

References

- ALTONA, C. & SUNDARALINGAM, M. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8205–8212.
- BARALDI, P. G., SIMONI, D., PERIOTTO, V., MANFREDINI, S., GUARNERI, M., MANSERVIGI, R., CASSAI, E. & BERTOLASI, V. (1984). *J. Med. Chem.* **27**, 986–990.
- FRENZ, B. A. (1978). *Computing in Crystallography*, edited by H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 44–71. Delft Univ. Press.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEP*. Report ORNL-3794, revised. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KOYAMA, G., NAKAMURA, H., UMEZAWA, H. & IITAKA, Y. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 813–820.
- KOYAMA, G., UMEZAWA, H. & IITAKA, Y. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1511–1516.
- KULESHOVA, L. N. & ZORKY, P. M. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2113–2115.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- NARDELLI, M. (1983). *Comput. Chem.* **7**, 95–98.
- PRUSINER, P., BRENNAN, T. & SUNDARALINGAM, M. (1973). *Biochemistry*, **12**, 1196–1201.
- SPRANG, S., SCHELLER, R., ROHRER, D. & SUNDARALINGAM, M. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2867–2872.
- SRIKRISHNAM, T., PARTHASARATHY, R., DE, N. C. & CHHEDA, G. B. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 1441–1445.
- SUNDARALINGAM, M. (1969). *Biopolymers*, **7**, 821–860.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 1452–1455

Détermination Structurale à 205 K du Poly{bis[(*p*-bromophénylcarbamoxy)-4 butyl]-1,2 butène-1 yne-3 ylène}, $(C_{26}H_{26}Br_2N_2O_4)_n$

PAR PIERRE SPINAT, CATHERINE BROUTY, ANNICK WHULER ET MARIE-CLAUDE SICHÈRE

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 12 octobre 1984, accepté le 22 avril 1985)

Abstract. $M_r = (588)_n$, non-melting compound, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 5.670$ (3), $b = 22.47$ (2), $c = 4.864$ (3) Å, $\alpha = 97.40$ (1), $\beta = 98.98$ (5), $\gamma = 83.26$ (6)°, $V = 604$ (2) Å³, $Z = 1$, $D_x = 1.62$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.54178$ Å, $\mu = 4.52$ mm⁻¹, $F(000) = 298$, $T = 205$ K, $R = 0.08$ for 1118 reflections with $F_o \geq 3\sigma(F_o)$. The polymer molecule of the title compound poly(4_pBPU) has a good planarity; the molecular conformation and structural stacks of the polymer ribbons are compared with those of the unsubstituted polymer compound poly(4PU); no difference in the atomic environment can explain the difference observed between the acetylene electronic structure of the poly(4_pBPU) backbone [C≡C 1.16 (1) Å] and the butatriene structure of poly(4PU).

Introduction. Les cristaux de poly{bis[(*p*-bromophénylcarbamoxy)-4 butyl]-1,2 butène-1 yne-3 ylène} sont obtenus par photopolymérisation à l'état solide (irradiation X, γ ou UV) du monomère diacétylénique $R-C\equiv C-C\equiv C-R$ [$R = (\text{CH}_2)_n\text{COONHC}_6\text{H}_4\text{Br}$, $n = 4$] communément appelé DDD_pBPU (ou 4_pBPU) selon la nomenclature dodecadiyne-5,7 bis(*p*-bromophényluréthane)-1,12. Le monomère 4_pBPU cristallise sous deux formes polymérisables: l'une orange (recristallisation dans l'acétone), l'autre bleue (acétone/hexane ou tétrahydrofurane), et ce, dès l'apparition de quelques dix millièmes de molécules

