

membered rings of the acridine nucleus. More extensive overlap would involve sterically unacceptable interactions between Cl(1) and the 2-methoxy group.

This research was supported by the Cancer Research Campaign (Grant SP1384), who are also thanked for a Career Development Award.

References

- ACHARI, A. & NEIDLE, S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3269–3270.
- ALBERT, A. (1966). *The Acridines*, 2nd ed. London: Edward Arnold.
- BERMAN, H. M. & GLUSKER, J. P. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 590–596.
- BERMAN, H. M., STALLINGS, W., CARRELL, H. L., GLUSKER, J. P., NEIDLE, S., ACHARI, A. & TAYLOR, G. (1979). *Biopolymers*, **18**, 2405–2429.
- CARRELL, H. L. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1754–1759.
- COURSEILLE, C., Busetta, B. & HOSPITAL, M. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2349–2355.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- JONES, A. & NEIDLE, S. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1324–1333.
- LERMAN, L. S. (1961). *J. Mol. Biol.* **3**, 18–30.
- NEIDLE, S. (1979). *Prog. Med. Chem.* **16**, 151–221.
- WARING, M. J. (1972). *The Molecular Basis of Antibiotic Action*. London: John Wiley.

Acta Cryst. (1982), **B38**, 162–168

Complexe Naphtalène–Dianhydride d'Acide Pyromellitique (N–PMDA). II. Calculs d'Énergie Potentielle Intermoléculaire et Réorientations Moléculaires dans les Deux Formes Jaune et Orange

PAR M. LE BARS-COMBE ET J. LAJZÉROWICZ-BONNETEAU

*Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Laboratoire de Spectrométrie Physique, Boîte postale n° 53,
38041 Grenoble CEDEX, France*

(Reçu le 20 janvier 1981, accepté le 22 mai 1981)

Abstract

Available crystal structure data have been used to calculate the dependence of van der Waals potential energy on molecular reorientation of two forms of naphthalene–pyromellitic dianhydride (N–PMDA), a weak charge-transfer crystal. In the yellow form, the results of the calculations agree with the results of X-ray analysis and NMR, *i.e.* an ordered structure with possible occurrence of large in-place reorientations of 180° for naphthalene molecules. In the orange form, the calculations made at 293 K and 153 K are consistent with a disordered room-temperature structure and an order–disorder transition. In-plane reorientations of naphthalene molecules of about 40° occur at room temperature, but no large reorientations seem possible. The possible existence has been found of another orientation for naphthalene molecules, which may be occupied by a small percentage of the molecules. A satisfactory correlation was found between the root-mean-squared amplitudes of libration and the results of potential-energy calculations.

0567-7408/82/010162-07\$01.00

Introduction

Les structures à température ambiante des deux formes jaune et orange du complexe 1/1 naphtalène–dianhydride d'acide pyromellitique, un des complexes de type π – π^* à faible transfert de charge, ont été publiées (Le Bars-Combe, Chion & Lajzérówic-z-Bonneteau, 1979). Le changement de phase ordre–désordre que présente la forme orange à 188 K ainsi que la structure de la forme basse température (LT) ont également été étudiées (Le Bars-Combe & Lajzérówic-z-Bonneteau, 1981).

Dans cet article, nous utilisons ces renseignements structuraux pour évaluer dans les différents cas, l'énergie potentielle intermoléculaire. Ceci a plusieurs objectifs: voir si l'on retrouve au niveau des calculs d'énergie les situations d'ordre ou de désordre observées pour les molécules de naphtalène, confirmer les hypothèses sur les réorientations moléculaires qui avaient été avancées à partir des mesures de RMN, comparer les résultats sur l'agitation thermique des molécules déduits des courbes d'énergie avec ceux des données de la diffraction X.

© 1982 International Union of Crystallography

A la suite des travaux de Kitaigorodsky (1973), de nombreux calculs semi-empiriques d'énergie potentielle des cristaux moléculaires ont été faits. Leur utilisation concerne aussi bien les problèmes de dynamique des réseaux, que les études de structures désordonnées (Polak, 1977; Govers, 1977), de polymorphisme (Hagler & Bernstein, 1978; Bernstein & Hagler, 1978; Mirsky & Cohen, 1978), des transitions de phase (Capiomont, Lajzerowicz & Legrand, 1981), et de self-diffusion dans les solides (Fyfe & Harold-Smith, 1976). Quelques études plus particulières sur des complexes moléculaires π - π^* proches du N-PMDA ont été faites (Shmueli & Goldberg, 1973; Fyfe, Harold-Smith & Ripmeester, 1976).

