

- 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-

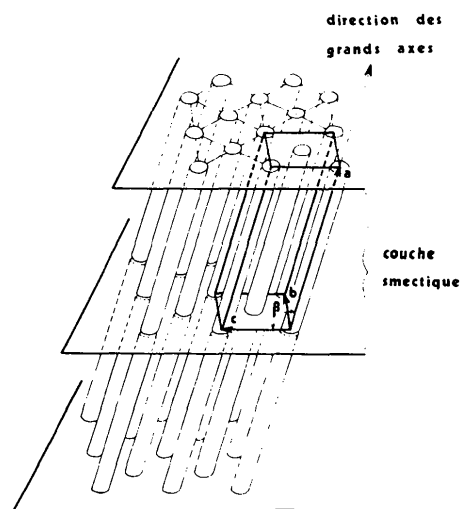


Fig. 1. Schéma de la structure d'une phase smectique *B*.

male aux couches smectiques un angle d'une trentaine de degrés.

A l'intérieur d'une couche, les molécules sont disposées aux noeuds d'un réseau rectangulaire centré, pseudo-hexagonal. L'existence de corrélations entre couches qui s'étendent sur sept à huit couches (200 Å environ) permet de décrire la structure de cette phase smectique *B* comme une structure périodique monoclinique caractérisée par une maille à base *A* centrée si *a* est la direction des grands axes moléculaires; les paramètres de cette maille à 125°C sont: $a = 28,6 (\pm 0,1)$, $b = 5,180 (\pm 0,005)$, $c = 10,15 (\pm 0,05)$ Å, $\beta = 119,0 (\pm 0,5)^\circ$.

Cependant, cette structure présente une différence notable avec une structure cristalline parfaite: les diagrammes de poudre de la phase smectique *B* ne présentent aucun anneau correspondant à des distances réticulaires inférieures à 3,8 Å; d'autre part, les anneaux présents dans les diagrammes sont très fins, puisque leur largeur est du même ordre de grandeur que celle des anneaux donnés par un échantillon cristallin. Cela signifie que la position moyenne des molécules est bien définie et périodique. L'extinction des anneaux d'indices *h*, *k* ou *l* supérieur à 2 correspond donc à un désordre avec déplacement par rapport aux positions moyennes des molécules: le désordre provient sans doute d'une agitation thermique de très grande amplitude. Un tel désordre est appelé 'désordre de première espèce' (Guinier, 1964). L'effet est similaire à celui qui est observé dans le cas de certains cristaux plastiques.

La structure pseudo-hexagonale de la phase smectique *B* est liée à une symétrie moyenne axiale de chaque molécule. La structure des molécules est en fait anisotrope: la présence de taches diffuses sur les diagrammes de monodomains (Doucet, Levelut & Lambert, 1974) a permis de montrer que la structure décrite ci-dessus, où l'on considère toutes les molécules équivalentes, n'est qu'une structure moyenne. En effet, la structure locale est différente; elle correspond à un arrangement en chevrons des molécules, arrangement schématisé sur la Fig. 2 en assimilant la section des molécules dans un plan *bc* à une ellipse. Cet arrangement en chevrons peut se justifier uniquement à partir de considérations d'encombrement stérique (Descamps & Coulon, 1976). La structure moyenne provient du fait que les molécules peuvent occuper plusieurs positions équivalentes: celles-ci sont indiquées sur la Fig. 2 ainsi que les mailles bidimensionnelles qui leur sont associées. Les molécules sont donc animées de mouvements de réorientation autour de leur grand axe, ces mouvements étant couplés entre eux de façon à ce que localement la symétrie se caractérise par la présence d'un miroir à glissement *c*. Le désordre rotationnel a effectivement pu être observé dans cette phase smectique *B* du TBBA par diffusion quasi-élastique de neutrons (Hervet, Volino, Dianoux & Lechner, 1974) et

