

approximate  $4_2$  symmetry to form a polar arrow along the  $c$  axis; its side-view is shown in Fig. 2(b).

Intermolecular distances less than  $4.0 \text{ \AA}$  are listed in Table 2. Within the arrow, the shortest distance between the methyl groups related by twofold rotation is  $3.53 (2) \text{ \AA}$ . The other methyl group makes contact with the N atom of the neighboring molecule by weak electrostatic interaction. There is no stacking between the planar aromatic moieties of the carbazole. Arrangement of these arrows in a body-centered fashion is rather loose.

#### References

- CHERIN, P. & BURACK, M. (1966). *J. Phys. Chem.* **70**, 1470–1472.  
 HARDY, G. E., KASKA, W. C., CHANDRA, B. P. & ZINK, J. I. (1981). *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1074–1079.  
 INOUE, T. & TAZUKE, S. (1981). *Chem. Lett.* pp. 589–592.

- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.  
 KURAHASHI, M., FUKUYO, M., SHIMADA, A., FURUSAKI, A. & NITTA, I. (1969). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 2174–2179.  
 MCCANDLISH, L. E. & STOUT, G. H. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 245–249.  
 MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.  
 NOWAK, R., KRAJEWSKA, A. & SAMOĆ, M. (1983). *Chem. Phys. Lett.* **94**, 270–271.  
 POPOVA, E. G. & CHETKINA, L. A. (1979). *J. Struct. Chem.* **20**, 564–569.  
 STEVENS, T. S. & TUCKER, S. H. (1923). *J. Chem. Soc.* **123**, 2140–2147.  
 TAZUKE, S., SUPAKORN, O. & INOUE, T. (1982). *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **20**, 2239–2247.  
 TSUTSUI, K., HIROTSU, K., UMESAKI, M., KURAHASHI, M., SHIMADA, A. & HIGUCHI, T. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3049–3053.

*Acta Cryst.* (1984). **C40**, 1619–1624

## Etude Structurale de la Solution Solide Monomère–Polymère du Bis[*p*-chlorophényl]carbamate] de Hexadiyne-2,4 Diyle-1,6, $C_{20}H_{14}Cl_2N_2O_4$

PAR CATHERINE BROUTY, PIERRE SPINAT ET ANNICK WHULER

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie des Universités Pierre et Marie Curie et Paris VII, associé au CNRS (LA 09), 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 5 janvier 1984, accepté le 25 avril 1984)

**Abstract.** 75% monomer–25% polymer,  $M_r = 417.2$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 12.115 (4)$ ,  $b = 8.217 (4)$ ,  $c = 4.856 (3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 101.5 (1)$ ,  $\beta = 83.4 (1)$ ,  $\gamma = 96.0 (1)^\circ$ ,  $V = 469.0 (7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $D_x = 1.477 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 214$ ,  $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.54178 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 3.45 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 163 \text{ K}$ ,  $R = 0.09$  for 824  $hkl$  with  $F_o \geq 0.01 F_o(\text{max.})$ . This study of single-crystal polymerization under X-ray radiation shows that polymer molecules grow inside the monomer crystal structure with a solid-solution process. The variations in unit-cell parameters are established as a function of polymer ratio, which is determined from successive structure refinements (163 K) after different periods of X-ray exposure (293 K) of the single crystal. In these conditions, the crystal does not polymerize completely: 65% polymer (molecular %) is the upper limit which can be reached. Conformations of polymer and monomer molecules are described and the observed displacements occurring during polymerization are given for all the atoms. Intermolecular H-bond stretch is observed for monomer molecules.

**Introduction.** Le bis[*p*-chlorophényl]carbamate] de hexadiyne-2,4 diyle-1,6 (communément appelé HD<sub>p</sub>CPU) appartient à la famille des composés diacétyléniques  $R-C\equiv C-C\equiv C-R$  dont la caractéristique est d'être polymérisable à l'état cristallin.

Suivant la nature du solvant utilisé, HD<sub>p</sub>CPU présente trois phases cristallines monomères de polymérisabilité (ou activité) très différente (Patel, Duesler, Curtin & Paul, 1980; Patel & Miller 1981): une forme incolore inactive, une seconde rose modérément active et la troisième bleue très réactive; la coloration du monomère apparaît dès que le cristal contient quelques % de chaînes polymères.

