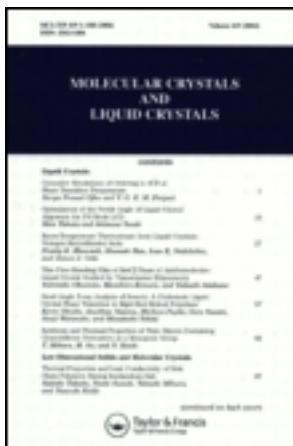


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 05:33
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,
UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Arrangement Moleculaire à l'Etat Solide de Deux p - Methoxy -p' - AlkyItolanes

M. Cotrait ^a, C. Destrade ^a & H. Gasparoux ^a

^a Centre de Recherches Paul Pascal et Laboratoire de Cristallographie associé au C.N.R.S. Dормaine Universitaire, 33405, Talence, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: M. Cotrait , C. Destrade & H. Gasparoux (1977): Arrangement Moleculaire à l'Etat Solide de Deux p - Methoxy -p' - AlkyItolanes, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 39:1-2, 159-172

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407708083917>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages

whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

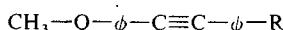
Arrangement Moléculaire à l'Etat Solide de Deux *p*-Methoxy-*p'*-Alkyltolanes

M. COTRAIT, C. DESTRADE et H. GASPAROUX

Centre de Recherches Paul Pascal et Laboratoire de Cristallographie associé au C.N.R.S.
Domaine Universitaire, 33405 Talence, France

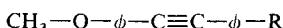
(Received July 6, 1976; in final form November 12, 1976)

A crystallographic study of *p*-methoxy-*p'*-alkyltolanes with formula:



has been undertaken to show off the relationships between lengthening of the aliphatic R chain and mesomorphic properties. The crystal structures of the two first terms of the series (I: R = CH₃; II: R = C₂H₅) were solved; they both suggest a clear correlation between molecular arrangement in the crystal and the trend to give a nematic phasis. In crystal (I), molecules are arranged along two preferential directions while in crystal (II) they are lined up along a unique direction recalling the uniaxial arrangement of nematics. Crystal cohesion results both in numerous bonds owing to dispersion forces and to dipole-dipole interactions between neighbouring methoxy groups.

L'étude cristallographique d'une série de *p*-méthoxy-*p'*-alkyltolanes de formule

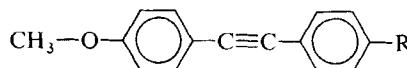


a été entreprise afin de dégager l'influence d'un allongement de la chaîne aliphatique sur les propriétés mésomorphes. Les structures cristallines des deux premiers termes de la série (I: R = CH₃; II: R = C₂H₅) ont été établies; elles suggèrent une nette corrélation entre l'arrangement moléculaire dans le cristal et la tendance à donner une phase nématique. Dans le cristal (I), les molécules sont orientées suivant deux directions préférentielles alors que dans le cristal (II) elles sont disposées suivant une direction unique rappelant l'arrangement uniaxe des nématiques. La cohésion cristalline résulte à la fois de nombreuses liaisons dues aux forces de dispersion et aux interactions dipole-dipole entre groupes méthoxy voisins.

INTRODUCTION

La nature des molécules conditionne directement les propriétés physiques d'une phase mésomorphe; afin de préciser les caractères moléculaires (conformations, interactions, corrélations orientationnelles ...) qui entraînent

l'existence d'une mésophase, nous avons entrepris l'étude d'une série de *p*-méthoxy-*p'*-alkyltolanes de formule générale:



où R représente une chaîne aliphatique de longueur variable.

Ces dérivés ont été préparés suivant la méthode classique proposée par J. Malthete et coll.¹ Les synthèses des composés I et III ont été réalisées au Collège de France; celles des dérivés II, IV et V dans notre laboratoire.

Comme le montrent les renseignements rassemblés dans le Tableau I, une phase nématique n'apparaît que pour certaines longueurs de la chaîne aliphatique; ainsi les dérivés III et V (chaîne propyl et pentyl) sont mésomorphes alors que les dérivés I (méthyl), II (éthyl) et IV† (butyl) ne le sont pas. Il est donc intéressant de rechercher au niveau moléculaire les raisons de cette modification importante des propriétés macroscopiques.

TABLEAU I

Températures d'apparition (°C) des phases nématique (N) et liquide (L)

Composé	R	N	L
I	CH ₃	—	124.3
II	C ₂ H ₅	—	72.8
III	C ₃ H ₇	[61]	66
IV†	C ₄ H ₉	[42.5]	49.5
V	C ₅ H ₁₁	45.2	57

Cette étude est conduite en faisant appel aux résultats fournis par trois techniques différentes:

1) la Diffusion Rayleigh Dépolarisée (D. R. D.) indique quelle est l'importance des corrélations d'orientations moléculaires existant dans la phase liquide isotrope²

2) la Diffusion Raman nous renseigne sur l'ordre de la chaîne aliphatique dans les phases solide, nématique et isotrope³

3) dans cet article, nous nous intéressons uniquement à l'aspect cristallographique. Les structures des deux premiers termes (I) et (II) de la série sont présentées afin de montrer comment l'allongement de la chaîne R se répercute au niveau de l'arrangement moléculaire dans le cristal. Cet arrangement préfigure assez bien, en effet, ainsi que nous l'avons déjà souligné^{4,5} l'aptitude d'un matériau à donner ultérieurement une phase mésomorphe.

† Le tolane IV présente une phase nématique fugace.