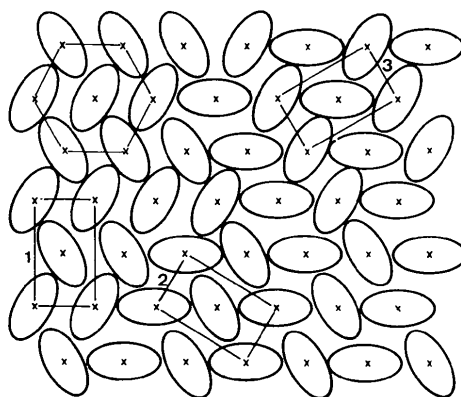


Fig. 2. Schéma de la coupe de la structure d'une phase smectique *B* par un plan parallèle aux couches; les chiffres 1, 2 et 3 correspondent aux trois orientations possibles des mailles.

par RMN (Luz & Meiboom, 1974; Deloche, Charvolin, Liebert & Strezelecki, 1975).

Conformation moléculaire

Dans la partie I, nous avons décrit la conformation de la molécule de TBBA en phase cristalline. En résumé, les trois cycles benzéniques sont en configuration *gauche* et les deux chaînes butyles approximativement en configuration *trans-trans*. L'agitation thermique des atomes des chaînes butyles est beaucoup plus grande que celle des autres atomes de la molécule et est d'autant plus grande que l'atome est proche de l'extrémité de la chaîne. Ainsi, les mouvements des deux atomes de ces extrémités C(24) et C(28) ont été décrits par un déplacement approximativement parallèle à *b* pour C(24) et par un mouvement sur un cercle presque complet pour C(28) (Fig. 4 et partie I: Fig. 1).

En phase smectique *B*, la conformation la plus probable adoptée par la molécule semble être la conformation *trans*. En effet, la longueur totale de la molécule passe de 28 Å en phase cristalline (conformation *gauche*) à 28,6 Å environ en phase smectique *B* (longueur du paramètre *a*), valeur qui est voisine de la longueur maximale (chaînes en conformation *trans-trans*) de la molécule de TBBA en conformation *trans* mesurée sur un modèle: 28,8 Å.* Des calculs d'énergie de conformation de la molécule de TBBA (Charvolin & Deloche, 1976) ont montré que la barrière d'énergie entre les formes *trans* et *gauche* (barrière de l'ordre de 1 kcal mol⁻¹ pour une molécule isolée) est assez faible pour que l'on puisse supposer l'existence dans les phases mésomorphes d'échanges entre ces deux formes. Dans cette hypothèse, la forme *trans* serait la forme statistiquement la plus probable en phase smectique *B*.

* Büchi, Dreiding Stereomodels (normal).

Toujours d'après la longueur de la molécule évaluée ci-dessus, on peut penser que les chaînes butyles conservent grossièrement la conformation *trans-trans* bien que vraisemblablement l'agitation thermique des chaînes soit plus importante qu'en phase cristalline. Il est intéressant de remarquer qu'en phase smectique *A* où les molécules sont perpendiculaires aux couches, l'épaisseur de ces couches vaut également 28,6 Å, ce qui signifie que la distribution des conformations des molécules dans cette phase doit être proche de celle de la phase smectique *B*.

Empilement moléculaire

Comme la phase smectique *B*, la phase cristalline possède une structure en couches (partie I: Figs. 3 et 4). Des calculs d'énergie d'interactions intermoléculaires dues aux forces de van der Waals indiquent que déjà, en phase cristalline, les couches sont faiblement liées entre elles: en effet, cette énergie globale est égale à $-28 \text{ kcal mol}^{-1}$ et la contribution à cette énergie des molécules situées dans les couches différentes de la molécule considérée n'est que de -3 kcal mol^{-1} (cf. partie I). On conçoit aisément, dans ces conditions, que l'augmentation de l'agitation des chaînes butyles en phase smectique *B* puisse être assez importante pour diminuer notablement la liaison intercouches.