Contrairement à un certain nombre d'autres composés diacétyléniques, en particulier les HD<sub>p</sub>TS ( $R = \text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ) (Bloor, Koski, Stevens, Preston & Ando, 1975; Chance & Patel, 1978; Robin, 1980), HD<sub>p</sub>MBS ( $R = \text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ) (Williams, Ando, Bloor & Hursthouse, 1980), HDDNP [ $R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ ] (Albouy, 1982), le HD<sub>p</sub>CPU ne se polymérise pas thermiquement, mais uniquement sous

l'effet des radiations X, UV et  $\gamma$ . Quoique modérément actif, le HD<sub>p</sub>CPU 'forme rose' est suffisamment polymérisable pour qu'un cristal monomère, initialement incolore marbré de rose, acquière une coloration rouge intense en moins de 50 h d'irradiation X à température ambiante. Après la détermination de la structure cristalline du monomère pur (Brouty, Spinat & Whuler, 1983) à une température suffisamment basse (163 K) pour freiner toute polymérisation sous RX, ce présent article étudie l'évolution structurale d'un monocristal monomère de HD<sub>p</sub>CPU (forme rose) au cours de sa photopolymérisation sous irradiation X à 293 K.

**Partie expérimentale.** Cristaux du monomère HD<sub>p</sub>CPU préparés par G. N. Patel (Allied Chemical Corporation, PO Box 6, Solvay, New York 13209, E.-U.). Recristallisation dans un mélange THF-CHCl<sub>3</sub>. Etude réalisée sur le monocristal (aiguille 0,7 × 0,2 × 0,15 mm) utilisé pour la détermination structurale du monomère pur. Polymérisation progressive du cristal par irradiation X à 293 K ( $\lambda$ Cu K $\alpha$ , 45 kV, 20 mA). A différentes étapes de la polymérisation, paramètres cristallins mesurés à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100, à 163 K (température effective du cristal nécessaire pour bloquer toute polymérisation durant les mesures; refroidissement par jet d'azote gazeux; monochromateur graphite). Paramètres et écarts types déterminés par 50 affinements successifs de la matrice de positionnement du cristal, calculée à partir de 25 réflexions. Détermination du taux de polymère formé au sein du monocristal, en fonction du temps d'irradiation, par résolutions structurales successives. Enregistrements diffractométriques à 163 K de 1450 réflexions indépendantes dont 1264 non nulles [ $I(\text{obs.}) \geq \sigma$ ].  $2^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$ ,  $13 \leq h \leq 13$ ,  $9 \leq k \leq 9$ ,  $0 \leq l \leq 5$ . Stabilité des comptages (critère de blocage de toute polymérisation supplémentaire pendant les 50 h de mesures) contrôlée par le retour à trois réflexions de référence toutes les heures. Corrections de Lorentz-polarisation et d'absorption [coefficient de transmission  $0,39 \leq \tau(I_0) \leq 0,65$ ] [programme *AGNOSTC* (Rigault, 1978; Blessing, Coppens & Becker, 1972)]. Résolutions structurales des solutions-solides menées à partir de la structure du monomère pur. Programme *AFFINE*, dérivé de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962); affinement en matrice complète basé sur *F* sans pondération; facteurs de diffusion atomique (Cromer & Mann, 1968),  $f'_{\text{Cl}} = 0,3$ ,  $f''_{\text{Cl}} = 0,7$  (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962); affinement de la molécule monomère; localisation (sans affinement) de l'ensemble des atomes de la molécule polymère par sections de Fourier-différence (limite de résolution permettant de séparer deux atomes  $\sim 0,6$  Å); affinement des coefficients d'agitation thermique anisotrope pour les atomes (H exceptés) du monomère et des facteurs d'agitation thermique isotrope pour les atomes polymères; positions des atomes H du monomère calculées

Tableau 1. Positions atomiques ( $\times 10^4$ ), facteurs d'agitation thermique du monomère ( $m = 0,75$ ) et du polymère ( $m = 0,25$ )

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \beta_i / a_i^{*2}$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
C(1)	4547 (12)	5418 (21)	1007 (27)	8,5 (0,9)
C(2)	3862 (12)	5987 (18)	2713 (28)	7,6 (0,8)
C(3)	3015 (12)	6626 (21)	4617 (27)	8,9 (0,9)
O(1)	2035 (7)	6646 (12)	3268 (15)	7,8 (0,5)
C(4)	1150 (12)	7003 (19)	4664 (31)	7,9 (0,8)
O(2)	1077 (8)	7337 (12)	7481 (12)	9,4 (0,5)
N	267 (10)	7056 (15)	3400 (19)	7,8 (0,6)
C(P1)	-753 (13)	7552 (19)	4269 (23)	8,1 (0,8)
C(P2)	-1683 (12)	6962 (19)	2839 (24)	8,0 (0,8)
C(P3)	-2716 (14)	7509 (22)	3674 (33)	10,0 (1,0)
C(P4)	-3026 (11)	8605 (16)	6082 (24)	6,9 (0,7)
C(P5)	-2035 (14)	9277 (20)	7625 (27)	9,0 (0,9)
C(P6)	-1012 (12)	8695 (18)	6839 (23)	8,0 (0,8)
Cl	-4210 (4)	9222 (7)	7212 (10)	11,5 (0,3)
C(1)*	4885	5120	1250	5,3 (0,7)
C(2)*	4610	5410	4260	7,8 (1,0)
C(3)*	3590	6220	5630	8,9 (1,1)
O(1)*	2760	6570	3750	9,9 (0,9)
C(4)*	1660	7060	5470	7,9 (1,0)
O(2)*	1660	7060	8120	8,7 (1,0)
N*	790	6910	3400	8,3 (0,8)
C(P1)*	-240	7480	4390	9,8 (1,7)
C(P2)*	-1140	6930	2790	8,8 (1,1)
C(P3)*	-2150	7500	3610	9,9 (1,8)
C(P4)*	-2300	8610	6150	6,9 (0,9)
C(P5)*	-1410	9190	7750	9,1 (1,1)
C(P6)*	-400	8630	6930	7,4 (0,9)
Cl*	-3590	9290	7290	16,1 (0,6)