Méthode

Nous nous sommes placés dans l'approximation classique suivante: l'énergie d'interaction entre molécules est égale à la somme des interactions entre paires d'atomes (additivité); cette interaction entre paires d'atomes n'est elle-même fonction que de la nature des atomes interagissant, indépendamment des molécules auxquelles ils appartiennent (transférabilité). Dans ces conditions, l'énergie potentielle d'une molécule dans le cristal se traduit par la formula dite de Buckingham [exp (-6)]:

$$U = \sum_i \sum_j [A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - C_{ij} r_{ij}^{-6}]; \quad (1)$$

r_{ij} est la distance entre les atomes i et j ; A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} des constantes empiriques caractéristiques de la paire atome i , atome j considérée. La sommation est effectuée sur tous les atomes i d'une molécule sur un site donné et sur tous les atomes j des autres molécules du cristal.

Le choix d'un ensemble convenable de constantes est un problème délicat, surtout pour les constantes concernant les interactions avec l'oxygène, dont l'effet est prépondérant. (Différents essais incluant ou excluant l'oxygène nous l'ont prouvé, cf. Fig. 1.)

Des ensembles variés de paramètres empiriques existent et nous les avons testés. Les profils d'énergie obtenus à partir de ces différents ensembles sont qualitativement identiques en ce sens que tous prévoient les mêmes minima d'énergie. Par contre, aussi bien la valeur absolue de l'énergie que la hauteur des barrières

séparant les minima varient notablement. Finalement, nous avons retenu les valeurs (Tableau 1) recommandées par Mirsky (1978); elles sont obtenues à partir des données de structure cristalline, de chaleur de sublimation (plus les données d'élasticité pour les hydrocarbures), extrapolées quand c'est possible au zéro absolu et corrigées si nécessaire, des vibrations du zéro absolu. De telles constantes incluent nécessairement une part inconnue, mais probablement faible due aux effets électrostatiques, dans lesquels il faut inclure l'effet de transfert de charge. Des calculs faits par Hanna & Lippert (1973) ont montré que l'énergie de stabilisation apportée par le transfert de charge est une part parfois très importante de l'énergie électrostatique dans ce type de complexe. Mais les interactions électrostatiques, plus faibles que celles de van der Waals, varient lentement avec les paramètres de structure et ont donc peu d'incidence sur la position des minima d'énergie (Kitaigorodsky, 1973).

Le programme de calcul utilisé (Shmueli & Goldberg, 1973) permet de calculer l'énergie potentielle d'une molécule, tout en lui imprimant des rotations ou des translations. Les molécules environnantes sont laissées fixes, dans leur position d'équilibre dans le

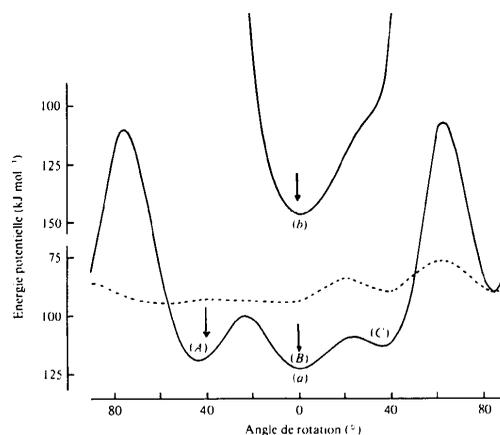


Fig. 1. N-PMDA orange à 293 K: courbes d'énergie potentielle pour la rotation des molécules (a) de naphthalène et (b) de PMDA dans leur plan. Energie (kJ mol⁻¹) en fonction de l'angle de rotation (°). L'environnement contient $\frac{1}{3}$ de naphthalènes en position N₁ et $\frac{2}{3}$ en position N₂. Les flèches indiquent les positions des molécules en fin d'affinement. Sur la courbe (a), la flèche en position 0° correspond à la position N₂, l'autre à la position N₁. En pointillés, l'énergie potentielle du naphthalène sans la contribution des oxygènes du PMDA.

