

Sur les Structures Cristallines de Deux Diesters Apparentés du *trans*-Bis(hydroxyméthyl)-1,4 Cyclohexane

PAR FRANÇOIS BRISSE ET BRUNO RÉMILLARD

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

(Reçu le 16 février 1981, accepté le 8 septembre 1981)

Abstract

Two chemically related diesters have been synthesized and their crystal structures established from three-dimensional X-ray data. 1,4-*trans*-Cyclohexanediyl-dimethylene dibenzoate, $C_{22}H_{24}O_4$, has a monoclinic unit cell of dimensions $a = 9.399$ (1), $b = 11.192$ (2), $c = 9.006$ (2) Å and $\beta = 90.99$ (2)°. There are two centrosymmetric molecules in the unit cell and the space group is $P2_1/c$ ($R = 0.039$ for 438 reflexions). 1,4-*trans*-Cyclohexanediyl-dimethylene 3,3'-bis(methoxycarbonyl)dipropionate, $C_{18}H_{28}O_8$, also belongs to space group $P2_1/c$ and has a unit cell of dimensions $a = 11.490$ (2), $b = 9.322$ (2), $c = 9.151$ (1) Å, $\beta = 93.56$ (1)° and $Z = 2$ ($R = 0.037$ for 773 reflexions). The bond distances, angles and conformations of these two compounds which possess a similar central section are compared. The parent polyesters are: poly(1,4-*trans*-cyclohexanediyl-dimethylene terephthalate) and poly(1,4-*trans*-cyclohexanediyl-dimethylene succinate). Their fiber repeats, calculated assuming that both the model compound and the corresponding polymer have the same conformation, have the values of 14.33 and 13.45 Å respectively. It is very gratifying to note that the observed fiber repeat of poly(1,4-*trans*-cyclohexanediyl-dimethylene terephthalate) is 14.2 Å, supporting the assumption of conformational similitude between this polymer and its model compound.

Introduction

Dans une étude récente, il a été montré qu'à partir de petites molécules organiques bien choisies, rappelant le motif chimique d'un polyester, l'on pourrait tirer des renseignements précis sur la conformation du dit polyester (Brisse, Marchessault & Pérez, 1979). Le présent travail s'inscrit dans cette même lignée. En vue donc d'obtenir une information pertinente sur la conformation du poly(téréphtalate de cyclohexanediyl-1,4 diméthylène), $[C_6H_4-CO-O-CH_2-C_6H_{10}-CH_2-O-CO]_n$ et du poly(succinate de cyclohexanediyl-1,4 diméthylène), $[(CH_2)_2-CO-O-CH_2-C_6H_{10}-$

$CH_2-O-CO]_n$, deux composés modèles apparentés à ces polyesters ont été synthétisés et leurs structures déterminées par diffraction des rayons X. Il s'agit d'une part du dibenzoate de *trans*-cyclohexanediyl-1,4 diméthylène, que l'on appellera dibenzoate dans la suite de cet article, et d'autre part du bis(méthoxycarbonyl)-3,3' dipropionate de *trans*-cyclohexanediyl-1,4 diméthylène dont le nom sera par la suite abrégé en disuccinate. Les structures de ces deux molécules sont présentées simultanément dans cet article afin de faciliter la comparaison de la partie centrale, le groupement *trans*-bis(hydroxyméthyl)-1,4 cyclohexane, que l'on retrouve dans les deux composés. Comme la structure du poly(téréphtalate de cyclohexanediyl-1,4 diméthylène) polymère parent du dibenzoate a été établie par Boye (1961) à partir d'un diagramme de fibre, il était intéressant de confirmer une fois de plus notre hypothèse de départ.

Partie expérimentale

La synthèse de chacun des composés a été faite selon la méthode décrite par Heim & Poe (1944). Le dibenzoate a été préparé par réaction entre le *trans*-bis(hydroxyméthyl)-1,4 cyclohexane et le chlorure de benzoyle en présence de pyridine. Des cristaux en forme de parallépipèdes réguliers sont obtenus par évaporation lente d'une solution d'éthanol 95%. Le disuccinate a été obtenu en mettant en présence le bis(hydroxyméthyl)-1,4 cyclohexane mélange *cis-trans* et le chloroformyl-3 propionate de méthyle dans la pyridine. Des cristaux en forme 'd'amande' sont obtenus par évaporation lente d'une solution d'éthanol 95%.

