

Table 5, the ratios of the electron populations in the a_1 and e orbitals of the $lel_3-[M(chxn)_3]^{3+}$ ($M = Cr, Co$ and Rh) complexes are 1:2 within experimental error. This accords with the fact that the coordination geometry around the metal atoms is nearly octahedral. The inclination angles of the $M-N$ bond axes to the threefold axis are 54.57 (4)–54.98 (3), 54.23 (4)–54.55 (3) and 55.00 (4)–55.61 (3)° for lel_3-Cr, Co and Rh complexes, respectively. The corresponding angle for a regular octahedron is 54.74°. In the Co^{III} complex with the macrocyclic ligand hexaen (1,4,7,10,13,16-hexaazacyclooctadecane), the $Co-N$ inclination angle is 59.312 (6)° and the population of the a_{1g} orbital is larger [by 9 (2)%] than that of the e_g orbitals, suggesting the lowest ligand field in the threefold axis (Morooka, Ohba & Toriumi, 1992). Comparing this result with the Co^{III} and Rh^{III} complexes, the asphericities in the 3d- and 4d-electron distributions seem to be essentially identical. A significant imbalance in the $M-N$ bond lengths was observed for the series of $[M(chxn)_3]-(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ crystals; however, it does not seem to be as a result of the hydrogen bonds (see Table 4).

The model deformation density map in the NO_3^- plane in the Cr crystal indicated the $N-O$ bonding electrons and oxygen lone-pair electrons as was similarly observed in the Co crystal. The model deformation density in the plane bisecting the $H-O-H$ bond angle is shown in Fig. 5. Lone-pair electrons of the O atom are observed as an elongated peak with double maxima. Fig. 6(a) is the model deformation density map of the $chxn$ ligand in which the $C-C$ and $C-N$ bonding electrons are observed. The subtracted promolecule for Fig. 6 is the independent atom model with neutral atomic charges in order to

compare the peak heights based on the same reference atomic densities. The density on the $C(3)-C(4)$ axis is lower than that on the $C(2)-C(3)$ axis because of the larger thermal vibration of the $C(4)$ atom, which is further from the metal center than $C(2)$. The peak heights on the $C(2)-C(3)$ and $C(3)-C(4)$ bonds are nearly equal in the static model map (Fig. 6b).

We are grateful to Dr Frode Galsbøl of the H. C. Ørsted Institute, University of Copenhagen, for supplying the crystals.

References

- CLEMENTI, E. & RAIMONDI, D. L. (1963). *J. Chem. Phys.* **38**, 2686–2689.
 EYRING, H., WALTER, J. & KIMBALL, G. E. (1944). *Quantum Chemistry*, pp. 161–163. New York: John Wiley.
 GALSBOEL, F. (1978). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **32**, 757–761.
 GALSBOEL, F., STEENBOEL, P. & SØRENSEN, B. S. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 3605–3611.
 HANSEN, N. K. & COPPENS, P. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 909–921.
 HARNUNG, S. E. & LAIER, T. (1978). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **32**, 41–45.
 HARNUNG, S. E., SØRENSEN, B. S., CREASER, I., MAEGAARD, H., PFENNINGER, U. & SCHÄFFER, C. E. (1976). *Inorg. Chem.* **15**, 2123–2126.
 HIRSHFELD, F. L. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 769–781.
 HOLLADAY, A., LEUNG, P. & COPPENS, P. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 377–387.
 MIYAMAE, H. (1977). Thesis, Univ. of Tokyo, Japan.
 MIYAMAE, H., SATO, S. & SAITO, Y. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3391–3396.
 MOROOKA, M., OHBA, S., SAITO, Y. & MIYAMAE, H. (1991). *Acta Cryst.* **B47**, 910–917.
 MOROOKA, M., OHBA, S. & TORIUMI, T. (1992). *Acta Cryst.* **B48**, 459–463.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1992). **B48**, 672–677

Etude des Energies d'Interactions Moléculaires dans la Polymérisation à l'Etat Cristallin du Bis[(*p*-chlorophényl)carbamate] de Hexadiyne-2,4 Diyle-1,6 (1*p*CPU)

PAR PIERRE SPINAT ET CATHERINE BROUTY

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie des Universités Pierre et Marie Curie et Paris VII, associé au CNRS (UA 09), 4 Place Jussieu, Tour 16, 75252 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 23 décembre 1991, accepté le 17 février 1992)

