

- BACON, G. E. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 357–358.
 COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
 DOBINSON, G. C., MASON, R. & RUSSEL, D. R. (1967). *Chem. Commun.* pp. 62–63.
 FAITHFUL, B. D. & WALLWORK, S. C. (1967). *Chem. Commun.* p. 1211.
 FREY, M. N., LEHMANN, M. S., KOETZLE, T. F. & HAMILTON, W. C. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 876–884.
 GILLARD, R. D. & UGO, R. (1966). *J. Chem. Soc.* pp. 549–552.
 LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.
 MIYAMAE, H., SATO, S. & SAITO, Y. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3391–3396.
 ROZIÈRE, J., ROZIÈRE-BORIES, M. T. & WILLIAMS, J. M. (1976). *Inorg. Chem.* **15**, 2490–2494.
 ROZIÈRE, J. & WILLIAMS, J. M. (1978). *J. Chem. Phys.* **68**, 2896–2900.
 WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2542–2544.
 WILLIAMS, J. M., DOWLING, N., GUNDE, R., HADZI, D. & OREL, B. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1581–1582.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1102–1107

Etude Structurale et Energétique à l'Etat Cristallin d'un Composé Smectogène: Le Diheptyloxy-4,4' Azoxybenzène

PAR M. COTRAIT ET P. MARSAU

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

ET M. PESQUER

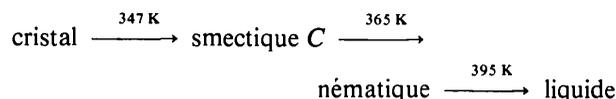
Laboratoire de Chimie Physique A, ERA n° 312 du CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

(Reçu le 4 juillet 1978, accepté le 8 janvier 1979)

Abstract

The crystal structure of a smectogenic compound: 4,4'-diheptyloxyazoxybenzene (HAOB), $C_{26}H_{38}N_2O_3$, has been established. It crystallizes in the space group $P\bar{1}$ with $a = 18.879$ (5), $b = 7.800$ (4), $c = 10.940$ (9) Å, $\alpha = 128.80$ (5), $\beta = 87.05$ (3) and $\gamma = 97.61$ (4)°. Neighboring molecules are antiparallel to each other and molecules related through the inversion center at $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ form dimers, whose association energy has been found to be very high: 141.3 kJ. Dimers are aligned along a unique direction. Interactions in the crystal are of two types: between aliphatic chains and between an aliphatic chain and the central part of the molecule.

(Cotrait & Pesquer, 1977). Tous ces composés possèdent des chaînes aliphatiques relativement courtes. Nous avons choisi d'étudier un composé à chaîne plus longue: le diheptyloxy-4,4' azoxybenzène, HAOB. Le composé dont la formule est représentée sur la Fig. 1, présente les transitions suivantes:



d'après les travaux de Chistyakov & Chaikowsky (1969).

Partie expérimentale

Introduction

Un certain nombre de structures cristallines de composés smectogènes ont été publiées à ce jour: les formes I et II du *p*-azoxybenzoate d'éthyle (Krigbaum & Barber, 1971; Krigbaum & Taga, 1974); le dérivé bis-*p*-butylanilino de l'acide téréphthalique ou TBBA (Doucet, Mornon, Chevalier & Lifchitz, 1977); le (méthoxybenzylidèneamino-4')-4 cinnamate d'éthyle ou MBACE

Des cristaux de HAOB nous ont été fournis par M le Professeur Ptak du Centre de Biophysique Moléculaire d'Orléans. Les données cristallines sont les suivantes: groupe spatial $P\bar{1}$ ($Z = 2$): $a = 18,879$ (5), $b = 7,800$ (4), $c = 10,940$ (9) Å, $\alpha = 128,80$ (5), $\beta = 87,05$ (3) et $\gamma = 97,61$ (4)°; $V = 1245$ Å³, $d = 1,14$ Mg m⁻³. Par suite de la décroissance rapide des intensités avec l'angle θ de Bragg, seules les réflexions avec $\theta < 50^\circ$ (environ 2600) ont été collectées avec un diffracto-

mètre Siemens pour la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418$ Å). Aucune correction d'absorption n'a été effectuée. Le coefficient moyen d'agitation thermique évalué par la méthode de Wilson, $B_M = 6,5$ Å², est relativement élevé.