polymère (Patel & Miller, 1981; Patel, 1980). Le polymère étudié ici est obtenu par irradiation X d'un monocristal de monomère forme 'orange'. Après vingt minutes d'irradiation [$\lambda(\text{Cu } K\alpha)$, 3 mA, 50 kV], ce dernier éclate en fragments hétérogènes oranges (monomère très partiellement polymérisé) et noirs (polymère total); les clichés de poudre de chacune de ces parties témoignent de réseaux cristallins totalement différents. Le monomère 4_pBPU orange est donc très réactif sous irradiation; il présente toutes les caractéristiques d'un mécanisme de polymérisation selon un processus de croissance hétérogène, avec apparition de cristallites polymères au sein du cristal monomère, tel que le décrivent Wegner (1977) et Kaiser, Wegner & Fisher (1972) pour le HDPU 'forme II' [ou 1PU, $R = (\text{CH}_2)_n\text{COONHC}_6\text{H}_5$, $n = 1$], dès que ce dernier atteint un taux de polymérisation supérieur à 10%. Ceci différencie donc le 4_pBPU des autres monomères phényluréthane, tels que le composé chloré HD_pCPU [1_pCPU, $R = (\text{CH}_2)_n\text{COONHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $n = 1$, forme rose] et le composé non substitué DDDPU [4PU ou TCDU, $R = (\text{CH}_2)_n\text{COONHC}_6\text{H}_5$, $n = 4$], qui tous deux polymérisent suivant un processus de solution-solide continue monomère-polymère, les molécules polymères se substituant progressivement et de façon aléatoire aux molécules monomères dans le réseau cristallin du monomère (Gross, Sixl, Kröhnke & Enkelmann, 1980; Brouty, Spinat & Whuler, 1984).

Après avoir effectué le travail préliminaire d'identification cristallographique du poly(4_pBPU) (indexation du cliché de poudre, group d'espace et affinement des paramètres cristallins à 293 K),* la présente étude a pour but de comparer les caractéristiques de ce polymère à celles des autres polydiacétylènes uréthane publiées à ce jour, soient les poly(1PU), poly(1_pCPU) et poly(4PU) (conformation moléculaire, structure électronique des chaînes polymères et arrangements structuraux des molécules).

Partie expérimentale. Extraction de monocristaux polymères formés au cours de l'irradiation X de cristaux monomères oranges préparés par G. N. Patel,† plaquette 0,2 × 0,02 × 0,06 mm. Diffractomètre Philips PW 1100, monochromateur graphite. Refroidissement par jet d'azote gazeux. Paramètres cristallins à 205 K et écarts-type déterminés par 40 affinements successifs de la matrice de positionnement du cristal calculée à partir de 24 réflexions. Mesures de 1557 réflexions indépendantes dont 1343 non nulles [$I_o \geq \sigma(I_o)$], $4 \leq h \leq 4$, $18 \leq k \leq 18$, $0 \leq l \leq 5$, $2^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$. Méthode 'flying step-scan'. Stabilité des comptages contrôlée par le retour à 3 réflexions de référence toutes les heures. Corrections de Lorentz-polarisation, pas de correction d'absorption. Résolution structurale par méthodes directes (programme *MULTAN*; Germain, Main & Woolfson, 1971). Facteurs de diffusion atomique (Cromer & Mann, 1968), $f_{Br}'' = -0,95$, $f_{Br}' = 1,4$. Affinement en matrice complète basée sur F sans pondération (programme *AFFINE*, dérivé de *ORFLS*; Busing, Martin & Levy, 1962); atomes H calculés par programme *FINDH* (Raymond, Corfield & Ibers, 1968) non affinés; affinement des coefficients d'agitation thermique anisotrope pour les 17 atomes indépendants autres que H. Au dernier affinement résidu de densité électronique en Fourier-différence 0,6 e Å⁻³, $\Delta/\sigma \leq 0,04$ et $R_{\text{final}} = 0,08$.

Discussion. Les coordonnées atomiques sont reportées dans le Tableau 1.‡

La molécule de poly(4_pBPU) est rigoureusement centrosymétrique (Fig. 1). Sa chaîne polymère présente toutes les caractéristiques de valence (Tableau 2) d'une structure électronique de type acétylénique [poly(ène-nyne)] et non de type butatriène, comme on l'observe dans l'homologue non substitué poly(4PU) [C(1)–C(1')]

* Spinat, Brouty, Sichére & Whuler: JCPDS Diffraction File No. 35-1753.

† Allied Chemical Corporation, PO Box 6, Solvay, New York 13209, USA.

‡ Les listes des facteurs de structure, des coefficients d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées atomiques des H ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42205: 8 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.