Abstract

Conformational and van der Waals interactions have been studied during the solid-state homogeneous polymerization of the urethane diacetylene compound 1*p*CPU ($C_{20}H_{14}Cl_2N_2O_4$). Refinement was

achieved by minimization of all intra- and intermolecular energies (hydrogen-bond energies included), for all monomer and polymer molecules. It is established that the free molecule and the molecule in the crystal adopt different conformations, the first being characterized by a lower energy state

$\Delta E_{\text{intra}} = -26 \text{ kJ mol}^{-1}$. This result is extended to other urethane diacetylene molecules. Next, $E_{\text{interaction}}$ variations were analyzed at different stages of the polymerization. In the monomer-polymer solid-solution crystals, the van der Waals strains between the molecular side groups are stronger than those in pure monomer crystal, and the interaction energy increases with the polymerization rate. This van der Waals destabilization ($\Delta E_{\text{interaction}} = +69 \text{ kJ mol}^{-1}$) opposes the stabilization effect due to chemical bond formation which occurs during polymerization $\Delta E_{\text{valence}} = -131.7 \text{ kJ mol}^{-1}$; this explains why complete polymerization cannot be achieved in the 1pCPU crystal. Molecular modeling is used to generate the polymer molecule by atomic displacements from the monomer X-ray structural data, in the different crystal cells of monomer-polymer solid solution.

Introduction

Parmi les composés diacétyléniques $R-C\equiv C-C\equiv C-R$ polymérisables à l'état cristallin suivant un processus homogène et appartenant à la famille des uréthanes [$R = (CH_2)_n OCONHR'$], certains forment une solution solide totale continue 100% monomère \rightarrow 100% polymère, tel que le 4BCMU {bis[(butoxycarbonylméthyl)carbamate] de dodécadiène-5,7 diyle-1,12 ou 5,7-dodécadiène 1,12-bis(butylcarboxyméthyluréthane)} (Patel, 1980; Brouty, Spinat, Sichére & Whuler, 1986), d'autres par contre ne présentent qu'une solution solide partielle pour laquelle la limite de polymérisation observée varie suivant le composé, comme par exemple le 1pCPU {bis[*p*-chlorophényl]carbamate] de hexadiène-2,4 diyle-1,6 ou 2,4-hexadiène 1,6-bis(*p*-chlorophényl uréthane)} forme rouge ($\tau_{\text{max}} = 65\%$ polymère) (Fig. 1b) (Brouty, Spinat & Whuler, 1984), ou le 1mTU {bis[*m*-toluène]carbamate] de hexadiène-2,4 diyle-1,6 ou 2,4-hexadiène 1,6-bis(*m*-toluèneuréthane)} forme orange ($\tau_{\text{max}} = 35\%$ polymère) (Patel, Duesler, Curtin & Paul, 1980).

Les études structurales du 1pCPU monomère (Brouty, Spinat & Whuler, 1983) et de sa solution solide (Brouty *et al.*, 1984) ont mis en évidence que, par delà des considérations géométriques établies par Baughman (1974), l'accroissement de la distance d'empilement des chaînes diacétyléniques pouvait être à l'origine d'une telle limite à la polymérisation.

Mais on peut également s'interroger sur l'influence des groupements latéraux R comme cela a été évoqué, par exemple, lors de l'étude des phénomènes de thermochromisme (Galambos, Stockton, Koberstein, Sen & Weiss, 1987; Tanaka, Gomez, Tonelli & Thakur, 1989; Wenzel & Atkinson, 1989). En effet, ces groupements R confèrent aux molécules uréthanes un encombrement latéral important [26 Å

pour le 1pCPU, 37 Å pour le poly 4BCMU (Brouty, Spinat & Whuler, 1988)] ce qui entraîne une certaine flexibilité conformationnelle. En conséquence, il est possible que la polymérisation homogène des cristaux monomères induise sur les radicaux R des variations d'énergies d'interactions moléculaires notables.

Le présent article se propose donc d'étudier l'évolution des énergies d'interactions inter- et intramoléculaires au cours du processus de polymérisation à l'état cristallin du 1pCPU forme rouge, et de rechercher si cela peut jouer un rôle déterminant dans l'existence de la limite de polymérisation observée pour ce composé.

