

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 19 February 2013, At: 14:19

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>

### Etude Structurale d'un Compose Nematogene: Polymorphe Basse Temperature du 4,4'-di-n- Propoxyazoxybenzene

Francois Romain<sup>a</sup>, Alain Gruger<sup>a</sup> & Jean Guilhem<sup>b</sup>

<sup>a</sup> LASIR-CNRS-2, rue Henri Dunant-, 94320, Thiais, France

<sup>b</sup> Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS-91190, Gif-sur-Yvette, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: Francois Romain, Alain Gruger & Jean Guilhem (1986): Etude Structurale d'un Compose Nematogene: Polymorphe Basse Temperature du 4,4'-di-n-Propoxyazoxybenzene, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 135:1-2, 111-128

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948608084808>

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.

# Etude Structurale d'un Compose Nematogene: Polymorphe Basse Temperature du 4,4'-di-*n*-Propoxyazoxybenzene

FRANÇOIS ROMAIN et ALAIN GRUGER†

LASIR—CNRS—2, rue Henri Dunant—94320 Thiais (France)

et

JEAN GUILHEM

Institut de Chimie des Substances Naturelles—CNRS—91190 Gif-sur-Yvette (France)

(Received December 21, 1984)

$M_r = 314,38$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 21,507(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,648(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,942(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93,28^\circ$ ,  $V = 1645 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_m = 1,29 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $D_x = 1,270 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 7,13 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 672$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $R_w = 0,058$  for 2590 observed reflections.

The molecules are packed in an imbricated structure in accordance with the nematogenic behaviour of this compound but statistical disorder involving displacement of the molecules parallel to their long axes was not observed. The lateral chains were found to be almost fully extended. A comparison with reported structures of some other members of the 4,4'-di-*n*-alkoxyazoxybenzene series leads us to conclude that in these compounds the benzene ring close to the nitroxide bond is nearly coplanar with the central NNO group (because of mesomeric effects) but the other ring is tilted by a variable angle (depending on the length of the lateral alkoxy groups) enabling the packing to be as compact as possible. Consequently, and with respect to the small distances between the nitroxide oxygen atom and the aromatic hydrogen atoms located in the *ortho* position we find all the compounds to have similar angular distortions of the CarNONCar group.

**Keywords:** crystal structure, nematogen, low temperature form

---

†To whom correspondence should be addressed.

## INTRODUCTION

Une étude antérieure par analyse thermique et spectroscopies infra-rouge et Raman nous a permis de mettre en évidence un phénomène de polymorphie cristalline dans les sept premiers termes de la série des 4,4'-di-*n*-alcoxyazoxybenzènes.<sup>1,2</sup> Nous nous proposons de faire, dans cette série, une étude structurale par diffraction des rayons *X* de ce phénomène déjà observé par ailleurs dans de nombreux composés mésogènes en raison de leurs structures complexes.<sup>3</sup> La connaissance des structures complètes des deux polymorphes d'un même composé permet en effet d'observer la désorganisation conduisant à l'ordre partiel de la mésophase;<sup>4-10</sup> de plus, il est intéressant de suivre d'un point de vue structural l'évolution de ce phénomène dans une même série en fonction de la longueur des chaînes latérales. Parmi les sept premiers termes des 4,4'-di-*n*-alcoxyazoxybenzènes, seules ont été déterminées, par diffraction des rayons *X* ou des neutrons, les structures correspondant aux dérivés  $n^{\dagger} = 1, 2$  et  $7$ ;<sup>11-14</sup> si pour le dérivé  $n = 1$  la structure proposée ne peut être que celle du polymorphe basse température en raison de la nature monotropique de la transition solide-solide,<sup>11</sup> pour les dérivés  $n = 2$  et  $7$ <sup>12-14</sup> par contre, il est difficile de préciser à quel polymorphe correspondent les structures publiées; notons d'ailleurs que pour  $n = 2$ , deux structures différentes ont été proposées.<sup>12,13</sup> Dans un premier temps, nous présenterons la structure complète obtenue par diffraction des rayons *X* du 4,4'-di-*n*-propoxyazoxybenzène dans sa phase solide basse température; ce composé a été choisi en raison des perturbations structurales importantes attendues lors de la transition polymorphique: la variation d'enthalpie que nous avons mesurée lors de la transition solide-solide est en effet comparable à celle mise en jeu au cours de la fusion.<sup>1</sup>

## PARTIE EXPERIMENTALE

La purification du 4,4'-di-*n*-propoxyazoxybenzène par chromatographie préparative en phase liquide a été précédemment décrite;<sup>1</sup> par évaporation lente d'une solution alcoolique, ont été obtenus des monocristaux du polymorphe basse température présentant la forme de prismes de dimension 0,4 mm × 0,2 mm × 0,8 mm que nous avons utilisés.

---

$n^{\dagger}$  représente le nombre d'atomes de carbone des chaînes latérales alcoxy.

L'appartenance au système monoclinique a été prédéterminée à l'aide d'une chambre de Weissenberg (Enraf-Nonius): les extinctions systématiques de  $h0l$  pour  $h + l$  impair et de  $0k0$  pour  $k$  impair indiquent en effet le groupe spatial  $P2_1/n$ . Les dimensions de la maille cristalline et les intensités des taches de diffraction ont été obtenues à l'aide d'un diffractomètre Philips équipé d'un générateur de rayons  $X$  à anticathode de cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Les données cristallographiques ont été rassemblées dans le tableau I. Toutes les réflexions ont été collectées par la méthode  $\omega - 2\theta$ , seules 2605 réflexions qui présentaient une intensité  $I > 3 \sigma(I)$  avec correction des facteurs de Lorentz et de polarisation ont été conservées. Le coefficient moyen d'agitation thermique évalué par la méthode de Wilson est égal à  $3,66 \text{ \AA}^2$ , ce qui correspond à un déplacement quadratique moyen  $\langle u^2 \rangle = 0,046 \text{ \AA}^2$ .