Un empilement de molécules en couches qui préfigure la phase smectique a déjà été observé pour un cristal smectogène dans le cas du *p*-azoxybenzoate d'éthyle, à la fois dans la première phase cristalline stable jusqu'à 90°C (Krigbaum & Barber, 1971) et dans la seconde phase cristalline stable entre 90 et 114°C (Krigbaum & Taga, 1974); ce composé devient smectique *A* à 114°C . Dans la partie I, nous avons souligné l'analogie entre les températures de fusion du TBBA et du *p*-azoxybenzoate d'éthyle (respectivement 113 et 114°C); de même, les énergies d'interactions intermoléculaires données ci-dessus pour le TBBA (-28 et -3 kcal mol^{-1}) sont très voisines de celles calculées dans la phase cristalline à la température ambiante du *p*-azoxybenzoate d'éthyle (-25 et $-2,9 \text{ kcal mol}^{-1}$). Le fait que ces deux composés présentent des phases cristallines caractérisées par une structure en couches correspond peut-être à un phénomène général puisqu'il n'existe pas d'exemple de phase cristalline, donnant par chauffage une phase smectique, qui ne possède pas une structure en couches. Mais les déterminations de structure de tels composés sont trop rares pour que l'on puisse en tirer des conclusions générales. Signalons cependant le cas du (méthyl-2 butyl)-2 (oxo-1 pentyl)-7 dihydro-9,10 phénanthrène (Cotrait, Destrade & Gasparoux, 1975): dans la phase cristalline de ce composé, les molécules ne sont pas disposées en couches. Mais ce composé est quelque peu différent des composés envisagés ici, puisque, dans ce

cas, la phase smectique n'apparaît que lorsqu'on refroidit la phase liquide isotrope.

Pour faciliter la description de la transition de phase (cristal \rightarrow smectique *B*), nous avons choisi d'examiner successivement les changements structuraux qui apparaissent sur chacune des trois projections de la maille:

— La transition de phase n'affecte que peu la projection *ac* de la structure de la phase cristalline (partie I: Fig. 3). En particulier, l'angle de la projection des axes moléculaires avec la normale aux couches (32°) qui est voisin de l'angle réel des axes moléculaires avec la normale aux couches est égal à celui relevé en phase smectique *B* à la transition de phase (Doucet, Levelut & Lambert, 1973); cela signifie que c'est la direction de l'axe *a* et non l'orientation des molécules qui change à la transition lorsque l'angle β passe de $115,5$ à 122° environ. On peut noter également que la pseudomaille apparente sur la projection *ac* (paramètres *a/2* et *c/2*) est comparable à la maille de la phase smectique *B* pour laquelle le paramètre *a* correspond à une longueur de molécule et le paramètre *c* à deux épaisseurs de molécule (Fig. 3).

— Sur la projection *ab* de la structure de la phase cristalline, l'angle des grands axes avec *a* est voisin de 17° alors qu'en phase smectique *B* cet angle est nul, ce qui explique que la demi-longueur du paramètre *a* de la

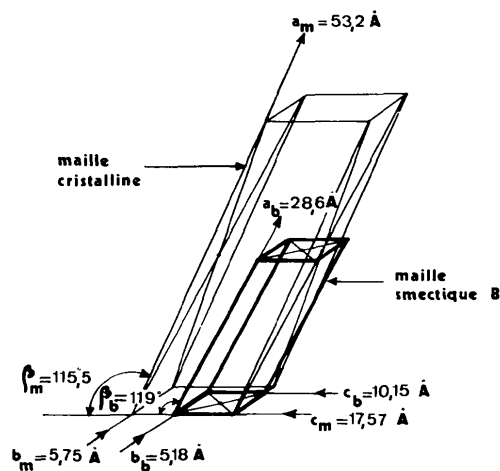


Fig. 3. Orientation relative des mailles cristalline (phase VIII) et smectique *B* (phase V).

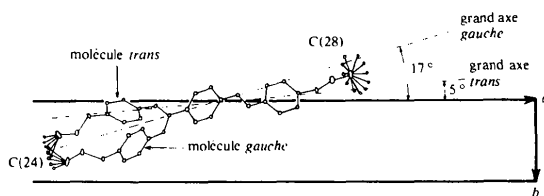


Fig. 4. Schéma montrant les deux conformations (*gauche* et *trans*) de la molécule de TBBA et les grands axes qui leur sont associés.

phase cristalline soit inférieure à la longueur de la molécule (paramètre a) de la phase smectique B (respectivement 26,6 et 28,6 Å). Si l'on suppose que les molécules passent de la conformation *gauche* à la conformation *trans* à la transition, cet angle peut devenir voisin de 5° (Fig. 4) et il suffit alors d'un redressement faible des molécules pour que les grands axes deviennent parallèles à \mathbf{a} ; ce réarrangement doit réduire la périodicité selon \mathbf{a} dans un facteur deux: elle devient égale alors à la longueur de la molécule.