Tableau 1. Positions atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum \beta_{ii} / a_i^2.$$

| | x | y | z | $B_{eq} (\text{Å}^2)$ |
|-------|-------------|----------|-----------|-----------------------|
| C(1) | 4850 (21) | 4953 (5) | 6107 (20) | 2,4 (0,4) |
| C(2) | 4486 (21) | 4826 (5) | 8861 (21) | 2,3 (0,4) |
| C(3) | 3030 (22) | 4322 (5) | 9093 (21) | 2,7 (0,4) |
| C(4) | 1232 (22) | 4130 (6) | 6539 (22) | 2,8 (0,5) |
| C(5) | -258 (20) | 3671 (5) | 7274 (22) | 2,4 (0,4) |
| C(6) | -2000 (22) | 3431 (5) | 4870 (24) | 2,9 (0,5) |
| O(1) | -3293 (14) | 3012 (4) | 5937 (14) | 2,9 (0,3) |
| C(7) | -4833 (22) | 2697 (5) | 4103 (24) | 2,9 (0,5) |
| O(2) | -5185 (15) | 2742 (4) | 1599 (15) | 3,2 (0,4) |
| N | -5847 (19) | 2338 (5) | 5472 (19) | 3,4 (0,4) |
| C(P1) | -7472 (22) | 1903 (6) | 4247 (24) | 3,1 (0,5) |
| C(P2) | -7432 (26) | 1397 (6) | 5487 (29) | 4,3 (0,6) |
| C(P3) | -9035 (27) | 970 (6) | 4488 (29) | 4,3 (0,6) |
| C(P4) | -10684 (21) | 1077 (6) | 2151 (28) | 3,2 (0,5) |
| C(P5) | -10748 (24) | 1581 (6) | 912 (30) | 4,1 (0,6) |
| C(P6) | -9159 (24) | 2003 (6) | 1905 (29) | 3,8 (0,5) |
| Br | -12874 (3) | 494 (1) | 740 (4) | 6,0 (0,1) |

Tableau 2. Longueurs (Å) et angles (°) de liaison

C–H 0,95; N–H 0,87 Å; H–C–C, H–C–O, H–C–H, angles 109,4°; H–N–C, angles 120°; code de symétrie: (i) 1 – x, 1 – y, 1 – z.

| | | | |
|-----------------|----------|----------------------|---------|
| C(1)–C(1') | 1,16 (1) | C(1')–C(1)–C(2) | 179 (3) |
| C(1)–C(2) | 1,45 (1) | C(1)–C(2)–C(2') (+e) | 118 (2) |
| C(2)–C(2') (+e) | 1,36 (1) | C(2') (+e)–C(2)–C(3) | 123 (2) |
| C(2)–C(3) | 1,50 (1) | C(1)–C(2)–C(3) | 120 (2) |
| C(3)–C(4) | 1,53 (1) | C(2)–C(3)–C(4) | 117 (1) |
| C(4)–C(5) | 1,52 (1) | C(3)–C(4)–C(5) | 109 (1) |
| C(5)–C(6) | 1,50 (1) | C(4)–C(5)–C(6) | 114 (2) |
| C(6)–O(1) | 1,45 (1) | C(5)–C(6)–O(1) | 107 (1) |
| O(1)–C(7) | 1,34 (1) | C(6)–O(1)–C(7) | 118 (1) |
| C(7)–O(2) | 1,22 (1) | O(1)–C(7)–O(2) | 123 (2) |
| C(7)–N | 1,34 (1) | O(2)–C(7)–N | 127 (2) |
| N–C(P1) | 1,43 (1) | O(1)–C(7)–N | 109 (1) |
| C(P1)–C(P2) | 1,35 (1) | C(7)–N–C(P1) | 126 (2) |
| C(P2)–C(P3) | 1,39 (1) | N–C(P1)–C(P2) | 119 (2) |
| C(P3)–C(P4) | 1,38 (1) | N–C(P1)–C(P6) | 122 (2) |
| C(P4)–C(P5) | 1,34 (1) | C(P2)–C(P1)–C(P6) | 119 (2) |
| C(P5)–C(P6) | 1,37 (1) | C(P1)–C(P2)–C(P3) | 122 (2) |
| C(P6)–C(P1) | 1,39 (1) | C(P2)–C(P3)–C(P4) | 118 (2) |
| C(P4)–Br | 1,90 (1) | C(P3)–C(P4)–Br | 118 (1) |
| | | Br–C(P4)–C(P5) | 121 (2) |
| | | C(P3)–C(P4)–C(P5) | 121 (2) |
| | | C(P4)–C(P5)–C(P6) | 121 (2) |
| | | C(P5)–C(P6)–C(P1) | 119 (2) |

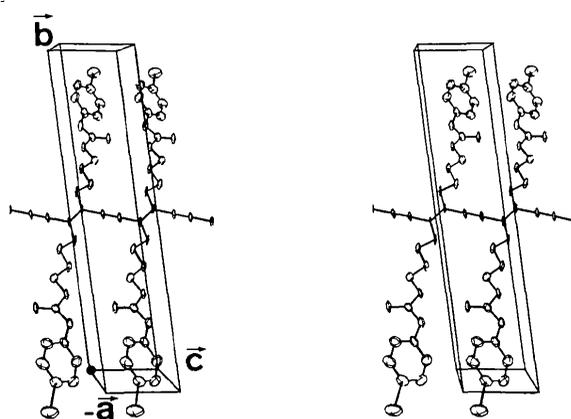


Fig. 1. Vue stéréoscopique de la maille cristalline du poly(4_pBPU).