## DETERMINATION DE LA STRUCTURE ET AFFINEMENT

La résolution de la structure a été conduite par les "méthodes directes" (Multan 77).<sup>15</sup> A partir de cinq cents valeurs de facteurs de structure normalisées  $E_{hkl}$  et de mille cent relations au maximum, nous essayons de déterminer les phases les plus probables: parmi les solutions envisagées (avec différentes figures de mérite), celle présentant le meilleur critère de plausibilité conduit à la reconnaissance de toute la molécule hormis les atomes de carbone terminaux. En

TABLEAU I

Données cristallographiques du 4,4'-di-*n*-propoxyazoxybenzène (polymorphe basse température)

Formule moléculaire	$C_{18}N_2O_3H_{22}$
Masse moléculaire	314,38
Groupe d'espace	$P2_1/n$
$a = 21,507 (6) \text{ \AA}$	
$b = 9,648 (3) \text{ \AA}$	
$c = 7,942 (3) \text{ \AA}$	
$\beta = 93,28 (2)^\circ$	
$V = 1645 \text{ \AA}^3$	
$Z = 4$	
$D_{\text{cal}} = 1,270 \text{ g.cm}^{-3}$	
$D_{\text{exp}} = 1,29 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$	

Les dimensions de la maille sont suivies de leur écart-type portant sur le dernier chiffre (entre parenthèses).

TABLEAU II

Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et coefficients d'agitation thermique ( $\times 10^4$ ) des atomes C, N, O de la molécule de 4,4'-di-*n*-propoxyazobenzène (polymorphe basse température). Les écarts-type portant sur le dernier chiffre sont donnés entre parenthèses

Atomes	X	Y	Z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
O	7129 (1)	10332 (2)	9703 (1)	17 (2)	108 (4)	282 (1)	-8 (1)	-14 (1)	40 (2)
N	6596 (1)	9778 (2)	9446 (2)	17 (1)	102 (2)	139 (3)	0 (1)	2 (1)	-15 (2)
C1	6534 (1)	8355 (2)	10095 (3)	23 (1)	80 (2)	119 (4)	2 (1)	8 (1)	-4 (2)
C2	7067 (1)	7734 (2)	10817 (3)	19 (1)	95 (2)	164 (4)	3 (1)	4 (1)	4 (3)
C3	7031 (1)	6405 (2)	11428 (3)	19 (1)	92 (2)	176 (4)	5 (1)	-1 (1)	7 (3)
C4	6471 (1)	5683 (2)	11351 (3)	21 (1)	79 (2)	121 (3)	6 (1)	1 (1)	1 (1)
C5	5937 (1)	6309 (2)	10616 (3)	19 (1)	97 (2)	155 (4)	1 (1)	-5 (1)	9 (3)
C6	5976 (1)	7653 (2)	9994 (3)	21 (1)	100 (3)	144 (4)	10 (1)	-7 (1)	15 (3)
O1	6494 (1)	4391 (1)	12020 (2)	20 (1)	80 (2)	193 (3)	1 (1)	-8 (1)	24 (2)
C7	5938 (1)	3574 (2)	11978 (3)	20 (1)	89 (2)	152 (4)	3 (1)	0 (1)	-3 (3)
C8	6108 (1)	2180 (2)	12723 (3)	20 (1)	85 (2)	157 (4)	1 (1)	-3 (1)	5 (3)
C9	5553 (1)	1215 (3)	12685 (4)	24 (1)	112 (3)	247 (6)	-5 (1)	-8 (1)	20 (4)
N'	6117 (1)	10286 (2)	8709 (2)	18 (1)	102 (2)	148 (3)	1 (1)	-1 (1)	-4 (2)
C'1	6147 (1)	11651 (2)	8047 (3)	23 (1)	75 (2)	123 (4)	-2 (1)	6 (1)	0 (2)
C'2	5567 (1)	12130 (2)	7406 (3)	19 (1)	92 (2)	156 (4)	-8 (1)	3 (1)	1 (1)
C'3	5496 (1)	13428 (2)	6727 (3)	16 (1)	98 (2)	162 (4)	-2 (1)	1 (1)	5 (5)
C'4	6010 (1)	14308 (2)	6647 (3)	17 (1)	75 (2)	128 (3)	0 (1)	1 (1)	2 (2)
C'5	6590 (1)	13845 (2)	7244 (3)	17 (1)	86 (2)	183 (4)	-3 (1)	-2 (1)	18 (3)
C'6	6658 (1)	12540 (2)	7939 (3)	18 (1)	96 (3)	178 (4)	4 (1)	-3 (1)	21 (3)
O'1	5898 (1)	15583 (1)	5966 (2)	17 (1)	82 (2)	182 (3)	-2 (1)	-5 (1)	21 (2)
C'7	6425 (1)	16493 (2)	5883 (3)	17 (1)	81 (2)	136 (4)	-1 (1)	0 (1)	7 (2)
C'8	6211 (1)	17870 (2)	5186 (3)	21 (1)	84 (2)	161 (4)	3 (1)	0 (1)	8 (3)
C'9	6755 (1)	18872 (2)	5129 (3)	26 (1)	84 (2)	208 (5)	-3 (1)	3 (1)	9 (3)

TABLEAU III

Coordonnées atomiques ( $\times 10^3$ ) et coefficients d'agitation thermique isotrope ( $\times 10^3$ ) des atomes d'hydrogène de la molécule de 4,4'-di-*n*-propoxyazoxybenzène (polymorphe basse température). Le coefficient d'agitation thermique ( $\text{\AA}^2$ ) a été pris égal à celui de l'atome porteur.

Atomes	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>B</i>
H04	747	824	1090	3700
H05	742	596	1193	3800
H07	553	580	1054	3700
H08	560	812	947	3700
H10	577	348	1078	3600
H10	562	405	1265	3600
H11	627	231	1392	3600
H11	644	176	1206	3600
H15	519	1153	743	3600
H16	507	1373	629	3600
H18	696	1446	717	3700
H19	708	1224	837	3800
H21	673	1606	514	3200
H21	662	1661	705	3200
H22	589	1826	592	3700
H22	602	1773	402	3700
H12	567	30	1321	5000
H12	523	169	1327	5000
H12	538	94	1165	5000
H23	665	1984	472	4400
H23	706	1844	455	4400
H23	696	1905	617	4400

effectuant un calcul de série de Fourier-différence, on localise les atomes manquants, à l'exception des atomes d'hydrogène.

