

Table 7. Intermolecular distances (Å) less than 4.0 Å with their estimated standard deviations in parentheses

Symmetry code

(I) x, y, z	(IV) $x - y + \frac{1}{3}, x - \frac{1}{3}, -z + \frac{2}{3}$
(II) $-x + \frac{2}{3}, -y + \frac{1}{3}, -z + \frac{1}{3}$	(V) $-x + y + 1, -x + 1, z$
(III) $y + \frac{1}{3}, -x + y + \frac{2}{3}, -z + \frac{2}{3}$	(VI) $y - \frac{1}{3}, -x + y + \frac{1}{3}, -z + \frac{4}{3}$
	(VII) $-x + \frac{1}{3}, -y + \frac{2}{3}, -z + \frac{2}{3}$

Within a hexamer

C(1 ^I)-O(11 ^{III})	3.460 (4)	C(1 ^I)-O(11 ^{IV})	3.545 (4)
C(7 ^I)-O(11 ^{III})	3.713 (4)	C(2 ^I)-O(11 ^{IV})	3.554 (4)
C(6 ^I)-O(11 ^{III})	3.846 (4)	C(3 ^I)-C(10 ^V)	3.837 (6)
		C(4 ^I)-C(10 ^V)	3.844 (7)

Between hexamers

C(1 ^I)-C(10 ^{II})	3.884 (6)	C(2 ^I)-C(3 ^{II})	3.916 (5)
C(2 ^I)-C(10 ^{II})	3.853 (6)	C(2 ^I)-C(4 ^{II})	3.981 (5)
C(3 ^I)-C(10 ^{II})	3.842 (6)	C(3 ^I)-C(3 ^{II})	3.621 (5)
C(4 ^I)-C(10 ^{II})	3.857 (6)	C(3 ^I)-C(4 ^{II})	3.928 (5)
C(5 ^I)-C(10 ^{II})	3.919 (6)	C(5 ^I)-C(9 ^{VII})	3.994 (7)
C(6 ^I)-C(10 ^{II})	3.948 (5)	C(8 ^I)-C(9 ^{VII})	3.810 (8)
		C(8 ^I)-C(9 ^{V-a})	3.930 (7)

References

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPIY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2nd ed., p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- BAVOUX, C., PERRIN, M., THOZET, A., BERTHOLON, G. & PERRIN, R. (1976). 3rd Eur. Crystallogr. Meet. Zürich.
- CASTLE, R. N. (1955). *Mikrochim. Acta*, **4**, 761-764.
- DOMENICANO, A., VACIAGO, A. & COULSON, C. A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 221-234.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
- GROTH, P. (1868). *Ann. Phys.* **135**, 655-656.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- JOOS, P. (1956). *Z. Kristallogr.* **107**, 238-239.
- PERRIN, M., BAVOUX, C. & THOZET, A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3516-3520.
- POPE, W. J. (1899). *J. Chem. Soc.* **75**, 455-465.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- VANDEBORRE, M. T., GILLIER-PANDRAUD, H., ANTONA, D. & BECKER, P. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2488-2492.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature (London)*, **150**, 151-152.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 1447-1452

La Structure du *N,N'*-Éthylène-dibenzamide

PAR ALLAN PALMER ET FRANÇOIS BRISSE

Département de Chimie, Université de Montréal, CP 6210, Montréal, Québec, Canada H3C 3V1

(Reçu le 20 juillet 1979, accepté le 4 décembre 1979)

Abstract

Crystals of *N,N'*-ethylenedibenzamide, $C_{16}H_{16}N_2O_2$, are orthorhombic and belong to the space group *Pbca*. The unit-cell dimensions are $a = 8.982(4)$, $b = 9.972(4)$ and $c = 15.579(6)$ Å. The structure was solved by direct methods from 542 independent intensity data measured on a Nonius CAD-4 automatic diffractometer. Full-matrix least-squares refinement of the coordinates and thermal parameters led to an R_w index of 0.030. The molecule, situated on a crystallographic centre of symmetry, consists of a central $NH-CH_2-CH_2-NH$ group between two benzoyl groups each at 69° from the plane of the central part. The conformation of this central group is *gauche-trans-gauche* and corresponds to one of the low-energy conformations computed by conformational analysis. Each molecule is connected through hydrogen bonds to four others. The hydrogen bonding is characterized by the following geometry: $N-H = 0.89(3)$, $H \cdots O = 1.98(3)$ Å and $N-H \cdots O = 167(3)^\circ$. The distance between the centres of the benzene rings is 10.91 Å.