Il a été nécessaire, pour cela, de mettre au point une méthode de modélisation moléculaire à l'état cristallin, permettant de déterminer les conformations moléculaires des formes monomère et polymère, dans l'ensemble du domaine de leur solution solide.

Méthode de calcul

Les calculs d'énergie d'interactions moléculaires ($E = E_{\text{VDW}} + E_{\text{LH}}$) ont été réalisés à l'aide du programme CRYSP (Perez, Sarko & Tran, 1985) à partir des caractéristiques structurales et moléculaires déterminées par diffraction X, d'une part dans le monomère pur 1pCPU (Brouty *et al.*, 1983), et d'autre part dans la solution solide 75% monomère-25% polymère (Brouty *et al.*, 1984). Afin de permettre une comparaison directe entre les valeurs du monomère et du polymère, les énergies sont toutes rapportées à des entités moléculaires équivalentes (Fig. 2, partie ombrée).

Les énergies intermoléculaires (E_{inter}) prennent en compte tous les atomes des molécules entourant la molécule étudiée dans son environnement cristallin

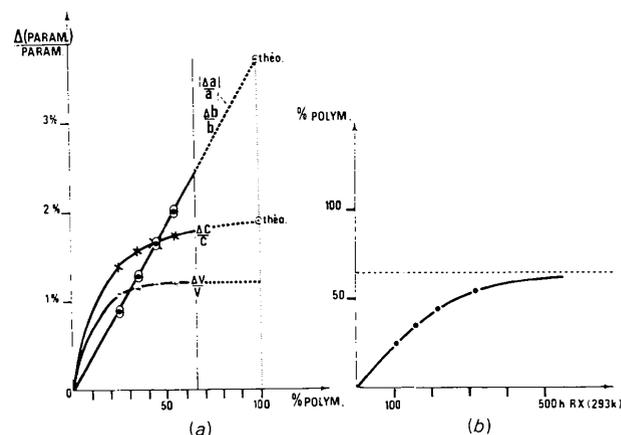


Fig. 1. Photopolymérisation du 1pCPU: (a) Variation des paramètres cristallins. (b) Evolution du taux de polymérisation en fonction du temps d'irradiation X.

jusqu'à une distance limite d_{\max} , tandis que les interactions intramoléculaires (E_{intra}) ne sont calculées qu'à partir des troisièmes voisins et plus, les interactions internes au bloc rigide chlorophényl n'étant pas introduites. Dans ces conditions, bien que les valeurs des E_{inter} et E_{intra} ne soient pas directement comparables, l'étude des variations ΔE_T , avec $E_T = E_{\text{inter}} + E_{\text{intra}}$, mesure bien par contre la variation de l'énergie totale d'interactions du système.

Les affinements des conformations moléculaires réalisés par le programme *CRYSP* ont été effectués par minimisation des énergies de van der Waals en conservant invariantes les caractéristiques de valence (distances et angles de liaisons) déterminées par RX, et en utilisant, pour obtenir une convergence rapide (Perez, Vergelati & Tran, 1985), des fonctions d'énergies potentielles approchées de type quadratique (Williams, 1969),

$$E_{\text{VDW}} = k(d_0 - d)^2 \text{ avec } d_{\max} = (d_0 + 0,5) \text{ \AA}.$$

La valeur de l'énergie E_{VDW} de la molécule finale ainsi affinée a été alors systématiquement recalculée à l'aide de fonctions d'interactions de van der Waals du type Lennard-Jones 6-12,