L'affinement a été effectué par minimisation de la fonction  $\Sigma w(\text{Fo} - \text{Fc})^2$ . Après un cycle d'affinement portant sur les 23 atomes C, N, O on obtient un facteur de reliabilité  $R_w = 0,30$  puis 0,185 après avoir décrit l'agitation thermique comme isotrope et effectué trois nouveaux cycles d'affinement. Les atomes d'hydrogène—à l'exception de ceux du groupe méthyle—sont alors introduits en position théorique avec un facteur d'agitation thermique isotrope équivalent à celui de l'atome porteur; trois nouveaux cycles d'affinement avec le programme ORFLS<sup>16</sup> conduisent à  $R_w = 0,15$ . L'affinement des facteurs de structure par la méthode des moindres carrés à matrice complète est poursuivi avec l'approximation d'une agitation thermique anisotrope pour les atomes lourds (C, N, O) tout en conservant pour les atomes d'hydrogène l'hypothèse d'une agitation thermique isotrope. Après cinq cycles on obtient  $R_w = 0,093$ . Une série dif-

férence-Fourier permet de localiser les atomes d'hydrogène manquants. Une nouvelle série de cycles d'affinement portant sur 2590 réflexions nous permet d'obtenir un facteur final de reliabilité  $R_w = 0,058$ .<sup>†</sup> Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique de la molécule sont rassemblés dans les tableaux II et III.

## DESCRIPTION DE LA MOLECULE

### Distances et angles; plans moyens

La figure 1 obtenue à partir du programme ORTEP<sup>17</sup> représente la molécule de 4,4'-di-*n*-propoxyazoxybenzène avec la numérotation des atomes que nous utiliserons dans la suite du travail; par ailleurs, afin de faciliter la description de la molécule nous avons affecté certaines valeurs d'angle et de distances interatomiques des indices 1 et 2 correspondant respectivement aux parties "nitrobenzène" ( $\varphi_1$ ) et "aniline" ( $\varphi_2$ ).

Les valeurs des longueurs de liaisons et des angles de valence sont rapportées avec leurs écarts-type dans les tableaux IV et V. A partir de ces données sera décrite la structure de ce composé tout d'abord de la partie centrale azoxy puis des chaînes latérales.

Le groupement  $C_1-NON'-C'_1$  est pratiquement plan; en effet, par rapport au plan  $NON'$  dont l'équation est:

$$(I) \quad 0,3292 X - 0,3676 Y - 0,8697 Z + 5,4536 = 0$$

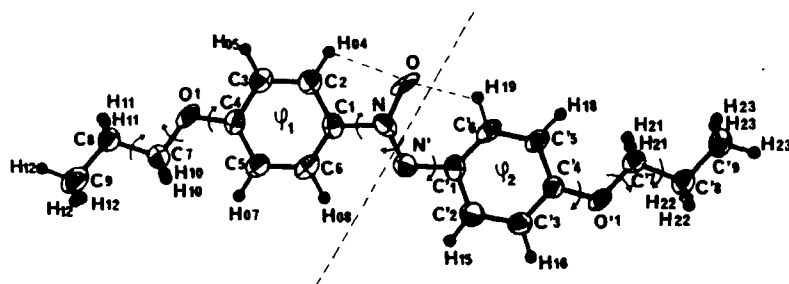


FIGURE 1 Vue en perspective de la molécule de 4,4'-di-*n*-propoxyazoxybenzène (polymorphe basse température) obtenue à l'aide du programme ORTEP (Johnson 1976). Numérotation des atomes. Angles de torsion. A l'exception des atomes d'hydrogène qui sont dessinés sous forme de sphères de rayon arbitraire, chaque atome est représenté par son ellipsoïde d'agitation thermique de probabilité 0,5.

<sup>†</sup>Les listes des facteurs de structure sont disponibles auprès des auteurs.



TABLEAU IV

Longueurs (Å) des liaisons de la molécule de 4,4'-di-*n*-propoxyazoxybenzène (polymorphe basse température) suivies de l'écart-type correspondant ( $\times 10^3$ ) entre parenthèses

O — N	1.271 ( 3)	C'8—C'9	1.520 ( 3)
N — C1	1.475 ( 3)	C2 — H04	0.994 ( 2)
N — N'	1.255 ( 3)	C3 — H05	1.003 ( 2)
C1 — C2	1.388 ( 3)	C5 — H07	1.002 ( 2)
C1 — C6	1.376 ( 3)	C6 — H08	0.996 ( 2)
C2 — C3	1.375 ( 3)	C7 — H10	1.002 ( 2)
C3 — C4	1.390 ( 3)	C7 — H10	1.003 ( 2)
C4 — C5	1.396 ( 3)	C8 — H11	1.001 ( 2)
C4 — O1	1.355 ( 2)	C8 — H11	0.997 ( 2)
C5 — C6	1.392 ( 3)	C9 — H12	1.002 ( 3)
O1 — C7	1.431 ( 3)	C9 — H12	0.972 ( 3)
C7 — C8	1.506 ( 3)	C9 — H12	0.922 ( 3)
C8 — C9	1.513 ( 3)	C'2—H15	0.997 ( 2)
N' — C'1	1.421 ( 3)	C'3—H16	1.004 ( 2)
C'1—C'2	1.399 ( 3)	C'5—H18	0.997 ( 2)
C'1—C'6	1.401 ( 3)	C'6—H19	0.995 ( 2)
C'2—C'3	1.369 ( 3)	C'7—H21	0.999 ( 2)
C'3—C'4	1.398 ( 3)	C'7—H21	1.002 ( 2)
C'4—C'5	1.383 ( 3)	C'8—H22	1.002 ( 2)
C'4—O'1	1.360 ( 2)	C'8—H22	1.000 ( 2)
C'5—C'6	1.379 ( 3)	C'9—H23	1.010 ( 2)
O'1—C'7	1.438 ( 3)	C'9—H23	0.922 ( 2)
C'7—C'8	1.501 ( 3)	C'9—H23	0.930 ( 2)
C'7—C'8	1.501 ( 3)		