Tableau 1. Paramètres A, B, C utilisés dans l'équation (1) d'après Mirsky (1978)

	H...H	C...H	C...C	O...O	O...H	O...C
A (kcal mol ⁻¹)*	4900	18600	71600	777000	19500	75700
B (Å ⁻¹)	4,29	3,94	3,68	4,18	4,23	3,91
C (kcal mol ⁻¹ Å ⁶)*	29	118	421	259,4	88	339,4

* 1 kcal mol⁻¹ ≡ 4,18 kJ mol⁻¹.

cristal, ce qui est une approximation valable lorsque les molécules ont des amplitudes de libration faibles, peut-être moins valable lorsqu'elles se réorientent largement comme c'est le cas dans le N-PMDA orange, à température ambiante. Néanmoins, quand nous avons des problèmes de désordre, nous avons toujours maintenu l'environnement désordonné, mais fixe, estimant que le temps passé par une molécule dans une position correspondant à un minimum d'énergie est très supérieur au temps nécessaire à sa réorientation.

Les calculs ont été faits pour des atomes situés à l'intérieur d'une sphère de convergence de rayon 8 Å. Des essais faits avec des rayons de convergence de 10 ou 12 Å ont montré qu'on accroissait beaucoup le temps de calcul sans intérêt: les profils sont en effet superposables après léger décalage (<7%). Ce qui nous importe, ce sont des différences d'énergie correspondant soit à l'énergie d'activation d'un mouvement moléculaire, soit aux profondeurs relatives des puits de potentiel associées à ces mouvements.

Dans tous les cas qui suivent, la rotation de la molécule de base est effectuée autour d'un axe perpendiculaire à son plan: en effet, des essais avec d'autres axes ont montré qu'on modifiait peu la forme des puits du potentiel, et qu'on accroissait très fortement les barrières de réorientation.

N-PMDA jaune

A température ambiante le N-PMDA jaune présente une structure très simple, ordonnée, formée de piles de molécules donneur, accepteur, donneur *etc.*, d'axe *c*, déduites les unes des autres par les translations du réseau, les molécules étant sur des sites de symétrie locale $2/m$ (Le Bars-Combe *et al.*, 1979).

Ces résultats mettaient fin à une controverse au sujet du type de désordre possible dans ce composé (Boerio-Goates & Westrum, 1980). L'étude de spectroscopie Raman de MacFarlane & Ushioda (1977) avait déjà conclu à une structure ordonnée. Par contre, dans trois complexes isomorphes du N-PMDA jaune, les molécules donneurs sont désordonnées à température ambiante:

(i) anthracène-TCNB, où les molécules d'anthracène effectuent des librations dans leur plan d'amplitude de $\pm 8^\circ$ (Tsuchiya, Marumo & Saito, 1972).

(ii) phénanthrène-TCNB, où les molécules de phénanthrène occupent deux positions reliées par un miroir sur un site de symétrie $2/m$ (Wright, Yakushi & Kuroda, 1978).

(iii) naphthalène-TCNB, où les molécules de naphthalène ont deux orientations sur un même site, faisant entre elles un angle de 34° (Kumakura, Iwasaki & Saito, 1967; Fyfe, 1974).

La courbe d'énergie potentielle (Fig. 2), calculée à partir des données de la structure à température

ambiante pour une rotation de π d'une molécule de naphthalène dans son plan, est symétrique, la symétrie du site étant $2/m$. Elle présente un minimum principal pour la position cristallographique et des minima secondaires relativement élevées à des hauteurs $\Delta U = 7,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour le premier et $\Delta U = 9,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour le deuxième, par rapport au minimum central. Ceci est bien en accord avec le fait que l'on n'a trouvé qu'une orientation des naphthalènes aux rayons X. Un calcul rapide, basé sur la loi de distribution de Boltzmann, donnerait une population théorique de ces minima secondaires inférieure à 1% de la population totale.

La barrière de potentiel pour une réorientation de π du naphthalène est faible: 33 kJ mol^{-1} .

Rappelons les résultats obtenus en RMN par Fyfe (1974) et Fyfe & Harold-Smith (1976): l'étude RMN bande large conduit à l'existence de processus de réorientations complètes des molécules de naphthalène à température ambiante; l'étude en RMN pulsée du temps de relaxation des protons, confirme la présence du mouvement et permet de calculer une énergie d'activation de 41 kJ mol^{-1} en très bon accord avec la valeur ci-dessus.