0567-7408/80/061447-06\$01.00

Introduction

Dans une série d'articles récents nous avons montré qu'il était possible d'obtenir la géométrie et la conformation d'un polyester à partir de la structure cristalline de petites molécules organiques modèles de ce polymère. Ainsi la partie flexible du poly(éthylène téréphtalate) et du dibenzoate d'éthylène glycol, molécule modèle de ce polyester, ont même conformation. Il a aussi été établi que la même correspondance existait entre le poly(triméthylène téréphtalate) et son modèle le dibenzoate de triméthylène glycol (Pérez & Brisse, 1977; Brisse, Pérez & Marchessault, 1980; Poulin-Dandurand, Pérez, Revol & Brisse, 1979). Pour ces études les polyesters et leurs modèles avaient été choisis car seules les interactions de van der Waals maintenaient les chaînes polymériques entre elles. Afin de s'assurer que la même technique était aussi applicable en présence de ponts hydrogène, nous avons entrepris la détermination de la structure cristalline du *N,N'*-éthylène-dibenzamide. Cette molécule qui est isoélectronique du dibenzoate d'éthyl-

© 1980 International Union of Crystallography

ène glycol sert de modèle au poly(téréphtalamide), polymère dont la structure reste à établir. Nous cherchons donc à établir si la conformation du groupement $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}$ est influencée par la présence des ponts hydrogène $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$. Nous voulons aussi observer l'influence des groupements NH sur la longueur de la liaison CH_2-CH_2 . En effet dans le cas du dibenzoate d'éthylène glycol où la partie flexible est constituée de la séquence $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$, la distance CH_2-CH_2 n'était que de 1,499 (3) Å.

Partie expérimentale

Les cristaux de $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ ont été obtenus par évaporation lente d'une solution du produit commercial dans l'acide acétique. Ces cristaux ont la forme de baguettes très fines. Les films de précession ont permis de mettre en évidence les conditions d'extinction propres au groupe spatial orthorhombique *Pbca* ($h0l, l = 2n + 1; hk0, h = 2n + 1; 0kl, k = 2n + 1$). Les dimensions de la maille et l'orientation du cristal sur le diffractomètre Nonius CAD-4 ont été déterminées par moindres carrés à partir de 25 réflexions parfaitement centrées (Tableau 1).

Les intensités de 2023 réflexions indépendantes, à l'intérieur d'un octant de la sphère de réflexion limitée par $2\theta \leq 60^\circ$, ont été mesurées par un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 en utilisant la radiation du molybdène et un monochromateur de graphite. La technique de balayage $\omega-2\theta$ a été utilisée avec une vitesse de balayage de $1^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$ et un intervalle minimum de balayage de $1,5^\circ (2\theta)$. Le bruit de fond a été mesuré aux deux extrémités de l'intervalle balayé pendant la moitié de la durée du balayage. Les intensités de trois réflexions de référence, mesurées toutes les 100 réflexions, n'ont pas varié de plus de 2% pendant la durée de la collection des données. Les intensités ramenées à une échelle commune ont été corrigées du bruit de fond ainsi que pour les effets de Lorentz et de polarisation en utilisant les programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1973). Comme le cristal utilisé était de petites dimensions ($0,04 \times 0,08 \times 0,30 \text{ mm}$) et que le coefficient d'absorption est petit, aucune correction d'absorption n'a été appliquée aux intensités diffractées. Seulement 542 réflexions telles que $I/\sigma(I) \geq 1,8$ ont été retenues pour la détermination et l'affinement de la structure. Ce faible pourcentage des réflexions observées est probablement dû à la très petite taille du cristal utilisé. $\sigma(I)$ est