Tableau 2. Paramètres (163 K) en fonction du taux de polymérisation sous RX à 293 K

t (h)	$\tau$	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	V
RX, 293 K	(% polymère)	(Å)	(Å)	(Å)	(°)	(°)	(°)	(Å <sup>3</sup> )
0	0	12,225	8,144	4,789	100,3	84,0	96,5	464,3
104	25	12,115	8,217	4,856	101,5	83,4	96,0	469,0
162	35	12,068	8,248	4,864	101,7	83,3	95,7	469,4
217	45	12,024	8,277	4,869	101,9	83,1	95,5	469,5
317	55	11,980	8,307	4,873	102,1	83,0	95,3	469,5
Précision	$\pm 5$	$\pm 0,004$	$\pm 0,004$	$\pm 0,003$		$\pm 0,1$		$\pm 0,7$

par programme *FINDH* (Raymond, Corfield & Ibers, 1968); affinement des facteurs de multiplicité *m* des atomes monomère et polymère, fixant le taux de polymère dans la solution-solide; pour la solution-solide dont les résultats sont reportés ici:  $m = 75\%$  monomère-25% polymère ( $\pm 5\%$ ),  $R = 0,09$ , 824 *hkl*  $F_o \geq 0,01F_o(\text{max.})$ ,  $B_{\text{moy}} = 8,5$  Å<sup>2</sup> (mono.) et  $B_{\text{moy}} = 8,9$  Å<sup>2</sup> (poly.), en fin d'affinement  $\Delta/\sigma < 0,05$  et résidu de densité électronique en section de Fourier-différence  $\sim 0,4$  e Å<sup>-3</sup>.\*

**Discussion.** Les coordonnées atomiques sont reportées dans le Tableau 1, dans lequel les atomes du polymère sont caractérisés par un astérisque.

\* Les listes des facteurs de structure, des coefficients d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées atomiques des atomes H ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39497: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

### Evolution de la maille cristalline

Wegner (1977) décrit deux processus de polymérisation à l'état monocristallin:

(1) Un processus homogène au cours duquel les chaînes polymères croissent de façon aléatoire au sein du monocristal monomère; il se forme alors une solution-solide monomère-polymère à partir de la matrice du cristal monomère;

(2) Un processus hétérogène par croissance de cristallites polymères à l'intérieur du cristal monomère; un tel mécanisme aboutissant à la coexistence de deux réseaux cristallins.

La polymérisation par irradiation X à 293 K d'un monocristal de HD<sub>p</sub>CPU se traduit par une variation continue des paramètres cristallins (Tableau 2); après 320 h d'irradiation, on observe, sur films, une diffusion très forte du monocristal, mais aucun dédoublement des taches diffractées ni destruction du réseau (Fig. 1). La polymérisation du HD<sub>p</sub>CPU (forme rose) présente donc, comme pour les monocristaux de HD<sub>p</sub>TS (Robin, 1980) et HDDNP (Albouy, 1982), les caractéristiques d'un processus homogène avec formation d'une solution-solide monomère-polymère. Dans le HD<sub>p</sub>CPU

les paramètres *a* et *b* présentent des variations linéaires (Fig. 2a) venant strictement se compenser (contraction suivant *a*, dilatation suivant *b*); par contre suivant *c*, direction des chaînes polymères formées, on observe une dilatation dont la variation n'est linéaire que jusqu'à un taux de 15% de polymère et qui s'amortit au-delà. En début de polymérisation, cette variation linéaire suivant *c* est plus rapide que sur *a* ou *b* (pour 15% de polymère  $|\Delta a|/a = \Delta b/b = 0,5\%$  et  $\Delta c/c = 1\%$ ).