— Le changement structural le plus important concerne certainement l'empilement latéral des molécules qui se distingue le mieux sur les projections bc (Figs. 2 et 5) sur lesquelles les sections des molécules peuvent être grossièrement assimilées à des ellipses. En phase cristalline, les grands axes de ces ellipses sont à peu près parallèles à \mathbf{b} alors qu'en phase smectique B ils sont disposés en chevrons (Doucet, Levelut & Lambert, 1974; Levelut, 1976). Ce réarrangement en chevrons conserve le miroir à glissement c , mais ne conserve pas l'axe binaire, ce qui réduit le paramètre c d'un facteur deux. Le changement d'orientation des sections moléculaires à la transition explique la diminution du paramètre b (5,75 à 5,18 Å) et l'augmentation du demi-paramètre c de la phase cristalline (8,78 Å) qui est comparable au paramètre c de la phase smectique B (10,15 Å). L'ordre ainsi obtenu de symétrie Pc ne s'étend qu'à faible distance à cause des sauts orientationnels des molécules autour de leur grand axe qui s'effectuent de façon corrélée sur quelques mailles en rendant toutes les positions moléculaires équivalentes (la face A de la maille est centrée si l'on considère la structure globale).

Rappelons que l'existence de tels sauts a été contestée par certains auteurs (de Vries, 1974), essentiellement à cause d'une gêne stérique entre les cycles lors de la rotation. Cet argument disparaît lorsque l'on remarque que l'inclinaison des molécules sur les couches smectiques est telle que les trois cycles de deux molécules voisines sont disposés de façon à 's'emboîter'

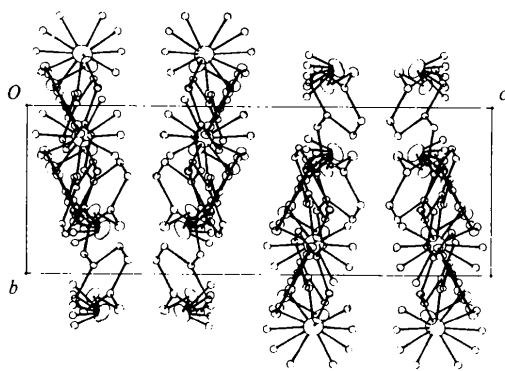


Fig. 5. Projection de la structure de la phase cristalline (VIII) sur le plan bc parallèlement à \mathbf{a} .

les uns dans les autres. Cette disposition est déjà pratiquement présente en phase cristalline (partie I: Fig. 3) et apparaît plus clairement si l'on suppose que, lors de la transition, les molécules se traduisent légèrement parallèlement à leur grand axe de façon à ce que les couches smectiques soient limitées à la fois par les atomes de type C(24) et C(28).

Il semble que certains de ces mouvements moléculaires qui accompagnent la transition de phase cristal \rightarrow smectique B soient précédés d'effets prétransitionnels. En particulier, des diagrammes de rayons X effectués sur des monocristaux de TBBA en utilisant un faisceau monochromatique ($\text{Cu } K\alpha$) mettent en évidence un effet prétransitionnel qui apparaît environ 5 à 10°C avant la transition cristal \rightarrow smectique B . Cet effet se traduit par une augmentation très importante de l'intensité de zones diffuses autour de certaines taches de Bragg du plan réciproque ($0kl$) qui correspondent à des distances d'environ 4,5 Å, c'est-à-dire aux distances latérales entre molécules voisines (Levelut, Doucet & Lambert, 1974). Cet effet, très probablement dynamique, traduit l'existence de modes de vibrations de basse fréquence précédant l'établissement de l'ordre smectique B à l'intérieur des couches. Ceci confirme que le plus grand changement dans l'empilement moléculaire à la transition cristal \rightarrow smectique B se situe au niveau de l'arrangement latéral des molécules.