Pour chacun des composés, le travail préliminaire, à partir des films de précession, permet de déduire que la maille est monoclinique et appartient au groupe spatial $P2_1/c$ ($0k0$, $k = 2n$ et $h0l$, $l = 2n$). Les paramètres des mailles élémentaires ont été déterminés sur un diffractomètre Nonius CAD-4 au cours de l'orientation du cristal après centrage précis de 25 réflexions. Ces paramètres sont présentés au Tableau 1 et dans l'*Abstract*.

Tableau 1. *Données cristallographiques*

	Dibenzoate	Disuccinate
M_r	$C_{22}H_{24}O_4$	$C_{18}H_{20}O_8$
P.f.	352,43	372,42
$F(000)$	398 K	345 K
V	376	400
d_o	948 Å ³	978 Å ³
d_c	1,23 Mg m ⁻³	1,27 Mg m ⁻³
$\mu(Mo K\alpha)$	1,235	1,264
Dimensions du cristal	0,078 mm ⁻¹	0,093 mm ⁻¹
Limites de la collection des données	0,48 × 0,15 × 0,04 mm	0,45 × 0,25 × 0,08 mm
Durée maximum du balayage	$2\theta \leq 45^\circ$ (<i>hkl</i> et <i>hk\bar{l}</i>)	$2\theta \leq 50^\circ$ (<i>hkl</i> et <i>hk\bar{l}</i>)
Fluctuations des intensités de référence	200 s	135 s
Réflexion 'observée' si	<8%	<3%
Nombre de réflexions 'observées'	$I \geq 1,96\sigma(I)$	$I \geq 1,96\sigma(I)$
	442	780

Les intensités diffractées ont été mesurées sur le même diffractomètre selon la méthode de balayage $\omega/2\theta$. L'intervalle de balayage est déterminé par la relation $\omega = (0,80 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$. Le bruit de fond a été mesuré aux extrémités de l'intervalle balayé pendant la moitié de la durée du balayage. Les intensités de trois réflexions témoins ont été mesurées toutes les heures afin de s'assurer de la stabilité du système et de l'absence de décomposition des cristaux. Les intensités ramenées à une échelle commune ont été corrigées du bruit de fond ainsi que pour les effets de Lorentz et de polarisation. L'écart-type associé à chaque intensité est calculé par une relation faisant intervenir la statistique de comptage décrite par Brisse & Palmer (1982). Les coefficients d'absorption étant de faibles valeurs,

Tableau 2. *Résumé de l'affinement pour le dibenzoate et le disuccinate*

n : Nombre de variables affinées.

R : Facteur d'accord = $\sum \Delta F / \sum F_o$.

σ_F : Ecart-type d'une observation de poids unité = $(\sum w \Delta F^2 / (m - n))^{1/2}$, où m est le nombre de réflexions.

Cycle	n	R	σ_F	Commentaires
(a) Le dibenzoate				
1-6	53	0,119	2,71	Affinement isotrope des atomes C et O.
7-9	118	0,097	2,43	Affinement anisotrope des atomes C et O.
10-12	166	0,042	1,28	Localisation des atomes d'hydrogène.
				Affinement anisotrope des atomes C et O et isotrope pour les atomes d'hydrogène.
13-18	166	0,039*	0,93	Les réflexions 020, 202, 221, 211 sont exclues.
(b) Le disuccinate				
1-6	53	0,165	5,47	Affinement isotrope des atomes C et O.
7-9	118	0,112	4,28	Affinement anisotrope des atomes C et O.
10-14	151	0,061	2,53	Localisation des atomes d'hydrogène.
				Affinement anisotrope des atomes C et O et isotrope pour les atomes d'hydrogène. Localisation des atomes d'hydrogène manquants.
15-20	175	0,044	1,63	Affinement anisotrope des atomes C et O et isotrope pour les atomes d'hydrogène.
20-22	175	0,037*	1,24	Les sept réflexions 020, 083, 100, 211, 676, 880 et 10,7,2 sont exclues.

* La liste des facteurs de structure observés et calculés et les coordonnées finales correspondent à cette étape de l'affinement.

aucune correction d'absorption n'a été appliquée aux intensités diffractées. La radiation utilisée dans les deux cas était celle du molybdène monochromatisée par le graphite, $\lambda(Mo K\alpha) = 0,71069 \text{ \AA}$. Les paramètres de la collection des données spécifiques aux deux composés sont présentés dans le Tableau 1.