Comparons également la valeur de second moment observé par Fyfe *et al.* (1976), $2,2 \text{ G}^2$,* avec la valeur que nous calculons à partir des données de la structure. En réseau rigide, nous obtenons un second moment calculé pour un proton du naphthalène, $\Delta H^2 = 5,6 \text{ G}^2$, se décomposant en 4 G^2 pour la contribution intramoléculaire et $1,6 \text{ G}^2$ pour la contribution intermoléculaire. L'hypothèse d'une réorientation complète de la molécule de naphthalène, qui doit réduire considérablement la contribution intramoléculaire dans ce second moment calculé, est donc plausible.

La courbe relative à la molécule de PMDA (Fig. 2) symétrique également (site de symétrie locale $2/m$) ne présente qu'un minimum. Les barrières de réorientation sont très élevées de part et d'autre de ce minimum, excluant toute possibilité de réorientation.

* $1 \text{ G} \sim 10^{-4} \text{ T}$.

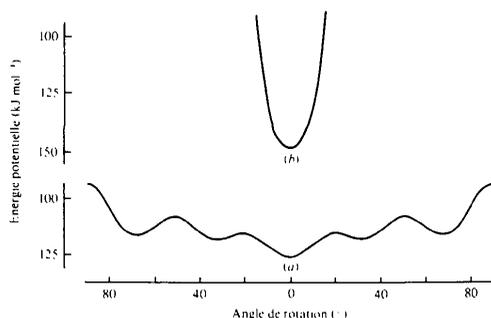


Fig. 2. N-PMDA jaune: courbes d'énergie potentielle pour la rotation (a) du naphthalène et (b) du PMDA dans leur plan. Energie (kJ mol^{-1}) en fonction de l'angle de rotation ($^\circ$). La position 0° correspond à la position des molécules en fin d'affinement.

N-PMDA orange

A température ambiante (RT), la forme orange monoclinique ($P2_1/c$) est constituée de piles mixtes naphthalène-PMDA-naphthalène *etc.*, d'axe a déduites les unes des autres par des axes hélicoïdaux 2_1 . Elle est désordonnée: sur un même site, les molécules de naphthalène occupent deux positions faisant entre elles un angle d'environ 40° , de taux d'occupation respectifs 0,29 (position N_1) et 0,72 (position N_2) (Le Bars-Combe *et al.*, 1979).

A 188 K la structure s'ordonne: les molécules de naphthalène se bloquent dans une même pile suivant une même orientation. On a donc deux types de piles: un premier type (deux piles par maille) avec des naphthalènes en position N_1 , un deuxième type (quatre piles par maille) avec des naphthalènes en position N_2 ; le paramètre b triple, le groupe d'espace reste $P2_1/c$ (Le Bars-Combe & Lajzerowicz-Bonneteau, 1981).

1. N-PMDA à RT

A. Molécule de naphthalène

La Fig. 1 montre le profil d'énergie obtenu avec les données à température ambiante. Le programme utilisé ne nous permettant pas de donner aux molécules des taux d'occupation différents de 1, nous avons approché au mieux la situation réelle, taux d'occupation 0,29 et 0,72, en les arrondissant à $\frac{1}{3}$ et $\frac{2}{3}$ de la manière suivante: nous avons calculé les interactions entre une molécule de naphthalène et un environnement fixe contenant $\frac{2}{3}$ des naphthalènes en position N_2 et $\frac{1}{3}$ en position N_1 . Ceci est possible en triplant le nombre de molécules sur chaque site, et en divisant par trois les résultats finaux. Sur la courbe (a), l'orientation 'zéro' correspond à la position cristallographique N_2 .

La courbe (a), calculée pour une rotation de π seulement car le naphthalène est sur un centre de symétrie, fait apparaître trois minima: le premier (A) à l'angle -43° , légèrement décalé par rapport à la position N_1 (-40°), le deuxième (B) bien superposé avec la position N_2 (0°), et un troisième (C) moins accusé à l'angle $+40^\circ$.

L'écart en énergie entre les minima (A) et (B) est de $3,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, avec une barrière de réorientation faible de $23,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. On peut calculer les taux d'occupation théoriques de ces minima, en se basant sur la statistique de Boltzmann et en tenant compte des courbures différentes des deux puits de potentiel.