Mouvements moléculaires longitudinaux

L'examen de la structure de la phase cristalline permet également d'émettre une hypothèse sur l'origine des plans de diffusion (dans l'espace réciproque) que l'on observe sur les diagrammes de monocristaux des phases smectique B et cristalline sous forme de lignes diffuses. Ces diffusions traduisent l'existence de chaînes de molécules déplacées parallèlement à elles-mêmes dans la direction des grands axes moléculaires, ces déplacements étant indépendants d'une chaîne à l'autre (Levelut & Lambert, 1971).

Ces diagrammes sont obtenus en envoyant un faisceau monochromatique ($\text{Cu } K\alpha$) sur un monocristal fixe (Comès, Lambert & Guinier, 1970); le montage permet de recueillir le rayonnement diffracté ainsi que celui diffusé de façon continue entre les taches de Bragg sur un plaque photographique plane perpendiculaire au faisceau incident. Un diagramme obtenu avec un tel dispositif expérimental a déjà été décrit pour la phase smectique B (Doucet, Levelut & Lambert, 1973). La normale aux plans de diffusion est parallèle aux grands axes moléculaires (\mathbf{a}) et les plans sont distants entre eux dans l'espace réciproque de $1/|a|$. A ces plans de diffusion correspondent dans l'espace réel des rangées périodiques de période a déplacées les unes par rapport aux autres de façon indépendante. L'absence

de diffusion dans le plan équatorial implique que les déplacements des chaînes sont longitudinaux, puisque l'intensité des plans de diffusion croît comme $(\mathbf{Q}\mathbf{u})^2$, où \mathbf{Q} est le vecteur de diffusion et \mathbf{u} le vecteur de déplacement (Comès, Lambert & Guinier, 1968).

En phase cristalline, on retrouve de tels plans de diffusion, mais le diagramme est rendu plus complexe par la présence des deux directions d'axe moléculaire (partie I: Fig. 4) et nous allons examiner plus précisément la figure de diffusion.

Rappelons qu'une série de plans réciproques parallèles coupent la sphère d'Ewald (Fig. 6) suivant des cercles parallèles, ce qui a pour effet de répartir le rayonnement diffusé correspondant sur des cônes d'axe perpendiculaire à la série de plans considérés. Lorsque les plans sont parallèles au faisceau incident, le diagramme de diffraction est constitué par une série d'hyperboles, intersections des cônes avec le plan du film, dont les sommets sont alignés sur l'axe perpendiculaire aux plans passant par l'origine du diagramme; la courbure de ces hyperboles est d'autant plus grande que l'on s'éloigne de l'origine. Tant que l'angle entre les plans et le faisceau reste faible, le diagramme conserve qualitativement l'aspect décrit ci-dessus pour la phase smectique *B*.

Lorsque le faisceau est parallèle à *c* (Fig. 7a), les deux séries de plans réciproques correspondant aux deux directions d'axes moléculaires font un angle de $64,5^\circ$ avec le plan réciproque a^*b^* qui est parallèle à la plaque photographique et un angle de 73° avec l'axe a^* (horizontal sur le cliché). On y distingue les deux familles d'hyperboles dont les axes font entre eux un angle de 34° environ.

Lorsque le faisceau est parallèle à *b* (Fig. 7b), les deux séries de plans font des angles de 73° avec le plan a^*c^* parallèle à la plaque photographique et sont parallèles à *c*. Les deux séries de plans se traduisent sur les diagrammes par deux séries d'hyperboles à axes paral-