Détermination de la structure et affinement

La structure a été en partie résolue par la méthode de la multirésolution. Les sections de Fourier correspondant à l'ensemble le plus probable des phases affinées, permettent d'identifier la partie centrale de la molécule et une partie seulement des chaînes heptyle. Les atomes de carbones manquants ont été alors introduits en supposant arbitrairement les deux chaînes complètement étendues. Un programme de translation mis au point au laboratoire (Cotrait & Marsau, 1976) fait apparaître

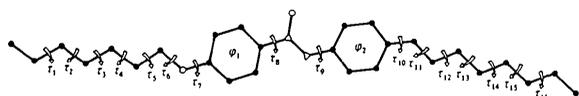


Fig. 1. Molécule de diheptyl-4,4' azoxybenzène (HAOB) avec ses angles de torsion.

Tableau 1. Coordonnées atomiques des atomes C, N et O (écarts-type entre parenthèses)

	x	y	z
C(1)	0,8520 (4)	-0,0769 (12)	-0,7902 (8)
C(2)	0,8301 (3)	0,1249 (10)	-0,6293 (7)
C(3)	0,7725 (3)	0,0564 (9)	-0,5576 (6)
C(4)	0,7533 (3)	0,2597 (9)	-0,3952 (6)
C(5)	0,6933 (3)	0,1944 (8)	-0,3261 (6)
C(6)	0,6789 (3)	0,3956 (8)	-0,1573 (6)
C(7)	0,6170 (3)	0,3268 (8)	-0,0956 (6)
O(8)	0,6079 (2)	0,5259 (6)	0,0645 (4)
C(9)	0,5574 (3)	0,5084 (8)	0,1492 (6)
C(10)	0,5108 (3)	0,3186 (8)	0,0945 (6)
C(11)	0,4603 (3)	0,3193 (9)	0,1927 (6)
C(12)	0,4584 (3)	0,5092 (9)	0,3452 (6)
C(13)	0,5043 (3)	0,7021 (9)	0,4051 (6)
C(14)	0,5548 (3)	0,7037 (9)	0,3068 (6)
N(15)	0,4043 (2)	0,5060 (7)	0,4425 (5)
O(16)	0,3634 (3)	0,3183 (7)	0,3794 (5)
N(17)	0,3998 (2)	0,6847 (7)	0,5790 (5)
C(18)	0,3484 (3)	0,6977 (9)	0,6833 (6)
C(19)	0,3049 (3)	0,5205 (9)	0,6655 (6)
C(20)	0,2581 (3)	0,5700 (8)	0,7833 (6)
C(21)	0,2542 (3)	0,7870 (9)	0,9155 (6)
C(22)	0,2980 (3)	0,9633 (9)	0,9347 (6)
C(23)	0,3456 (3)	0,9163 (9)	0,8189 (6)
O(24)	0,2052 (2)	0,8167 (6)	1,0217 (4)
C(25)	0,1955 (3)	1,0382 (9)	1,1580 (6)
C(26)	0,1375 (3)	1,0152 (9)	1,2486 (6)
C(27)	0,1233 (3)	1,2428 (9)	1,3984 (7)
C(28)	0,0653 (3)	1,2259 (10)	1,4946 (7)
C(29)	0,0507 (3)	1,4529 (11)	1,6455 (7)
C(30)	-0,0049 (4)	1,4298 (13)	1,7407 (8)
C(31)	-0,0213 (5)	1,6473 (17)	1,8861 (10)

