

Interactions de van der Waals Intramoléculaires et Structure du *N*-(*p*-Bromophényl)benzènesulfonamide

PAR C. RÉRAT

Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S., 92 Bellevue, France

(Reçu le 24 avril 1967)

A comparison is made between the experimental molecular structure and the structure calculated from van der Waals interactions.

La structure cristalline du *N*-(*p*-bromophényl)benzènesulfonamide, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, a déjà été déterminée par diffraction des rayons X (Dauphin, Kergomard, Rérat & Rérat, 1967).

La structure de la molécule est caractérisée par les paramètres suivants:
l'angle α_1 du plan du premier noyau aromatique et du plan C(4)NS,
l'angle α_2 du plan C(4)NS et du plan NSC(7),
l'angle α_3 du plan NSC(7) et du plan du deuxième noyau aromatique.

De la même manière que De Santis, Giglio, Liquori & Ripamonti (1963) pour des molécules de polymères linéaires, on a calculé l'énergie potentielle de cette

molécule, supposée isolée, en considérant les interactions de van der Waals entre atomes non liés. Cette énergie varie, par l'intermédiaire des distances interatomiques intramoléculaires, en fonction des paramètres α_1 , α_2 et α_3 .

Le calcul a été effectué à partir des 196 distances interatomiques intramoléculaires fonctions des trois paramètres. On a fait varier chaque angle par pas de 10° entre 0° et 180° , ce qui donne un total de 5832 configurations différentes. La configuration plane correspond à $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0$.

Les fonctions potentielles interatomiques utilisées étaient celles données par De Santis *et al.* (1963). N'ayant pas les références relatives aux fonctions du brome et du soufre on les a remplacées par celles du

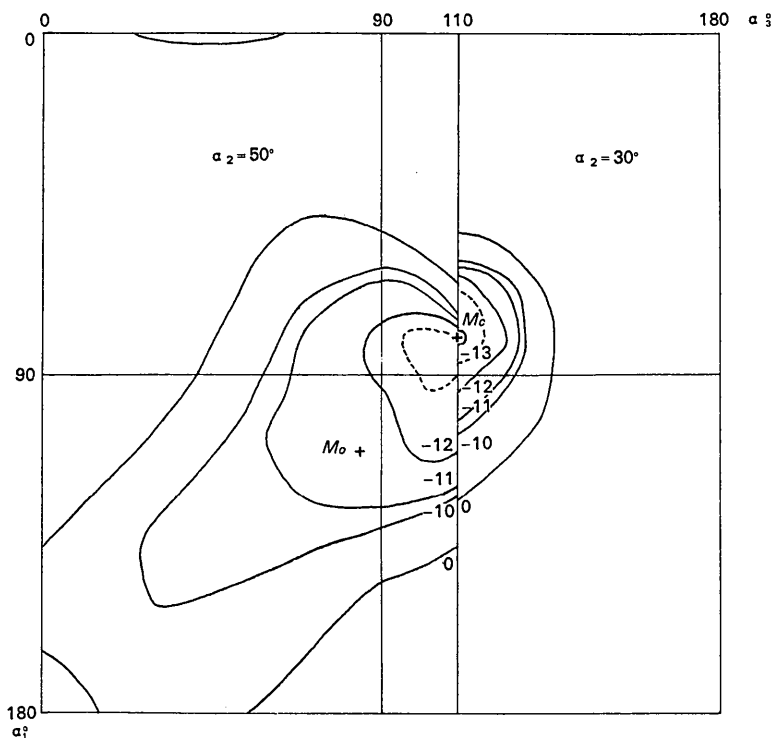


Fig. 1. Variations de l'énergie potentielle calculée pour $\alpha_2 = 30^\circ$ et 50° en fonction de α_1 et α_3 .