TABLEAU V

Valeur des angles de liaison (°) dans la molécule de 4,4'-di-*n*-propoxyazoxybenzène (polymorphe basse température) avec leur écart-type ( $\times 10$ ) entre parenthèses

Angles	Valeurs °
O — N — C1	115.7 ( 2)
O — N — N'	128.3 ( 2)
C1 — N — N'	116.0 ( 2)
N — C1 — C2	117.2 ( 2)
N — C1 — C6	122.2 ( 2)
C2 — C1 — C6	120.6 ( 2)
C1 — C2 — C3	119.1 ( 2)
C1 — C2 — H04	120.8 ( 2)
C3 — C2 — H04	120.1 ( 2)
C2 — C3 — C4	121.2 ( 2)
C2 — C3 — H05	118.5 ( 2)
C4 — C3 — H05	120.3 ( 2)
C3 — C4 — C5	119.5 ( 2)
C3 — C4 — O1	115.6 ( 2)
C5 — C4 — O1	125.0 ( 2)
C4 — C5 — C6	119.1 ( 2)
C4 — C5 — H07	120.5 ( 2)

TABLEAU V (suite)

C6 — C5 — H07	120.3 ( 2)
C1 — C6 — C5	120.5 ( 2)
C1 — C6 — H08	119.1 ( 2)
C5 — C6 — H08	120.4 ( 2)
C4 — O1 — C7	119.1 ( 2)
O1 — C7 — C8	107.4 ( 2)
O1 — C7 — H10	109.1 ( 2)
O1 — C7 — H10	109.3 ( 2)
C8 — C7 — H10	111.0 ( 2)
C8 — C7 — H10	111.0 ( 2)
H10 — C7 — H10	109.1 ( 2)
C7 — C8 — C9	111.6 ( 2)
C7 — C8 — H11	108.9 ( 2)
C7 — C8 — H11	108.7 ( 2)
C9 — C8 — H11	109.1 ( 2)
C9 — C8 — H11	109.1 ( 2)
H11 — C8 — H11	109.4 ( 2)
C8 — C9 — H12	110.8 ( 2)
C8 — C9 — H12	106.6 ( 2)
C8 — C9 — H12	118.2 ( 3)
H12 — C9 — H12	112.7 ( 3)
H12 — C9 — H12	101.3 ( 3)
H12 — C9 — H12	107.4 ( 3)
N — N' — C'1	118.8 ( 2)
N' — C'1 — C'2	112.5 ( 2)
N' — C'1 — C'6	130.0 ( 2)
C'2 — C'1 — C'6	117.5 ( 2)
C'1 — C'2 — C'3	121.5 ( 2)
C'1 — C'2 — H15	120.7 ( 2)
C'3 — C'2 — H15	117.8 ( 2)
C'2 — C'3 — C'4	120.2 ( 2)
C'2 — C'3 — H16	118.7 ( 2)
C'4 — C'3 — H16	121.1 ( 2)
C'3 — C'4 — C'5	119.2 ( 2)
C'3 — C'4 — O'1	116.4 ( 2)
C'5 — C'4 — O'1	124.4 ( 2)
C'4 — C'5 — C'6	120.3 ( 2)
C'4 — C'5 — H18	119.7 ( 2)
C'6 — C'5 — H18	120.0 ( 2)
C'1 — C'6 — C'5	121.2 ( 2)
C'1 — C'6 — H19	120.3 ( 2)
C'5 — C'6 — H19	118.5 ( 2)
C'4 — O'1 — C'7	116.6 ( 2)
O'1 — C'7 — C'8	109.3 ( 2)
O'1 — C'7 — H21	108.5 ( 2)
O'1 — C'7 — H21	108.4 ( 2)
C'8 — C'7 — H21	110.5 ( 2)
C'8 — C'7 — H21	110.2 ( 2)
H21 — C'7 — H21	109.8 ( 2)
C'7 — C'8 — C'9	110.7 ( 2)
C'7 — C'8 — H22	108.9 ( 2)
C'7 — C'8 — H22	108.8 ( 2)
C'9 — C'8 — H22	109.6 ( 2)
C'9 — C'8 — H22	109.5 ( 2)

TABLEAU V (suite)

H22—C'8—H22	109.2 ( 2)
C'8—C'9—H23	116.1 ( 2)
C'8—C'9—H23	107.3 ( 2)
C'8—C'9—H23	114.7 ( 2)
H23—C'9—H23	114.2 ( 2)
H23—C'9—H23	101.6 ( 2)
H23—C'9—H23	102.2 ( 2)

les atomes  $C_1$  et  $C'_1$  se situent respectivement à 0,0037 Å et 0,0031 Å. Cette géométrie est très proche de celle de ce groupement dans le 4,4'-di-*n*-heptyloxyazoxybenzène<sup>14</sup> mais diffère notablement de celle trouvée dans le 4,4'-diméthoxyazoxybenzène; dans celui-ci, en effet, nous avons situé à partir des données cristallographiques de Krigbaum *et al.*<sup>11</sup> les atomes  $C_1$  et  $C'_1$  respectivement à  $-0,002$  Å et  $+0,103$  Å du plan NON'.

Les équations des plans moyens des cycles benzéniques  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  (Figure 1):

$$(II) \quad 0,2637 X - 0,3636 Y - 0,8935 Z + 6,4961 = 0 \quad (\chi^2 = 10,4684)$$

$$(III) \quad 0,2249 X - 0,3700 Y - 0,2014 Z + 7,0127 = 0 \quad (\chi^2 = 38,3120)$$

font apparaître un écart à la planéité non négligeable dans le cas du cycle "aniline", ce qui n'est pas le cas pour le cycle "nitrobenzène." Les valeurs moyennes des liaisons benzéniques sont égales pour  $\varphi_1$  à 1,386 Å et pour  $\varphi_2$  à 1,388 Å, la valeur moyenne des angles étant respectivement de 119°8 et de 119°9.