Si θ_0 est la position d'un minimum, l'énergie potentielle d'une molécule pour la position voisine θ est:

$$U(\theta) \sim U(\theta_0) + \frac{1}{2}k(\theta - \theta_0)^2$$

la probabilité pour qu'une molécule ait l'énergie $U(\theta)$ étant proportionnelle à $\exp[-U(\theta)/RT]$, la population du minimum sera proportionnelle à

$$\int \exp\left[-\frac{U(\theta)}{RT}\right] d\theta$$

soit

$$\sim \exp\left[-\frac{U(\theta_0)}{RT}\right] \sqrt{\frac{2\pi}{k}}$$

Le rapport des populations entre les minima (A) et (B) d'énergies U_A et U_B est donc:

$$\exp\left[-\frac{U(\theta_A) - U(\theta_B)}{RT}\right] \sqrt{\frac{k_B}{k_A}}$$

On trouve, à partir de la courbe Fig. 1, un rapport de 14%, éloigné du résultat de la structure rayons X en fin d'affinement (0,29/0,72 = 40%). Nous n'en sommes pas trop étonnés, étant données les multiples imprécisions de la méthode (analysées dans l'exposé de la méthode et dans la conclusion).

L'écart entre le deuxième minimum (B), et le troisième minimum (C) est de $9,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Il correspond à une occupation théorique du minimum (C) l'ordre de 2%. Il n'est pas impossible qu'il y ait un faible pourcentage des molécules de naphthalène dans la position (C) d'autant plus que la barrière de réorientation entre les minima (B) et (C) est très faible: 14 kJ mol^{-1} . Une section de Fourier différence effectuée dans le plan de la molécule de naphthalène révèle sur la position correspondant au minimum (C) une densité légèrement positive, mais difficilement chiffrable, ce qui confirme que si le site (C) est occupé, ce n'est que par quelques pour-cents des molécules de naphthalène.

Enfin, une réorientation complète de la molécule de naphthalène correspondrait à une énergie de réorientation de 110 kJ mol^{-1} , très supérieure donc à la valeur correspondante dans la forme jaune (33 kJ mol^{-1}). Une telle réorientation semble donc impossible. De fait, l'étude RMN en bande large que nous avons faite entre 168 et 300 K a permis d'attribuer le rétrécissement faible de ΔH à une mise en mouvement des naphthalènes entre les sites N_1 et N_2 séparés par un angle de 40° et non à une réorientation de 180° (Le Bars-Combe & Lajzerowicz-Bonneteau, 1981).

B. Molécule de PMDA

La courbe d'énergie (Fig. 1), obtenue selon la même méthode (taux d'occupation de N_1 et N_2 arrondis à $\frac{1}{3}$ et $\frac{2}{3}$, rotation de π) fait apparaître un seul minimum d'énergie, bien placé dans la position du PMDA en fin d'affinement. Les barrières d'énergie de part et d'autre de ce minimum sont très élevées, ce qui exclut toute possibilité de réorientation de la molécule.

2. N-PMDA orange à 153 K

A. Molécules de naphthalène N_1 et N_2 [Fig. 3, courbes (a) et (b)]

L'examen des courbes appelle plusieurs commentaires:

(1) Sur chaque site, l'énergie est plus basse qu'à température ambiante, ce qui est normal.

(2) Chacune des courbes correspondant aux sites N_1 et N_2 garde une 'mémoire' de la courbe obtenue à température ambiante, et montre en particulier trois minima.

(3) Une seule orientation semble effectivement permise tant pour N_1 que pour N_2 pour deux raisons: d'une part, la différence d'énergie entre le minimum en position cristallographique et le minimum le plus proche est grande: 12 à 13 kJ mol^{-1} au lieu de 3,7 kJ mol^{-1} à l'ambiante; d'autre part les barrières de réorientation sont élevées: 40 kJ mol^{-1} pour la courbe N_2 , 27 kJ mol^{-1}