deux minimums correspondant à des facteurs de reliabilité respectifs de 0,35 et 0,31. Un affinement des paramètres atomiques est convergent pour le premier minimum correspondant à $\delta x \approx -0,005$, $\delta y \approx 0,110$, $\delta z \approx 0,07$ et divergent pour l'autre. Une fonction différence de Fourier a permis alors de remplacer les atomes de carbone avec précision; les atomes manquants ont été introduits ultérieurement. L'affinement des coordonnées atomiques avec des facteurs d'agitation thermique B isotrope ($R \approx 0,13$) puis anisotrope β_{ij} ($R = 0,105$) a été effectué selon le schéma simplifié des blocs diagonaux (programme dérivé de celui de F. R. Ahmed). Tous les atomes d'hydrogène ont alors été introduits en position théori-

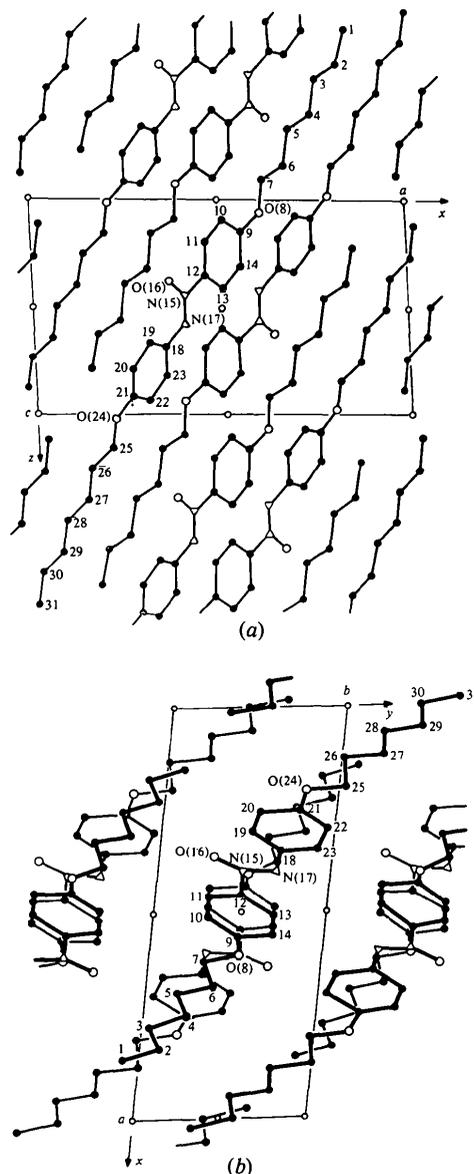


Fig. 2. Projection de la structure suivant les axes (a) Oy et (b) Oz .

que;* l'affinement des coordonnées x, y, z et β_{ij} pour les seuls atomes C, N et O a alors été poursuivi. Le facteur final de reliabilité est $R = 0,066$;† les paramètres sont rassemblés dans le Tableau 1; les projections de la structure suivant Oy et Oz sont représentées sur la Fig. 2.‡

Description de la molécule

Distance et angles; plans moyens

Les longueurs de liaisons et les angles de valence sont rassemblés avec leurs écarts-type dans le Tableau 2.

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

† Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34125: 28 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

‡ Par souci de clarté les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés sur ces projections.