Les équations des plans moyens des chaînes alcoxy latérales  $O_1C_7C_8C_9$  et  $O'_1C'_7C'_8C'_9$  (Figure 1) sont respectivement:

$$(IV) \quad 0,2594 X - 0,3332 Y - 0,9065 Z + 6,5758 = 0 \quad (\chi^2 = 98,49)$$

$$(V) \quad 0,2049 X - 0,3180 Y - 0,9257 Z + 6,6110 = 0 \quad (\chi^2 = 90,52)$$

Dans les deux cas les distances aux plans moyens n'excèdent pas 0,02 Å. Les deux chaînes alcoxy sont donc allongées et peu éloignées d'une configuration toute trans comme dans le cas du 4,4'-di-*n*-heptyloxyazoxybenzène.<sup>14</sup> Ce résultat est confirmé par le calcul des angles de torsion nécessaires pour amener deux liaisons non adjacentes de chaque chaîne de leur configuration réelle ( $\tau = 0$ ) à la position

TABLEAU VI

Angles de torsion ( $^{\circ}$ ) des liaisons des chaînes latérales et du groupement central  $C_1NON'C'_1$  de la molécule de 4,4'-di-*n*-propoxyazoxybenzène (polymorphe basse température) selon la convention de Klyne et Prelog. Les écarts-type correspondant sont donnés entre parenthèses

Définition de l'angle de torsion	Valeur $^{\circ}$
$C_1-(N-N')-C'_1$	- 179,7 (0,3)
$O-(N-C_1)-C_2$	- 4 (0,2)
$C_3-(C_4-O_1)-C_7$	- 179,5 (0,3)
$C_4-(O_1-C_7)-C_8$	+ 177,3 (0,2)
$O_1-(C_7-C_8)-C_9$	- 178,1 (0,3)
$N-(N'-C'_1)-C'_6$	+ 6,4 (0,2)
$C'_3-(C'_4-O'_1)-C'_7$	+ 179,9 (0,3)
$C'_4-(O'_1-C'_7)-C'_8$	- 177,1 (0,2)
$O'_1-(C'_7-C'_8)-C'_9$	+ 178,4 (0,2)

éclipsée (convention de Klyne et Prelog:<sup>18</sup>) les valeurs trouvées sont, en effet, peu différentes de  $180^{\circ}$  (tableau VI).

### Configuration moléculaire

Les angles faits par les plans des noyaux benzéniques et la partie centrale NON' calculés à partir des équations (I) (II) et (III) sont pour  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  respectivement  $\theta_1 = 4^{\circ}$  et  $\theta_2 = 6,3^{\circ}$ . Des équations (II) et (III) est obtenu l'angle fait par les plans benzéniques  $\theta_3 =$

TABLEAU VII

Description de la configuration du 4,4'-di-*n*-propoxyazoxybenzène (phase solide basse température). Valeurs correspondantes pour le 4,4'-diméthoxyazoxybenzène et le 4,4'-di-*n*-heptyloxyazoxybenzène solides (on a admis que les chaînes alcoxy latérales étaient en configuration trans).

Composé	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_4'$
	$^{\circ}$	$^{\circ}$	$^{\circ}$	$^{\circ}$	$^{\circ}$
4,4'-diméthoxyazoxybenzène (11)	2,9	19,8	22,6	1	2,9
4,4'-di- <i>n</i> -propoxyazoxybenzène	4	6,3	2,2	1,8	3,5
4,4'-di- <i>n</i> -heptyloxyazoxybenzène (14)	4	10,9	13,2	7,4	3

$\theta_1$ : angle des plans  $\varphi_1$  et NON'

$\theta_2$ : angle des plans  $\varphi_2$  et NON'

$\theta_3$ : angle des plans moyens  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$

$\theta_4$ : angle entre le plan  $\varphi_1$  et la chaîne alcoxy (1)

$\theta_4'$ : angle entre le plan  $\varphi_2$  et la chaîne alcoxy (2)

2,2°. Ces valeurs ainsi que celles correspondantes des composés de la même série de structure connue (11–14) ont été rassemblées dans le tableau VII. L'observation de ce tableau montre, entre autre, que contrairement aux autres composés les deux noyaux benzéniques du 4,4'-di-*n*-propoxyazoxybenzène sont orientés d'un même côté par rapport au plan NON'.

Des équations (II), (III), (IV) et (V) sont déduites les valeurs des angles dièdres des plans moyens entre les chaînes alcoxy considérées comme planes et les noyaux benzéniques attenants. On trouve pour les angles  $\theta_4$  et  $\theta_4'$  respectivement 1,8° et 3,5°.

### Discussion

Les valeurs des longueurs de liaison et des angles du groupement  $C_1NON'C_1'$  ainsi que les valeurs des angles décrivant la configuration spatiale du 4,4'-di-*n*-propoxyazoxybenzène, si l'on admet les chaînes latérales en configuration tout trans, sont rassemblées dans les tableaux VII et VIII; les valeurs correspondantes du 4,4'-

TABLEAU VIII

Géométrie du groupement  $C_1NON'C_1'$  dans le 4,4'-di-*n*-propoxyazoxybenzène (phase solide basse température) et dans les 4,4'-diméthoxyazoxybenzène et 4,4'-di-*n*-heptyloxyazoxybenzène solides; ont été ajoutées les distances  $H_{04} \dots O$  et  $H_{19} \dots O$ . Les valeurs sont suivies de leur écart-type portant sur le dernier chiffre.

Composé	4,4'-diméthoxy- azoxybenzène <sup>11</sup>	4,4'-di- <i>n</i> -propoxy- azoxybenzène	4,4'-di- <i>n</i> -heptyloxy- azoxybenzène <sup>14</sup>
Longueur des liaisons (Å)			
$C_1-N$	1,496 (5)	1,475 (3)	1,445 (7)
$N-O$	1,279 (5)	1,272 (3)	1,306 (7)
$N-N'$	1,218 (5)	1,254 (3)	1,260 (7)
$N'-C_1'$	1,496 (5)	1,421 (3)	1,422 (7)
$H_{04} \dots O$	2,310 (5)	2,120 (3)	2,100 (7)
$H_{19} \dots O$	2,270 (5)	2,333 (3)	2,316 (7)
Angles (°)			
$C_1-N-O$	117,9 (3)	115,7 (2)	116,8 (4)
$C_1-N-N'$	111,8 (3)	116,1 (2)	117,5 (4)
$O-N-N'$	130,3 (4)	128,2 (2)	125,7 (4)
$N-N'-C_1'$	114,7 (3)	118,9 (2)	121,6 (4)
$N-C_1-C_2$	116,1 (3)	117,2 (2)	117,8 (5)
$N'-C_1'-C_6'$	130,6 (4)	129,9 (2)	127,7 (5)

diméthoxyazoxybenzène<sup>11</sup> et du 4,4'-diheptyloxyazoxybenzène<sup>14</sup> y ont été jointes.