1,24 (1); C(1)—C(2) 1,37 (1); C(2)—C(2¹) 1,44 (1) Å] (Enkelmann & Lando, 1978). Parmi la dizaine de polymères diacétyléniques étudiés à ce jour (Bloor, 1982), le poly(4PU) reste donc encore le seul composé pour lequel la structure électronique butatriène a pu être mise en évidence avec certitude. D'après des études spectroscopiques comparées (Chance, Baughman, Müller & Eckhardt, 1977; Albouy, 1982), le poly-(ETCD) 'haute température' [$R = (CH_2)_4-COONHC_2H_5$] et le poly(DNP) [$R = CH_2OC_6H_3(NO_2)_2$] présenteraient également une structure butatriène, mais aucun résultat structural n'a pu véritablement confirmer ces hypothèses (Patillon, 1983).

Dans le poly(4_pBPU), la triple liaison C(1)≡C(1¹) est, à 205 K, renforcée [1,16 (1) Å] par rapport aux valeurs observées dans les autres polymères à structure acétylénique [1,20 (2) Å]. Ceci résulte, sans conteste, de l'effet de la température, puisqu'à 293 K, cette liaison retrouve la valeur de 1,20 (1) Å. Il faut néanmoins noter, que la température ambiante n'affecte pas la structure électronique du poly(4_pBPU) qui conserve les mêmes caractéristiques de valence, type acétylénique, qu'à 205 K (affinements structuraux menés simultanément pour 205 et 293 K).

Le polymère se développe avec une périodicité de 4,864 Å (c), sa chaîne s'orientant à $\gamma = 14,5 (3)^\circ$ du vecteur translatore (Fig. 2). La conformation de la molécule est très développée et tout à fait similaire à celle du poly(4PU) (Tableau 3). A l'exception du groupement phényle, la molécule polymère est plane ($\pm 0,3 \text{ \AA}$) (précision donnée par l'écart-type sur les distances des atomes au plan moyen de la molécule), et parallèle ($\pm 2^\circ$) à la famille de plans cristallographiques ($\bar{1}40$) [$F_o(\bar{1}40) \sim F_o(\text{max.})$]. Par rotation autour de l'axe C(P1)···Br (Fig. 2), le phényle s'oriente à $41 (1)^\circ$ du plan polymère. Il apparaît que dans la série des polymères phényluréthane [$R = (CH_2)_nCOOC_6H_4X$], le phényle s'oriente toujours à $40 (\pm 2)^\circ$ du plan de la

Tableau 3. Conformations des molécules polymères diacétyléniques 'phényluréthane' (précision $\pm 0,5^\circ$)

| Angles ($^\circ$) entre plans moyens | Poly-(1 _p CPU) | Poly-(4 _p BPU) | Poly-(4PU) |
|--|---------------------------|---------------------------|------------|
| Polydiacétylène/n-butyl | | 20 | 28 |
| Polydiacétylène/amide | 22 | 12 | 17 |
| Polydiacétylène/phényle | 42 | 40 | 39 |
| n-Butyl/amide | | 8 | 15 |
| Amide/phényle | 33 | 31,5 | 31,6 |

chaîne polydiacétylénique (Tableau 3), alors que dans la série des polymères phénylsulfonates [$R = (CH_2)_n-SO_3C_6H_4X$, poly(TS), poly(MBS), poly(TS-12)] cet angle est nettement plus grand ($> 65^\circ$) (Kobelt & Paulus, 1974; Enkelmann, 1977; Williams, Ando, Bloor & Hursthouse, 1980; Siegel, Sixl, Enkelmann & Wenz, 1982). Seul le poly(1PU) (Hädicke, Mez, Krauch, Wegner & Kaiser, 1971) fait exception à cette règle [angle des plans phényle/polydiacétylène: $81 (8)^\circ$], mais la présence d'une molécule interstitielle de solvant dans l'environnement du phényle justifie cette particularité structurale.