Tableau 2. Longueurs de liaisons (Å) et angles de valence (°), avec écarts-type

C(1)—C(2)	1,541 (10)	N(15)—N(17)	1,260 (7)
C(2)—C(3)	1,539 (9)	N(17)—C(18)	1,422 (7)
C(3)—C(4)	1,536 (9)	C(18)—C(19)	1,413 (8)
C(4)—C(5)	1,535 (8)	C(18)—C(23)	1,398 (8)
C(5)—C(6)	1,542 (8)	C(19)—C(20)	1,394 (8)
C(6)—C(7)	1,521 (8)	C(20)—C(21)	1,383 (8)
C(7)—O(8)	1,463 (7)	C(21)—C(22)	1,405 (8)
O(8)—C(9)	1,349 (7)	C(21)—O(24)	1,367 (7)
C(9)—C(10)	1,386 (8)	C(22)—C(23)	1,392 (8)
C(9)—C(14)	1,420 (8)	O(24)—C(25)	1,438 (7)
C(10)—C(11)	1,398 (8)	C(25)—C(26)	1,509 (8)
C(11)—C(12)	1,375 (8)	C(26)—C(27)	1,530 (8)
C(12)—C(13)	1,386 (8)	C(27)—C(28)	1,531 (8)
C(13)—C(14)	1,405 (8)	C(28)—C(29)	1,534 (9)
C(12)—N(15)	1,445 (7)	C(29)—C(30)	1,515 (10)
C(13)—C(16)	1,405 (8)	C(30)—C(31)	1,487 (12)
N(15)—O(16)	1,306 (7)		

C(1)—C(2)—C(3)	112,1 (7)	O(16)—N(15)—N(17)	125,7 (4)
C(2)—C(3)—C(4)	111,0 (6)	N(15)—N(17)—C(18)	121,6 (4)
C(3)—C(4)—C(5)	111,4 (6)	N(17)—C(18)—C(19)	127,7 (5)
C(4)—C(5)—C(6)	111,1 (5)	N(17)—C(18)—C(23)	112,0 (4)
C(5)—C(6)—C(7)	109,6 (5)	C(19)—C(18)—C(23)	120,2 (5)
C(6)—C(7)—O(8)	105,7 (4)	C(18)—C(19)—C(20)	118,5 (5)
C(7)—O(8)—C(9)	117,9 (4)	C(19)—C(20)—C(21)	121,1 (5)
O(8)—C(9)—C(10)	125,2 (5)	C(20)—C(21)—C(22)	120,5 (5)
O(8)—C(9)—C(14)	114,9 (5)	C(20)—C(21)—O(24)	116,2 (4)
C(10)—C(9)—C(14)	119,9 (5)	C(22)—C(21)—O(24)	123,2 (5)
C(9)—C(10)—C(11)	120,4 (5)	C(21)—C(22)—C(23)	119,0 (5)
C(10)—C(11)—C(12)	119,2 (5)	C(18)—C(23)—C(22)	120,6 (5)
C(11)—C(12)—C(13)	122,3 (5)	C(21)—O(24)—C(25)	119,4 (4)
C(11)—C(12)—N(15)	117,8 (5)	O(24)—C(25)—C(26)	106,6 (4)
C(13)—C(12)—N(15)	119,9 (5)	C(25)—C(26)—C(27)	110,0 (5)
C(12)—C(13)—C(14)	118,9 (5)	C(26)—C(27)—C(28)	112,5 (5)
C(9)—C(14)—C(13)	119,3 (5)	C(27)—C(28)—C(29)	113,1 (5)
C(12)—N(15)—O(16)	116,8 (4)	C(28)—C(29)—C(30)	111,7 (6)
C(12)—N(15)—C(17)	117,5 (4)	C(29)—C(30)—C(31)	112,9 (7)

Toutes les longueurs de liaison et angles de valence ne concernant pas le groupement azoxy sont en bon accord avec ceux trouvés pour des composés possédant des groupements alkyloxybenzène tels que les *p*-azoxybenzoates d'éthyle, le *p*-azoxyanisole (Krigbaum, Chatani & Barber, 1970), la 4,4'-azodiphénétol (Galigné, 1970), les *p*-méthoxy-*p'*-alkyltolanes (Cotrait, Destrade & Gasparoux, 1977). Il n'en va pas de même pour le groupement central (C—NO—N—C) dont la géométrie s'écarte notablement de celle du *p*-azoxyanisole et plus encore de celle de la forme I du *p*-azoxybenzoate; elle est par contre assez proche de celle du nitrosométhane (Germain, Piret & Van Meerssche, 1963) (Tableau 3).