$$E_{\text{VDW}} = Br^{-12} - Ar^{-6}$$

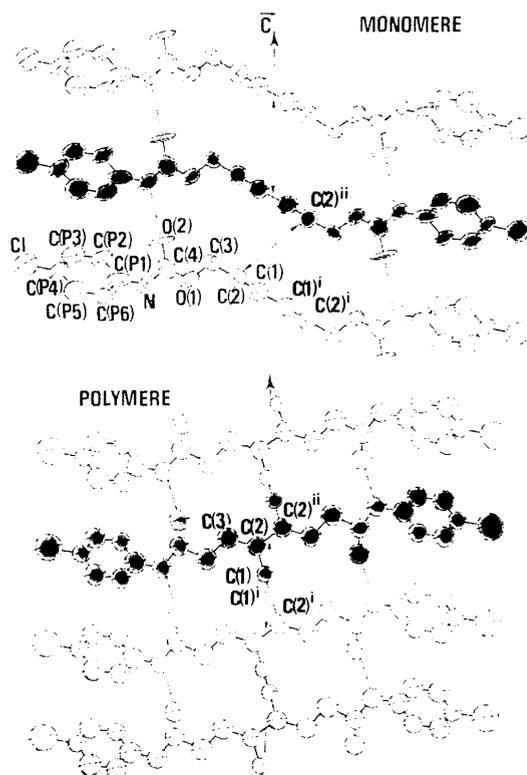


Fig. 2. Molécules monomère et polymère du 1pCPU à l'état cristallin.

les coefficients retenus correspondant, pour la plupart, à ceux établis par Scott & Scheraga (1966), ce qui conduit à un ensemble cohérent de fonctions pour lesquelles, $E_{\text{VDW}} = 0$ pour $r_0 = r_i + r_j$ et $E_{\text{VDW}} = E_{\text{min}}$ pour $r_{\text{min}} = r'_i + r'_j$; r_i , r_j et r'_i , r'_j étant les rayons de van der Waals déterminés respectivement par Pauling (1960) et Bondi (1964) pour deux atomes i et j . Dans ce cas, la limite de coupure utilisée pour l'évaluation de l'énergie de chacun des types de contacts a été fixée à $d_{\max} = (r_0 + 1) \text{ \AA}$, soit $3,15 \leq d_{\max} \leq 4,30 \text{ \AA}$.

Enfin, pour tenir compte des interactions induites par les liaisons hydrogène N—H...O, un potentiel approché de la forme,

$$E_{\text{LH}} = -Cr^{-3}$$

a été introduit (Blackwell, Sarko & Marchessault, 1969).

Résultats

Monomère 1pCPU à l'état cristallin

Dans le cristal triclinique de monomère pur, la molécule de 1pCPU présente des énergies d'interactions intramoléculaires $E_{\text{intra}} = -12,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ et intermoléculaires $E_{\text{inter}} = -267 \text{ kJ mol}^{-1}$. Un calcul d'affinement par minimisation des énergies d'interactions à partir des positions structurales du 1pCPU et tenant compte de l'environnement cristallin de la molécule, met en évidence que la conformation observée expérimentalement correspond bien à l'état d'énergie minimum dans le cristal. Une étude similaire menée à partir d'autres composés de caractéristiques structurales connues [1PU {bis[(phényl)carbamate] de hexadiyne-2,4 diyle-1,6 ou 2,4-hexadiyne 1,6-bis(phényluréthane)} (Whuler, Spinat & Brouty, 1984), 1mTU (Patel *et al.*, 1980), 1oMPU {bis[(*o*-méthoxyphényl)carbamate] de hexadiyne-2,4 diyle-1,6 ou 2,4-hexadiyne 1,6-bis(*o*-méthoxyphényluréthane)} (Whuler, Spinat & Brouty, 1985)], nous a permis de vérifier ce résultat, ce qui montre que l'on peut générer par ce mode d'affinement, la conformation moléculaire correspondant à une forme cristalline donnée.

Par contre l'affinement des molécules libres, c'est à dire des molécules libérées de toutes les contraintes liées à l'environnement cristallin, conduit à des conformations différentes ($|\Delta\varphi|_{\max} = 80^\circ$) de celles observées à l'état cristallin, tant pour le 1pCPU que pour les autres composés (Tableau 1, Fig. 3), avec des niveaux d'énergie intramoléculaire beaucoup plus bas (Tableau 2) que dans le cristal ($\Delta E_{\text{intra}} = -26 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$). La cohésion cristalline intermoléculaire stabilise donc des conformations intrinsèquement moins stables qu'à l'état libre. Les composés appartenant à la même famille de groupement R, phényl-

Tableau 1. Conformation moléculaire du 1pCPU monomère, angles de torsions φ (°)

	Etat cristallin ($\pm 2^\circ$)	Etat libre ($\pm 5^\circ$)
C(2)—C(3)—O(1)—C(4)	168	-160
C(3)—O(1)—C(4)—O(2)	-5	-70
C(3)—O(1)—C(4)—N	176	111
O(1)—C(4)—N—C(P1)	-173	-93
C(4)—N—C(P1)—C(P2)	-155	-89
N—C(P1)—C(P2)—C(P3)	-177	-177