La courbe (Fig. 2b) représentant l'évolution du taux de polymère formé en fonction du temps d'irradiation X montre que, dans les conditions expérimentales choisies, la polymérisation de HD<sub>p</sub>CPU, à l'état monocristallin, tend vers une valeur limite voisine de 65% ( $\pm 5\%$ ) en polymère (valeur atteinte pour 500 h d'irradiation X à 293 K et correspondant à des variations maximum de la maille cristalline  $|\Delta a|/a = \Delta b/b = 2\%$ ,  $\Delta c/c = 1,7\%$  et  $\Delta V/V = 1,2\%$ ). Contrairement aux HD<sub>p</sub>TS (Robin, 1980), HDDNP (Albouy, 1982), et HD<sub>p</sub>MBS (Williams *et al.*, 1980), HD<sub>p</sub>CPU ne polymérise donc pas totalement à l'état monocristallin. Il faut souligner que la limite de polymérisation trouvée ici se situe au delà de celle prévue ( $\tau$  maximum 30% de polymère) de façon générale par Patel *et al.* (1980) pour l'ensemble des composés diacétyléniques uréthane modérément actifs. De plus, il est peut-être possible de repousser cette limite de polymérisation, en modifiant les facteurs expérimentaux tels que la température d'irradiation X ou la nature de la source irradiante (X,  $\gamma$  ou UV). Par ailleurs, la courbe 2(a) permet de déduire les paramètres cristallins théoriques que présenterait le poly(HD<sub>p</sub>CPU) si l'on pouvait parcourir tout le domaine de solution-solide:  $a = 11,773$ ,  $b = 8,445$ ,  $c = 4,880$  Å,  $\alpha = 102,4$ ,

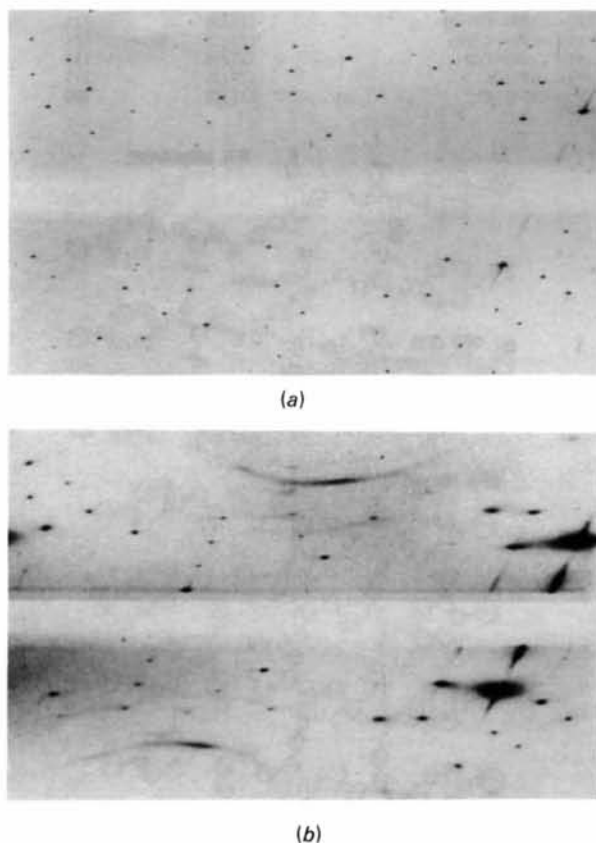


Fig. 1. Clichés RX de Weissenberg ( $\lambda$ Cu  $K\alpha$ ) du HD<sub>p</sub>CPU, strate  $hk1$ , 293 K. (a) 20 h RX. (b) 320 h RX.

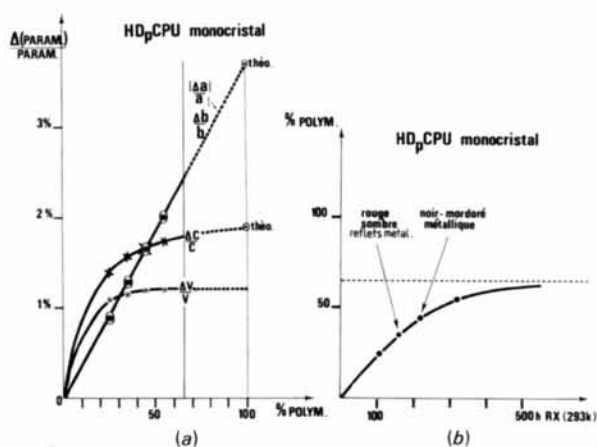


Fig. 2. Polymérisation sous RX du HD<sub>p</sub>CPU. (a) Variation des paramètres cristallins en fonction du taux de polymère formé. (b) Evolution du taux de polymère formé en fonction du temps d'irradiation X ( $\lambda$ Cu  $K\alpha$ , 293 K). [Précision:  $\pm 0,07\%$  ( $\Delta a/a$ ,  $\Delta b/b$ ,  $\Delta c/c$ ),  $\pm 0,3\%$  ( $\Delta V/V$ ),  $\pm 5\%$  ( $\tau$ ).]