Détermination et affinement des structures

Après correction de l'agitation thermique isotrope, les facteurs de structure normalisés $|E|$ ont été calculés et les moyennes statistiques des $|E|$ indiquent une distribution centrosymétrique pour le dibenzoate, mais une distribution non centrosymétrique pour le disuccinate. Pour ce dernier composé ce résultat est en désaccord avec la détermination du groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/c$ établi plus tôt. Nous avons tout de même considéré la structure comme étant centrosymétrique. Pour chaque composé, la densité expérimentale indique la présence de deux molécules par maille. Comme l'équipoint général du groupe d'espace $P2_1/c$ est 4, ces molécules sont centrosymétriques et doivent être localisées sur les centres de symétrie de leurs mailles respectives. Les structures ont été résolues en utilisant le programme de multi-resolution *MULTAN*. La molécule de dibenzoate se trouve sur un centre de symétrie à $(1, \frac{1}{2}, 0)$, tandis que celle de disuccinate est placée à $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Les détails de l'affinement sont consignés dans le Tableau 2. L'affinement qui minimisait la fonction $\Delta = \sum w ||F_o| - |F_c||^2$ a été conduit en utilisant l'approximation des blocs diagonaux et a été conclu lorsque la moyenne des variations des paramètres affinés était inférieure à $0,3\sigma$. Un calcul de section différence, effectué en fin d'affinement, ne révèle que de légères fluctuations, dont les extrêmes de densité électronique résiduelle sont de $\pm 0,40 \text{ e \AA}^{-3}$ pour le dibenzoate et de $-0,15$ et $0,13 \text{ e \AA}^{-3}$ pour le disuccinate. Les courbes de diffusion des atomes C et O sont tirées de Cromer & Waber (1965) et de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène.

Résultats et discussion

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique finaux* obtenus pour le dibenzoate sont présentés au Tableau 3 et les quantités correspondantes pour le disuccinate sont présentées au

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs thermiques anisotropes pour tous les deux composés ont été déposées aux archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36386: 15 pp.). Des copies peuvent en être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 3. *Coordonnées fractionnaires finales* ($\times 10^4$, pour H $\times 10^3$) et *facteurs d'agitation thermique* U_{eq} ($\times 10^4$ pour O et C) et U_{iso} ($\times 10^3$ pour H) du dibenzoate

	x	y	z	U_{eq}/U_{iso} (\AA^2)
O(1)	7913 (5)	6928 (4)	5132 (4)	873 (32)
O(2)	8458 (4)	5299 (4)	3830 (4)	593 (26)
C(1)	6930 (6)	5051 (5)	5833 (5)	534 (39)
C(2)	6712 (7)	3881 (6)	5468 (6)	651 (43)
C(3)	5815 (7)	3196 (6)	6324 (7)	808 (51)
C(4)	5168 (7)	3668 (6)	7546 (7)	773 (49)
C(5)	5402 (7)	4822 (7)	7902 (6)	765 (52)
C(6)	6293 (7)	5531 (6)	7080 (6)	667 (47)
C(7)	7818 (6)	5889 (5)	4921 (6)	607 (42)
C(8)	9329 (6)	6043 (5)	2875 (6)	600 (42)
C(9)	9820 (6)	5243 (5)	1604 (6)	533 (37)
C(10)	8634 (6)	4761 (6)	666 (6)	571 (40)
C(11)	10845 (6)	5980 (5)	635 (6)	544 (40)
H(2)	705 (5)	359 (4)	462 (5)	78 (18)
H(3)	567 (5)	239 (5)	605 (5)	81 (17)
H(4)	452 (5)	324 (5)	804 (5)	94 (19)
H(5)	505 (5)	518 (4)	873 (5)	70 (17)
H(6)	658 (5)	632 (5)	737 (5)	75 (17)
H(81)	871 (4)	658 (4)	241 (5)	56 (15)
H(82)	1018 (5)	634 (4)	349 (5)	59 (15)
H(9)	1039 (4)	462 (4)	193 (4)	50 (14)
H(101)	807 (5)	540 (4)	22 (5)	61 (15)
H(102)	797 (5)	427 (4)	129 (5)	62 (16)
H(111)	1161 (5)	626 (4)	131 (5)	70 (16)
H(112)	1035 (4)	680 (4)	24 (4)	51 (14)