Les cycles benzéniques φ_1 et φ_2 sont plans; les écarts des atomes à leur plan moyen ne dépassent pas 0,007 Å pour φ_1 et 0,013 Å pour φ_2 . Le groupement d'atomes C(12)—N(15), O(16)—N(17)—C(18) est plan avec des écarts au plan moyen tous inférieurs à 0,007 Å.

Conformation moléculaire

La conformation de la molécule 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 énantiomères,* représentés sur la Fig. 3, la conformation est définie par les valeurs des angles de torsion rassemblées dans le Tableau 4.

Les chaînes heptyle ont une conformation quasi-étendue, tous les angles τ étant proches de 180°. L'angle formé par les noyaux benzéniques φ_1 et φ_2 est de 13,2° seulement contre 22,6° pour le *p*-azoxybenzoate d'éthyle et *p*-azoxyanisole. La molécule de HAOb est quasiment linéaire.

* Les valeurs des angles de torsion sont de signes contraires pour l'autre énantiomère.

Tableau 3. Géométrie du groupe C—N=N—C dans quelques structures connues

AOB: forme I de l'azoxybenzoate; AA: *p*-azoxyanisole; NM: nitrosométhane.

	HAOb	AOB	AA	NM
Liaisons (Å)				
C—N	1,44 ₅	1,57 ₀	1,49 ₆	1,45
N—O	1,30 ₆	1,29 ₁	1,27 ₉	1,32
N—N	1,26 ₀	1,15 ₅	1,21 ₈	1,31
N—C	1,42 ₂	1,55 ₉	1,49 ₆	1,48
Angles (°)				
C—N—O	116,8	116,2	117,9	120
C—N—N	117,5	109,1	111,8	120
O—N—N	125,7	134,7	130,3	120
N—N—C	121,6	113,5	114,7	—

L'étude de l'organisation moléculaire dans le plan smectique *C* par le méthode des sondes de spin (Sanson & Ptak, 1979) montre que la molécule adopte une conformation différente de celle présente à l'état solide:

– La partie non aliphatique relativement rigide est inclinée de $33 (\pm 3)^\circ$ par rapport à la normale aux couches smectiques alors que les chaînes aliphatiques sont inclinées de $68 (\pm 2)^\circ$. Cette conformation de type 'zig-zag' peut être obtenue à partir de la molécule dans le cristal par une simple rotation de 180° des chaînes aliphatiques autour des liaisons O(8)–C(9) et C(21)–O(24) simultanément.

Le simple examen d'un modèle moléculaire montre que pour les bis alkylazoxybenzènes la configuration 'zig-zag' ne peut avoir d'influence sur l'arrangement moléculaire qu'au delà du terme en C_4 (butyle).

Arrangement moléculaire et interactions

Les molécules sont disposées antiparallèlement les unes par rapport aux autres (ici par l'intermédiaire des centres de symétrie) et sont allongées suivant une direction unique ce qui est presque toujours le cas pour les composés smectogènes. Toutefois à la différence des formes I et II du *p*-azoxybenzoate d'éthyle et du TBBA, la structure présente ne laisse pas apparaître d'arrangement bidimensionnel en couche préfigurant la phase smectique.

Les molécules se déduisant l'une de l'autre par le centre $\bar{1}$ en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ se recouvrent totalement* (Fig. 3) et sont à une distance moyenne de 3,5 Å seulement alors que les molécules reliées par le centre $\bar{1}$ en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ne se

* On peut considérer que les deux molécules associées forment un dimère dont la longueur est de 34,0 contre 32,6 Å pour la molécule isolée (monomère). Les centres de leur dipole $N \rightarrow O$ sont à 4,5 Å l'un de l'autre.

Tableau 4. Angles de torsion ($^\circ$)

Les écarts-type sont près de $1,2^\circ$.

τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5	τ_6	τ_7	τ_8
178,2	177,3	175,1	177,6	179,4	182,2	176,4	183,7
τ_9	τ_{10}	τ_{11}	τ_{12}	τ_{13}	τ_{14}	τ_{15}	τ_{16}
189,9	182,7	181,2	180,6	180,6	178,5	182,1	181,6

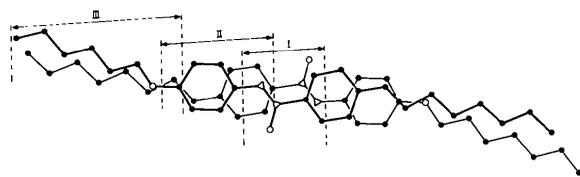


Fig. 3. Ensemble de deux molécules formant un dimère.

recouvrent que très partiellement et sont à une distance moyenne de 3,7 Å l'une de l'autre. Dans ce dernier cas les forces de liaisons proviennent d'interactions entre la partie centrale phénylazoxybenzène d'une molécule et une chaîne aliphatique de l'autre molécule. Les autres forces de cohésion dans le cristal sont dues à des interactions entre chaînes aliphatiques et sont généralement faibles ainsi que l'a montré un calcul énergétique préliminaire. Pour le dimère envisagé où les interactions sont très nombreuses, nous avons jugé opportun de faire une étude quantitative de leur énergie.

Etude énergétique

Le nombre d'atomes intervenant dans les interactions entre les deux molécules du dimère est trop grand pour permettre un calcul quantique. La méthode semi-empirique de Scheraga (1968) permet de calculer plus simplement l'énergie d'interaction. Elle est basée sur la décomposition de l'énergie en plusieurs termes (Hopfinger, 1973).

L'énergie d'interaction est égale à la différence entre l'énergie du système fourni par les deux molécules d'une part et deux fois l'énergie d'une molécule HAOB isolée d'autre part: en conséquence, nous n'aurons à calculer que les interactions électrostatiques et les interactions de van der Waals.

Pour calculer l'énergie électrostatique E_{es} nous avons préféré utiliser l'approximation des monopoles à celle des dipôles qui présente des difficultés (Bradley, Lifson & Honig, 1964). Cette énergie traduit l'interaction entre les charges ponctuelles réparties sur les systèmes. Les charges partielles* de la molécule ont été calculées par la méthode du CNDO/2 avec le formalisme de Pople & Beveridge (1970). Les valeurs des charges partielles des atomes C, N et O sont rassemblées dans le Tableau 5. Soulignons l'importance des charges au niveau du groupement azoxy, caractéristiques des liaisons entre

* Ces charges sont conventionnellement exprimées en électron.

Tableau 5. Charges ponctuelles (e) réparties sur la molécule de HAOB, calculées par la méthode CNDO/2

Charge nette		Charge nette		Charge nette	
C(1)	-0,005	C(12)	0,039	C(22)	-0,046
C(2)	0,039	C(13)	0,020	C(23)	0,000
C(3)	0,017	C(14)	-0,058	O(24)	-0,217
C(4)	0,014	N(15)	0,325	C(25)	0,160
C(5)	0,020	O(16)	-0,427	C(26)	-0,002
C(6)	-0,002	N(17)	-0,178	C(27)	0,020
C(7)	0,161	C(18)	0,085	C(28)	0,014
O(8)	-0,208	C(19)	-0,006	C(29)	0,017
C(9)	0,201	C(20)	-0,042	C(30)	0,038
C(10)	-0,059	C(21)	0,199	C(31)	-0,005
C(11)	0,033				

atomes d'azote et d'oxygène.* Les charges partielles des atomes d'hydrogène sont généralement beaucoup plus faibles: elles interviennent dans le calcul mais n'ont pas été reportées dans le Tableau 5.

Si q_i et q_j représentent les charges portées par deux atomes non liés i et j séparés par une distance R_{ij} , l'énergie électrostatique de l'ensemble est alors:

$$E_{es} = 332 \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}}$$

Le coefficient 332 permet d'obtenir une énergie exprimée en kilocalories lorsque R_{ij} l'est en ångström.

L'énergie d'interaction de van der Waals comporte un terme attractif et un terme répulsif interatomique.