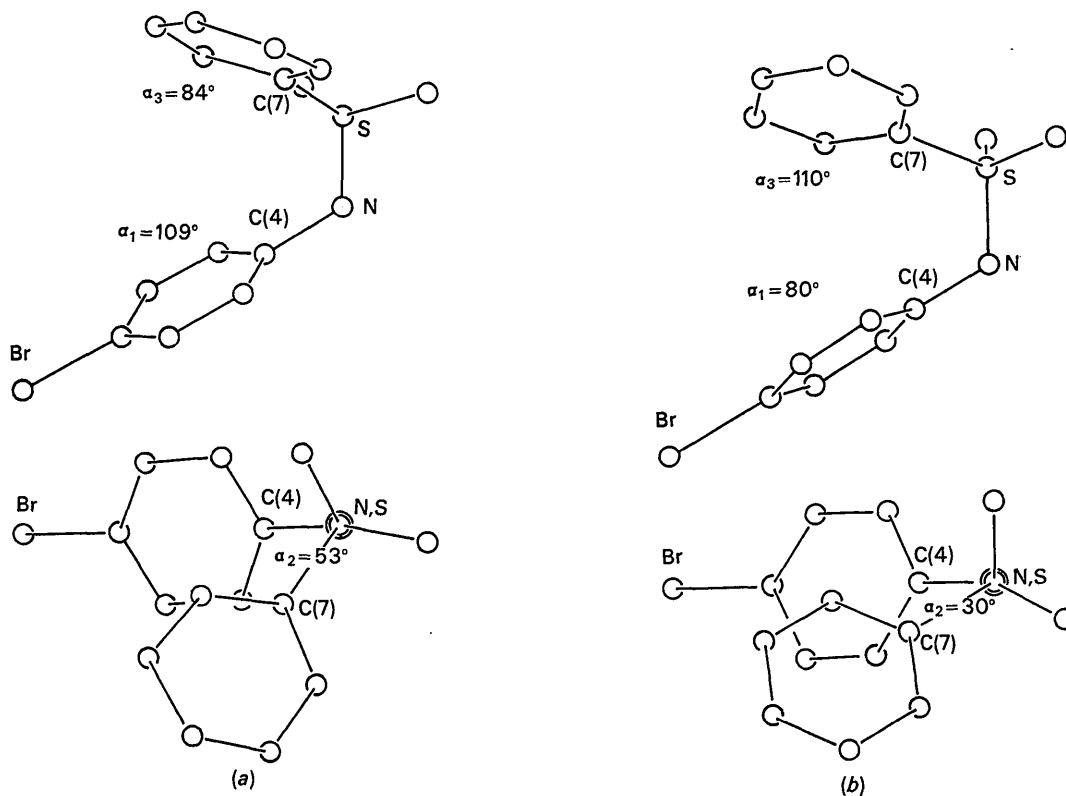


Fig.2. Molécules 'expérimentale' (a) et 'théorique' (b) vues suivant deux directions perpendiculaires.