Tableau 4. *Coordonnées fractionnaires finales* ($\times 10^4$, pour H $\times 10^3$) et *facteurs d'agitation thermique* U_{eq} ($\times 10^4$ pour O et C) et U_{iso} ($\times 10^3$ pour H) du disuccinate

	x	y	z	U_{eq}/U_{iso} (\AA^2)
O(1)	9401 (2)	4076 (3)	12014 (3)	803 (19)
O(2)	6723 (2)	4608 (3)	10670 (2)	772 (18)
O(3)	8488 (2)	4770 (3)	13968 (2)	704 (17)
O(4)	7034 (2)	5319 (3)	8411 (2)	576 (14)
C(1)	8842 (4)	3449 (5)	14714 (5)	939 (34)
C(2)	8819 (3)	4937 (4)	12614 (3)	524 (21)
C(3)	8426 (3)	6345 (4)	11988 (3)	509 (21)
C(4)	8223 (3)	6312 (4)	10334 (3)	535 (22)
C(5)	7255 (3)	5325 (4)	9861 (3)	487 (20)
C(6)	6125 (3)	4341 (4)	7848 (3)	591 (23)
C(7)	5848 (3)	4678 (4)	6242 (3)	477 (20)
C(8)	5000 (3)	3542 (4)	5597 (3)	574 (22)
C(9)	5332 (3)	6153 (4)	6016 (3)	560 (22)
H(11)	851 (3)	350 (4)	1557 (4)	118 (14)
H(12)	972 (3)	341 (4)	1475 (4)	95 (12)
H(13)	867 (3)	264 (4)	1399 (4)	129 (15)
H(31)	775 (2)	666 (3)	1246 (3)	48 (9)
H(32)	906 (3)	711 (3)	1224 (3)	71 (10)
H(41)	807 (2)	724 (3)	996 (3)	52 (8)
H(42)	898 (2)	606 (3)	982 (3)	51 (8)
H(61)	648 (3)	333 (4)	792 (3)	78 (11)
H(62)	548 (3)	448 (3)	845 (3)	68 (10)
H(71)	655 (2)	462 (3)	566 (3)	56 (9)
H(81)	540 (3)	258 (3)	575 (3)	69 (10)
H(82)	428 (2)	365 (3)	618 (3)	50 (9)
H(91)	462 (3)	622 (4)	661 (4)	90 (12)
H(92)	592 (2)	690 (3)	638 (3)	63 (9)

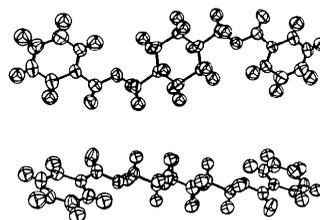


Fig. 1. Vue de face et de profil d'une molécule de dibenzoate.

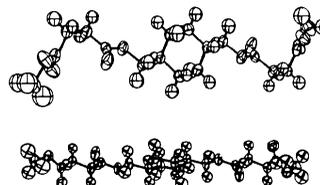


Fig. 2. Vue de face et de profil d'une molécule de disuccinate.

Tableau 4. Deux vues, de face et de profil, de la molécule de dibenzoate sont présentées à la Fig. 1, alors que la Fig. 2 donne deux vues comparables de la molécule de disuccinate. Dans les deux cas le groupement cyclohexanediyle central de forme chaise est substitué en *trans*. Ce résultat prévisible dans le cas du dibenzoate ne l'était pas du tout pour le disuccinate puisque la synthèse avait été faite à partir d'un mélange d'isomères *cis-trans* de l'alcool de départ. La numérotation des atomes, les distances et les angles de valence de chaque molécule sont schématisés sur la Fig. 3(a,b). Les écarts-type sur les longueurs de liaison et les angles de valence entre atomes semi-lourds ont une valeur moyenne de 0,008 \AA et 0,5° respectivement pour le dibenzoate et de 0,004 \AA et 0,3° respectivement pour le disuccinate. Les écarts-type des longueurs de liaison impliquant les atomes d'hydrogène sont de 0,05 \AA pour le dibenzoate et de 0,03 \AA pour le disuccinate.

Groupement benzoate

La moyenne des longueurs de liaison C—C et C—H du cycle benzénique sont de 1,373 (9) et de 0,92 (5) \AA respectivement, tandis que la moyenne des angles de valence C—C—C est de 120,0 (6)°, ce qui reflète un cycle benzénique normal. De même, les longueurs de liaison et les angles de valence du groupement carboxylate sont normaux. Le Tableau 5 rapporte les déviations des atomes au plan moyen calculé pour le cycle benzénique. Le groupement carboxylate est aussi plan mais est légèrement incliné par rapport au cycle benzénique: l'angle dièdre entre ces deux plans moyens est de 6,7°. Cette valeur entre dans les limites tabulées par Brisse & Pérez (1976) pour d'autres benzoates.