I DONNEES CRISTALLINES PRELIMINAIRES

Les quatre premiers composés de la série ont été cristallisés par lente évaporation de diverses solutions mixtes (méthanol-éthanol-acétone notamment). Nous avons rassemblé dans le Tableau II leurs caractéristiques cristallines.

TABLEAU II
Données cristallines

R	Système cristallin	Groupe spatial	Z	a	b	c	α	β	γ	d_c
CH ₃ *	Orthorhom-bique	Pna 2 ₁	4	11.900	14.038	7.577	—	—	—	1.173
C ₂ H ₅ *	Monoclinique	P2 ₁ /c	4	8.533	7.638	22.649	—	105.82	—	1.125
C ₃ H ₇ †	Triclinique	P\bar{1}	4	10.93	16.90	10.02	125.2	94.2	97.3	1.11
C ₄ H ₉ *	Monoclinique	C2/c	8	21.748	10.182	14.672	—	94.98	—	1.084

ou et Z est le nombre de molécules par maille d_c est la densité calculée

Les paramètres cristallins ont été déterminés avec une précision de l'ordre de:

(*) : 0.005 Å et de 0.05° à partir des angles d'Euler ω , χ , ϕ mesurés pour une dizaine de réflexions sur diffractomètre Siemens (voir texte)

(†) : de 0.025 Å et de 0.5° seulement à partir des clichés de Weissenberg.

Il faut remarquer les faibles densités de ces composés; elles sont du même ordre de grandeur que celles d'autres substances mésomorphogènes⁴⁻⁸ et décroissent lorsque la longueur de la chaîne aliphatique augmente.

Nous présentons dans ce qui suit les structures cristallines des deux premiers composés (I) et (II); celles des composés (III) et (IV) seront publiées ultérieurement. La numérotation des atomes commune aux deux composés est représentée sur la Figure 1.

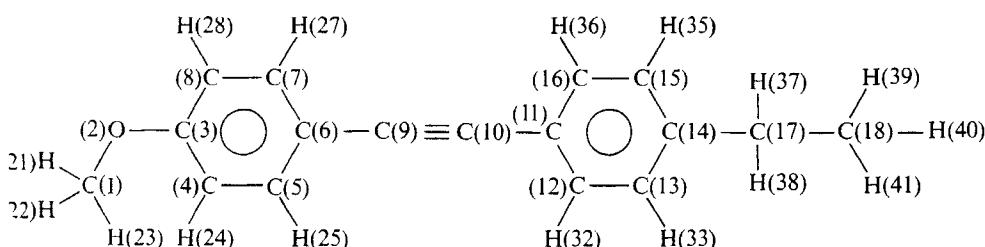


FIGURE 1 Numérotation des atomes commune aux Tolanes (I) et (II).

II DETERMINATION DES STRUCTURES CRISTALLINES ET AFFINEMENT

La décroissance rapide des intensités avec l'angle θ de Bragg, due à une agitation thermique élevée à la température ambiante (20°C), nous a conduits à limiter cet angle à 55° . Environ 850 réflexions pour le composé (I) et 1750 réflexions pour le composé (II) ont été collectées sur un diffractomètre à quatre cercles Siemens à partir d'un monocristal dans les conditions suivantes: radiation $K\alpha$ du Cuivre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), filtre de Nickel, couplage $\theta - 2\theta$, méthode des cinq points. Les cristaux utilisés avaient la forme de plaquettes assez minces: $0.3 \times 0.1 \times 0.5 \text{ mm environ}$, donc de faible volume; aucune correction d'absorption n'a été utilisée. Les coefficients d'agitation thermique moyens B_m , déterminés par la méthode de Wilson,⁹ respectivement de 5.1 et 5.3 \AA^2 dénotent bien une agitation thermique élevée.

La structure cristalline a été entièrement résolue par la méthode de la multisolution¹⁰ pour (I) et partiellement seulement pour (II). Les réflexions ayant un facteur de structure normalisé $E \geq 1.50$ ont servi à assurer le processus de convergence.

Les sections de Fourier effectuées avec les phases affinées correspondant à l'ensemble le plus probable révèlent, dans le cas du composé (I), la position de tous les atomes; pour le composé (II), tout se passe comme s'il y avait plusieurs molécules superposées, translatées les unes par rapport aux autres, dont on verrait l'effet moyen. Nous avons déjà observé ce phénomène et décrit comment résoudre complètement la structure.⁵

L'affinement des paramètres atomiques a été réalisé avec des facteurs d'agitation thermique isotropes B_i , puis anisotropes $B_{ij}\dagger$ pour les atomes C et O. L'affinement par la méthode des moindres carrés a été conduit sur ordinateur CII modèle IRIS 80, selon le schéma simplifié des blocs diagonaux (programme dérivé de celui F. R. Ahmed). La fonction $\Sigma W(|Fo - Fc|)^2$ a été pondérée selon le schéma:

$$\begin{aligned}\sqrt{W} &= 1 \text{ si } Fo < p_1 \text{ avec } p_1 = \sqrt{Fo^2 \max / 10} \\ \sqrt{W} &= p_1 / Fo \text{ si } Fo > p_1\end{aligned}$$

Les atomes d'hydrogène ont été placés en position théorique[‡]. L'affinement global a été repris avec x, y, z, B_{ij} pour C et O, le facteur B_i ayant été

[†] Les facteurs B_{ij} sont ceux qui interviennent dans le facteur de température:

$$T(hkl) = \exp(-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + 2B_{12}hk + 2B_{13}hl + 2B_{23}kl))$$

[‡] Les longueurs des liaisons C—H ont été fixées à 1.09 \AA pour les carbones sp^3 et 1.07 \AA pour les carbones sp^2 ; les angles C—C—C ont été fixés à 109.1° pour les carbones sp^3 et 120.0° pour les carbones sp^2 conformément aux résultats de la diffraction neutronique (les valeurs obtenues par diffraction des rayons X pour les distances X—H étant toujours sous-estimées).

fixé à 5 Å² pour H. Il conduit à un facteur de fiabilité R final respectivement égal à 0.064 et 0.076 pour (I) et (II). Les coordonnées atomiques et les coefficients B_{ij} pour les atomes C et O sont donnés dans les Tableaux III a et b. Les projections des structures parallèlement aux axes Oz et Ox pour le Tolane (I) et parallèlement aux axes Oy et Ox pour le Tolane (II) sont représentées sur les Figures 2 et 3.

