

References

- ALLEN, F. H., LERBSCHER, J. A. & TROTTER, J. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2507–2509.
- ANDRETTI, G. D., CAVALCA, L. & MUSATTI, A. (1968). *Acta Cryst.* B24, 683–690.
- BAGGIO, R. F., DE BENYACAR, M. A. R., PERAZZO, B. O. & DE PERRAZZO, P. K. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3495–3499.
- BALVICH, J., FIVIZZANI, K. P., PAVKOVIC, S. F. & BROWN, J. N. (1976). *Inorg. Chem.* 15, 71–74.
- CAIRA, M. R., NASSIMBENI, L. R. & ORPEN, G. (1976). *Acta Cryst.* B32, 140–144.
- CAVALCA, L., CHIESI VILLA, A., MANGIA, A. & PALMIERI, C. (1970). *Inorg. Chim. Acta*, 4, 463–470.
- CAVALCA, L., DOMIANO, P., GASPARRI, F. & BOLDRINI, P. (1967). *Acta Cryst.* 22, 878–885.
- CHIESI VILLA, A., MANFREDOTTI, A. G. & GUASTINI, C., (1972). *Cryst. Struct. Commun.* 1, 125–128.
- CORAO, E. & BAGGIO, S. (1969). *Inorg. Chim. Acta*, 3, 617–622.
- ENGELFRIET, D. W., HAASNOOT, J. G. & GROENEVELD, W. L. (1977). *Z. Naturforsch. Teil A*, 32, 783–784.
- FRANSSON, G. & LUNDBERG, B. K. S. (1972). *Acta Chem. Scand.* 26, 3969–3976.
- FRANSSON, G. & LUNDBERG, B. K. S. (1974). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 28, 578–588.
- GIRERD, J. J., JEANNIN, S., JEANNIN, Y. & KAHN, O. (1978). *Inorg. Chem.* 17, 3034–3040.
- GRAAFF, R. A. G. DE (1973). *Acta Cryst.* A29, 298–301.
- HAASNOOT, J. G., VOS, G. & GROENEVELD, W. L. (1977). *Z. Naturforsch. Teil B*, 32, 1421–1430.
- HEALY, P. C., KENNARD, C. H. L., SMITH, G. & WHITE, A. H. (1978). *Cryst. Struct. Commun.* 7, 565–570.
- HOSKINS, B. F. & WHILLANS, F. D. (1975). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1267–1272.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- KIVEKAS, R. (1978). *Finn. Chem. Lett.* pp. 58–62.
- KORVENRANTA, J. (1973). *Suom. Kemistil.* B, 46, 240–245.
- KUSKOV, V. I., KURKUTOVA, E. N., TREUSHNIKOV, E. N., IONOV, V. M., ILYUKHIN, V. V. & BELOV, N. V. (1977). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 234, 1070–1073.
- MORIMOTO, C. N. & LINGAFELTER, E. C. (1970). *Acta Cryst.* B26, 335–341.
- PONOMARENKO, V. I., KURKUTOVA, E. N., PORAI-KOSHITS, M. A., ASLANOV, L. A. & SULAIMANKULOV, K. (1976). *Dokl. Chem.* pp. 352–355.
- REIMANN, C. W. & ZOCCHI, M. (1971). *Acta Cryst.* B27, 682–691.
- TEDENAC, J. C., PHUNG, N. D., AVINENS, C. & MAUREN, M. (1976). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38, 85–89.
- VIMALA, T. M. & SWAMINATHAN, S. (1969). *Curr. Sci.* 38, 362.
- VOLODINA, G. F., PETHUKOV, L. I., ABLOV, A. V. & GERBELEU, N. V. (1974). *Dokl. Chem.* pp. 722–725.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* 23, 558–564.