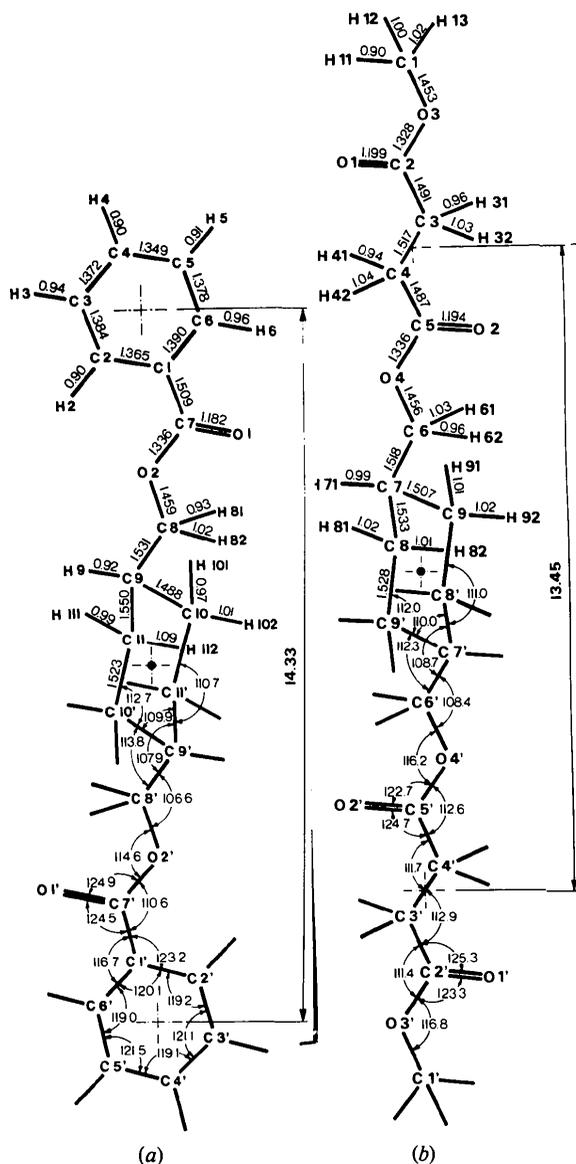


Fig. 3. Numérotation des atomes, distances (Å) et angles (°) d'une molécule (a) de dibenzoate et (b) de disuccinate.

Groupement succinate

Les longueurs de liaison et les angles de valence à l'intérieur des deux groupements carboxylates se comparent aux valeurs compilées par Kroon & Kanters (1973) pour plusieurs diesters. Chaque groupement carboxylate est plan (Tableau 5) et l'angle dièdre entre les deux groupements est de 79,2°. Cette valeur est très proche de celle (82,2°) observée par Kanters, Doesburg & Koops (1977) dans le succinate acide de méthyle, composé ayant un groupement succinate semblable à celui étudié ici. La distance entre les deux atomes de carbone méthyléniques, CH₂-CH₂, n'est que de 1,517 (4) Å. Cette distance bien qu'un peu

Tableau 5. Plans moyens

Dibenzoate		Disuccinate	
Plan (1)	$\chi^2 = 7,2$	Plan (3)	$\chi^2 = 0,0$
Déviations		Déviations	
C(1)	0,009 (5) Å	O(2)	0,000 (3) Å
C(2)	-0,007 (6)	O(4)	0,000 (2)
C(3)	0,002 (7)	C(4)	0,000 (3)
C(4)	0,000 (7)	C(5)	0,000 (3)
C(5)	0,005 (6)	Plan (4)	$\chi^2 = 5,3$
C(6)	-0,009 (6)	Déviations	
Plan (2)	$\chi^2 = 1,6$	O(1)	0,001 (3)
Déviations		O(3)	0,003 (3)
C(1)	0,001 (6)	C(1)	-0,008 (5)
C(7)	-0,007 (6)	C(3)	-0,003 (3)
O(1)	0,002 (4)	C(2)*	0,020 (3)
O(2)	0,001 (4)		

Equations des plans moyens

Plan (1): $-0,772X + 0,274Y - 0,573Z + 6,428 = 0.$
 Plan (2): $-0,778X + 0,163Y - 0,607Z + 7,263 = 0.$
 Plan (3): $0,663X - 0,774Y - 0,083Z - 0,722 = 0.$
 Plan (4): $-0,818X - 0,438Y - 0,371Z + 14,024 = 0.$

* Atome non inclus dans le calcul.

courte s'accorde bien avec la moyenne (1,515 Å) calculée par Brisse, Molhant & Pérez (1979) pour la distance CH₂-CH₂ de succinates.