L'observation du tableau VIII fait apparaître dans tous les composés une longueur NN compatible avec un fort indice de double liaison, la longueur de la liaison NO étant proche de celle mesurée dans le cas du trans dinitrosométhane<sup>19</sup> et du dimère du 4-bromonitrosobenzène.<sup>20</sup>

On note dans le tableau VII que dans tous les composés de la série le noyau benzénique "nitrobenzène" ( $\varphi_1$ ) fait un angle  $\theta_1$  très faible avec le groupement central; ce faible écart à la coplanéité semble montrer que la configuration de cette partie de la molécule est imposée plutôt par des considérations de conjugaison maximum entre les deux groupements; la distance entre l'atome d'oxygène du groupement nitroso et l'atome d'hydrogène le plus proche de cette partie de la molécule peu différente dans tous les composés est de l'ordre de 2,3 Å. Par contre, l'autre noyau benzénique "aniline" ( $\varphi_2$ ) est incliné différemment par rapport au groupement central selon les composés ( $\theta_2$ ); dans ce cas ce serait plutôt la nécessité pour le milieu d'être le plus compact possible<sup>21</sup> qui imposerait une rotation autour de la liaison N'C<sub>1</sub> différente selon la longueur des chaînes latérales du composé envisagé. Notons que les deux distances H<sub>04</sub> . . . 0 et H<sub>19</sub> . . . 0 calculées sont toujours inférieures à la somme des rayons de Van der Waals sans qu'on puisse parler de liaisons hydrogène en raison du faible caractère électropositif des hydrogènes aromatiques. Les deux effets, compacité de l'empilement et mésomérie, entraînent dans le groupement C<sub>1</sub>NON'C<sub>1</sub> de tous les composés, des déformations d'angle importantes: ouverture des angles  $\widehat{ONN'}$  et  $\widehat{N'C'_1C'_6}$  qui deviennent supérieurs à 120°, diminution des angles  $\widehat{C_1NO}$  et  $\widehat{NC_1C_2}$  de l'autre partie de la molécule qui deviennent inférieurs à 120°.

## EMPILEMENT

Les figures 2 et 3 représentent respectivement les projections de la structure cristalline suivant les directions (001) et (100) obtenues à partir du programme PLUTO.<sup>22</sup> Le plan moyen de la molécule origine, dénommée A, est incliné de 28°, 68° et 73°5 par rapport aux plans ( $\vec{b}\vec{c}$ ), ( $\vec{a}\vec{c}$ ) et ( $\vec{a}\vec{b}$ ). Les molécules les plus proches de la molécule origine A sont les molécules II, III, IV, provenant respectivement des translations ( $-\vec{b}$ ), ( $-\vec{b} + \vec{c}$ ) et de ( $+\vec{b}$ ); ces molécules en raison de leur forte anisotropie géométrique ont leur axe d'allongement approximativement parallèle à la direction privilégiée (021). Les distances interatomiques les plus courtes entre molécules voisines ont

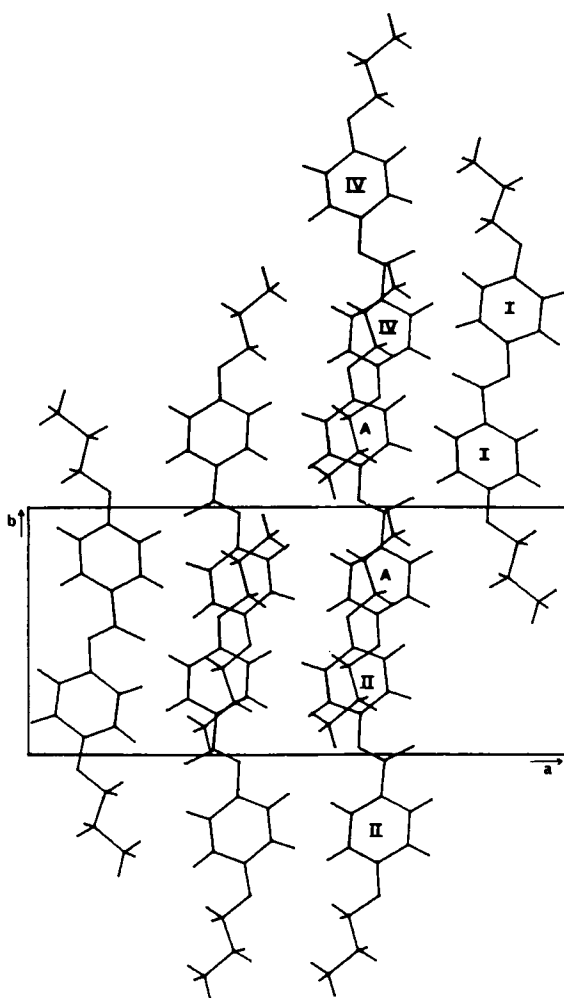


FIGURE 2 Projection de la structure du 4,4'-di-*n*-propoxyazoxybenzène (polymorphe basse température) suivant (001). A est la molécule origine choisie.