Tableau 1. *Données cristallographiques*

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$, $M_r = 268,32$, PF = 520 K, $F(000) = 568 \text{ e}$. Orthorhombique, *Pbca*, $d_{\text{obs}} = 1,27$, $d_{\text{cal}} = 1,278 \text{ Mg m}^{-3}$, $Z = 4$, $a = 8,982(4)$, $b = 9,972(4)$, $c = 15,579(6) \text{ Å}$, $V = 1395 \text{ Å}^3$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0,080 \text{ mm}^{-1}$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0,71069 \text{ Å}$.

Tableau 2. *Moyennes statistiques des facteurs de structure normalisés*

	Centrosymétrique	Expérimentale	Non-centrosymétrique
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0,968	0,669	0,736
$\langle E \rangle$	0,798	0,902	0,886

Tableau 3. *Figures de mérite (Fdm) du meilleur set et valeurs extrêmes*

	Fdm absolue	ψ_0 ($\times 10^2$)	R-Karle	Fdm combinée
Meilleur set	1,168	0,454	18,2	2,61
Valeur maximum	1,168	0,575	43,8	
Valeur minimum	0,546	0,377	18,2	

calculé par une relation faisant intervenir la statistique de comptage et décrite par Brisse & Pérez (1976).

Détermination de la structure et affinement

Puisque la densité des cristaux montre que le nombre de molécules de *N,N'*-éthylène-dibenzamide est de quatre alors que la position générale du groupe d'espace est de huit, chaque molécule doit être localisée sur un des centres de symétrie du groupe d'espace *Pbca*.

Les facteurs de structure normalisés ont été calculés après correction de l'agitation isotrope des atomes. Les moyennes statistiques des $|E|$, présentées dans le Tableau 2, indiquent une distribution nettement non-centrosymétrique bien que le groupe spatial soit centrosymétrique. Malgré ces résultats contradictoires, la recherche de la structure a été effectuée dans le groupe *Pbca* grâce au programme de multisolution *MULTAN*. Le Tableau 3 liste les valeurs des divers paramètres qui permirent de sélectionner parmi les 16 sets de phases celui qui devait révéler la structure au complet. Les principales étapes de l'affinement conduit par matrice entière sont indiquées dans le Tableau 4. L'affinement a été arrêté lorsque la moyenne des variations des paramètres affinés était inférieure à $0,3\sigma$. En fin d'affinement, un calcul de section différence a montré que les maxima de densité électronique résiduelle variaient entre $-0,27$ et $0,28 \text{ e Å}^{-3}$. Les facteurs de diffusion utilisés pour les atomes C et O sont ceux donnés par Cromer & Waber (1965) et ceux donnés par Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène.

Description de la structure et discussion

La molécule est représentée Fig. 1. Les atomes sont présentés sous forme d'ellipsoïdes des facteurs

Tableau 4. *Résumé de l'affinement*

Cycle	<i>n</i>	<i>R</i> [*]	<i>R_w</i> [*]	<i>σ_F</i> [*]	Commentaires
1-3	41	0,119		2,80	Affinement isotrope des atomes C, N et O
4-6	91	0,060		1,53	Affinement anisotrope des atomes C, N et O. Localisation des hydrogènes
7-10	123	0,039		1,03	Affinement anisotrope de C, N et O et isotrope pour les hydrogènes
11-13	123	0,057	0,030	1,90	Comme ci-dessus mais avec pondération basée sur la statistique de comptage

* $R = \sum \Delta F / \sum F_o$; $R_w = [\sum w(\Delta F)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$; $\sigma_F = [\sum w(\Delta F)^2 / (m - n)]^{1/2}$ où *m* = nombre de réflexions et *n* = nombre de variables affinées.