III DESCRIPTION DES MOLECULES

La plupart des longueurs de liaisons et angles de valence (Tableau IV a et IV b) sont très proches pour ces deux composés et en bon accord avec les valeurs habituellement observées.¹¹ Elles diffèrent légèrement en ce qui concerne le groupement *p*-méthoxy où la liaison C(1)-O(2) est anormalement courte: 1.384 Å pour le Tolane (I). En effet, cette liaison est très proche de 1.42 Å pour d'autres molécules possédant un groupement *p*-méthoxybenzyle.⁸⁻¹⁰ Par suite de la répulsion entre le groupe méthyl et l'hydrogène H(24) du cycle phénol ϕ_1 adjacent, les angles O(2)-C(3)-C(8) et O(2)-C(3)-C(4) deviennent respectivement voisins de 116° et 124° pour les composés étudiés. C'est le cas également entre autres pour l'anizaldéhyde azine¹² et *p*-azoxyanisole.¹³

Les cycles benzéniques ϕ_1 et ϕ_2 sont rigoureusement plans[†] mais le groupe méthyl du groupement méthoxy est légèrement hors du plan du cycle ϕ_1 pour (I) et (II). Les noyaux ϕ_1 et ϕ_2 font entre eux un angle de 5.5° pour (I) et 5.8° pour (II).

Sur la Figure 4 sont représentées les projections des deux molécules sur le plan moyen défini par les atomes C(5), C(7), C(12) et C(15) et dont les équations normales sont les suivantes:

$$-0.5048X - 0.1358Y + 0.8525Z = 0.2523 \text{ pour (I)}$$

$$0.3562X - 0.8352Y + 0.4189Z = 3.9021 \text{ pour (II)}$$

Les écarts en Å des atomes à ce plan sont donnés sur la Figure 4.

L'extrémité CH₃ du groupement éthyl de (II) est très en dessous du plan du cycle ϕ_2 par suite de la rotation autour de C(14)-C(17).

[†] Nous ne donnerons pas ici les équations des différents groupes plans d'atomes pour ne pas allonger inutilement le texte.

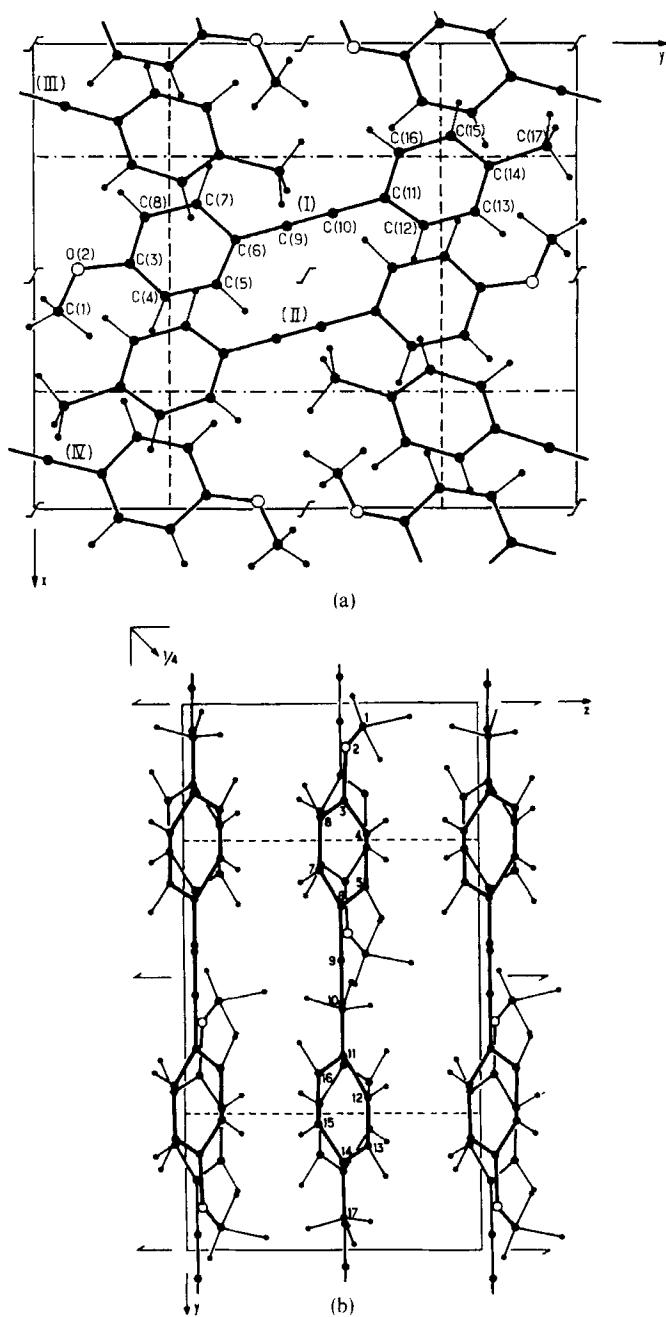
TABLEAUX III(a)
Paramètres atomiques x/a , y/b , z/c et coefficients d'agitation thermiques isotropes $Bi(\text{\AA}^2)$ et anisotropes $Bij \times 10^4$ pour