$$\text{Code de symétrie : } I = \frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$$

$$II = x, y - 1, z$$

$$IV = x, y + 1, z.$$

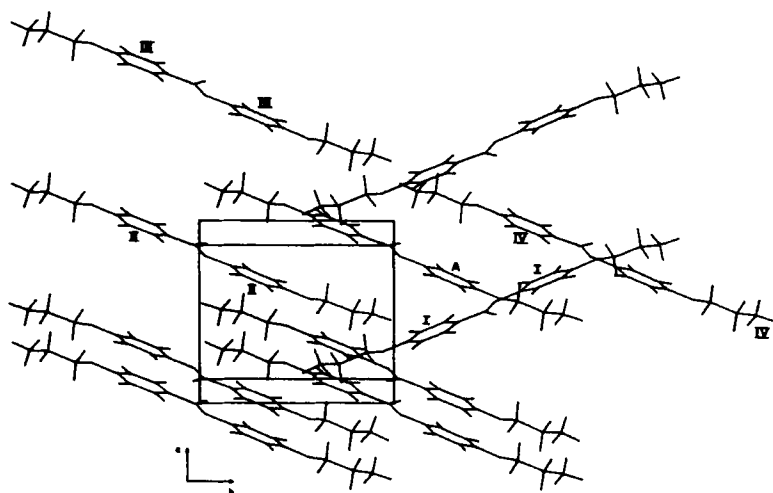


FIGURE 3 Projection de la structure du 4,4'-di-*n*-propoxyazoxybenzène (polymorphe basse température) suivant (100). A est la molécule origine choisie.

$$\text{Code de symétrie : I} = \frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$$

$$\text{II} = x, y - 1, z$$

$$\text{III} = x, y + 1, z + 1$$

$$\text{IV} = x, y + 1, z$$

TABLEAU IX

Distances intermoléculaires les plus courtes relevées dans le 4,4'-di-*n*-propoxyazoxybenzène (phase solide basse température)

Molécule origine	Molécule voisine	Distance (Å)	Code de symétrie
O	C <sub>7</sub> '	3,362*	I
N'	C <sub>9</sub> '	3,504*	II
O	C <sub>5</sub> '	3,540	I
C <sub>9</sub>	N'	3,562	II
N	C <sub>9</sub> '	3,574	II
C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> '	3,635	II
O <sub>1</sub>	O <sub>1</sub> '	3,639	III
N'	C <sub>8</sub> '	3,657	II
C <sub>8</sub>	N'	3,675	II
C <sub>7</sub>	C <sub>1</sub> '	3,681	II
N	C <sub>8</sub>	3,682	IV
O <sub>1</sub>	C <sub>7</sub> '	3,687	III
C <sub>4</sub>	C <sub>7</sub> '	3,690	III
C <sub>9</sub>	C <sub>2</sub>	3,694	III
C <sub>5</sub>	C <sub>4</sub>	3,707	II



TABLEAU IX (Suite)

C <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> '	3,711	III
C <sub>7</sub>	O <sub>1</sub> '	3,719	III
C <sub>6</sub> '	O <sub>1</sub>	3,735	IV
C <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> '	3,748	III
C <sub>8</sub>	C <sub>1</sub> '	3,754	II
O <sub>1</sub> '	C <sub>5</sub>	3,755	IV
O <sub>1</sub>	C <sub>6</sub>	3,767	IV
C <sub>7</sub>	C <sub>4</sub>	3,770	III
N	C <sub>9</sub>	3,772	IV
C <sub>4</sub>	C <sub>8</sub> '	3,773	III
C <sub>6</sub> '	C <sub>7</sub>	3,775	IV
O	C <sub>8</sub>	3,789	IV
C <sub>1</sub> '	C <sub>9</sub> '	3,824	II
C <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> '	3,862	III
C <sub>2</sub> '	C <sub>7</sub>	3,912	IV
O	H <sub>21</sub>	2,547*	I
O	H <sub>18</sub>	2,660	I
O	H <sub>11</sub>	2,810	IV
N'	H <sub>12</sub>	2,963	IV
N'	H <sub>22</sub>	2,973	II
O	H <sub>21</sub>	2,974	III
C <sub>1</sub> '	H <sub>10</sub>	3,006	IV
C <sub>5</sub>	H <sub>22</sub>	3,027	III
C <sub>4</sub>	H <sub>21</sub>	3,050	III
C <sub>3</sub>	H <sub>21</sub>	3,070	III
H <sub>18</sub>	H <sub>23</sub>	2,622	I

Code de symétrie : I :  $3/2 - x, 1/2 + y, 3/2 - z$ ; II :  $x, y - 1, z$ ; III :  $x, y - 1, z + 1$ ; IV :  $x, y + 1, z$

Rayons de Van der Waals (Å) :  $r_H = 1,2$ ;  $r_O = 1,4$ ;  $r_N = 1,5$ ;  $r_{CH_3} = 2,0$  (Les distances marquées d'une \* sont inférieures à la somme des rayons de Van der Waals)

été rassemblées dans le tableau IX. Le coeur azoxy-NON'—de la molécule origine a pour environnement immédiat les groupes C<sub>8</sub>(H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> et C<sub>9</sub>(H<sub>12</sub>)<sub>3</sub> de la molécule IV, C<sub>8</sub>'(H<sub>22</sub>)<sub>2</sub> et C<sub>9</sub>'(H<sub>23</sub>)<sub>3</sub> de la molécule II et C<sub>7</sub>'(H<sub>21</sub>)<sub>2</sub> de la molécule I avec dans ce dernier cas des distances interatomiques inférieures à la somme des rayons de Van der Waals. On se trouve donc en présence, comme dans le cas du 4,4'-diméthoxyazoxybenzène<sup>11</sup> et du 4,4'-diéthoxyazoxybenzène,<sup>12,13</sup> d'une structure imbriquée: les groupes alkyles d'une molécule pointent en direction des groupes azoxy des molécules voisines. Cette structure est différente de celles déterminées pour des composés proches tels le 4,4'-di-*n*-heptyloxyazoxybenzène<sup>14</sup> et le *p*-azoxybenzoate d'éthyle<sup>8,9</sup> dans lesquels les molécules sont disposées face à face, anti-parallèlement par rapport à un centre d'inversion et organisées en couches

superposées, les couches adjacentes étant reliées par une opération de symétrie. Dans le premier cas, la structure imbriquée préfigure la mésophase nématique thermotrope tandis que dans le deuxième cas, l'arrangement en couche annonce la mésophase smectique.