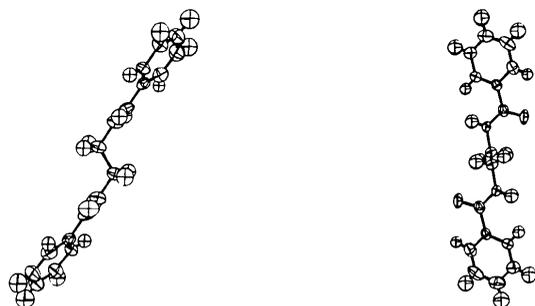
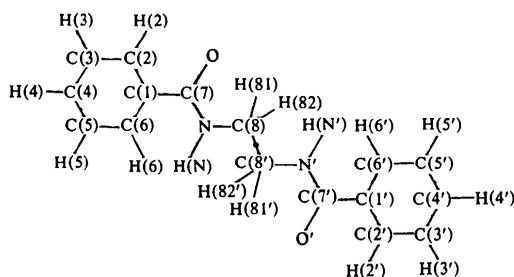
Fig. 1. Deux vues de la molécule du *N,N'*-éthylène-dibenzamide.

Fig. 2. Numérotation des atomes.

Tableau 5. *Coordonnées atomiques fractionnaires (avec leurs écarts-type) ($\times 10^4$, pour H $\times 10^3$) et facteurs d'agitation thermique U_{eq} ($\times 10^3$ pour O, N et C) et U_{iso} ($\times 10^3$ pour H)*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}/U_{iso} (Å^2)
O	7440 (3)	6935 (2)	9560 (2)	62
N	7012 (3)	4739 (3)	9747 (2)	43
C(1)	9151 (4)	5425 (4)	8904 (2)	37
C(2)	9843 (4)	4182 (4)	8927 (2)	42
C(3)	11071 (4)	3924 (5)	8429 (3)	56
C(4)	11623 (5)	4882 (6)	7884 (3)	71
C(5)	10943 (6)	6126 (6)	7854 (3)	72
C(6)	9734 (5)	6390 (4)	8356 (3)	56
C(7)	7810 (4)	5761 (4)	9425 (2)	43
C(8)	5704 (4)	4947 (5)	10270 (2)	48
H(N)	728 (4)	391 (3)	962 (2)	62 (5)
H(2)	943 (3)	356 (3)	931 (2)	41 (5)
H(3)	1158 (4)	304 (3)	844 (2)	78 (6)
H(4)	1251 (4)	467 (4)	752 (2)	87 (6)
H(5)	1133 (4)	674 (3)	746 (2)	80 (7)
H(6)	921 (3)	719 (3)	838 (2)	38 (5)
H(81)	582 (4)	581 (3)	1061 (2)	71 (6)
H(82)	560 (3)	424 (3)	1070 (2)	55 (6)

Tableau 6. *Distances (Å) et angles (°) de liaison*

Les écarts-type des longueurs des liaisons et des angles n'impliquant pas les atomes d'hydrogène sont de 0,006 Å et 0,4° respectivement. Quand ces derniers sont impliqués ces quantités prennent les valeurs de 0,03 Å et 2°.

C(1)–C(2)	1,387	C(8)–C(8')	1,522
C(2)–C(3)	1,372	C(2)–H(2)	0,94
C(3)–C(4)	1,371	C(3)–H(3)	1,00
C(4)–C(5)	1,383	C(4)–H(4)	1,00
C(5)–C(6)	1,364	C(5)–H(5)	0,94
C(6)–C(1)	1,390	C(6)–H(6)	0,93
C(1)–C(7)	1,490	N–H(N)	0,89
C(7)–O	1,235	C(8)–H(81)	1,02
C(7)–N	1,343	C(8)–H(82)	0,98
C(8)–N	1,445		
C(1)–C(2)–C(3)	120,9	C(2)–C(1)–C(7)	123,3
C(2)–C(3)–C(4)	120,7	C(1)–C(7)–N	117,7
C(3)–C(4)–C(5)	119,1	C(1)–C(7)–O	121,5
C(4)–C(5)–C(6)	120,4	N–C(7)–O	120,8
C(5)–C(6)–C(1)	121,3	C(7)–N–C(8)	122,4
C(6)–C(1)–C(2)	117,7	N–C(8)–C(8')	112,0
C(6)–C(1)–C(7)	118,9		

d'agitation thermique anisotropes correspondant à un niveau de probabilité de 50%. Les coordonnées atomiques sont présentées dans le Tableau 5.* Les distances et les angles d'une molécule sont présentés dans le Tableau 6 (voir la Fig. 2 pour la numérotation).