Tableau 2. Energies d'interactions moléculaires (kJ mol^{-1})

Monomère	Maille	Etat cristallin		Etat libre
		E_{inter}	E_{intra}	E_{intra}
1pCPU	actif Triclinique	-267	-12,5	-38,5
1PU	peu actif Monoclinique	-273	-15,0	-34,7
1mTU	peu actif Monoclinique	-264	-19,6	-45,1
1oMPU	inactif Orthorhombique	-281	-13,7	-45,6
E_{moyen} (kJ mol^{-1})		-271 ± 6	-15 ± 2	-41 ± 4

uréthane, se caractérisent à l'état cristallin par des valeurs sensiblement constantes de leurs énergies d'interactions ($E_{\text{inter}} = -271 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $E_{\text{intra}} = -15 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$), indépendamment de la polymérisabilité de leur monomère, de leurs mailles cristallines, de la nature des empilements cristallins et de leurs conformations, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par Williams (1982), sur une autre série de monomères diacétyléniques, les sulfonates, pour laquelle $R = \text{CH}_2\text{OSO}_2\phi$. Pour les 1pCPU, 1PU et 1mTU les valeurs des énergies intermoléculaires incluent la contribution énergétique des quatre liaisons hydrogène intermoléculaires portées par chacun des monomères ($\sum E_{\text{LH}} = -22 \pm 2 \text{ kJ}$), tandis que pour la valeur de l'énergie intramoléculaire du 1oMPU, la contribution des deux liaisons hydrogène intramoléculaires N—N...O ($\sum E_{\text{LH}} = -16,5 \text{ kJ}$) n'est pas incluse. Par ailleurs, il est intéressant de noter que, l'ensemble des deux groupements fonctionnels uréthanes se caractérise toujours par une même valeur de leur énergie d'interactions de van der Waals intramoléculaires $\sum E_{\text{intra}} = -10 \pm 2 \text{ kJ}$, quel que soit le composé étudié.

Polymérisation du 1pCPU à l'état cristallin

L'étude par diffraction des RX de la solution solide monomère-polymère du 1pCPU (Brouty *et al.*, 1984) a permis de déterminer l'évolution des paramètres cristallins en fonction du taux de polymérisation (Fig. 1a), mais les caractéristiques conformationnelles du polymère et du monomère n'ont été établies avec précision que pour le monomère pur et la solution solide 75% monomère-25% polymère. Pour suivre l'évolution des énergies d'interactions moléculaires tout au long de la polymérisation, il a donc été nécessaire de générer par le calcul, les conformations des molécules monomères et poly-

mères, dans leur maille cristalline spécifique à chaque étape de la polymérisation.

Pour le monomère, nous avons procédé à un affinement par minimisation des énergies d'interactions à partir des caractéristiques expérimentales du monomère pur, mais replacé dans les mailles cristallines correspondant aux différents taux de polymérisation étudiés.

Pour le polymère, nous avons généré la molécule en partant directement de la molécule monomère dans son environnement cristallin, et nous l'avons soumise par calcul au mécanisme de polymérisation. Pour cela, nous avons procédé à un affinement moléculaire par CRYSP en deux étapes: (a) un affinement des caractéristiques de valence de la chaîne diacétylénique afin de générer la chaîne polydiacétylénique par rotation-traduction des atomes C(2), C(1), C(1ⁱ), C(2ⁱ), et de former ainsi la liaison covalente C(2)—C(2ⁱⁱ) (Fig. 2); (b) un affinement, par minimisation des énergies d'interactions à l'état cristallin, des conformations du polymère ainsi obtenu. La fiabilité de la méthode a été testée sur la solution solide 25% polymère, pour laquelle les calculs de modélisation moléculaire ont convergé vers une molécule polymère dont les caractéristiques conformationnelles et de valence sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par RX

