule de TBBA sont très désordonnées alors que le reste de la molécule ne l'est pas. Ce désordre, dont une analyse plus poussée nécessiterait l'utilisation de programmes spécifiques au problème, est certainement dynamique et correspond probablement à un stade primitif de la fusion des chaînes. Nous discuterons de ce phénomène dans la partie II de cet travail. Notons que la présence de mouvements des chaînes aliphatiques du TBBA a déjà été observée par diffusion quasi-élastique de neutrons (Volino, Dianoux, Lechner & Hervet, 1975).

Phase basse température

Nous avons mis en évidence un changement de phase à -33 °C entre la phase VIII que nous venons de décrire et la phase IX. Cette transition est de premier ordre comme on peut le constater sur le diagramme d'analyse thermique différentielle (appareil Mettler) (Fig. 7) et sur la variation de l'angle β^* en fonction de la température (Fig. 8). Les cristaux peuvent néanmoins subir cette transition de façon réversible, moyennant certaines précautions sans se détériorer. A -20 °C, les paramètres de la phase VIII sont les suivants: $a = 51,9$, $b = 5,75$, $c = 17,3$ Å, $\beta = 114^\circ$, $V = 4716$ Å³. A la transition (-33 °C), la maille devient triclinique. Les paramètres de la maille à -50 °C déterminés à partir des diagrammes de précession et de Weissenberg (refroidissement de l'échantillon par jet d'azote) sont les

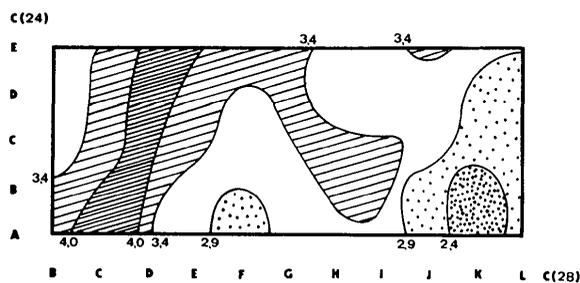


Fig. 6. Carte schématisant les corrélations entre les positions des atomes C(24) et C(28). Les positions correspondant à des distances inférieures à 2,9 Å (zones ponctuées) sont considérées comme incompatibles.

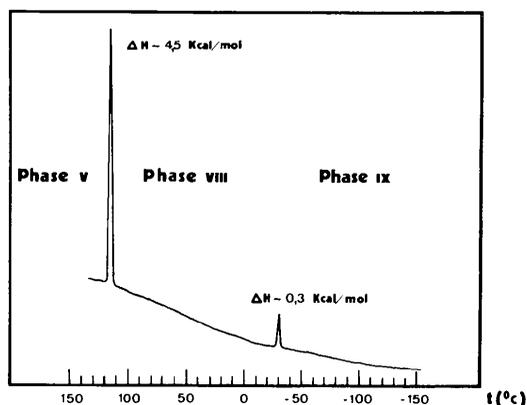


Fig. 7. Diagramme d'analyse thermique différentielle du TBBA obtenu en montée en température.

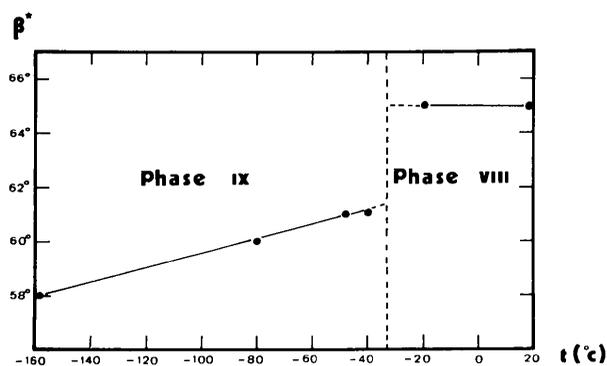


Fig. 8. Variation du paramètre réciproque β^* en fonction de la température.