$\beta = 82,8$ ,  $\gamma = 94,4^\circ$ ,  $V = 469,5 \text{ \AA}^3$  (caractéristiques cristallines à 163 K). Ceci correspondrait à une dilatation du paramètre de polymérisation  $\Delta c/c = 1,9\%$  et une dilatation globale de la maille cristalline  $\Delta V/V = 1,2\%$ , soient des valeurs beaucoup plus faibles que celles observées pour atteindre le poly(HD<sub>p</sub>TS) ( $\Delta V/V = -6\%$ ,  $\Delta b/b = -5,3\%$ ). De plus la Fig. 2(b) montre que, contrairement aux monocristaux de HD<sub>p</sub>TS et HDDNP, la cinétique de polymérisation ne présente, en début de transformation, aucune période d'induction (Bloor *et al.*, 1975; Chance & Patel, 1978; Robin, 1980; Albouy, 1982), pendant laquelle le taux de conversion resterait très faible. Par contre, pour le HD<sub>p</sub>CPU, la cinétique observée est du même type que celle décrite pour les monocristaux de HD<sub>p</sub>MBS (Williams *et al.*, 1980).

### Résultats structuraux de la solution solide 75% monomère-25% polymère

**Monomère.** Dans la solution-solide, la conformation de la molécule monomère n'est pas affectée par la présence des molécules polymères; les angles formés par les plans diacétylène, amide et chlorophényle restent identiques à ceux observés dans le monomère pur (Brouty *et al.*, 1983). La molécule présente toujours, jusqu'à l'atome d'azote, une bonne planéité [écarts au plan moyen des atomes (chlorophényle exceptés)  $\leq 0,2 \text{ \AA}$ ], le plan moyen restant à  $25^\circ$  du plan (110) qui contient les chaînes diacétyléniques venant se polymériser. En ce qui concerne les liaisons (Tableau 3), on observe, dans le cristal partiellement polymérisé, un transfert de la délocalisation des électrons  $\pi$  de la triple liaison C(1)–C(2) vers la liaison C(2)–C(3), au détriment de la liaison C(1)–C(1)<sup>l</sup>, qui tend à acquérir un caractère plus accentué de covalence simple [C(1)–C'(1) (1,385 Å)<sub>100% mono</sub> et (1,51 Å)<sub>75% mono</sub>]. La contrainte induite dans le cristal mixte par l'apparition progressive des molécules polymères se traduit par un accroissement de la distance caractéristique d'empilement  $d$  des chaînes diacétyléniques (Fig. 3) ( $d_{100\% \text{ mono}} = 4,789 \text{ \AA}$  et  $d_{75\% \text{ mono}} = 4,856 \text{ \AA}$ ). Ce phénomène se répercute sur la cohésion intermoléculaire des molécules monomères, puisque les liaisons hydrogène N...O subissent, pour 25% de polymère formé, une élongation de 2,8% [N...O 2,97 Å (75% mono.) et 2,895 Å (100% mono.)]. Par ailleurs, sachant qu'au cours de la polymérisation, les molécules monomères se rabattent vers leur vecteur translatore pour former un angle  $\gamma_{\text{poly}} \sim 15^\circ$ , on peut se demander si, dans les solutions-solides monomère-polymère, les molécules monomères ne présentent pas une caractéristique  $\gamma$  intermédiaire entre  $\gamma_{\text{mono}}$  et  $\gamma_{\text{poly}}$ : les résultats expérimentaux montrent que, dans la solution-solide, les molécules monomères de HD<sub>p</sub>CPU conservent une caractéristique  $\gamma = 58,5^\circ$  (Fig. 3) identique à celle observée dans le monomère pur.

Tableau 3. Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons

Code de symétrie: (i)  $1-x$ ,  $1-y$ ,  $1-z$ . Précision polymère:  $\Delta d \leq 0,08 \text{ \AA}$ ,  $\Delta(\text{angle}) \leq 8^\circ$ . Monomère: C–H = 0,95; N–H = 0,87 Å; H–C–C, H–C–O, H–C–H, angles = 109,4°; H–N–C, angle = 120°.