Distances et angles

La moyenne des distances C(*sp*²)–C(*sp*²) des cycles est de 1,378 (6) Å en excellent accord avec les tabulations récentes pour ce type de liaison (Brisse & Sygusch, 1974). La longueur du lien C=O [1,235 (4) Å] est normale bien que légèrement supérieure aux valeurs observées pour des groupes carbonyles. Comme pour la plupart des amides, la distance C(7)–N est de 1,343 (5) Å alors que la distance N–C(8) est de 1,445 (5) Å. Les angles autour de l'atome d'azote tous voisins de 120° plaident en faveur

* Les listes des facteurs de structure, des coordonnées atomiques et des facteurs thermiques anisotropes ont été déposées aux archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35031: 13 pp.). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

d'une géométrie sp^2 du groupement amide. Seuls les atomes de carbone restants, ceux du groupe éthylénique, ont une géométrie sp^3 caractéristique; en moyenne les angles valent $110(2)^\circ$. Dans un article récent

(Brise, Molhant & Pérez, 1979) il était fait mention de l'influence des atomes X et Y sur la distance $C(sp^3)-C(sp^3)$ dans une séquence de type $X-CH_2-CH_2-Y$. Lorsque $X = Y = O$ ou $X = O$ et $Y = NH^+$ ou CH_3 , la distance CH_2-CH_2 était de l'ordre de 1,460 à 1,506 Å. Par contre dans un cas où $X = NH_2$ et $Y = CH_3$, on n'observait pas de différence significative par rapport à la valeur acceptée de 1,535 (5) Å.

Tableau 7. Plans moyens et déviations du plan (Å)

X, Y, Z sont les axes d'un référentiel orthogonal par rapport au référentiel cristallin.

Plan A $\chi^2 = 6,7$

C(1)	-0,000 (3)	C(7)*	0,020 (3)
C(2)	0,004 (4)	H(2)*	-0,01 (3)
C(3)	-0,008 (4)	H(3)*	-0,01 (3)
C(4)	0,005 (5)	H(4)*	0,01 (3)
C(5)	0,002 (5)	H(5)*	0,05 (4)
C(6)	-0,003 (5)	H(6)*	-0,01 (3)

Plan B $\chi^2 = 0,04$

O	-0,000 (3)	C(7)	0,001 (3)
N	-0,000 (3)	H(N)*	0,04 (3)
C(1)	-0,000 (3)		

Plan C

Défini par les atomes N, C(8) et leurs homologues centrosymétriques

H(N)*	-0,78 (3)
H(81)*	-0,83 (3)
H(82)*	0,76 (3)

Equations des plans moyens

Plan A	$-0,600X - 0,325Y - 0,731Z + 16,83 = 0$
Plan B	$-0,562X - 0,012Y - 0,827Z + 16,16 = 0$
Plan C	$0,128X + 0,990Y - 0,068Z - 4,44 = 0$

* Ces atomes n'ont pas été inclus dans le calcul du plan moyen.

Tableau 8. Angles de torsion ($^\circ$)

Les atomes primés sont reliés par le centre de symétrie en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$ aux atomes non primés de même nom.

C(7)-N-C(8)-C(8')	88,8 (4)
N-C(8)-C(8')-N'	180
C(1)-C(7)-N-C(8)	179,2 (3)
O-C(7)-N-C(8)	-0,7 (5)

Dans le présent travail ($X = Y = NH$) les deux atomes ne semblent pas avoir non plus un effet très visible: la valeur de 1,522 (6) Å est certes inférieure à celle acceptée pour une distance $C(sp^3)-C(sp^3)$, mais bien supérieure aux longueurs mentionnées ci-dessus.