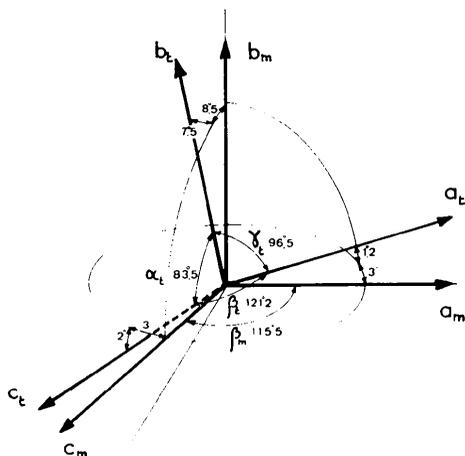


Fig. 9. Orientations relatives des mailles cristallines des phases VIII et IX indicées respectivement m et t .

suivants: $a = 26,8$, $b = 5,75$, $c = 17,52$ Å, $\alpha = 83,5$, $\beta = 121,2$, $\gamma = 96,5^\circ$, $V = 2287$ Å³, $D_c = 1,15$ g cm⁻³.

Il subsiste néanmoins une ambiguïté sur la détermination du paramètre a qui pourrait être double de celui donné ci-dessus, soit 53,6 Å si l'on tient compte d'un très petit nombre de réflexions très faibles. Les orientations relatives des axes cristallographiques des phases VIII et IX sont représentées sur la Fig. 9. Les intensités des réflexions homologues des phases VIII et IX sont voisines (à l'exception des extinctions de la phase VIII). Cette similitude et la faible enthalpie de transition ($\Delta H \sim 0,3$ kcal mol⁻¹) nous font supposer que la transition VIII \rightarrow IX n'est accompagnée que d'un faible changement structural. Ce changement est très probablement impliqué par le blocage, total ou partiel, de l'agitation des deux chaînes butyles. Les chaînes prendraient alors deux ou quatre conformations différentes (groupes $P\bar{1}$ ou $P1$). Cette hypothèse est confirmée par le fait que la densité de la phase VIII du TBBA est faible (1,08 g cm⁻³) pour un composé chimique de ce type [densités courantes voisines de 1,2 g cm⁻³ (Kempster & Lipson, 1972)] alors que celle de la phase IX (1,15 g cm⁻³) s'approche des valeurs habituelles.

La mesure des intensités de cette phase cristalline basse température n'a pu être réalisée à la suite de celle de la phase à température ambiante, le cristal utilisé n'ayant pas supporté la transition. Néanmoins, l'étude de la phase basse température sera reprise prochainement.

Nous remercions B. Bachet, J. Berthou, G. Lopicard et A. Rimsky du Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de l'Université P. & M. Curie pour l'aide apportée dans la détermination de cette structure.

Références

- BÜRGI, H. B. & DUNITZ, J. D. (1970). *Helv. Chim. Acta*, **53** (7), 1747–1764.
- CHARVOLIN, J. & DELOCHE, B. (1976). *J. Phys. Colloq.* **C3**, 69–72.
- COIRO, V. M., GIGLIO, E., LUCANO, A. & PULLITI, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1404–1409.
- COTRAIT, M., DESTRADE, C. & GASPAROUX, H. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2704–2706.
- COTRAIT, M., SY, D. & PTAK, M. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1869–1874.
- DOUCET, J., LEVELUT, A. M. & LAMBERT, M. (1973). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **24**, 317–329.
- DOUCET, J., LEVELUT, A. M. & LAMBERT, M. (1974). *Phys. Rev. Lett.* **32** (6), 301–303.
- DOUCET, J., LEVELUT, A. M. & LAMBERT, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1710–1716.
- DVORJESKI, D., VOLTERRA, V. & WIENER-AVNEAR, E. (1975). *Phys. Rev.* **A12** (2), 681–685.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GOVERS, H. A. J. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 380–385.