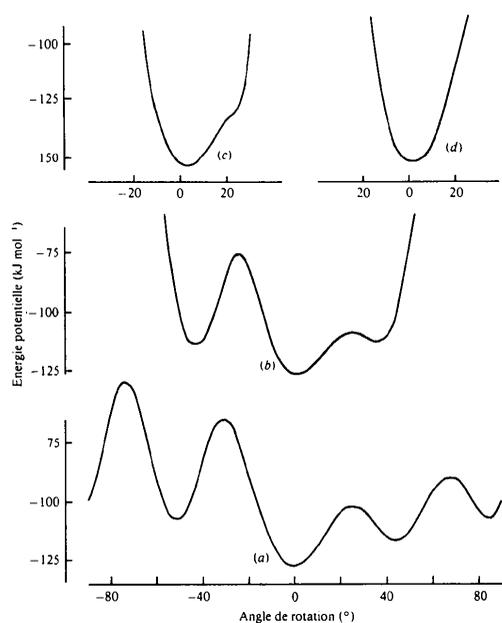


Fig. 3. N-PMDA orange à 153 K: courbes d'énergie potentielle pour la rotation des molécules de naphthalène et de PMDA dans leur plan, autour de leur centre de gravité. Energie (kJ mol^{-1}) en fonction de l'angle de rotation ($^\circ$). Les positions 0° correspondent aux positions des molécules en fin d'affinement. (a) naphthalène en site N_1 ; (b) naphthalène en site N_2 ; (c) PMDA en site P_1 ; (d) PMDA en site P_2 .

mol^{-1} pour la courbe N_1 , alors que RT est presque moitié de sa valeur ambiante.

(4) Les sites N_1 et N_2 ont des énergies tout à fait équivalentes, -128 et -127 kJ mol^{-1} respectivement [-123 kJ mol^{-1} à l'ambiante pour le minimum principal (B) de la Fig. 1].

B. Molécules de PMDA [Fig. 3, courbes (c) et (d)]

Les courbes obtenues par rotation des molécules P_1 et P_2 montrent un seul minimum en position cristallographique pour P_2 , décalé de 5° pour P_1 . Les deux sites correspondants ont des énergies équivalentes (-152 kJ mol^{-1}) plus basses que celle du site unique à l'ambiante (-146 kJ mol^{-1}).

Etude de la libration des molécules

La Fig. 4 représente pour le N-PMDA orange à 293 K à une échelle agrandie les puits de potentiel correspondant aux deux premiers minima de la courbe d'énergie du naphthalène. On y a tracé une ligne horizontale à la hauteur RT au-dessus du fonds du puits ($RT = 2,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 293 K et $1,27 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 153 K). On peut alors comparer la demi-largeur des puits du potentiel avec l'amplitude de libration des molécules autour d'un axe perpendiculaire à leur plan, calculée à partir des valeurs T et L des tenseurs d'agitation thermique.

Les résultats pour toutes les courbes sont résumés dans le Tableau 2. L'accord est bon.

D'autres calculs d'énergie ont été faits pour le N-PMDA orange ambiante dans lesquels la molécule de naphthalène tourne autour de son axe d'allongement ou autour d'un axe faisant un angle de 10° avec la

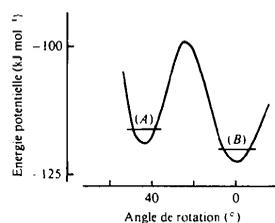


Fig. 4. N-PMDA orange à 293 K: agrandissement des puits de potentiel (A) et (B) de la courbe (a), Fig. 1. Le trait horizontal est tracé à la hauteur RT au-dessus du minimum. Energie (kJ mol^{-1}) en fonction de l'angle ($^\circ$).

Tableau 2. Comparaisons entre les composantes des tenseurs de vibration des molécules le long d'un axe perpendiculaire au plan des molécules et les demi-largeurs des puits de potentiel à la hauteur RT ($^\circ$)

	N-PMDA jaune		N-PMDA orange à 293 K		N-PMDA orange à 153 K				
	PMDA	Naphtalène	Naphtalènes	PMDA	Naphtalènes		PMDA		
Tenseur L	3	5	N_1 5	N_2 6,5	PMDA 4	N_1 3	N_2 4	P_1 2	P_2 2
Demi-largeur	4	7	4,5	6	5	3,5	4	4	4

perpendiculaire au plan du naphthalène. Les demi-largeurs de puits de potentiel ainsi obtenues sont peu différentes des précédentes, ce qui confirme la faible anisotropie thermique de l'agitation thermique du naphthalène. Les barrières d'énergie sont par contre beaucoup plus élevées, ce qui justifie *a posteriori* le choix fait pour tous les calculs d'énergie de faire tourner les molécules dans leur plan.