Le *N,N'*-éthylène-dibenzamide est la molécule modèle du poly(téréphtalamide), polymère qui a été synthétisé mais dont la structure n'a pas encore été déterminée. Si, comme ce fût le cas pour le poly(éthylène téréphtalate) et le poly(triméthylène téréphtalate), les conformations du composé modèle et du polymère parent sont identiques, on peut prévoir que la période de fibre du poly(téréphtalamide), *i.e.* la distance entre les centres des noyaux benzéniques extrêmes, serait de 10,91 Å.

Plans moyens

Les équations des plans moyens du cycle aromatique (plan A), du groupement amide (plan B) et du groupe central $NH-CH_2-CH_2-NH$ (plan C) sont données dans le Tableau 7. Ces trois groupements atomiques sont planaires compte tenu des erreurs expérimentales. Il faut noter que contrairement aux observations de Harkema & Gaymans (1977) et de Harkema, Gaymans, van Hummel & Zylberlicht (1979) l'atome d'hydrogène H(N) du groupement amide se trouve coplanaire des atomes C(1), C(7), N et O confirmant ainsi l'hybridation sp^2 de l'azote central.

L'angle dièdre de $91,5^\circ$ entre le groupement amide et la séquence d'atomes $NH-CH_2-CH_2-NH$ peut être clairement observé sur la Fig. 1. L'inclinaison du plan amide par rapport à celui du groupe benzénique est de 19° . Dans deux articles sur les molécules modèles de

Tableau 9. Comparaison de l'analyse conformationnelle et des résultats cristallographiques

Minima d'énergie calculés par analyse conformationnelle.				Conformations des composés modèles obtenues par diffraction des rayons-X			
Minima	Référence 4 $U(\varphi_1, \varphi_2)$ Energie relative (kJ mol $^{-1}$)	Angles de torsion		Angles de torsion			Référence
		φ_1	φ_2	φ_1	φ_2	φ_1'	
I	0,00	± 100	± 60				
II	2,18	180	180	175,6	-172,8	-176,1	1
III	2,43	$\pm 177,5$	$\pm 62,5$	-175,0	74,5	-175,0	2
IV	2,64	± 80	± 55				
V	4,69	± 80	± 175	88,8	180	-88,8	3

Références: (1) Pérez & Brise (1976); (2) Pérez & Brise (1975); (3) ce travail; (4) Poulin-Dandurand (1978).

polyamides aromatiques Harkema & Gaymans (1977) et Harkema *et al.* (1979) rapportent pour cet angle benzène-amide les valeurs de 29,1 et 30,6° respectivement. L'écart entre les valeurs ci-dessus et celle observée (24,6°) dans une molécule simple comme la benzamide (Blake & Small, 1972) était attribué à l'encombrement stérique entre d'une part les atomes d'oxygène et d'hydrogène du groupe amide et d'autre part certains atomes d'hydrogène des cycles aromatiques. Il ne semble pas que l'encombrement stérique soit le seul paramètre à invoquer pour expliquer l'orientation du groupe amide puisque Caron, Riche, Pascard-Billy & Gramain (1977) ont relevé des angles dièdres variant de 0° pour le groupe peptidique type des protéines à 51° pour la *N*-méthyl (*N*-méthylamino)-2 dinitro-3,5 benzamide. L'ensemble de ces angles suit une distribution statistique centrée sur la valeur de 31°. Il paraît plus vraisemblable d'associer ces variations à une combinaison entre les effets stériques et les ponts hydrogène qui existent entre les groupements amides.