Comme dans les molécules poly(1_pCPU) (Brouty *et al.*, 1984) et poly(4PU) (Enkelmann & Lando, 1978) la rigidité du plan polymère est assurée par des liaisons hydrogène intramoléculaires N—H···O [N···O(2) 2,98 (1); H(N)···O(2) 2,16 Å; angle N—H(N)···O(2) 161°] (Fig. 2). Il faut noter que, contrairement au poly(4PU), ces liaisons H ne sont pas rigoureusement contenues dans le plan polymère, dans la mesure où l'atome O(2) s'écarte sensiblement de ce plan [$\Delta = 0,43 (2) \text{ \AA}$] [écarts au plan polymère $< 0,15 \text{ \AA}$ pour les atomes N—H···O du poly(4PU)]. En conséquence, les liaisons H du poly(4_pBPU) sont légèrement moins fortes que celles du poly(4PU) (N···O 2,88; H···O 1,87 Å). Dans aucune des deux molécules [poly(4_pBPU) et poly(4PU)], les liaisons H ne sont parallèles à l'axe C(2)···C(2¹) de la chaîne polymère [angles de 35° pour le poly(4_pBPU) (Fig. 2) et 27° pour le poly(4PU)].

L'arrangement structural du poly(4_pBPU) se caractérise par un empilement de feuillets parallèles au plan ($\bar{1}40$) et distants de 3,748 Å (Fig. 3a). A l'intérieur de chaque feuillet, les rubans infinis sont alignés à une distance relativement courte les uns des autres, la cohésion entre deux rubans consécutifs étant assurée par de forts contacts de van der Waals Br···Br 3,40 (1) Å; l'encombrement latéral des molécules poly(4_pBPU) définit la largeur des rubans polymères, soit sensiblement 33 Å. Cette structure exclusivement lamellaire vient justifier le fait que le poly(4_pBPU) devienne amorphe lors de son broyage (destruction du réseau cristallin, par glissement des feuillets les uns par rapport aux autres). Cette arrangement diffère globalement de celui observé dans le poly(4PU) (Fig. 3b). En effet, il est possible de montrer à partir des données structurales établies par Enkelmann & Lando (1978),

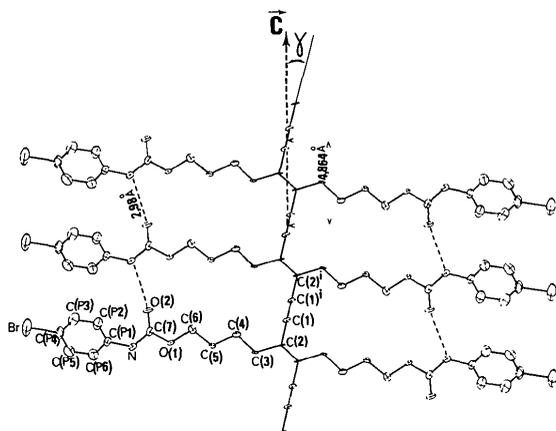


Fig. 2. Plan ($\bar{1}40$) de la molécule polymère poly(4_pBPU) [les atomes O(2), C(P2), C(P3), C(P5), C(P6) sont projetés sur le plan].

que les éléments de symétrie ($P2_1/a$) de la maille cristalline du poly(4PU) [sensiblement double de celle du poly(4_p BPU), $b' \sim 2b$] engendrent une répartition en 'chevrons' de deux familles distinctes de rubans polymères; l'une est parallèle aux plans ($\bar{1}80$), l'autre aux plans (180) (planéité de la molécule polymère établie à $\pm 0,2$ Å, phényle excepté). Par contre, à l'intérieur de chacune de ses familles, les caractéristiques d'empilement des rubans polymères sont tout à fait similaires à celles décrites pour le poly(4_p BPU); même orientation, compte-tenu de l'équivalence des plans ($\bar{1}80$) et ($\bar{1}40$) dans les deux structures, et même distance d'empilement [$d_{(\bar{1}80)} = 3,775$ dans le poly(4PU) et $d_{(\bar{1}40)} = 3,748$ Å dans le poly(4_p BPU)] (Figs. 3a et 3b).