Conclusion

L'étude ci-dessus montre donc un bon accord entre les résultats de structure ou de RMN, et l'interprétation des profils d'énergie: les positions des minima des courbes correspondent bien avec les positions cristallographiques, les taux d'occupation correspondant aux différentes positions quoique approximatifs sont dans le sens des résultats cristallographiques. Enfin cette méthode a permis de déceler un minimum probablement occupé par quelques pour-cent des molécules de naphthalène à l'ambiante, ce qui est indiscernable aux rayons X.

Néanmoins les courbes d'énergie potentielle ne sont pas un outil précis au niveau des barrières de réorientation qui sont probablement surestimées pour les raisons suivantes:

Des raisons de méthode

D'une part nous avons contraint la molécule à tourner dans son plan, ce qui ne minimise pas son énergie. D'autre part, l'environnement est maintenu fixe pendant la rotation ce qui supposerait qu'il n'y a pas corrélation du mouvement des molécules. Nous pensons qu'il n'en est rien: la différence entre les variations d'entropie au changement de phase, expérimentale ($2,97 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et théorique ($5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), traduit en effet de fortes corrélations. Gavezzotti & Simonetta (1976) ont montré sur quelques exemples qu'en accordant des mouvements de libration aux molécules les plus proches, et en minimisant l'énergie dans certaines conditions, on abaissait fortement les barrières de réorientation dans le cas d'un désordre.

Des raisons tenant à la valeur des constantes A, B, C de la relation (1)

L'interaction des molécules de naphthalène avec les oxygènes du PMDA est tout à fait prédominante quant au relief des profils d'énergie: en effet, les profils d'énergie de ces molécules dans un environnement sans oxygène, sont pratiquement plats pour le N-PMDA jaune et orange à 293 K (voir Fig. 1) et n'ont qu'un léger relief à 153 K. Or les paramètres d'énergie concernant l'oxygène ont fait l'objet de beaucoup moins d'études que ceux concernant le carbone ou

l'hydrogène. Ainsi, nous avons utilisé une courbe $U(r)$ pour l'interaction $\text{C} \cdots \text{O}$ qui s'annule pour $r = 3,15 \text{ \AA}$ environ. Or, dans les profils d'énergie concernant la molécule de PMDA, il y a des contacts courts $\text{C} \cdots \text{O} = 2,97 \text{ \AA}$ qui donneront donc des contributions à l'énergie indubitablement répulsives.

Les calculs faits ci-dessus permettent aussi de comparer les énergies de réseau ramenées à $Z = 2$ des deux formes polymorphes du N-PMDA, à température ambiante: -137 kJ mol^{-1} pour le N-PMDA jaune et $-134,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour le N-PMDA orange (à 153 K, cette valeur s'abaisse à -140 kJ mol^{-1}), soit un écart de $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ en faveur du N-PMDA jaune. Les volumes des mailles RT étant les mêmes pour la forme jaune $787 (1) \text{ \AA}^3$ et pour la forme orange $788 (1) \text{ \AA}^3$, on peut légitimement comparer l'écart précédent avec le terme entropique du désordre du N-PMDA orange: expérimental, issu des mesures de calorimétrie différentielle: $0,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ et théorique: $1,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Il reste donc entre les énergies libres des deux formes polymorphes une différence faible, de l'ordre de 1 kJ mol^{-1} , en faveur du N-PMDA jaune. On peut en conclure que la forme jaune est la plus stable, ce qui semblerait correspondre au fait qu'elle est obtenue en solution à température ambiante alors que la forme orange l'est en phase vapeur par le méthode de Bridgman. Par ailleurs le recouvrement entre molécules de naphthalène et de PMDA dans les piles est assez différent entre les formes jaune et orange (Le Bars-Combe *et al.*, 1979). D'après Foster (1973), le recouvrement serait plus favorable dans la forme jaune, ce qui correspondrait donc à une énergie de stabilisation par transfert de charge plus grande que dans la forme orange.

Références

- BERNSTEIN, J. & HAGLER, A. T. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 673–681.
- BOERIO-GOATES, J. & WESTRUM, E. F. JR (1980). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **60**, 249–266.
- CAPOMONT, A., LAJZEROWICZ, J. & LEGRAND, J. F. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1557–1560.
- FOSTER, R. (1973). *Molecular Complexes*, Tome I, p. 191. London: Elek Science.
- FYFE, C. A. (1974). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **70**, 1642–1649.
- FYFE, C. A. & HAROLD-SMITH, D. (1976). *Can. J. Chem.* **54**, 769–780.
- FYFE, C. A., HAROLD-SMITH, D. & RIPMEESTER, J. (1976). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **72**, 2269–2282.
- GAVEZZOTTI, A. & SIMONETTA, M. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 997–1001.
- GOVERS, H. A. J. (1977). *J. Chem. Phys.* **67**, 4193–4205.
- HAGLER, A. T. & BERNSTEIN, J. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6349–6354.
- HANNA, M. W. & LIPPERT, J. L. (1973). *Molecular Complexes*, Tome I, édité par R. FOSTER, ch. 1. London: Elek Science; New York: Crane Russak.