	Le Tolane I											
	x	y	z	Bi	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}		
O (1)	.5793 (7)	.0453 (5)	.6433 (19)	140 (7)	70 (5)	592 (34)	33 (9)	-25 (29)	46 (22)			
O (2)	.4873 (4)	.0818 (3)	.5544 (9)	153 (5)	89 (3)	383 (17)	11 (6)	-19 (19)	-91 (13)			
C (3)	.4726 (5)	.1772 (4)	.5499 (12)	129 (6)	60 (3)	266 (16)	-25 (7)	-83 (21)	-18 (14)			
C (4)	.5470 (5)	.2413 (4)	.6282 (11)	84 (5)	77 (4)	252 (15)	-15 (7)	-36 (17)	-7 (16)			
C (5)	.5218 (5)	.3369 (4)	.6199 (10)	80 (5)	81 (4)	224 (14)	-15 (7)	-29 (15)	14 (14)			
C (6)	.3763 (5)	.2076 (5)	.4686 (11)	93 (5)	118 (6)	229 (16)	-64 (9)	-72 (17)	-42 (17)			
C (7)	.3516 (5)	.3042 (5)	.4618 (11)	103 (5)	88 (5)	279 (18)	12 (8)	-40 (20)	2 (17)			
C (8)	.4235 (5)	.3694 (4)	.5375 (11)	84 (5)	86 (4)	200 (12)	-25 (7)	-16 (17)	36 (15)			
C (9)	.3948 (5)	.4691 (5)	.5368 (11)	108 (6)	87 (4)	216 (14)	-6 (8)	11 (20)	39 (18)			
C (10)	.3666 (5)	.5514 (5)	.5361 (12)	88 (5)	99 (5)	250 (16)	-1 (8)	-42 (20)	53 (18)			
C (11)	.3332 (5)	.6483 (4)	.5376 (11)	87 (5)	86 (4)	211 (13)	1 (7)	-24 (18)	96 (15)			
C (12)	.2354 (5)	.6753 (4)	.4529 (11)	86 (5)	79 (4)	223 (14)	-13 (7)	-16 (16)	40 (14)			
C (13)	.2009 (5)	.7693 (5)	.4535 (11)	97 (6)	94 (5)	236 (17)	-3 (8)	-5 (18)	45 (16)			
C (14)	.2624 (5)	.8414 (5)	.5382 (11)	85 (5)	116 (5)	205 (13)	14 (8)	-9 (19)	30 (18)			
C (15)	.3960 (5)	.7213 (5)	.6256 (10)	77 (5)	106 (5)	204 (14)	-13 (7)	-6 (16)	20 (15)			
C (16)	.3592 (5)	.8128 (5)	.6190 (12)	142 (7)	81 (5)	289 (19)	-30 (9)	98 (22)	-31 (16)			
C (17)	.2222 (7)	.9426 (5)	.5391 (14)	189 (9)	69 (5)	344 (23)	-1 (10)	1.36 (30)	-20 (18)			
H (21)	.6190	.0150	.5790	5.0								
H (22)	.5470	.0240	.7740	5.0								
H (23)	.6360	.1050	.6750	5.0								
H (24)	.6220	.2170	.6920	5.0								
H (25)	.5800	.3860	.6750	5.0								
H (26)	.3210	.1570	.4110	5.0								
H (27)	.2760	.3260	.4010	5.0								
H (32)	.1870	.6210	.3890	5.0								
H (33)	.1270	.7870	.3820	5.0								
H (35)	.4700	.7010	.6930	5.0								
H (36)	.4090	.8650	.6840	5.0								
H (37)	.2900	.9900	.5670	5.0								
H (38)	.1830	.9600	.4110	5.0								
H (39)	.1530	.9520	.6300	5.0								

TABLEAUX III (b)

Paramètres atomiques x/a , y/b , z/c et coefficients d'agitation thermiques isotropes $Bi(\text{\AA}^2)$ et anisotropes $Bij \times 10^4$ pour