L'analyse de l'environnement atomique des chaînes polydiacétyléniques des poly(4_p BPU) et poly(4PU) montre que l'empilement des rubans polymères s'effectue avec un glissement latéral relatif des molécules $T \sim 3,8$ Å (Figs. 3a et 3b). Dans ces conditions, les plus proches voisins intermoléculaires ($3,7 < d < 5$ Å) des atomes C(1) et C(2) des chaînes polymères sont constitués, dans les deux structures, par les atomes *n*-butyle du polymère appartenant au feuillet consécutif. Cet environnement électronique des chaînes polydiacétyléniques diffère fondamentalement de celui observé pour la molécule poly(1_p CPU) (Brouty *et al.*, 1984), pour laquelle ce sont les atomes du groupement phényle ($3,8 < d < 5$ Å) qui constituent l'environnement le plus proche des chaînes polymères, comme c'est

également le cas pour les polydiacétylènes phénylsulfonates poly(TS) et poly(MBS).

Dans ces conditions, il apparaît que contrairement aux hypothèses généralement admises (Wegner, 1977; Lando, Day & Enkelmann, 1978; Albouy, 1982), ce n'est pas l'environnement atomique de la chaîne polydiacétylénique qui conditionne sa structure électronique selon le mode 'acétylène' ou 'butatriène', ni le type d'interactions moléculaires par liaison hydrogène. En effet, la grande similitude structurale observée entre les deux composés homologues poly(4PU) et poly(4_p BPU) montre qu'aucune différence de conformation, de planéité, d'empilement ou d'environnement ne permet de justifier la différence observée dans la délocalisation électronique de leurs chaînes polydiacétyléniques.

Nous remercions très vivement Dr Patel de nous avoir fourni le composé monomère. Nous remercions 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.
- BLOOR, D. (1982). *Developments in Crystalline Polymers*, Vol. 1, édité par D. C. BASSET, pp. 151–193. London, New Jersey: Applied Science Publishers.
- BROUTY, C., SPINAT, P. & WHULER, A. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1619–1624.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CHANCE, R. R., BAUGHMAN, R. H., MÜLLER, H. & ECKHARDT, C. J. (1977). *J. Chem. Phys.* **67**(8), 3616–3618.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–323.
- ENKELMANN, V. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2842–2846.
- ENKELMANN, V. & LANDO, J. B. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2352–2353.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GROSS, H., SIXL, H., KRÖHNKE, C. & ENKELMANN, V. (1980). *Chem. Phys.* **45**, 15–26.
- HÄDICKE, E., MEZ, E. C., KRAUCH, C. H., WEGNER, G. & KAISER, J. (1971). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10**(4), 266–267.
- KAISER, J., WEGNER, G. & FISHER, E. W. (1972). *Isr. J. Chem.* **10**, 157–171.
- KOBELT, D. & PAULUS, E. F. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 232–234.
- LANDO, J. B., DAY, D. & ENKELMANN, V. (1978). *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **65**, 73–78.
- PATEL, G. N. (1980). *Piezochromism in Partially Polymerized Diacetylene* (communication privée).
- PATEL, G. N. & MILLER, G. G. (1981). *J. Macromol. Sci. Phys.* **20**(1), 111–131.
- PATILLON, J. N. (1983). Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Univ. de Paris-Sud, Centre d'Orsay.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1362–1373.
- SIEGEL, D., SIXL, H., ENKELMANN, V. & WENZ, G. (1982). *Chem. Phys.* **72**, 201–212.
- 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.

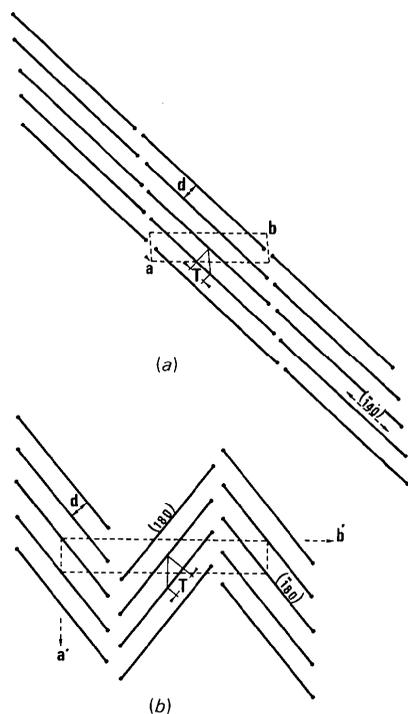


Fig. 3. Représentation schématique de l'empilement des feuillets de rubans polymères dans (a) le poly(4_p BPU) (205 K) et (b) le poly(4PU) (293 K).