- KITAIGORODSKY, A. I. (1973). *Molecular Crystals and Molecules*. New York, London: Academic Press.
- KUMAKURA, S., IWASAKI, F. & SAITO, Y. (1967). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **40**, 1826–1833.
- LE BARS-COMBE, M., CHION, B. & LAJZÉROWICZ-BONNETEAU, J. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 913–920.
- LE BARS-COMBE, M. & LAJZÉROWICZ-BONNETEAU, J. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1707–1712.
- MACFARLANE, R. M. & USHIOIDA, S. (1977). *J. Chem. Phys.* **67**, 3214–3220.
- MIRSKY, K. (1978). *Proceedings of an International Summer School on Crystallographic Computing*. Twente: Delft Univ. Press.
- MIRSKY, K. & COHEN, M. D. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 346–348.
- POLAK, M. (1977). *J. Chem. Phys.* **67**, 5572–5576.
- SHMUELI, U. & GOLDBERG, I. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2466–2471.
- TSUCHIYA, H., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1935–1941.
- WRIGHT, J. D., YAKUSHI, K. & KURODA, H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1934–1938.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 168–171

Structures of Inorganic Rings as Antitumor Agents.

II. Structure of the Benzene Clathrate of 2,2,4,4,6,6-Hexa(1-aziridinyl)cyclotri(phosphazene), $N_3P_3az_6$

BY T. STANLEY CAMERON*

Department of Chemistry, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada B3H 4J3

AND JEAN-FRANÇOIS LABARRE AND MARCEL GRAFFEUIL

Laboratoire Structure et Vie, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31400 Toulouse, France

(Received 15 August 1980; accepted 27 May 1981)

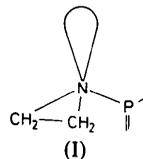
Abstract

$2C_{12}H_{24}N_9P_3 \cdot C_6H_6$, $M_r = 852.71$, is rhombohedral, space group $R\bar{3}$, with $a = 10.266(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 79.21(1)^\circ$, $Z = 1$, $D_c = 1.374 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo } K\alpha_1) = 0.70926 \text{ \AA}$, $\mu = 0.260 \text{ mm}^{-1}$, $T = 288 \pm 0.05 \text{ K}$. The structure was solved by the heavy-atom method. $R = 0.026$ for 1206 independent reflections. The two cyclotri(phosphazene) molecules are related by the symmetry centre, the benzene is at the centre, and all three molecules lie on the crystallographic C_3 axis; in the cyclotri(phosphazene), the geminal aziridinyl groups adopt an unusual *cis* conformation.

Introduction

The considerable antitumor activity of the aziridinyl-cyclo(phosphazenes) $N_3P_3az_6$ and $N_4P_4az_8$ [az = aziridinyl = $-\text{N}(\text{CH}_2)_2$] (I) against many animal leukemias (P388 and L1210), melanoma (B16), sar-

comas (colon, Lewis lung, Yoshida) and other tumors (P815 mastocytoma, ependymoblastoma) has been reported recently (Labarre *et al.*, 1978; Labarre, Faucher, Levy, Sournies, Cros & Francois, 1979). A greatly enhanced activity against some of these tumors (P388, L1210, B16) has also been observed for the three aziridinylcyclo(phosphathiazene) derivatives, $N_3P_2S(O)Raz_4$ ($R = \text{F, Ph, az}$) (Labarre, Sournies, van de Grampel & van der Huizen, 1979). These inorganic ring systems apparently do not need any intermediate metabolization to be effective and thus it is reasonable to look at the relationship between the *in vitro* geometric structure of the molecules and their *in vivo* antitumor activity.



One of the most promising of these drugs seems to be $N_3P_3az_6$. This molecule is exceedingly soluble in water (Sournies, 1980) and so far has not been

* To whom correspondence should be addressed.