	75% Monomère	25% Polymère*
C(1)–C(1) <sup>l</sup>	1,51 (2)	1,19
C(1)–C(2)	1,17 (2)	1,44
C(2)–C(2) <sup>l</sup> (+e)		1,53
C(2)–C(3)	1,37 (2)	1,49
C(3)–O(1)	1,42 (2)	1,52
O(1)–C(4)	1,23 (1)	1,53
C(4)–O(2)	1,33 (1)	1,29
C(4)–N	1,30 (2)	1,52
N–C(P1)	1,34 (1)	1,38
C(P1)–C(P2)	1,39 (2)	1,40
C(P1)–C(P6)	1,43 (2)	1,40
C(P2)–C(P3)	1,36 (2)	1,34
C(P3)–C(P4)	1,37 (2)	1,39
C(P4)–C(P5)	1,49 (2)	1,39
C(P5)–C(P6)	1,36 (2)	1,34
C(P4)–Cl	1,57 (2)	1,70
C(1) <sup>l</sup> –C(1)–C(2)	175 (4)	180
C(1)–C(2)–C(2) <sup>l</sup> (+e)		112
C(2) <sup>l</sup> (+e)–C(2)–C(3)		126
C(1)–C(2)–C(3)	177 (4)	122
C(2)–C(3)–O(1)	111 (2)	118
C(3)–O(1)–C(4)	121 (2)	111
O(1)–C(4)–O(2)	121 (2)	113
O(1)–C(4)–N	120 (2)	107
O(2)–C(4)–N	119 (2)	136
C(4)–N–C(P1)	134 (8)	119
N–C(P1)–C(P2)	124 (2)	119
N–C(P1)–C(P6)	124 (2)	122
C(P1)–C(P2)–C(P3)	124 (2)	121
C(P2)–C(P3)–C(P4)	127 (5)	119
C(P3)–C(P4)–C(P5)	110 (8)	121
C(P4)–C(P5)–C(P6)	123 (2)	121
C(P5)–C(P6)–C(P1)	123 (2)	119
C(P3)–C(P4)–Cl	129 (2)	119
C(P5)–C(P4)–Cl	121 (2)	120

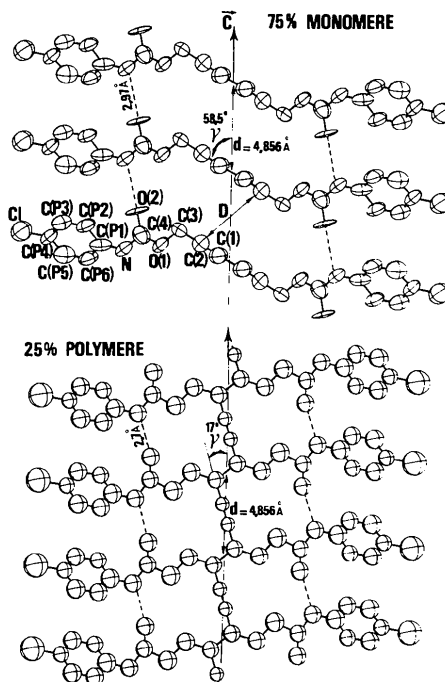


Fig. 3. HD<sub>p</sub>CPU: solution-solide 75% monomère-25% polymère. Projection des molécules dans le plan (110). (Les atomes autres que les diacétylènes sont projetés sur ce plan.)

*Polymère.* La molécule polymère formée tend à se rabattre dans le plan (110) [angle plan moyen (chlorophényle excepté)/(110) = 12°]. La planéité s'étend jusqu'au groupement uréthane, atome d'azote exclu (écart au plan pour atome N = 0,4 Å); en conséquence, la liaison intramoléculaire N...O [2,7 (1) Å] n'est pas strictement contenue dans le plan polymère. Les chaînes polydiacétyléniques font un angle  $\gamma = 17^\circ$  avec leur vecteur translatore (Fig. 3). Les caractéristiques conformationnelles des groupements latéraux *R* ne sont quasiment pas modifiées entre les molécules monomères et polymères (angles plan amide/plan des chaînes polydiacétyléniques = 22° et plan amide/plan chlorophényle = 33°). Comme dans le monomère, les chlorophényles ne sont pas contenus dans le plan moyen de la molécule [angle plan chlorophényle/plan moyen molécule = 39° (polymère), 25° (monomère)].

Les caractéristiques de liaison C(1)\*-C(1)\*<sup>i</sup>, C(1)\*-C(2)\* ainsi que la distance C(2)\*...C(2)\*<sup>i</sup> (4,07 Å) montrent (Tableau 3) que les chaînes polydiacétyléniques du HD<sub>p</sub>CPU possèdent une structure électronique de type acétylène, et non butatriène comme c'est le cas pour le poly(4PU) (Enkelman & Lando, 1978). Néanmoins, il apparaît que la longueur de liaison C(2)\*-C(2)\*<sup>i</sup> (+c) (1,53 Å) subit, dans la solution-solide, une élévation notable par rapport à la valeur observée dans un polymère total à structure électronique acétylénique (1,34 Å). Il est intéressant de noter que cet allongement de la liaison entre les atomes C(2)\* assurant la polymérisation semble caractériser les polymères partiels, puisqu'on observe ce même phénomène dans UDD (forme I), seule solution-solide décrite à ce jour [C(2)-C(2) = 1,59 Å (Wilson, Duesler, Curtin, Paul, Baughman & Preziosi, 1982)].