Le Tolane II							
<i>x</i>	<i>y</i>	B_i	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}
C (1)	1.3501 (8)	.2990 (11)	.3475 (4)	.219 (12)	.458 (23)	.48 (2)	.116 (27)
O (2)	1.2087 (5)	.3355 (6)	.3657 (2)	.227 (7)	.306 (10)	.29 (1)	.0 (13)
C (3)	1.0550 (6)	.3210 (7)	.3245 (2)	.205 (9)	.186 (10)	.25 (1)	-.27 (16)
C (4)	1.0254 (7)	.2381 (7)	.2683 (2)	.235 (11)	.188 (11)	.29 (1)	.57 (17)
C (5)	.8665 (7)	.2333 (7)	.2292 (2)	.234 (11)	.202 (11)	.24 (1)	-.2 (17)
C (6)	.7332 (6)	.3131 (6)	.2455 (2)	.197 (9)	.156 (10)	.28 (1)	-.36 (15)
C (7)	.7651 (6)	.3053 (7)	.3028 (2)	.216 (10)	.232 (12)	.27 (1)	.5 (18)
C (8)	.9244 (7)	.4007 (7)	.3416 (2)	.242 (10)	.202 (11)	.22 (1)	-.6 (17)
C (9)	.5695 (7)	.3125 (7)	.2030 (2)	.245 (11)	.173 (10)	.28 (1)	-.22 (17)
C (10)	.4350 (7)	.3154 (7)	.1672 (2)	.221 (10)	.193 (11)	.28 (1)	-.63 (17)
C (11)	.2748 (6)	.3169 (7)	.1238 (2)	.210 (10)	.187 (10)	.25 (1)	-.31 (16)
C (12)	.2434 (7)	.2225 (7)	.0688 (2)	.229 (11)	.225 (12)	.27 (1)	-.67 (18)
C (13)	.0869 (7)	.2246 (8)	.0292 (2)	.260 (12)	.247 (13)	.26 (1)	-.87 (19)
C (14)	-.0435 (7)	.3113 (7)	.0410 (2)	.228 (10)	.238 (12)	.24 (1)	-.71 (18)
C (15)	-.0140 (7)	.4072 (8)	.0949 (2)	.216 (11)	.286 (14)	.27 (1)	.13 (20)
C (16)	.1430 (7)	.4094 (8)	.1359 (3)	.260 (12)	.220 (12)	.31 (1)	-.3 (19)
C (17)	-.2180 (8)	.3065 (9)	-.0020 (3)	.241 (12)	.336 (16)	.33 (2)	-.66 (23)
C (18)	-.3394 (10)	.2272 (19)	.0318 (4)	.291 (18)	.1023 (53)	.42 (2)	-.337 (50)
H (21)	1.3480 (0)	.3410 (0)	.3040 (0)	5.0			
H (22)	1.3490 (0)	.1370 (0)	.3420 (0)	5.0			
H (23)	1.4650 (0)	.3160 (0)	.3820 (0)	5.0			
H (24)	1.1250 (0)	.1760 (0)	.2550 (0)	5.0			
H (25)	.8450 (0)	.1730 (0)	.1850 (0)	5.0			
H (27)	.6650 (0)	.4550 (0)	.3170 (0)	5.0			
H (28)	.9520 (0)	.4670 (0)	.3850 (0)	5.0			
H (32)	.3450 (0)	.1530 (0)	.0590 (0)	5.0			
H (33)	.0660 (0)	.1550 (0)	-.0130 (0)	5.0			
H (35)	-.1410 (0)	.4150 (0)	.0690 (0)	5.0			
H (36)	.1600 (0)	.4860 (0)	.1770 (0)	5.0			
H (37)	-.2120 (0)	.2350 (0)	-.0420 (0)	5.0			
H (38)	-.2610 (0)	.4380 (0)	-.0170 (0)	5.0			
H (39)	-.3160 (0)	.2810 (0)	.0780 (0)	5.0			
H (40)	-.3110 (0)	.0870 (0)	.0340 (0)	5.0			
H (41)	-.4680 (0)	.2510 (0)	.0070 (0)	5.0			

FIGURE 2 Structure du Tolane I ($R = \text{CH}_3$) projetée selon (a), l'axe Oz et (b) l'axe Ox.

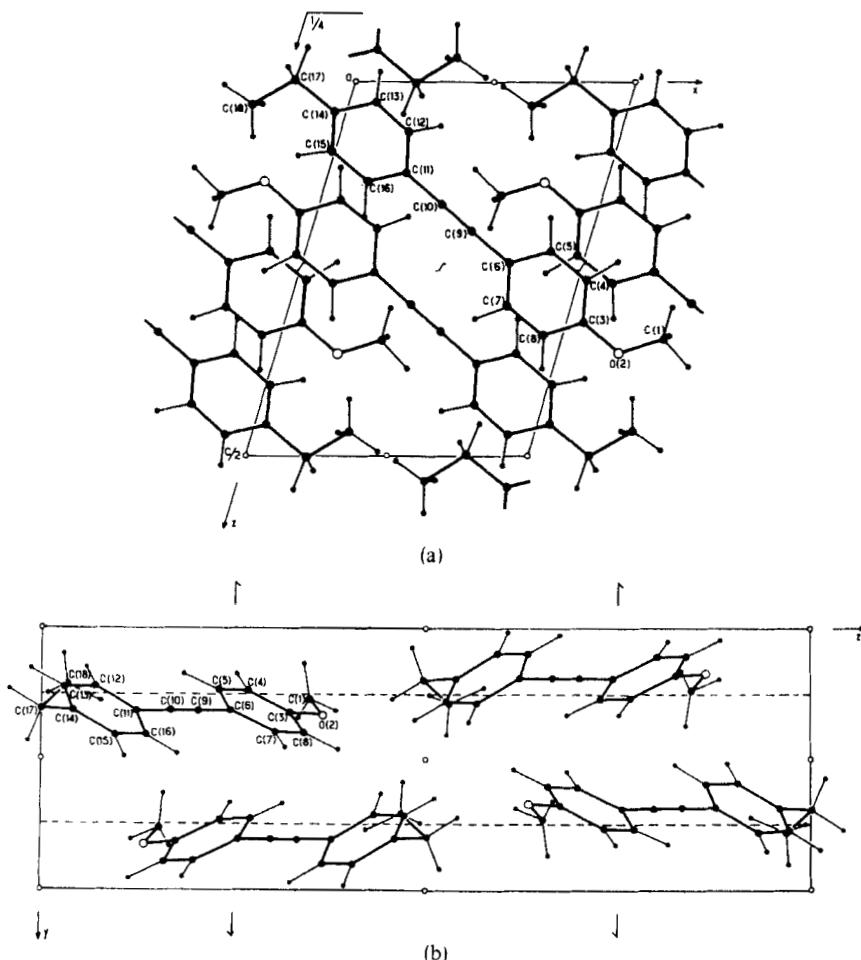


FIGURE 3 Structure du Tolane II ($R = C_2H_5$) projetée selon (a) l'axe Oy: seule la demi-maille est représentée, (b) l'axe Ox.