Angles de torsion et analyse conformationnelle

La séquence C(7)—N—C(8)—C(8')—N'—C(7') qui constitue la partie flexible de la molécule adopte une conformation *gauche-trans-gauche*. Les valeurs numériques des angles de torsion sont présentées au Tableau 8. La conformation observée pour le *N,N'*-éthylène-dibenzamide se retrouve aussi parmi celles

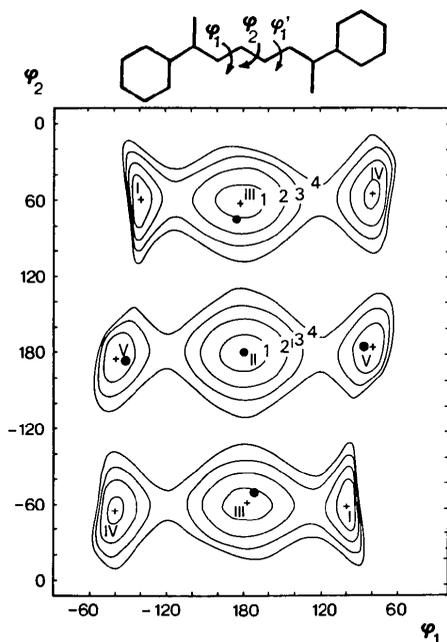


Fig. 3. Carte montrant la variation de l'énergie d'une molécule, $U(\varphi_1, \varphi_2)$ en fonction des angles de conformation φ_1 et φ_2 . Les courbes isoénergétiques ont été tracées à des intervalles de 1 kcal mol⁻¹ (1 kcal mol⁻¹ ≡ 4,2 kJ mol⁻¹). Les minima calculés sont indiqués par des croix tandis que les conformations observées dans les composés modèles sont indiquées par des disques noirs.

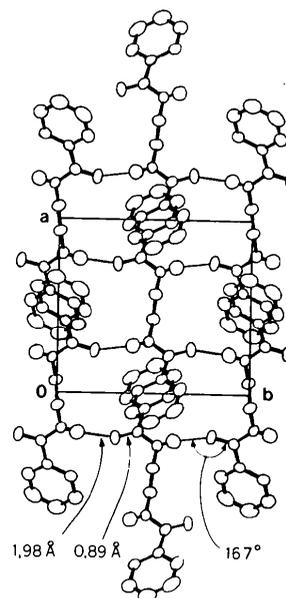


Fig. 4. Schéma des ponts hydrogène assurant la cohésion cristalline.

calculées et considérées comme étant énergétiquement favorables grâce à l'analyse conformationnelle.

Poulin-Dandurand (1978) a calculé l'énergie conformationnelle d'une molécule isolée de dibenzoate d'éthanol-1,2 en tenant compte de l'énergie électrostatique, de l'énergie d'interactions entre atomes non liés et de l'énergie de torsion. La carte isoénergétique résultante est présentée Fig. 3 tandis que les valeurs numériques des angles de torsion correspondant aux minima d'énergie sont rassemblées dans le Tableau 9. Les cercles noirs qui ont été rajoutés sur la carte $U(\varphi_1, \varphi_2)$ correspondent aux angles conformationnels observés pour le dibenzoate d'éthylène glycol (Pérez & Brisse, 1976), le di-*p*-chlorobenzoate d'éthylène glycol (Pérez & Brisse, 1975) et le *N,N'*-éthylène-dibenzamide de cette étude. Il est remarquable de constater que les trois conformations observées par diffraction des rayons-X correspondent de très près aux minima d'énergie calculés par analyse conformationnelle (Tableau 9). Notons toutefois que la conformation (V) à laquelle est associée la molécule de *N,N'*-éthylène-dibenzamide est la moins favorable des cinq conformations prévues par le calcul.

Ponts hydrogène et cohésion moléculaire

Une caractéristique essentielle qui différencie le *N,N'*-éthylène-dibenzamide des deux autres composés mentionnés ci-dessus est la présence de ponts hydrogène. Chaque molécule est reliée à quatre de ses voisins par l'intermédiaire de ponts hydrogène dont la géométrie et l'organisation sont représentées sur la Fig.