Acta Cryst. (1981). B37, 1218–1224

Structures du Biphénylén[o2,3-c]phénanthrène, C₂₄H₁₄, du Benzo[g]biphénylén[o2,3-c]phénanthrène, C₂₈H₁₆, et du Biphénylén[o2,3-a]pentahélicène, C₃₂H₁₈

PAR M. VAN MEERSSCHE, G. GERMAIN, J. P. DECLERCQ* ET B. SOUBRIER-PAYEN

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, place Louis Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

ET H. P. FIGEYS ET P. VANOMMESLAEGHE

Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles, avenue F. D. Roosevelt 50, B-1050 Bruxelles, Belgique

(Reçu le 29 mai 1980, accepté le 15 décembre 1980)

Abstract

The structures of the title compounds have been solved by direct methods (*MULTAN*) from diffractometer data. C₂₄H₁₄ is monoclinic, *P*₂₁/*n*, with *a* = 23.539 (5), *b* = 6.290 (2), *c* = 22.505 (5) Å, β = 113.39 (2)° and *Z* = 8 for *D*_x = 1.31 Mg m⁻³, *V* = 3058 (1) Å³. C₂₈H₁₆

is monoclinic, *P*₂₁, with *a* = 13.656 (4), *b* = 5.463 (2), *c* = 12.450 (4) Å, β = 107.92 (2)° and *Z* = 2 for *D*_x = 1.32 Mg m⁻³, *V* = 884 (1) Å³. C₃₂H₁₈ is monoclinic, *P*₂₁/*n*, with *a* = 17.580 (5), *b* = 7.972 (3), *c* = 14.719 (4) Å, β = 92.21 (2)° and *Z* = 4 for *D*_x = 1.30 Mg m⁻³, *V* = 2061 (1) Å³. The structures were refined to *R* = 0.045, 0.053, 0.061 for 2061, 787, 1387 observed reflections for C₂₄H₁₄, C₂₈H₁₆, C₃₂H₁₈ respectively. The molecular dimensions of the *ortho*-fused aromatic rings are very similar to the corresponding

* Chercheur qualifié du Fonds National de la Recherche Scientifique.

ones in benzophenanthrene, pentahelicene and hexahelicene respectively.

Introduction

La présente étude a été entreprise dans le but d'observer les éventuelles modifications structurales que pourrait induire dans les hydrocarbures aromatiques *ortho*-condensés l'implantation d'un groupement phénylène. A cet effet, les composés énoncés dans le titre, et que nous désignerons plus brièvement par [4]=Ph, [5]=Ph et [6]=Ph pour C₂₄H₁₄, C₂₈H₁₆ et C₃₂H₁₈ respectivement, ont été synthétisés et les structures comparées à celles qui ont été publiées pour d'autres molécules contenant des fragments semblables, à savoir: l'hexahélicène, que nous noterons [6] (De Rango, Tsoucaris, Declercq, Germain & Putzeys, 1973), le pentahélicène, [5] (McIntosh, Robertson & Vand, 1954), le benzo[*c*]phénanthrène, [4] (Hirshfeld, Sandler & Schmidt, 1963), et finalement le biphenylène, Ph=Ph (Fawcett & Trotter, 1966).

Détermination des structures

Les paramètres réticulaires ont été déduits des lectures d'angles faites au diffractomètre à quatre cercles lors du centrage d'une douzaine de réflexions de Bragg. Les trois structures ont été résolues par application de la chaîne de programmes *MULTAN* 76 (Main, Lessinger,

Woolfson, Germain & Declercq, 1976) et affinées par moindres carrés, dans l'approximation des blocs diagonaux (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966) jusqu'à des valeurs finales de l'indice *R* conventionnel inscrites au Tableau 1. Ce tableau fait mention des conditions d'enregistrement des spectres de diffraction et indique pour chacun des composés le nombre d'atomes d'hydrogène dont la localisation a pu être faite sur des séries de Fourier-différence. Seules les positions d'hydrogène trouvées de cette manière ont été affinées en les affectant d'une correction d'agitation thermique isotrope.