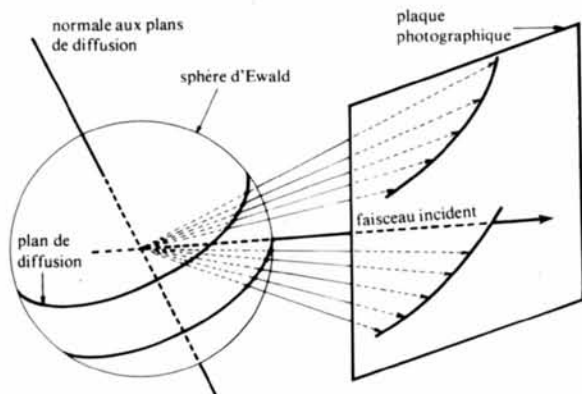
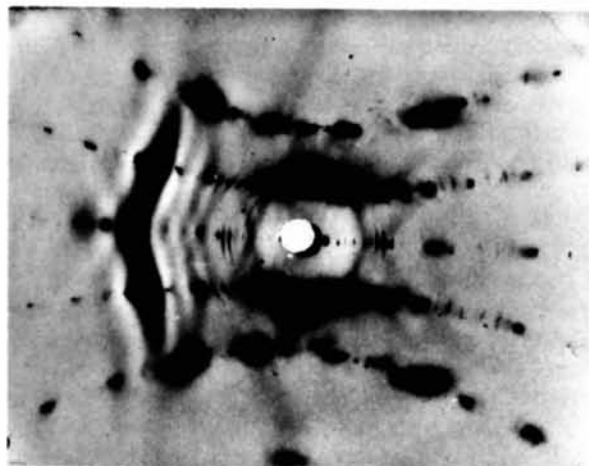
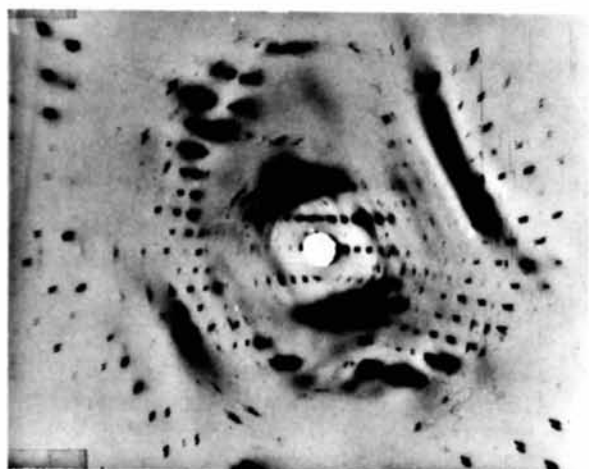


Fig. 6. Schéma montrant la correspondance entre les plans de diffusion dans l'espace réciproque et les lignes de diffusion (hyperboles) sur la plaque photographique.

lèles, ce qui donne une figure complexe que nous avons schématisée sur la Fig. 8. En fait, si l'on compare le cliché 7(b) avec la Fig. 8, on constate que les zones de diffusion observées correspondent aux régions où les deux séries d'hyperboles se superposent, le contraste étant beaucoup plus faible sur le reste du diagramme (largeur non négligeable des lignes diffuses correspondant à chaque série de plans). Le schéma montre que la direction de ces lignes est sensiblement perpendiculaire à *a*. L'intensité des lignes de faible indice est très faible, ce qui laisse supposer que le déplacement des chaînes moléculaires est sensiblement longitudinal et, surtout, de beaucoup plus faible amplitude que dans la phase smectique *B*. A partir de la répartition de l'intensité des plans diffus, nous avons pu évaluer l'ordre de grandeur de l'amplitude des translations longitudinales: 1 \AA à 115°C en phase smectique *B* et $0,1 \text{ \AA}$ en phase cristal-



(a)



(b)

Fig. 7. Diffusions observées en phase cristalline (VIII). (a) Faisceau incident parallèle à *c* (a^* est horizontal). (b) Faisceau incident parallèle à *b* (a^* est horizontal).

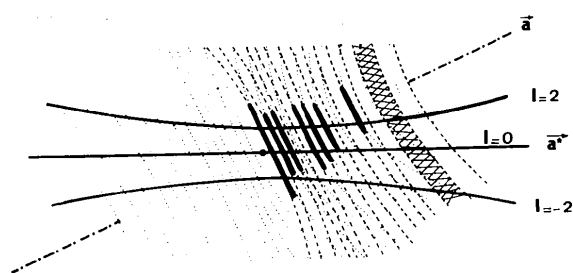


Fig. 8. Schéma du diagramme obtenu lorsque le faisceau incident est parallèle à b : et ---- correspondant aux deux séries de plans réciproques (l'une d'entre elles ne figure que sur la moitié du schéma pour plus de clarté). — est la région où les deux séries de lignes se superposent. La contre hachure est la région de forte intensité diffusée: agitation thermique modulée par le facteur de forme moléculaire (le cliché 7 devrait être symétrique par rapport au centre du diagramme, mais le cristal n'est pas parfaitement orienté).

line à 20°C. Les longueurs des corrélations sur les files de molécules, déduites des largeurs des plans de diffusions, sont égales en phase smectique B à 115°C et en phase cristalline à 20°C à environ sept longueurs de molécules.