Parmi les nombreuses fonctions proposées (Venkatachalan & Ramachandran, 1967) nous avons choisi la forme potentiel de Lennard-Jones qui donne une représentation correcte de cette interaction pour les distances étudiées:

$$E_{vw} = \sum_{i,j} \frac{B_{ij}}{(R_{ij})^{12}} - \frac{A_{ij}}{(R_{ij})^6}$$

La sommation porte sur des atomes non liés; les coefficients A_{ij} et B_{ij} tiennent compte de la nature des atomes et de leur état d'hybridation. Nous avons utilisé les valeurs déterminées par Hopfinger (1973).

L'énergie d'interaction ΔE entre les deux molécules est de $-141,3$ kJ; cette énergie paraît élevée lorsque la compare à celles obtenues respectivement pour le MBACE où $\Delta E = -33,0$ kJ et pour le (méthoxy-benzylidèneamino-4')-4 α -méthyl-cinnamate de propyle ou MBAMCP (Cotrait, Sy & Ptak, 1975) où $\Delta E = -32,6$ kJ.‡ Toutefois dans ce dernier composé les molécules antiparallèles associées sont pratiquement dans un même plan et ne sont donc pas superposées: elles n'ont en fait qu'un nombre limité d'interactions. Quant au MBACE la superposition n'est que très partielle.

L'énergie d'association particulièrement élevée dans le cas présent peut s'expliquer par les remarques qualitatives citées plus haut; c'est pourquoi nous avons voulu évaluer plus précisément la répartition de cette énergie le long de la molécule. Nous avons pour cela arbitrairement découpé l'entité dimérique en trois parties notées I, II et III sur la Fig. 3. Nous avons calculé l'énergie d'interaction entre les groupements superposés résultant de ce découpage. Il en résulte les ensembles d'atomes suivants:

groupe central: C(11), C(12), C(13), N(15), O(16) et N(17);

chaîne 1: C(1) à C(7);

chaîne 2: C(21), O(24), C(25) à C(31);

cycle 1: C(7), O(8), C(9) à C(14);

cycle 2: N(17), C(18) à C(23).

Nous avons tenu compte des atomes d'hydrogène liés à ces atomes. Les énergies d'interaction entre ces différents fragments sont:

$E(\text{groupe central/groupe central})^*$	$-14,9$ kJ
$E(\text{cycle 1/cycle 2})$	$-28,3$
$E(\text{chaîne 1/chaîne 2})$	$-17,8$.

Compte tenu du grand nombre d'interactions interatomiques existant entre les deux chaînes, on remarque que l'énergie correspondante n'est pas très grande; ceci est lié en partie à la répulsion électrostatique des atomes d'hydrogène ayant des charges nettes négatives. La délocalisation électronique élevée sur le groupe central entraîne des interactions fortes avec certains groupes éloignés comme par exemple celles existant entre le groupe central d'une molécule et le cycle 1 de l'autre. L'énergie correspondante, $-30,5$ kJ, est forte et met en évidence l'importance des interactions entre les groupes azoxy et benzoxy.

Conclusion

La structure cristalline du HAOB smectogène présente certaines caractéristiques des structures de composés smectogènes:

– Les molécules sont alignées suivant une direction unique.

– Deux molécules voisines sont antiparallèles et disposées tête-bêche.

On n'observe toutefois pas d'arrangement bidimensionnel en couche préfigurant directement la phase smectique.

L'association des molécules en dimère correspondant à une énergie très élevée devrait imposer le maintien de cette structure lors du passage à l'état smectique par glissement des dimères les uns sur les autres.

Il resterait toutefois à expliquer le mécanisme du changement de l'orientation des chaînes dans la phase smectique, compte tenu des résultats trouvés par la méthode des sondes de spins.

Nous tenons à remercier tout particulièrement le groupe de M le Professeur Ptak et notamment Mr A. Sanson et Mme D. Sy avec qui nous avons eu de fructueuses discussions.