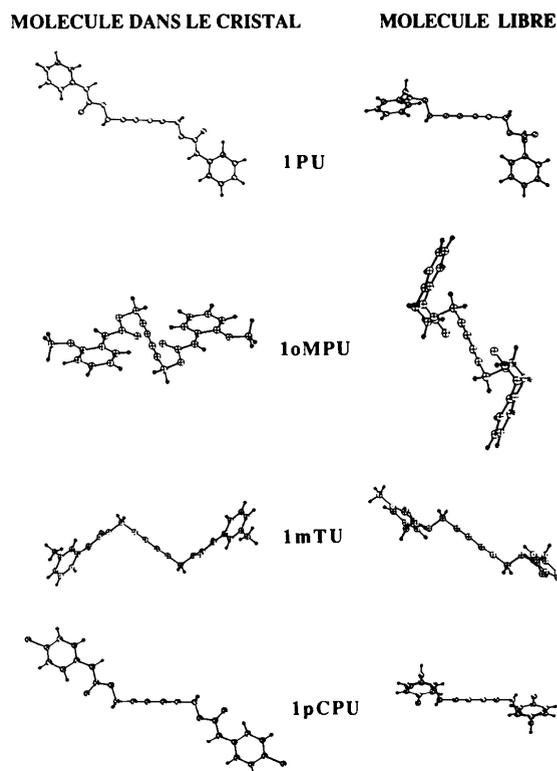


Fig. 3. Conformations moléculaires à l'état libre et à l'état cristallin.

Tableau 3. *Caractéristiques moléculaires du 1pCPU polymère solution solide 25% polymère*

	Polymère RX	Polymère modélisation
Distances ($\pm 0,08 \text{ \AA}$)		
C(1)—C(1')	1,19	1,20
C(1)—C(2)	1,44	1,45
C(2)—C(2 ⁱⁱ)	1,53	1,54
C(2)—C(3)	1,49	1,48
Angles ($\pm 5^\circ$)		
C(1)—C(1)—C(2)	180	180
C(1)—C(2)—C(2 ⁱⁱ)	112	110
C(1)—C(2)—C(3)	122	131
C(2 ⁱⁱ)—C(2)—C(3)	126	119
Torsions ($\pm 5^\circ$)		
C(2 ⁱⁱ)—C(2)—C(3)—O(1)	-164	-156
C(2)—C(3)—O(1)—C(4)	168	172
C(3)—O(1)—C(4)—O(2)	-1	-2
C(3)—O(1)—C(4)—N	-164	-178
O(1)—C(4)—N—C(P1)	-172	-172
O(2)—C(4)—N—C(P1)	30	8
C(4)—N—C(P1)—C(P2)	-161	-155
N—C(P1)—C(P2)—C(P3)	-177	-178
$E_{T(\text{interaction})} (\text{kJ mol}^{-1})$	-247 ± 2	-247 ± 2

Code des notations: (i) 1 - x, 1 - y, -z; (ii) 1 - x, 1 - y, 1 - z.

(Tableau 3). On retrouve, en particulier dans cette molécule polymère, l'allongement de la liaison C(2)—C(2ⁱⁱ) (1,54 Å) par rapport à sa distance théorique (1,35 Å), ce qui confirme bien qu'il s'agit d'une caractéristique propre aux solutions solides monomère-polymère.

Ainsi, l'application de la méthode a permis d'obtenir les conformations des molécules monomères et polymères à différents stades de la polymérisation et de suivre l'évolution de leurs énergies d'interactions (Tableau 4, Fig. 4). Les conformations de chacune des molécules ne sont que peu affectées au cours de la polymérisation. En conséquence, les valeurs des énergies intramoléculaires pour le monomère d'une part, et pour le polymère d'autre part, restent quasi constantes [$E_{\text{intra}(\text{mono})} = -13,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $E_{\text{intra}(\text{poly})} = +4,5 \text{ kJ mol}^{-1}$], mais la transformation monomère \rightarrow polymère se traduit, dans le cristal, par une déstabilisation notable des énergies intramoléculaires ($\Delta E_{\text{intra}} = +17,5 \text{ kJ mol}^{-1}$). Les énergies intermoléculaires sont croissantes en fonction du taux de polymérisation, tant pour la molécule monomère que polymère. Plus le degré d'avancement de la polymérisation est élevé, plus les énergies intermoléculaires se différencient entre le monomère et le polymère, au détriment du polymère qui se caractérise par des interactions de plus en plus déstabilisantes. La polymérisation totale, correspondant à la transformation théorique 100% monomère \rightarrow 100% polymère s'accompagnerait, si elle était possible, d'une variation d'énergie totale d'interactions $\Delta E_T = +69 \text{ kJ mol}^{-1}$. Compte-tenu que les liaisons hydrogène subissent, pour leur part, un léger renforcement lors du passage monomère \rightarrow polymère, il est clair que la déstabilisation