IV ARRANGEMENT MOLECULAIRE ET INTERACTIONS

L'arrangement des molécules dans le cristal est assez différent suivant le composé envisagé:

- 1) *Dans le cristal (I), les molécules sont allongées suivant deux directions quasiment parallèles au plan xoy mais faisant entre elles un angle d'environ 30° , a ainsi qu'on peut le voir sur la Figure 5. Elles forment des arrangements bidimensionnels parallèles au plan yoz par l'intermédiaire des axes 2_1 ,*

TABLEAU IVa

Longueurs de liaisons en Å et écarts-types
($\times 10^3$) (I) R = CH₃, (II) R = C₂H₅

Liaisons	(I)	(II)
C (1)-O (2)	1.384 (11)	1.419 (10)
O (2)-C (3)	1.352 (8)	1.369 (9)
C (3)-C (4)	1.397 (8)	1.382 (8)
C (4)-C (5)	1.378 (9)	1.380 (8)
C (5)-C (6)	1.403 (8)	1.398 (8)
C (6)-C (7)	1.379 (9)	1.400 (8)
C (7)-C (8)	1.391 (9)	1.381 (8)
C (8)-C (3)	1.369 (9)	1.393 (8)
C (6)-C (9)	1.443 (8)	1.442 (8)
C (9)-C (10)	1.204 (8)	1.193 (9)
C (10)-C (11)	1.419 (8)	1.428 (8)
C (11)-C (12)	1.434 (9)	1.400 (8)
C (12)-C (13)	1.358 (9)	1.369 (9)
C (13)-C (14)	1.365 (9)	1.361 (9)
C (14)-C (15)	1.405 (9)	1.387 (9)
C (15)-C (16)	1.385 (8)	1.385 (9)
C (16)-C (11)	1.382 (9)	1.398 (9)
C (14)-C (17)	1.500 (10)	1.517 (10)
C (17)-C (18)	—	1.553 (12)

TABLEAU IVb

Angles de valences en (°) et écarts-types ($\times 10^2$)

Angles	(I)	(II)
C (1)-O (2)-C (3)	118.8 (8)	118.6 (6)
O (2)-C (3)-C (4)	123.2 (7)	124.2 (6)
O (2)-C (3)-C (8)	115.4 (7)	115.8 (6)
C (4)-C (3)-C (8)	121.3 (7)	120.0 (6)
C (3)-C (4)-C (5)	118.2 (6)	119.8 (6)
C (4)-C (5)-C (6)	121.3 (6)	121.3 (6)
C (5)-C (6)-C (7)	119.1 (7)	118.2 (6)
C (5)-C (6)-C (9)	121.0 (7)	120.0 (6)
C (6)-C (7)-C (8)	120.2 (7)	120.7 (6)
C (7)-C (8)-C (3)	119.9 (7)	120.1 (6)
C (6)-C (9)-C (10)	177.5 (8)	178.5 (7)
C (9)-C (10)-C (11)	179.4 (8)	179.0 (7)
C (10)-C (11)-C (12)	123.0 (7)	121.4 (6)
C (10)-C (11)-C (16)	119.7 (7)	120.5 (6)
C (12)-C (11)-C (16)	117.3 (6)	118.0 (6)
C (11)-C (12)-C (13)	119.5 (7)	119.3 (7)
C (12)-C (13)-C (14)	124.5 (7)	123.3 (7)
C (13)-C (14)-C (15)	115.7 (7)	118.0 (7)
C (13)-C (14)-C (17)	123.1 (7)	122.9 (6)
C (15)-C (14)-C (17)	121.3 (7)	119.0 (6)
C (14)-C (15)-C (16)	122.4 (7)	120.3 (7)
C (15)-C (16)-C (11)	120.7 (7)	120.9 (7)
C (14)-C (17)-C (18)	—	109.6 (8)
C (7)-C (6)-C (9)	119.9 (7)	121.7 (6)

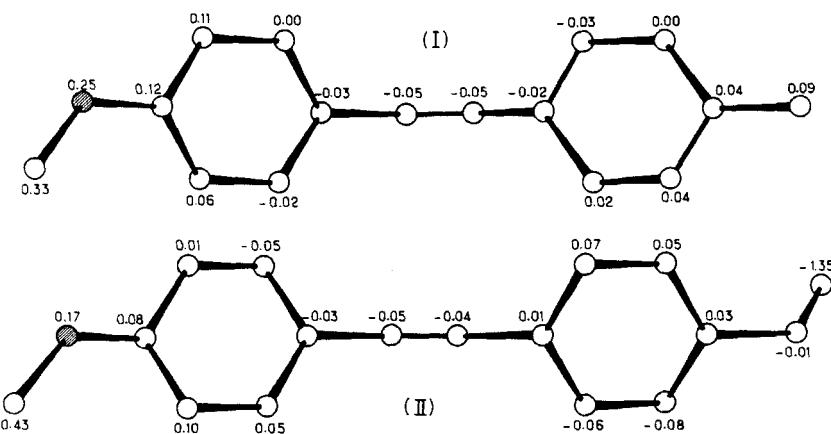
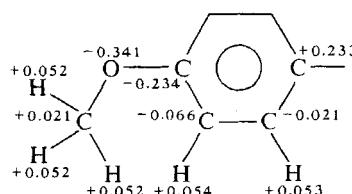


FIGURE 4 Projection des Tolanes I et II sur le plan moyen défini par les atomes C(5), C(7), C(12) et C(16), montrant la déformation des molécules, les écarts en \AA des atomes à ce plan y sont indiqués.

formant ainsi une succession de feuillets perpendiculaires à l'axe ox respectivement pour $x \approx 0$, et $x \approx a/2$; de plus les molécules ont des orientations tête-bêche à l'intérieur de chaque feuillet.