* L'écriture E (groupe central/groupe central) signifie énergie d'interactions entre le groupe central de la première molécule et le groupe central de la deuxième molécule déduit de la première molécule par l'intermédiaire du centre de symétrie \bar{i} .

* Dans le nitrométhane la charge portée par l'atome N est 0,475, celle portée par chaque atome O étant de $-0,318$ (Pople & Beveridge, 1970).

† La permittivité relative ϵ est prise égale à 1, valeur couramment admise dans les calculs concernant les cristaux.

‡ Pour le MBAMCP la distribution des charges a été obtenue par les méthodes semi-empiriques bien connues de Del Rê et Hückel.

Références

- BRADLEY, D. F., LIFSON, S. & HONIG, B. (1964). *Electronic Aspects of Biochemistry*. New York: Academic Press.
- CHISTYAKOV, I. G. & CHAIKOWSKY, W. M. (1969). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **7**, 269–73.
- COTRAIT, M., DESTRADE, C. & GASPAROUX, H. (1977). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **39**, 159–172.
- COTRAIT, M. & MARSAU, P. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2993–2997.
- COTRAIT, M. & PESQUER, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2826–2832.
- COTRAIT, M., SY, D. & PTAK, M. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1869–1874.
- DOUCHET, J., MORNON, J. P., CHEVALIER, R. & LIFCHITZ, A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1701–1710.
- GALIGNÉ, J. L. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1977–1984.
- GERMAIN, G., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 109–113.
- HOPFINGER, A. J. (1973). *Conformational Properties of Macromolecules*. New York: 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.
- KRIGBAUM, W. R. & TAGA, T. (1974). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **28**, 85–98.
- POPLE, J. A. & BEVERIDGE, D. L. (1970). *Approximate Molecular Orbital Theory*. New York: MacGraw-Hill.
- SANSON, A. & PTAK, M. (1979). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* Sous presse.
- SCHERAGA, H. A. (1968). *Adv. Phys. Org. Chem.* **6**, 103–184.
- VENKATACHALAN, C. N. & RAMACHANDRAN, G. N. (1967). *Conformation of Biopolymers*. London: Academic Press.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1107–1111

The Crystal and Molecular Structure of 10-Methyl-5-phenyldibenzo[*b,e*]phosphorinan-10-ol 5-Oxide (5,10-Dihydro-10-methyl-5-phenylacridophosphin-10-ol 5-Oxide)

BY S. E. EALICK, J. R. BAKER AND DICK VAN DER HELM

Department of Chemistry, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma 73019, USA

AND K. D. BERLIN

Department of Chemistry, Oklahoma State University, Stillwater, Oklahoma 74074, USA

(Received 17 August 1978; accepted 4 January 1979)

Abstract

The crystal structure of the title compound, $C_{20}H_{17}O_2P$, has been determined and refined using three-dimensional X-ray diffraction data. The molecule crystallizes in space group $P2_1/n$ with $a = 11.6512(5)$, $b = 12.1150(3)$, $c = 11.7471(4)$ Å and $\beta = 90.90(1)^\circ$. The phenyl group was found to occupy a pseudo-equatorial position in the butterfly conformation, as was the case for two similar compounds previously reported. The fold angle was found to be 161.6° . The final R value for all 3413 data was 5.0%. The derived geometrical parameters are compared with similar compounds.

Introduction

The title compound (I) is an example of a substituted derivative of anthracene which possesses a folded or

'butterfly' conformation. The compound was synthesized by addition of H_2O_2 to 5,10-dihydro-10-methyl-5-phenylacridophosphin-10-ol (II), for which the solid-state structure has been reported (Chen, Ealick, van der Helm, Barycki & Berlin, 1977). The structure of a third related compound, 5,10-dihydro-10-hydroxy-5,10-dimethyl-5-phenylacridophosphonium iodide (III), which was prepared by addition of methyl iodide to (II), has also been reported (Wu, Nunnery, van der Helm & Berlin, 1977). Together these three compounds represent all the known X-ray structures of 5-phosphanthrene systems. Because the P atom exists in