Tableau 4. *Evolution des énergies d'interactions moléculaires (kJ mol^{-1}) au cours de la polymérisation à l'état cristallin du 1pCPU*

τ (%) (poly.)	Monomère			Polymère		
	E_T	E_{inter}	E_{intra}	E_T	E_{inter}	E_{intra}
0	-279,5	-267	-12,5	(-266,8	-271	+4,2)*
25	-263	-250	-13	-247,5	-251,5	+4,5
35	-258	-245	-13	-244,5	-249	+4,5
45	-257	-244	-13	-236,8	-241	+4,2
55	-257	-244	-13	-230,5	-235	+4,5
75	-256	-243	-13	-222,3	-226,5	+4,2
100	(-249	-237	-12)*	-210,5	-215	+4,5

* Valeurs limites théoriques.

sation observée provient uniquement des interactions de van der Waals.

Les contraintes moléculaires dans le cristal sont donc de plus en plus fortes, au fur et à mesure que se forme le polymère, bien qu'il y ait augmentation du volume de la maille cristalline au cours de la polymérisation. Ce phénomène est à corréluer avec l'anisotropie observée dans les variations de paramètres de la solution solide (dilatation de *b* et *c*, contraction de *a*) (Fig. 1a). Dans ces conditions, la déstabilisation moléculaire provoquée par l'évolution des énergies d'interactions de van der Waals des groupements latéraux *R* n'est pas du tout négligeable dans cet exemple de composés diacétyléniques uréthanes, devant l'énergie de stabilisation apportée par la formation des liaisons chimiques covalentes au cours de la polymérisation des chaînes diacétyléniques ($\Delta E_{\text{valence}} = -131,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Patel, Chance, Turi & Khanna, 1978). En conséquence, les contraintes de van der Waals viennent progressivement freiner le processus homogène de polymérisation, pouvant ainsi justifier l'existence, à l'état cristallin, d'une limite de polymérisation pour la solution solide monomère-polymère. Par ailleurs, ce comportement énergétique des interactions moléculaires pourrait

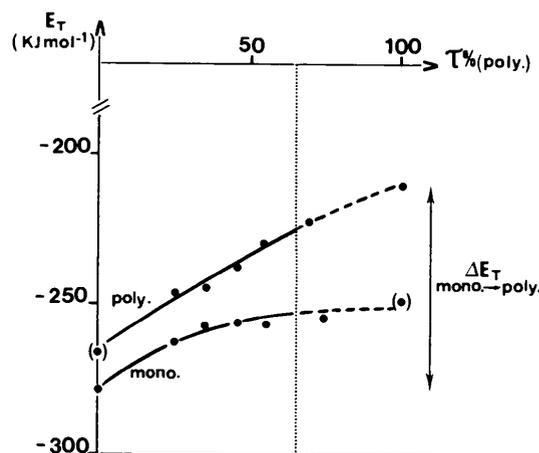


Fig. 4. Evolution des énergies d'interactions moléculaires au cours de la polymérisation du 1pCPU.

également expliquer pourquoi l'enthalpie molaire de polymérisation de certains uréthanes est inférieure à la valeur théorique (Eckhardt, Prusik & Chance 1983). A ce sujet, il serait intéressant qu'une étude calorimétrique spécifique soit réalisée pour permettre de déterminer la chaleur molaire de polymérisation du 1pCPU.

En conclusion, il existe donc pour le 1pCPU plusieurs facteurs défavorables à la polymérisation: la distance d'empilement des chaînes diacétyléniques qui s'accroît au cours de la polymérisation, et l'accroissement des contraintes de van der Waals sur les chaînes latérales *R*. La conjugaison de ces deux facteurs, stérique et énergétique, peut donc ainsi justifier que l'on ne puisse atteindre la polymérisation totale pour le 1pCPU forme rouge.