2) Dans le cristal (II), par contre, les molécules sont allongées suivant une direction oblique unique pratiquement parallèle au plan xoz ; ici, encore elles sont antiparallèles les unes par rapport aux autres (voir Figure 5). Elles forment ainsi un arrangement tridimensionnel approximativement uniaxial, dans lequel chaque molécule est entourée par des molécules qui lui sont antiparallèles.

Les distances intermoléculaires plus courtes que la somme des rayons de Van der Waals sont rassemblées dans le Tableau V pour les deux composés. Il s'agit essentiellement d'interactions entre hydrogènes chargés positivement d'un cycle ϕ et les carbones chargés négativement d'un cycle ϕ voisin et d'interactions entre groupes méthyles voisins. Elles sont peut être loin d'être négligeables puisque pour le (méthoxy-benzildèneamino-4')-4 α méthyl cinnamate de propyle⁸ la distribution des charges partielles calculées par les méthodes de Del Ré¹⁴ pour les charges σ et d'Hückel pour les charges π ¹⁵ sont les suivantes pour le groupe méthoxybenzène:



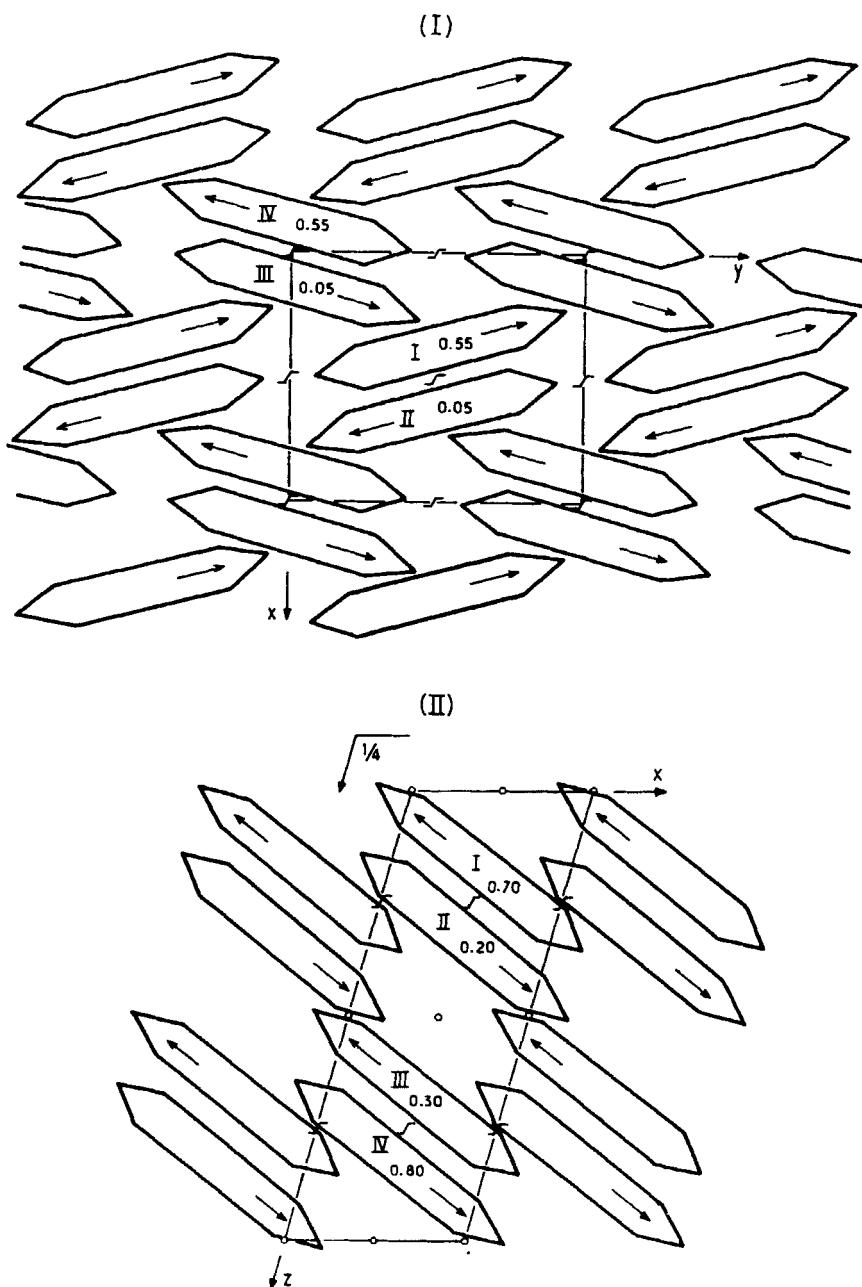


FIGURE 5 Représentation schématique des Tolanes I et II dans leur réseau cristallin avec leur côté moyen et le sens d'orientation des molécules (-→).