Nous suggérons l'explication suivante concernant l'origine de ces déplacements moléculaires. Dans la partie I nous avons souligné que les mouvements effectués par les atomes de type C(24) et C(28) sont corrélés à cause des contacts intermoléculaires entre les atomes d'hydrogène des méthyles terminaux de deux molécules contiguës suivant a . Ces mouvements sont donc sans doute accompagnés de mouvements longitudinaux des molécules qui doivent se transmettre sur plusieurs molécules d'une même file. Ce phénomène doit être amplifié en phase smectique B , puisque les chaînes sont certainement animées de mouvements de plus grande amplitude qu'en phase cristalline. Notons que la transmission d'une molécule à une autre des mouvements nécessite une cohésion de type cristallin, ce qui implique en particulier que les chaînes butyles doivent conserver en phase smectique B une certaine rigidité. On aboutit ainsi à la même conclusion que celle obtenue ci-dessus à partir de considérations sur la longueur de la molécule de TBBA, à savoir qu'en phase smectique B les chaînes

butyles sont le siège d'une très grande agitation thermique, mais ne peuvent cependant pas être considérées comme étant en fusion.

Conclusion

Nous venons d'examiner les changements structuraux qui accompagnent la transition de phase cristal (VIII) \rightarrow smectique B (V). En résumé, la structure en couches caractéristique des phases smectiques est déjà pratiquement présente en phase cristalline; le changement structural le plus important concerne l'arrangement latéral des molécules qui se caractérise par l'apparition des sauts orientationnels des molécules autour de leur grand axe.

Pour mieux situer cette transition de phase parmi toutes celles présentées par le TBBA lorsque l'on augmente la température, nous pouvons nous reporter au Tableau 1.

Nous y constatons que c'est la transition cristal (VIII) \rightarrow smectique B (V) qui possède la plus grande enthalpie de transition. Cela signifie que l'étape dans la fusion du TBBA qui demande la plus grande énergie est la mise en mouvement des molécules autour de leur grand axe. L'étape suivante qui consiste en la disparition de l'ordre pseudo-hexagonal, au profit d'un ordre de type liquide, à l'intérieur des couches smectiques [transition smectique B (V) \rightarrow smectique C (IV)] demande beaucoup moins d'énergie. Les autres enthalpies de transitions sont encore plus faibles: la transition de phase smectique C (IV) \rightarrow smectique A (III) qui est du deuxième ordre apparaît lorsque les molécules qui se redressent en phase smectique C (Taylor, Arora & Ferguson, 1970) deviennent perpendiculaires aux couches. La transition smectique C (III) \rightarrow nématique (II) correspond à la disparition des couches smectiques; seule, en phase nématique, est conservée la direction privilégiée de l'orientation des grands axes moléculaires. Enfin, la transition nématique (II) \rightarrow liquide isotrope (I) correspond à la disparition de cette orientation privilégiée.

Nous constatons ainsi que la fusion de la phase cristalline (VIII) du TBBA s'effectue par étapes, chacune de ces étapes donnant naissance à une mésophase. D'après l'examen du désordre qui règne

Tableau 1. Températures et enthalpies des transitions de phases du TBBA relevées en montant en température, d'après Urbach & Billard (1972) (à l'exception de la transition IX \leftrightarrow VIII)

Phases	(IX) \leftrightarrow (VIII)	(VIII) \rightarrow (V)	(V) \leftrightarrow (IV)	(IV) \leftrightarrow (III)	(III) \leftrightarrow (II)	(II) \leftrightarrow (I)
	Crist.	Crist.	S_B	S_C	S_A	N
						L
Température de transition (°C)	-33	113	144	172	200	236
ΔH (kcal mol ⁻¹)	< 0,10	4,41	0,85	0	0,06	0,22

dans la phase (VIII) (*cf.* partie I), nous pouvons même considérer cette phase (VIII) comme la première étape de la fusion de la phase cristalline (IX) du TBBA.