Les Tableaux 2, 3 et 4 donnent les paramètres

Tableau 1. *Spectre de diffraction, résolution et affinement des structures, précision des résultats*

	[4]=Ph	[5]=Ph	[6]=Ph
Instrument	Syntex P2 ₁	Syntex P2 ₁	Picker
Rayonnement	Cu K α	Cu K α	Cu K α
Filtre (<i>f</i>) ou monochromateur (<i>m</i>)	<i>m</i> (graphite)	<i>m</i> (graphite)	<i>f</i> (Ni)
2 θ _{max} (°)	100	110	100
Nombre de réflexions indépendantes			
mesurées	3158	1258	2113
observées, <i>I</i> > 2,5 σ (<i>I</i>)	2061	787	1387
Observation des hydrogènes	28/28	13/16	18/18
<i>R</i> final	0,045	0,053	0,061
Ecart-type moyen sur les positions atomiques (Å × 10 ³)			
σ (C)	3	4	3
σ (H)	30	50	30

Tableau 2. [4]=Ph: *coordonnées atomiques* (× 10⁴) *et* *B*_{éq} (Å²; $\sigma = 0,2$)

	Molécule 1				Molécule 2			
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{éq}	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{éq}
C(1)	6817 (1)	4528 (4)	3167 (1)	4,0	8275 (1)	7511 (4)	7927 (1)	3,5
C(2)	7451 (1)	4902 (4)	3286 (1)	3,5	8091 (1)	8192 (4)	7262 (1)	3,1
C(3)	7759 (1)	6847 (4)	3560 (1)	3,1	8269 (1)	10190 (4)	7097 (1)	3,2
C(4)	7402 (1)	8511 (4)	3690 (1)	3,2	8599 (1)	11664 (4)	7614 (1)	3,3
C(5)	5868 (1)	10722 (5)	3586 (1)	4,5	9276 (1)	13080 (4)	9383 (1)	4,4
C(6)	5219 (1)	10438 (5)	3370 (1)	5,0	9397 (1)	12455 (5)	10037 (1)	5,2
C(7)	4940 (1)	8560 (6)	3111 (1)	6,2	9264 (1)	10437 (5)	10181 (1)	5,2
C(8)	5267 (1)	6784 (5)	3037 (1)	5,7	9005 (1)	8864 (4)	9713 (1)	4,3
C(9)	5901 (1)	7032 (5)	3257 (1)	4,3	8900 (1)	9448 (4)	9092 (1)	3,5
C(10)	6513 (1)	6108 (4)	3317 (1)	3,9	8627 (1)	8867 (4)	8388 (1)	3,4
C(11)	6809 (1)	8090 (4)	3576 (1)	3,4	8770 (1)	10957 (4)	8231 (1)	3,1
C(12)	6191 (1)	8995 (4)	3518 (1)	3,8	9036 (1)	11513 (4)	8936 (1)	3,7
C(13)	7753 (1)	3369 (4)	3055 (1)	4,3	7683 (1)	6866 (4)	6768 (1)	4,0
C(14)	8312 (1)	3769 (4)	3047 (1)	4,4	7429 (1)	7567 (5)	6147 (1)	4,6
C(15)	8633 (1)	5678 (4)	3303 (1)	3,9	7604 (1)	9535 (5)	5960 (1)	4,2
C(16)	8391 (1)	7147 (4)	3619 (1)	3,2	8068 (1)	10780 (4)	6424 (1)	3,3
C(17)	9198 (1)	6093 (5)	3229 (1)	5,0	7311 (1)	10244 (5)	5304 (1)	5,4
C(18)	9504 (1)	7897 (5)	3444 (1)	5,1	7469 (1)	12080 (5)	5111 (1)	5,4
C(19)	9328 (1)	9332 (4)	3833 (1)	4,9	7980 (1)	13311 (5)	5543 (1)	4,2
C(20)	8787 (1)	8911 (4)	3964 (1)	3,7	8308 (1)	12587 (4)	6187 (1)	3,6
C(21)	9692 (1)	11102 (5)	4139 (2)	6,6	8184 (1)	15128 (5)	5320 (1)	5,3
C(22)	9582 (1)	12318 (5)	4576 (2)	7,8	8705 (1)	16204 (5)	5700 (1)	5,1
C(23)	9088 (1)	11776 (5)	4747 (1)	6,6	9059 (1)	15390 (5)	6313 (1)	4,7
C(24)	8699 (1)	10112 (4)	4447 (1)	4,6	8870 (1)	13616 (4)	6545 (1)	4,0