## CONCLUSION

La structure cristalline complète de la forme solide basse température du 4,4'-di-*n*-propoxyazoxybenzène a été déterminée par diffraction des rayons *X*. La comparaison entre la configuration moléculaire de ce composé et celles déjà déterminées de 4,4'-*n*-alcoxyazoxybenzène fait apparaître dans cette série une quasi coplanéité entre la partie centrale rigide et le noyau benzénique proche de la liaison nitroso pour des raisons de conjugaison maximum entre ces deux parties; par contre, on note dans tous ces composés des inclinaisons différentes entre l'autre noyau et cette même partie centrale, qui semblent imposées par la nécessité d'un empilement compact maximum dans le cristal quelle que soit la longueur des chaînes alcoxy latérales. A cette configuration correspond dans tous les composés des distances O . . . H entre l'atome d'oxygène de la liaison NO et les atomes d'hydrogène benzéniques en position ortho de la liaison N-Car toujours inférieures à la somme de leurs rayons de Van der Waals. Ces contraintes entraînent dans la série une même déformation angulaire de la partie centrale rigide; du côté du noyau "aniline": ouverture des angles ONN' et N'C<sub>1</sub> C<sub>6</sub> qui deviennent tous deux nettement supérieurs à 120° tandis que du côté de l'autre noyau benzénique "nitrobenzène" les angles ONC<sub>1</sub> et NC<sub>1</sub>C<sub>2</sub> se ferment et deviennent inférieurs à 120°.

Dans le cristal, les groupements méthyles des chaînes alcoxy d'une molécule viennent se piquer sur le groupement azoxy d'une molécule voisine. On retrouve dans ce composé une structure imbriquée caractéristique des composés de la série ayant le même comportement nematogène thermotrope.

Cet arrangement en "quinconces" est compatible avec l'hypothèse que nous avons faite à partir d'études infrarouge et Raman sur la structure de la phase solide haute température ( $P2_{1/c}$ ,  $2 = 2$ )<sup>1</sup> il rend possible en effet un glissement intermoléculaire des rangées de molécules les unes par rapport aux autres, les molécules devenant statistiquement pseudo-centrosymétriques sans qu'il soit nécessaire d'envisager des rotations intramoléculaires d'un noyau par rapport à

TABLEAU X

Ecart à la pseudo-centrosymétrie des couples d'atomes homologues d'une même molécule de 4,4'-di-*n*-propoxyazoxybenzène (phase solide basse température)

Couples d'atomes		$\delta_x$	$\delta_y$	$\delta_z$
N	N'	0,0000	0,0000	0,0000
C <sub>1</sub>	C' <sub>1</sub>	0,0016	0,0300	0,0006
C <sub>2</sub>	C' <sub>2</sub>	0,0040	0,0098	-0,0034
C <sub>3</sub>	C' <sub>3</sub>	0,0093	0,0114	0,0000
C <sub>4</sub>	C' <sub>4</sub>	0,0116	0,0035	0,0078
C <sub>5</sub>	C' <sub>5</sub>	0,0093	-0,0047	0,0147
C <sub>6</sub>	C' <sub>6</sub>	0,0040	-0,0066	0,0111
O <sub>1</sub>	O' <sub>1</sub>	0,0160	0,0043	0,0084
C <sub>7</sub>	C' <sub>7</sub>	0,0175	-0,0003	0,0147
C <sub>8</sub>	C' <sub>8</sub>	0,0197	0,0006	0,0123
C <sub>9</sub>	C' <sub>9</sub>	0,0203	-0,0013	0,0171

(Les valeurs sont exprimées en coordonnées atomiques et représentent les écarts de position du milieu de chaque couple d'atomes par rapport au centre de NN' pris comme référence)

l'autre. En effet, la position du milieu de la distance entre atomes homologues d'une même molécule comparée avec le milieu de la distance NN' montre que ce milieu n'est pas éloigné dans la phase solide basse température d'un centre d'inversion de la molécule (tableau X).

## Bibliographie

1. A. Gruger, F. Romain et N. Le Calve, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **116**, 57 (1984).
2. A. Gruger, F. Romain et N. Le Calve, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **116**, 85 (1984).
3. G. W. Gray, *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, New York, Academic Press (1962).
4. G. W. Gray et P. A. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Part II, John Wiley and Sons (1974).
5. J. Doucet, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris-Sud Orsay (1978).
6. A. Roviello et A. Sirigu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **33**, 19 (1976).
7. R. Chang, F. B. Jones et J. J. Ratto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **33**, 13 (1976).
8. W. R. Krigbaum et P. G. Barber, *Acta. Cryst.*, **B 27**, 1884 (1971).
9. W. R. Krigbaum et T. Taga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **28**, 85 (1974).
10. S. Venugopalan, J. R. Fernandes et G. W. Vani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **31**, 29 (1975).
11. W. R. Krigbaum, Y. Chatani et P. G. Barber, *Acta. Cryst.*, **B 26**, 97 (1970).
12. C. H. Carlisle et C. H. Smith, *Acta. Cryst.*, **A 25**, 547 (1969).
13. O. S. Filipenko, V. I. Ponomarev et L. O. Atourian, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, **242**, 99 (1978).
14. M. Cotrait, P. Marsau et H. Pesquer, *Acta. Cryst.*, **B 35**, 1102 (1979).

15. P. Main, L. Lessinger, M. Woolfson, G. Germain et J. P. Declercq: Multan 77. A system of computer programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, University of York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
16. W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Levy: ORFLS. A Fortran Crystallographic Least-squares Refinement Programm, Report ORNL, TM 305, Oakridge National Laboratory, Tennessee, USA.
17. C. K. Johnson (1976), ORTEP, Report ORNL, 5 138, revised June 1970, Oakridge National Laboratory, Tennessee, USA.
18. W. Klyne et V. Prelog, *Experientia*, **16**, 521 (1960).
19. G. Germain, P. Piret et M. Van Meerssche, *Acta. Cryst.*, **16**, 109 (1963).
20. C. Darwin et D. Crowfoot-Hodgkin, *Nature*, **16b**, 827 (1950).
21. A. I. Kitaigorodskii, *Molecular Crystals and Molecules*, New York, Academic Press (1973).
22. D. S. Motherwell, (1978): PLUTO. Programm for Plotting Molecular and Crystal Structures, University of Cambridge, Angleterre.