La Fig. 4 montre la projection de Newman le long du lien C(3)-C(4) du groupement succinate. La déviation moyenne de la conformation parfaitement *gauche* n'est que de 3°. L'angle de torsion principal, C(2)-C(3)-C(4)-C(5), est de 64,1 (4)° et correspond bien aux valeurs de 68,5° donnée pour le succinate acide de méthyle (Kanters *et al.*, 1977) et de -58,6° obtenue pour le (+)-méthyl-2 succinate acide de potassium (Schouwstra, 1972). Les deux angles de torsion C_β-C_α-C=O ont pour valeur: C(4)-C(3)-C(2)-O(1) = 31,7 (5)° et C(3)-C(4)-C(5)-O(2) = -2,2 (5)°. La conformation adoptée s'accorde bien avec les observations de Leiserowitz (1976) sur les groupements C_β-C_α-C=O des acides carboxyliques α,β saturés du type R-CH₂CH₂-COOH et de leurs esters. Cette conformation minimise les interactions non liantes entre les atomes d'oxygène du groupement carboxylate d'une part et les atomes d'hydrogène du carbone en β d'autre part.

Groupements *trans*-cyclohexanediyl-1,4 diméthylène

Les longueurs des liaisons C(sp³)-C(sp³) intracycliques présentent de fortes différences entre elles et ne peuvent être considérées comme étant égales. Une des deux distances impliquant l'atome de carbone substitué est abaissée à la valeur de 1,488 (8) et de 1,507 (5) Å dans les cas du dibenzoate et du disuccinate respectivement. Ce phénomène n'est pas général

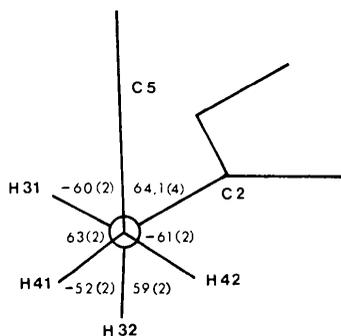


Fig. 4. Angles de torsion ($^{\circ}$) autour de C(3)–C(4) dans le disuccinate.

puisque pour le dibenzoate de *trans*-cyclohexanediyle-1,4 (Brisse & Palmer, 1982) les deux distances restent égales entre elles [1,507 (3) et 1,510 (3) Å]; dans le cas de l'acide *cis-tert*-butyl-4 cyclohexancarboxylique (van Koningsveld, 1972), ces distances ont pour longueur 1,533 (3) et 1,534 (3) Å respectivement. Pour les deux composés mentionnés ci-dessus, on constate l'absence d'atomes d'hydrogène en α du carbone substitué. Ce serait donc l'existence d'un hydrogène sur le carbone substitué qui serait responsable du raccourcissement des liens C(9)–C(10) (dibenzoate) et C(7)–C(9) (disuccinate). Simultanément on observe un allongement significatif de l'autre lien C(9)–C(11) = 1,550 (8) Å pour le dibenzoate. Ceci aurait pour effet de minimiser les interactions non liantes entre les atomes d'hydrogène du substituant et les atomes d'hydrogène de C(11) (dibenzoate) et de C(8) (disuccinate). L'effet de substitution ne se fait pas sentir au niveau des liens centraux C(11)–C(10') et C(8)–C(9') pour le dibenzoate et pour le disuccinate respectivement; les longueurs de ces liaisons sont de 1,523 (8) et 1,528 (4) Å respectivement, ce qui est normal pour un lien C(sp^3)–C(sp^3) dans le cyclohexane.