Références

- BAUGHMAN, R. H. (1974). *J. Polym. Sci.* **12**, 1511–1535.
 BLACKWELL, J., SARKO, A. & MARCHESSAULT, R. H. (1969). *J. Mol. Biol.* **42**, 379–383.
 BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
 BROUTY, C., SPINAT, P., SICHÈRE, M. C. & WHULER, A. (1986). *Z. Kristallogr.* **176**, 13–28.
 BROUTY, C., SPINAT, P. & WHULER, A. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 594–597.
 BROUTY, C., SPINAT, P. & WHULER, A. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1619–1624.
 BROUTY, C., SPINAT, P. & WHULER, A. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1070–1076.
 ECKHARDT, H., PRUSIK, T. & CHANCE, R. R. (1983). *Macromolecules*, **16**, 732–736.
 GALAMBOS, A. F., STOCKTON, W. B., KOBERSTEIN, J. T., SEN, A. & WEISS, R. A. (1987). *Macromolecules*, **20**, 3094–3097.
 PATEL, G. N. (1980). *Diacetylenes as Radiation Dosage Indicators, Third International Meeting on Radiation Processing, Tokyo, Japan, 25–31 October*.
 PATEL, G. N., CHANCE, R. R., TURI, E. A. & KHANNA, Y. P. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6644–6649.
 PATEL, G. N., DUESLER, E. N., CURTIN, D. Y. & PAUL, I. C. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 461–466.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. 3rd éd. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 PEREZ, S., SARKO, A. & TRAN, V. H. (1985). Communication privée.
 PEREZ, S., VERGELATI, C. & TRAN, V. H. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 262–267.
 SCOTT, R. A. & SCHERAGA, H. A. (1966). *J. Chem. Phys.* **45**, 2091–2101.
 TANAKA, H., GOMEZ, M. A., TONELLI, A. E. & THAKUR, M. (1989). *Macromolecules*, **22**, 1208–1215.
 WENZEL, M. & ATKINSON, G. H. (1989). *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 6123–6127.
 WHULER, A., SPINAT, P. & BROUTY, C. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 693–696.
 WHULER, A., SPINAT, P. & BROUTY, C. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 736–739.
 WILLIAMS, D. E. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 464–470.
 WILLIAMS, R. L. (1982). *The Crystal Structures and Polymerization Kinetics of a Series of Disubstituted Diacetylene*. Thèses, Faculty of Science, Queen Mary College, Angleterre.

Acta Cryst. (1992). **B48**, 677–683

Structures of the 4-Cyano and 4-Methylamidate Analogs of Thiazofurin

BY F. TEMPLE BURLING AND WENDY H. HALLOWS

Department of Biophysics, University of Rochester Medical Center, Rochester, NY 14642, USA

MICHAEL J. PHELAN AND BJARNE GABRIELSEN*

US Army Medical Research Institute of Infectious Diseases, Fort Detrick, Frederick, MD 21702, USA

AND BARRY M. GOLDSTEIN†

Department of Biophysics, University of Rochester Medical Center, Rochester, NY 14642, USA

(Received 12 June 1991; accepted 22 January 1992)

Abstract

4-Cyanothiazofurin [2-(β-D-ribofuranosyl)thiazole-4-carbonitrile, (1)], C₉H₁₀N₂O₄S, *M_r* = 242.3, monoclinic, *P*2₁, *a* = 7.329 (1), *b* = 8.295 (1), *c* = 8.697 (1) Å, β = 90.90 (1)°, *V* = 528.7 (1) Å³, *Z* = 2, *D_x* = 1.52 g cm⁻³, Cu Kα, λ = 1.54178 Å, μ =

27.2 cm⁻¹, *F*(000) = 252, *T* = 293 K, *R* = 0.0487 for all 1171 unique reflections. 4-Methylamidatetiazofurin [methyl 2-(β-D-ribofuranosyl)thiazole-4-carboximidate, (2)], C₁₀H₁₄N₂O₅S, *M_r* = 274.3, orthorhombic, *P*2₁2₁2₁, *a* = 8.596 (1), *b* = 11.060 (1), *c* = 26.064 (1) Å, *V* = 2478.1 (2) Å³, *Z* = 8, *D_x* = 1.47 g cm⁻³, Cu Kα, λ = 1.54178 Å, μ = 24.5 cm⁻¹, *F*(000) = 1152, *T* = 293 K, *R* = 0.0374 for all 2902 unique reflections. Compound (2) crystallizes with two crystallographic unique structures in the asym-

* Current address: NCI-FCRDC, PO Box B, Building 427, Frederick, MD 21702, USA.

† Author to whom correspondence should be addressed.