

10.3-04 ETUDE DES POLYTÉREPHALAMIDES PAR LEURS COMPOSÉS MODÈLES. Claude Pineault & François Brisse, Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, H3C 3V1, Canada.

L'étude des polyamides aromatiques du type $\{C_6H_4-CO-NH(CH_2)_n-NH-CO\}_m$ a été entreprise par l'intermédiaire de leurs composés modèles, les N-N'n méthylène dibenzamides, $\text{C}_6\text{H}_4-CO-NH-(CH_2)_n-NH-CO-C_6\text{H}_4$, où n vaut de 2 à 12.

Les synthèses des polytéraphalamides et celles de leurs modèles ont été réalisées. Les points de fusion élevés tant pour les polyamides que pour leurs modèles indiquent l'existence d'importants systèmes de ponts-hydrogène. Les produits ont aussi été caractérisés par diffraction des rayons X.

Nous avons surtout porté notre effort sur la détermination de la structure du poly(hexaméthylène téraphalamide) plus connu sous le nom de Nylon 6/T. Pour ceci, la structure tridimensionnelle du N-N' hexaméthylène dibenzamide a été déterminée sur cristal unique ($R = 0.036$). La conformation observée pour la chaîne méthylénique est zig-zag planaire, tout comme dans le cas du dibenzoate d'hexylène-1,6 mais par contre les plans des noyaux benzéniques sont décalés de 30° par rapport à celui de la séquence méthylénique. Ceci est dû à l'existence de ponts-hydrogène qui relient chaque molécule à 4 autres voisines. Nous tracerons enfin un parallèle entre la structure de ces diamides avec celles probables des polyamides apparentés.

10.3-05 APPLICATION DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X ET DE LA DIFFRACTION ELECTRONIQUE A L'ETUDE DE DEUX POLYESTERS APPARENTES DU *trans*-DI(HYDROXYMETHYL-1,4)CYCLOHEXANE. B. Rémillard & F. Brisse, Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, H3C 3V1.

La détermination de la structure de deux polyesters aromatiques, le poly(téraphtalate de diméthylène-1,4 cyclohexane) et le poly(succinate de diméthylène-1,4 cyclohexane), a été entreprise. Pour ce faire, les diagrammes de fibre ont été enregistrés, approche classique pour la détermination de structure de polymères. De plus, l'obtention de microcristaux uniques de chaque polyester a permis d'effectuer de la diffraction électronique sur ces microcristaux. Pour compléter les informations recueillies et pour obtenir un modèle adéquat de la chaîne polymérique, les calculs d'analyse conformationnelle ont été effectués et des composés modèles ont été synthétisés et leurs structures cristallines établies. Les couples polyesters/composés modèles suivants ont ainsi été étudiés: Le poly(téraphtalate)/dibenzoate de *trans*(cyclohexylène-1,4) diméthyle et le poly(succinate)/disuccinate de *trans*(cyclohexylène-1,4) diméthyle et de méthyle. Les relations structurales entre ces polyesters et leurs modèles seront présentées.

10.3-06 SUR LES STRUCTURES CRISTALLINES DE QUELQUES COMPOSÉS A CHAINES ALIPHATIQUES ET L'AVANCE PAR MONOMERE DANS LE POLYETHYLENE.

M. Vanier, J.-P. Sangin & F. Brisse, Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, H3C 3V1.

Les composés à longue chaîne carbonée comme les mono et dicarboxylates de pipérazinium respectivement $2[C_6H_4(CH_2)_yCOO]^- \cdot [C_4H_{12}N_2]^{2+}$ et $[OOC(CH_2)_xCOO]^{2-}$.

$[C_4H_{12}N_2]^{2+}$, cristallisent assez difficilement. Cependant des monocristaux des composés pour lesquels $x = 4, 6$ et $y = 5, 6, 10$ ont été obtenus et étudiés par radiocristallographie. Les sels de diacides possèdent tous une structure plane complètement étirée. En revanche, les sels de monoacides semblent présenter une géométrie différente suivant la parité du nombre de groupements méthyléniques. L'heptanoate de pipérazinium ($y=5$) est plan alors que l'octanoate et le dodécanoate ($y=6, 10$) présentent une torsion, entre les carbones C3-C4, d'environ 80° , les deux parties de la chaîne de part et d'autre restant planes. Il est difficile d'expliquer la présence d'une telle torsion, le long de la chaîne, à une distance aussi éloignée du groupement polaire $CO \dots HN^+$. Les longueurs de liaisons le long des chaînes aliphatiques varient considérablement entre 1,460(9) et 1,550(7) Å pour le dodécanoate de pipérazinium par exemple. Par contre les angles de valence, toujours supérieurs à l'angle tétraédrique, ont des valeurs dans l'intervalle $114,0(5)$ à $116,5(5)^\circ$. Compte tenu de ces variations on peut calculer l'avance par groupe CH_2-CH_2 dans la direction de la chaîne aliphatique. Dans le cas du dodécanoate cette avance est de 2,560 Å et de 2,520 Å pour l'heptanoate de pipérazinium. Ces valeurs sont nettement supérieures à l'avance théorique [2,506 Å] calculée avec $C(sp^3)-C(sp^3) = 1,535$ Å et un angle de liaison de $109,45^\circ$. Par contre nos valeurs se rapprochent des valeurs observées pour le polyéthylène [2,534 à 2,547 Å].

10.3-07 SOME CORRESPONDING ASPECTS BETWEEN CRYSTAL STRUCTURE OF OLIGOMERIC THIENYLVINYLENES

AND THEIR POLYMERS. By Dieter Zobel and G. Ruban, Institut für Kristallographie, FU Berlin, Takustr. 6, D-1000 BERLIN 33, West Germany.

Based on the data from 2,5-Bis(2-thienylvinyl)thiophene, which had already been reported by the present authors, Acta Cryst. (1978), B 34, 1652-1657, theoretical conjugated polymeric molecules with different chain lengths were generated. These models were varied with respect to conformation. Potential energies and theoretical scattering intensities were calculated. The comparison with experimental data from powder diffraction with different samples largely favoured a model which combines a fairly low energy with a quasi linear conformation, in agreement with 2,5-Bis(2-thienylvinyl)thiophene. Thus fairly short intermolecular S-S contact distances in a range between 3.70 and 3.90 Å enable charge transfer and lead to a remarkable conductivity. Conductivity measurements support this model.