Une projection de Newman, selon l'axe formé par les atomes C(substituant)–C(substitué) montrant les divers angles de torsion dans les deux groupements est donnée à la Fig. 5. Dans une forme chaise idéale, les angles de valence et de torsion seraient de $109,5$ et $60,0^{\circ}$ respectivement. Bucourt & Hainaut (1965) ont déduit par calcul des géométries et des énergies conformationnelles que la conformation rigide d'énergie minimum devrait être de $55,8^{\circ}$ pour les angles de torsion et de $111,1^{\circ}$ pour les angles de valence. Les valeurs moyennes des angles de torsion observées ici sont de $55,7^{\circ}$ (dibenzoate) et de $56,0^{\circ}$ (disuccinate), tandis que les valeurs moyennes des angles de valence sont de $111,1^{\circ}$ (dibenzoate) et de $110,7^{\circ}$ (disuccinate). Ces valeurs sont en très bon accord avec les calculs de Bucourt & Hainaut (1965) et viennent confirmer l'hypothèse d'Altona & Sundaralingam (1969), à savoir qu'une substitution équatoriale en 1,4 sur le cyclo-

hexane n'a que peu d'effet sur la conformation du cyclohexane. Dans leur étude sur le cyclohexane, Bucourt & Hainaut (1965) rapportent que les angles de torsion des sites porteurs de substituant se rapprochent de la conformation idéale de 60° . Au Tableau 6, les angles de torsion marqués d'un astérisque impliquent l'atome de carbone substitué. L'effet rapporté par Bucourt & Hainaut (1965) est absent pour les deux composés étudiés ici, mais se fait sentir si le substituant

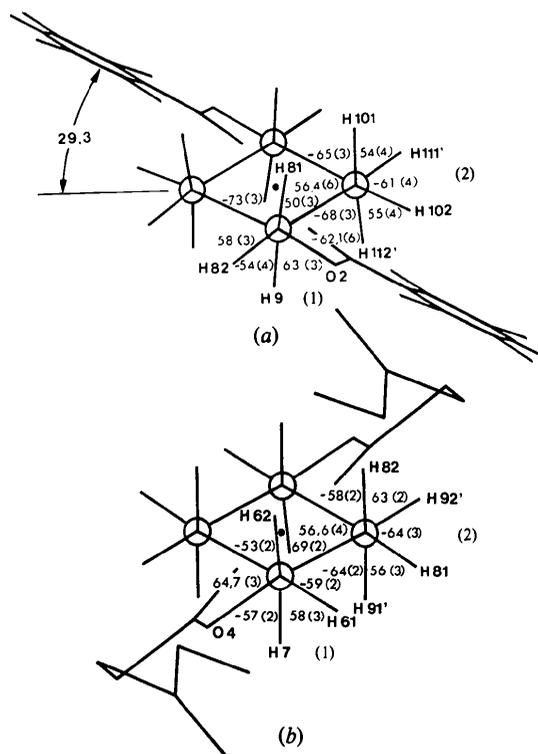


Fig. 5. Comparaison des groupements *trans*-cyclohexanediyl-1,4 diméthylène dans (a) le dibenzoate et (b) le disuccinate. La projection de Newman est faite le long des liens C(8)–C(9) (dibenzoate) et C(7)–C(6) (disuccinate).

Tableau 6. Angles de torsion ($^{\circ}$)

Liaison	Brisse & Palmer (1982)*		
	Dibenzoate X = CH ₂	Disuccinate X = CH ₂	X = O
1–2–3–4	–56,4 (6)	–56,6 (4)	–57,6 (2)
5–1–2–3	54,8 (6)	55,4 (4)	58,2 (2)
6–5–1–2	56,0 (6)	56,1 (4)	58,5 (2)

* Le dibenzoate de *trans*-cyclohexanediyle-1,4.

est un oxygène. Ainsi pour le dibenzoate de *trans*-cyclohexanediyl-1,4 (Brisse & Palmer, 1982) les deux angles de torsion faisant intervenir l'atome de carbone substitué se rapprochent de la conformation idéale de 60° . Finalement, la déviation moyenne de la position parfaitement décalée est de 6° pour le dibenzoate et de 4° pour disuccinate dans le cas de la projection (1) et de 6° pour le dibenzoate et de 3° pour le disuccinate dans le cas de la projection (2) (Fig. 5).