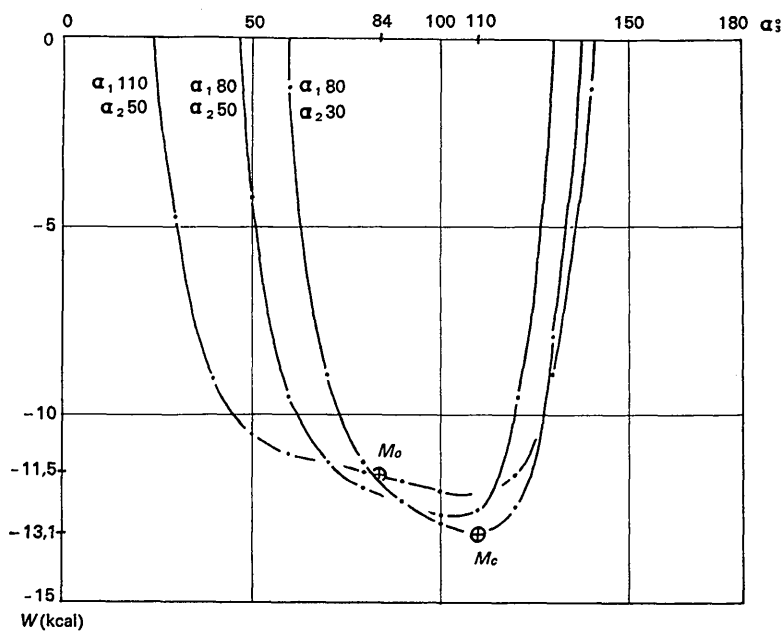


Fig.3. Variations de l'énergie potentielle en fonction de l'angle α_3 pour trois couples de valeurs de α_1 et α_2 . M_e = minimum d'énergie expérimental, M_c = minimum théorique.

groupement méthylque et du chlore, de rayons de van der Waals voisins. On a enfin admis pour longueurs des liaisons covalentes:

BrC 1,90; SO 1,43; SN 1,61; SC 1,75;
NC 1,47; NH 1,00; CC 1,40; CH 1,05 Å;

et on a attribué une structure tétraédrique au soufre (109,5°) et une structure plane de symétrie ternaire à l'azote et au carbone.

Les résultats du calcul, réalisé sur machine PALLAS N32, sont indiqués par les Figs. 1, 2 et 3.

La Fig. 1 représente le diagramme de l'énergie potentielle calculée pour $\alpha_2 = 30^\circ$ et 50° en fonction des angles α_1 et α_3 . C'est pour $\alpha_2 = 30^\circ$ (partie droite du diagramme) que l'on a trouvé la plus basse énergie potentielle théorique, $-13,1$ kilocalories.mole⁻¹, en M_c : $\alpha_1 = 80^\circ$ et $\alpha_3 = 110^\circ$. La structure ainsi déterminée ne coïncide pas parfaitement avec la structure expérimentale, pour laquelle on trouve $\alpha_2 = 53^\circ \pm 7^\circ$, $\alpha_1 = 109^\circ \pm 5^\circ$ et $\alpha_3 = 84^\circ \pm 5^\circ$ et dont le point représentatif est en M_o . La différence atteint 29° pour l'angle α_1 .

La Fig. 2, qui donne les projections des structures théorique et expérimentale suivant deux directions perpendiculaires, permet d'apprécier l'importance de ces différences de paramètres par le changement d'aspect qui en résulte pour la molécule.

Enfin, d'après les courbes de la Fig. 3, on voit que dans la région du minimum les variations de l'énergie potentielle sont relativement petites pour d'assez grandes variations des paramètres. Il suffit donc d'un faible

apport d'énergie, fourni par exemple par les molécules voisines, pour donner à la molécule une configuration différente de celle qui correspond au minimum calculé.

En définitive les différences observées pourraient avoir plusieurs causes:

1. l'utilisation dans le calcul de fonctions potentielles interatomiques approximatives,
2. l'attribution de valeurs approximatives aux longueurs des liaisons et aux angles de valence,
3. l'hypothèse de l'absence d'interaction entre les électrons libres de l'azote et les électrons π du premier cycle aromatique,
4. l'hypothèse de l'absence d'interaction avec les molécules voisines dans le cristal.

Cette étude doit être poursuivie en vue d'améliorer l'accord entre résultats théoriques et expérimentaux.

Nous remercions Mme B. Rérat de la participation qu'elle a apportée à l'organisation et à la programmation des calculs, ainsi que M. E. Guez, ingénieur au Bureau de Calcul des Laboratoires de Bellevue, qui a mis au point le calcul d'erreur sur les angles α entre les quatre plans de moindre inertie définis en début de note.

Références

- DAUPHIN, G., KERGOMARD, A., RÉRAT, B. & RÉRAT, C. (1967). *C.r. Acad. Sci. Paris*, **264**, 500.
DE SANTIS, P., GIGLIO, E., LIQUORI, A. M. & RIPAMONTI, A. (1963). *J. Polymer Sci.* **1**, 1383.