Références

- CHARVOLIN, J. & DELOCHE, B. (1976). *J. Phys. Colloq.* **C3**, 69–72.
- COMÈS, R., LAMBERT, M. & GUINIER, A. (1968). *Solid State Commun.* **6**, 715–719.
- COMÈS, R., LAMBERT, M. & GUINIER, A. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 244–254.
- COTRAIT, M., DESTRADE, C. & GASPAROUX, H. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2704–2706.
- DELOCHE, B., CHARVOLIN, J., LIEBERT, L. & STREZELECKI, L. (1975). *J. Phys. Colloq.* **C1**, 21–26.
- DESCAMPS, M. & COULON, G. (1976). *Solid State Commun.* **20**, 379–383.
- 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., MORNON, J.-P., CHEVALIER, R. & LIFCHITZ, A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1701–1710.
- GUINIER, A. (1964). *Théorie et Technique de la Radio-cristallographie*, p. 492. Paris: Dunod.
- HERVET, H., VOLINO, F., DIANOUX, A. J. & LECHNER, R. E. (1974). *J. Phys. Radium*, **35**, L151–L155.
- 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.
- LEVELUT, A. M. (1976). *J. Phys. Colloq.* **C3**, 51–54.
- LEVELUT, A. M., DOUCET, J. & LAMBERT, M. (1974). *J. Phys. Radium*, **35**, 773–779.
- LEVELUT, A. M. & LAMBERT, M. (1971). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. B*, **272**, 1018–1021.
- LUZ, Z. & MEIBOOM, S. (1974). *J. Chem. Phys.* **61**(5), 1758–1765.
- TAYLOR, T. R., ARORA, S. L. & FERGASON, J. L. (1970). *Phys. Rev. Lett.* **25**(11), 722–726.
- URBACH, W. & BILLARD, J. (1972). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **274**, 1287–1290.
- VRIES, A. DE (1974). *J. Chem. Phys.* **61**(6), 2367–2371.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1716–1724

Molecular Compounds and Complexes.

X.* The Crystal Structure of the π -Molecular Compound Benzo[*c*]phenanthrene–2,3-Dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone

BY J. BERNSTEIN AND H. REGEV†

Department of Chemistry, Ben-Gurion University of the Negev, Beersheva, Israel

AND F. H. HERBSTEIN

Department of Chemistry, Technion—Israel Institute of Technology, Haifa, Israel

(Received 17 September 1976; accepted 13 November 1976)

The influence of π -molecular compound formation on the deviations from planarity of the overcrowded aromatic molecule benzo[*c*]phenanthrene has been studied by determining the crystal structure of benzo[*c*]phenanthrene–2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone [$a = 10.953(2)$, $b = 16.090(3)$, $c = 13.827(3)$ Å, $\beta = 122.63(1)^\circ$; space group $P2_1/c$; $Z = 4$]. The structure was solved by direct methods and refined to $R = 0.065$ for 3385 observed reflexions. Stacks with alternating donor and acceptor molecules extend in the c direction. The acceptor molecule takes on two orientations, with population ratio $\sim 4:1$. Comparison of the structures of the benzo[*c*]phenanthrene molecule here and in its pure crystals shows that it is significantly less distorted from planarity in the present molecular compound, but that bond lengths and angles remain practically unchanged. The diminished distortion from planarity may be due to the donor–acceptor interaction.

1. Introduction

Most crystallographic studies of π -molecular compounds have been made on systems in which the donor

and acceptor moieties are essentially rigid, planar molecules. Comparison of the molecular geometries (especially bond lengths and angles) of the components in the crystalline molecular compound with those found in the structures of the pure components has consistently shown virtually no change upon molecular-compound formation. This is not surprising since the forces required to alter these geometrical features are

* Part IX: Herbstein, Kaftory & Regev (1976).

† In part fulfilment of the requirements for the degree of DSc in Chemistry at Technion—Israel Institute of Technology.