Extension aux polymères parents

Ces structures de composés modèles ont été entreprises afin d'aider à la détermination de la structure des polyesters parents. La période de fibre du poly(téréphtalate de cyclohexanediyl-1,4 diméthylène), s'il a la même conformation que le composé modèle correspondant, est obtenue en calculant la distance entre les centres des cycles benzéniques du dibenzoate. La distance entre les centres des noyaux benzéniques est de $14,33 \text{ \AA}$. Cette valeur se compare très bien à la période de fibre $c = 14,2 \text{ \AA}$ pour poly(téréphtalate de cyclohexanediyl-1,4 diméthylène) établie par Boye (1961), à partir d'un diagramme de fibre de ce polymère. Cette coïncidence justifie une fois de plus l'hypothèse à la base des études sur les composés modèles et permet le transfert d'informations géométriques et conformationnelles précises pour l'étude de la structure de ce polyester. Pour le disuccinate, la période de fibre équivalente du poly(succinate de cyclohexanediyl-1,4 diméthylène) parent sera donnée par la distance entre les milieux des liaisons succiniques principales, *i.e.* entre les milieux de $C(3)-C(4)$ et $C(3')-C(4')$; cette distance est de $13,45 \text{ \AA}$. Le polyester correspondant, le poly(succinate de cyclohexanediyl-1,4 diméthylène) devrait, s'il a la conformation du composé modèle, avoir une période de fibre près de cette valeur.

Cohésion moléculaire

Une vue stéréoscopique de l'arrangement moléculaire de chaque composé est donnée à la Fig. 6. Il est bon de noter le mode d'organisation de ces molécules qui sont dans les deux cas toutes alignées parallèlement à elles-mêmes. Cette situation est celle que l'on rencontre normalement pour les polymères et dans ces deux cas on a déjà intuitivement l'impression que les polyesters parents auront même conformation que les composés modèles correspondants. Dans le cas du dibenzoate, aucune distance intermoléculaire inférieure à $3,60 \text{ \AA}$, tandis que pour le disuccinate, seule la distance intermoléculaire $C(1)\cdots O(1)$ est plus courte que $3,60 \text{ \AA}$, et vaut $3,196 (5) \text{ \AA}$, si bien que dans les deux cas, les molécules sont maintenues entre elles par les forces de van der Waals seulement.

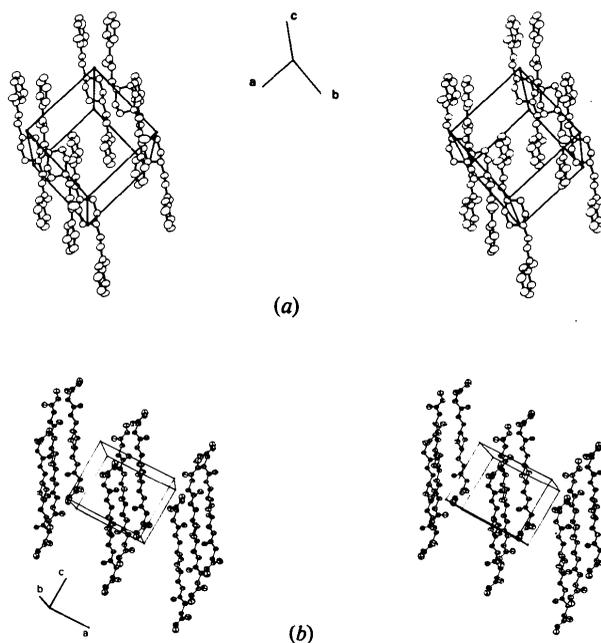


Fig. 6. Organisation moléculaire pour (a) le dibenzoate et (b) le disuccinate.

Les auteurs tiennent à remercier le Ministère de l'Éducation du Québec pour le soutien financier apporté à ce travail.

Références

- ALTONA, C. & SUNDARALINGAM, M. (1969). *Tetrahedron*, **26**, 925-939.
- BOYE, C. A. (1961). *J. Polym. Sci.* **55**, 275-281.
- BRISSE, F., MARCHESSAULT, R. H. & PÉREZ, S. (1979). *Preparation and Properties of Stereoregular Polymers*, édité par R. W. LENZ & F. CIARDELLI, pp. 407-430. Dordrecht: Reidel.
- BRISSE, F., MOLHANT, N. & PÉREZ, S. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1825-1829.
- BRISSE, F. & PALMER, A. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 211-215.
- BRISSE, F. & PÉREZ, S. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2110-2115.
- BUCOURT, R. & HAINAUT, D. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 1366-1378.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- HEIM, H. C. & POE, C. P. (1944). *J. Org. Chem.* **9**, 299-301.
- KANTERS, J. A., DOESBURG, H. M. & KOOPS, T. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1286-1288.
- KONINGSVELD, H. VAN (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1189-1195.
- KROON, J. & KANTERS, J. A. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1278-1283.
- LEISEROWITZ, L. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 775-802.
- SCHOUWSTRA, Y. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2217-2221.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.