*Déplacements atomiques.* Au cours de la polymérisation, la plupart des atomes de la molécule se déplacent de ~0,8 Å (Tableau 4), exceptés les atomes C(2) entre lesquels se forme la nouvelle liaison, pour lesquels le déplacement est plus conséquent (1,4 Å). Si les chaînes diacétyléniques subissent une rotation de ~42°, les groupements latéraux *R*, par contre, ne subissent qu'un simple mouvement de translation; en effet, dans le polymère, les plans chlorophényle et amide restent sensiblement parallèles à leur orientation initiale dans le monomère (précision 4°). Les atomes de la chaîne diacétylénique subissent, entre leurs positions monomère et polymère, un déplacement quadratique moyen r.m.s.d. = 1,07 Å [r.m.s.d. =  $\frac{1}{2}\sqrt{\sum_{i=1,4}(\delta_i)^2}$ ]. Ce résultat expérimental est en bon accord avec le calcul prévisionnel [r.m.s.d. (1) = 1,10 Å] réalisé à partir des données structurales du monomère pur (Brouty *et al.*, 1983) sur la base des calculs établis par Baughman (1974). Ceci vient donc confirmer qu'un composé diacétylénique peut encore être notablement polymérisable au-delà des limites prévues par Baughman (inactivité totale pour r.m.s.d.  $\geq 1,08$  Å).

Tableau 4. *Déplacements atomiques* (Å), *monomère*→*polymère* (précision:  $\Delta\delta \sim 0,06$  Å)

	$\delta$		$\delta$
C(1)→C(1)*	0,53	C(P1)→C(P1)*	0,64
C(2)→C(2)*	1,41	C(P2)→C(P2)*	0,66
C(3)→C(3)*	1,01	C(P3)→C(P3)*	0,68
O(1)→O(1)*	0,95	C(P4)→C(P4)*	0,88
C(4)→C(4)*	0,76	C(P5)→C(P5)*	0,78
O(2)→O(2)*	0,87	C(P6)→C(P6)*	0,76
N→N*	0,66	Cl→Cl*	0,75

La polymérisation du monocristal de HD<sub>p</sub>CPU s'effectue à partir d'un monomère dans lequel le paramètre d'empilement des chaînes diacétyléniques ( $d_{\text{mono}} = 4,789$  Å) est inférieur à la valeur caractéristique du polymère ( $d_{\text{poly}} \sim 4,9$  Å). La polymérisation partielle conduit donc à un cristal dans lequel les chaînes diacétyléniques monomères restantes s'écartent progressivement les unes des autres. Or, nous l'avons vu précédemment, aucune diminution de l'angle  $\gamma$  des monomères ne vient compenser ce phénomène. En conséquence, la distance intermoléculaire *D*, entre atomes C(2) assurant la polymérisation (Fig. 3), s'accroît sensiblement au cours de celle-ci, créant ainsi des conditions stériques de moins en moins favorables à la polymérisation des molécules monomères restantes. Par contre, dans les composés HD<sub>p</sub>TS, HD<sub>p</sub>MBS et HDDNP qui polymérisent totalement, on observe un mécanisme inverse:  $d_{\text{mono}} > d_{\text{poly}}$ , soit *D* diminuant progressivement au cours de la polymérisation par solution-solide. On peut donc se demander si la donnée structurale  $d_{\text{mono}} < d_{\text{poly}}$  n'est pas un des éléments justifiant l'existence d'une limite à la polymérisation du HD<sub>p</sub>CPU.

Nous remercions très vivement Dr Patel de nous avoir fourni ce composé. Nous remercions également B. Bachet pour sa contribution efficace aux mesures diffractométriques.

#### Références

- ALBOUY, P. A. (1982). Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Univ. de Paris-Sud, Centre d'Orsay.
- BAUGHMAN, R. H. (1974). *J. Polym. Sci.* **12**, 1511-1535.
- BLESSING, R. H., COPPENS, P. & BECKER, P. (1972). *J. Appl. Cryst.* **7**, 488-492.
- BLOOR, D., KOSKI, L., STEVENS, G. C., PRESTON, F. H. & ANDO, D. J. (1975). *J. Mater. Sci.* **10**, 1678-1688.
- BROUTY, C., SPINAT, P. & WHULER, A. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 594-597.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CHANCE, R. R. & PATEL, G. N. (1978). *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **16**, 859-881.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321-324.
- ENKELMAN, V. & LANDO, J. B. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2352-2353.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
- PATEL, G. N., DUESLER, E. N., CURTIN, D. Y. & PAUL, I. C. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 461-466.