- HERVET, H., VOLINO, F., DIANOUX, A. J. & LECHNER, R. E. (1974). *J. Phys. Radium*, **35**, L151–L155.
- KEMPSTER, C. J. E. & LIPSON, H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3674.
- KRIGBAUM, W. R. & BARBER, P. G. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1884–1891.
- KRIGBAUM, W. R. & TAGA, T. (1974). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **28**, 85–98.
- LESSER, D. P., DE VRIES, A., REED, J. W. & BROWN, G. H. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 653–658.
- LIQUORI, A. M., DAMIANI, A. & DECOEN, J. L. (1968). *J. Mol. Biol.* **33**, 439–444.
- MEIROVITCH, E. & LUZ, Z. (1975). *Mol. Phys.* **30** (5), 1589–1602.
- MIRSKY, K. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 199–207.
- SCHNUR, J. M. & FONTANA, M. (1974). *J. Phys. Lett.* **35**, 53–55.
- VOLINO, F., DIANOUX, A. J., LECHNER, R. E. & HERVET, H. (1975). *J. Phys. Colloq.* **C1**, 83–88.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1710–1716

Structure de la Phase Cristalline à Température Ambiante (20°C) du Dérivé Bis-*p*-butylanilino de l'Acide Téréphtalique (TBBA). II

PAR J. DOUCET, A. M. LEVELUT ET M. LAMBERT

Laboratoire de Physique des Solides associé au CNRS, Bâtiment 510, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

(Reçu le 15 octobre 1976, accepté le 10 novembre 1976)

The structure of a crystalline phase of TBBA is compared with the structure of the smectic *B* mesophase which appears on melting at 113°C. In the crystal, molecules show some disorder, including large-amplitude motions of the terminal carbons and longitudinal displacements, and are arranged in layers. These characteristics are enhanced in the smectic *B* phase, the most important differences between the structures of the two phases arising from both the molecular conformation and the lateral packing of the molecules, which enable rotational jumps to occur.

Introduction

Nous allons nous attacher, dans cet article relatif à la structure de la phase cristalline du TBBA (phase VIII), à dégager et à développer certains aspects de cette structure, décrite dans la partie I (Doucet, Mornon, Chevalier & Lifchitz, 1977), dans l'optique de l'étude de la transition de phase cristal → smectique *B* (VIII → V) qui a lieu à 113°C. Nous comparerons successivement ces deux phases du point de vue des conformations moléculaires et de l'empilement moléculaire. Ce travail n'a jamais été entrepris à notre connaissance pour un composé smectogène donnant, par fusion, une phase smectique ordonnée (smectique *B* dans le cas du TBBA).

Rappel sur la structure de la phase smectique *B* du TBBA

Cette structure a été décrite antérieurement (Doucet, Levelut & Lambert, 1973). Comme dans toute phase smectique, les molécules sont réparties en couches (Fig.

1). Les axes d'allongement des molécules (grands axes) sont tous parallèles entre eux et forment avec la nor-

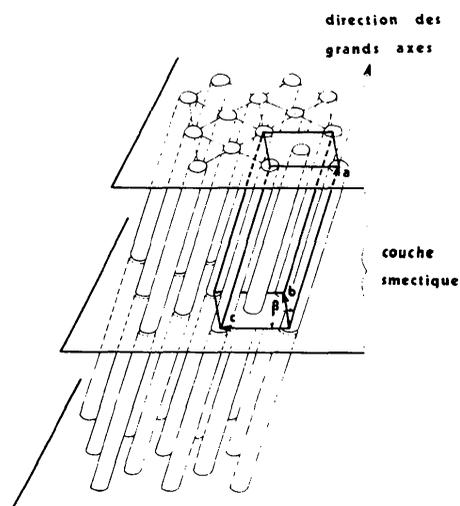


Fig. 1. Schéma de la structure d'une phase smectique *B*.