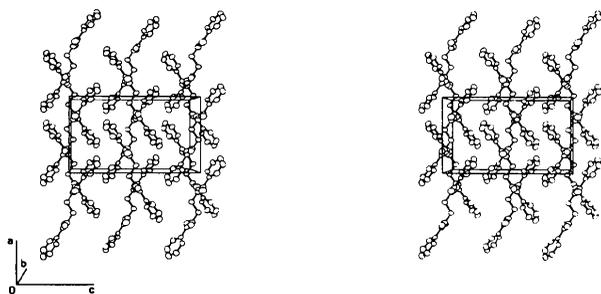


Fig. 5. Organisation des molécules dans le cristal.

4. Il est très probable que l'effet stabilisateur des nombreux ponts hydrogène joue un rôle prépondérant et que si l'énergie due à ces ponts hydrogène avait été incorporée dans les calculs d'analyse conformationnelle, le minimum n° (V) aurait vu son énergie s'abaisser de manière significative.

Il n'existe pas de contacts intermoléculaires courts autres que les ponts hydrogène décrits ci-dessus. L'arrangement en chevron typique de ces molécules est représenté à la Fig. 5.

Les auteurs tiennent à remercier le Ministère de l'Éducation de la Province de Québec pour l'aide financière apportée à ce travail.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1973). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. Accession Nos. 133–147 in *J. Appl. Cryst.* (1973), **6**, 309–346.
- BLAKE, C. C. F. & SMALL, R. W. H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2201–2206.
- BRISSE, F., MOLHANT, N. & PÉREZ, S. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1825–1829.
- BRISSE, F. & PÉREZ, S. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2110–2115.
- BRISSE, F., PÉREZ, S. & MARCHESSAULT, R. H. (1980). A paraître.
- BRISSE, F. & SYGUSCH, J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 480–486.
- CARON, A., RICHE, C., PASCARD-BILLY, C. & GRAMAIN, J.-C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3786–3792.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- HARKEMA, S. & GAYMANS, R. J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3609–3611.
- HARKEMA, S., GAYMANS, R. J., VAN HUMMEL, G. J. & ZYLBERLICHT, D. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 506–508.
- PÉREZ, S. & BRISSE, F. (1975). *Can. J. Chem.* **53**, 3551–3556.
- PÉREZ, S. & BRISSE, F. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 470–474.
- PÉREZ, S. & BRISSE, F. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3259–3262.
- POULIN-DANDURAND, S. (1978). *Structure Cristalline du Poly(téréphtalate) de Propanediol-1,3*. Thèse M.Sc., Univ. du Québec à Montréal.
- POULIN-DANDURAND, S., PÉREZ, S., REVOL, J.-F. & BRISSE, F. (1979). *Polymer*, **20**, 419–426.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 1452–1455

The Structure of the Imidazolium Salt of *trans*-2-Hydroxy-4,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphospholane 2-Sulphide Monohydrate*

BY M. W. WIECZOREK

Institute of General Chemistry, Technical University, 90-924 Łódź, Poland

AND M. MIKOŁAJCZYK AND M. WITCZAK

Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, Department of Organic Sulphur Compounds, 90-362 Łódź, Boczna 5, Poland

(Received 4 June 1979; accepted 13 December 1979)

Abstract

$C_7H_{13}N_2O_3PS \cdot H_2O$ crystallizes in the triclinic system, $a = 7.239$ (1), $b = 13.044$ (2), $c = 6.802$ (1) Å, $\alpha = 100.42$ (1), $\beta = 73.33$ (1), $\gamma = 98.64$ (1)°, $V = 601.8$

Å³, $D_m = 1.38$, $D_c = 1.4$ Mg m⁻³, $Z = 2$, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 3.51$ mm⁻¹, space group $P\bar{1}$. The structure was refined to $R = 0.04$. The five-membered ring in the title compound has the envelope conformation with the C(1) atom in the flap position. The asymmetry parameters are $\Delta C_s^{C(1)} = 8.2$ and $\Delta C_2^P = 8.9^\circ$. The geometry and conformation of three diastereoisomeric

* Stereochemistry of Organophosphorus Cyclic Compounds. XI.