TABLEAU V

Distances intermoléculaires inférieures aux distances de Van der Waals

Tolane I		
Liaison	Distance	$\sigma (\times 10^2)$
H (24, I) ... C (13, II)	2.90	(6)
H (25, I) ... C (10, II)	2.94	(6)
H (32, I) ... C (7, II)	2.94	(6)
H (22, I) ... O (2, II-b)	2.62	(7)
C (14, I) ... H (27, III)	2.79	(7)
C (13, I) ... H (27, III)	2.68	(8)
H (35, I) ... C (4, III-c)	2.90	(8)
H (35, I) ... C (5, III-c)	2.75	(8)
H (21, I) ... C (16, IV)	2.81	(6)

Tolane II		
Liaison	Distance	$\sigma (\times 10^2)$
C (4, I') ... H (36, III')	2.95	(6)
C (5, I') ... H (36, III')	2.91	(6)
C (10, I') ... H (27, III')	2.93	(6)
C (12, I') ... H (28, III')	2.92	(7)
C (13, I') ... H (28, III')	2.85	(7)
C (3, I') ... H (25, III' + a-b)	2.84	(6)
C (7, I') ... H (24, III' + a-b)	2.79	(7)
C (9, I') ... H (22, III' + a-b)	2.83	(7)
C (12, I') ... H (38, II' + c)	2.87	(7)

D'après Kitaigorodski¹⁶ les rayons de Van der Waals des atomes neutres C, O et H valent respectivement 1.80, 1.51 et 1.17 Å.

Les distances interatomiques sont exprimées en Å et les écarts types $\sigma (\times 10^2)$ en Å. Ces derniers sont tous inférieurs à 0.01 Å les hydrogènes ayant été placés en position théorique (voir p. 4).

Les notations I, II, III et IV pour le Tolane (I), I', II', III' et IV' pour le Tolane (II) sont les positions équivalentes ainsi définies:

$$\begin{aligned} \text{I: } & x, y, z; \text{II: } 1 - x, 1 - y, \frac{1}{2} + z; \text{III: } \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z; \text{IV: } \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z \\ \text{I': } & x, y, z; \text{II': } x, y, z; \text{III': } 1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z \end{aligned}$$

En fait, les interactions dipôle-dipôle pourraient jouer un rôle important dans la cohésion cristalline. Les groupements méthoxy se déduisent l'un de l'autre par l'intermédiaire des axes 2₁ [en $x = \frac{1}{2}$ pour (I) et $z = \frac{1}{4}$ pour (II)], les distances O ... O étant respectivement de 4.44 Å et 6.28 Å.

Nous avons déjà constaté des interactions dipôle-dipôle pour des dérivés du dihydrophénanthrène^{4,5} et Krigbaum l'a également évoqué pour le *p*-éthyl azoxybenzoate¹⁷ smectogène.

Cette description reste toutefois trop qualitative pour rendre compte de la cohésion cristalline, plus forte pour (I) que pour (II), ainsi que l'attestent simultanément les densités et les températures de fusion. Seul un calcul d'énergie réticulaire devrait permettre de l'expliquer.

CONCLUSION

Les caractéristiques cristallines des deux premiers termes de la série de tolanes étudiés présentent une évolution parallèle à celles des propriétés macroscopiques (température de fusion, densité ... etc). Alors que l'on peut décrire l'arrangement moléculaire dans le premier dérivé comme constitué d'une succession de feuillets alternés, celui du second dérivé est composé de molécules allongées dans une direction unique.

Cet arrangement, pratiquement uniaxial, préfigure déjà bien un ordre de type nématique. Des études, actuellement en cours, effectuées par Diffusion Rayleigh Dépolarisée² montrent d'ailleurs que ce composé présente en phase isotrope des corrélations d'orientations importantes (du même ordre de grandeur que celles observées dans le cas d'un composé nématique de la même série).

La cohésion cristalline est probablement assurée simultanément par un grand nombre d'interactions de faible énergie dues aux forces de dispersion et par des interactions assez fortes dipôle-dipôle.

Une étude parallèle de l'état solide et de la phase isotrope des dérivés III et IV, déjà bien avancés, nous permettra de préciser plus nettement la nature et l'importance des interactions mettant en jeu la chaîne aliphatique dans la stabilisation d'une mésophase.

Bibliographie

1. J. Maitète, J. Leclercq, M. Dvolaitzky, M. Gabard, J. Billard, V. Pontikis, et J. Jacques, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **23**, 215 (1973).
2. C. Destrade, F. Guillon, et H. Gasparoux, *Mol. and Liquid Cryst.*, sous presse.
3. C. Destrade, F. Guillon, et H. Gasparoux, *Mol. and Liquid Cryst.*, sous presse.
4. M. Cotrait, C. Destrade, et H. Gasparoux, *Acta Crystallogr.*, **B31**, 2704 (1975).
5. M. Cotrait et P. Marsau, *Acta Crystallogr.*, **B32**, sous presse.
6. J. L. Galigne, *Acta Crystallogr.*, **B26**, 1977 (1970).
7. C. J. Brown, *Acta Crystallogr.*, **21**, 153 (1966).
8. M. Cotrait, D. Sy, et M. Ptak, *Acta Crystallogr.*, **B31**, 1869 (1975).
9. A. J. C. Wilson, *Acta Crystallogr.*, **2**, 318 (1949).
10. G. Germain, P. Main, et M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr.*, **B27**, 368 (1971).
11. O. Kennard et D. G. Watson, *Molecular Structures and dimensions Oostreek* (1972).
12. J. L. Galigne et J. Falguerettes, *Acta Cryst.*, **B24**, 1523 (1968).
13. W. R. Krigbaum, Y. Chatani, et P. G. Barber, *Acta Cryst.*, **B26**, 97 (1970).
14. G. Del Re, *J. Chem. Soc.*, **4**, 31 (1958).
15. A. Pullman et B. Pulman, *Quantum Biochemistry*, p. 67-91, New York, Interscience (1963).
16. A. I. Kitaigorodskii, *Molecular Crystals and Molecules*, London, Academic Press (1973).
17. W. R. Krigbaum et P. B. Barber, *Acta Cryst.*, **B27**, 1884 (1971).