- PATEL, G. N. & MILLER, G. G. (1981). *J. Macromol. Sci. Phys.* **20**(1), 111–131.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1362–1373.
- RIGOULT, J. (1978). Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Univ. de P. et M. Curie, Paris.
- ROBIN, P. (1980). Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Univ. de Paris-Sud, Orsay.
- WEGNER, G. (1977). *Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals*, édité par H. J. KELLER, pp. 297–314. New York: Plenum.
- WILLIAMS, R. L., ANDO, D. J., BLOOR, D. & HURSTHOUSE, M. B. (1980). *Polymer*, **21**, 1269–1272.
- WILSON, R. B., DUESLER, E. N., CURTIN, D. Y., PAUL, I. C., BAUGHMAN, R. H. & PREZIOSI, A. F. (1982). *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 509–516.

*Acta Cryst.* (1984). **C40**, 1624–1626

### (3*R*)-*cis*-4-Acetyl-*cis*-3-methylcarbamoyl-1,4-thiazinane 1-Oxide, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S

BY S. B. SANNI,\* M. DE WOLF AND A. T. H. LENSTRA†

*University of Antwerp (UIA), Department of Chemistry, Universiteitsplein 1, B-2610 Wilrijk, Belgium*

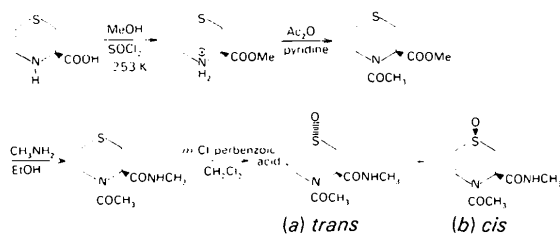
AND C. VAN DER AUWERA AND M. J. ANTEUNIS

*State University of Gent, Laboratory of Organic Chemistry, Krijgslaan 281-S4, B-9000 Gent, Belgium*

(Received 1 March 1984; accepted 17 May 1984)

**Abstract.**  $M_r = 218.3$ , orthorhombic,  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 8.576$  (2),  $b = 15.845$  (4),  $c = 7.263$  (3) Å,  $V = 987.0$  (9) Å<sup>3</sup>,  $F(000) = 464$ ,  $D_x = 1.469$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 0.310$  mm<sup>-1</sup>, room temperature,  $R = 0.047$  and  $R_w = 0.045$  for 1172 reflections with  $I > 2\sigma(I)$  out of 1284 independent measurements. The six-membered ring adopts a distorted chair conformation with the S=O bond and the methylcarbamoyl group in an axial orientation, and the *N*-acetyl substituent in an inclinal position. The planes of the latter groups are nearly perpendicular to each other.

**Introduction.** In continuation of a series of investigations on the conformation and geometry of derivatives of small cyclic peptides and amino acids we examined the title compound which was synthesized (Van der Auwera & Anteunis, 1984) from L-4-thiapipecolic acid in the sequence of reactions presented below.



\* On leave from the Department of Chemistry, University of Benin, Benin City, Nigeria.

† Author to whom correspondence should be addressed.

The final mixture was separated by column chromatography on silica using CHCl<sub>3</sub> to CHCl<sub>3</sub>/MeOH (6:1) as eluent. Compound (*a*) is characterized by  $\alpha_D^{18^\circ\text{C}} = -61.4^\circ$  ( $c = 0.98$  g dm<sup>-3</sup>; H<sub>2</sub>O) and m.p. 434 K (softening at 431 K) and compound (*b*) by  $\alpha_D^{18^\circ\text{C}} = -100^\circ$  ( $c = 0.95$  g dm<sup>-3</sup>; H<sub>2</sub>O) and m.p. 461 K (softening at 447 K). The structure of compound (*b*) is reported here. NMR measurements on the title compound had revealed the relative positions of the *N*-acetyl and 3-methylcarbamoyl substituents as *cis* to the S=O bond in a distorted chair conformation. A further analysis of the NMR spectra, particularly a quantitative interpretation of vicinal coupling constants  $^3J_{\text{H,H}}$  by the Karplus relation, requires background information about the ring torsion angles. Such information is expected from the X-ray determination of the compound in the crystalline state.

**Experimental.** Unit-cell dimensions determined from 25 high-order reflections. Intensity data collected up to a glancing angle  $\theta = 27^\circ$  ( $0 \leq h \leq 10$ ;  $0 \leq k \leq 20$ ;  $0 \leq l \leq 9$ ) in the  $\omega/\theta$  scan mode; Mo radiation, graphite monochromator. Three intensity-control reflections measured every 120 min showed no crystal decay. Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer. Crystal  $0.15 \times 0.15 \times 0.2$  mm. No absorption correction. The Patterson vector map gave the S position and a Fourier map, calculated on the S phases, revealed the remaining non-hydrogen atoms. After a few cycles of least-squares refinement (on  $F$ ) (Enraf–Nonius *Structure Determination Package*, Frenz, 1978) a difference electron density map showed the positions of all H