atomiques finaux des trois structures suivant la numérotation de la Fig. 1.*

Comme on peut le constater (voir aussi Tableau 1) la précision des trois analyses n'est pas la même. Aussi, dans l'établissement des valeurs moyennes aux quatre molécules ([4]=Ph contient deux molécules dans l'unité asymétrique du motif), nous attribuerons des poids proportionnels aux $\sigma^2(C)$, soit $\frac{1}{2}$ pour [5]=Ph contre 1 pour [6]=Ph et pour chacune des molécules de [4]=Ph.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les trois composés ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35960: 43 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.

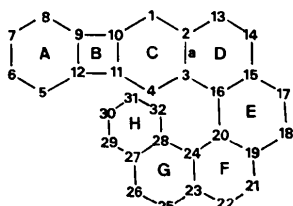


Fig. 1. Numérotation des atomes.

Tableau 3. [5]=Ph: coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et $B_{\text{éq}}$ (\AA^2 ; $\sigma = 0,2$)

	x	y	z	$B_{\text{éq}}$
C(1)	1625 (3)	12389 (9)	6181 (3)	3,5
C(2)	1345 (3)	11834 (8)	4993 (3)	2,8
C(3)	1793 (3)	9835 (8)	4587 (3)	3,1
C(4)	2474 (3)	8178 (8)	5378 (3)	2,9
C(5)	3745 (3)	6133 (9)	8404 (3)	4,1
C(6)	3887 (4)	6622 (10)	9577 (4)	4,8
C(7)	3461 (4)	8571 (10)	9936 (3)	4,8
C(8)	2873 (4)	10371 (11)	9215 (3)	4,7
C(9)	2735 (3)	9920 (9)	8084 (3)	3,7
C(10)	2237 (3)	10784 (9)	6885 (3)	3,3
C(11)	2650 (3)	8643 (8)	6482 (3)	3,0
C(12)	3150 (3)	7857 (8)	7701 (3)	3,3
C(13)	516 (3)	13156 (10)	4248 (3)	4,0
C(14)	77 (3)	12315 (10)	3180 (4)	4,2
C(15)	478 (3)	10261 (10)	2739 (3)	4,1
C(16)	1434 (3)	9262 (8)	3385 (3)	3,4
C(17)	-53 (3)	9125 (11)	1691 (3)	4,9
C(18)	335 (3)	7141 (11)	1330 (3)	5,0
C(19)	1358 (3)	6378 (9)	1878 (3)	3,9
C(20)	1953 (3)	7644 (8)	2842 (3)	3,1
C(21)	1817 (4)	4403 (10)	1439 (3)	4,8
C(22)	2822 (4)	3906 (10)	1849 (3)	4,4
C(23)	3506 (3)	5538 (9)	2649 (3)	3,8
C(24)	3074 (3)	7420 (8)	3159 (3)	3,1
C(25)	4593 (3)	5417 (10)	2874 (3)	4,1
C(26)	5220 (4)	7172 (11)	3523 (4)	4,9
C(27)	4796 (3)	9085 (9)	3989 (3)	3,9
C(28)	3763 (3)	9191 (9)	3814 (3)	3,5

Discussion

Les longueurs de liaison, et les angles de valence et de torsion sont présentés de manière synoptique pour les trois composés, respectivement dans les Tableaux 5, 6 et 7. Des valeurs moyennes pondérées figurent dans les deux premiers, pour les fragments biphenylène communs aux trois composés ainsi que pour les noyaux benzéniques soudés au biphenylène (noyaux D). Des vues stéréoscopiques des différentes molécules sont données aux Figs. 2, 3 et 4. Les cristaux de [4]=Ph et [6]=Ph sont des racémates mais, pour [5]=Ph, la maille élémentaire ne contient qu'un énantiomère. Les Figs. 2 et 4 montrent des molécules P. La Fig. 3

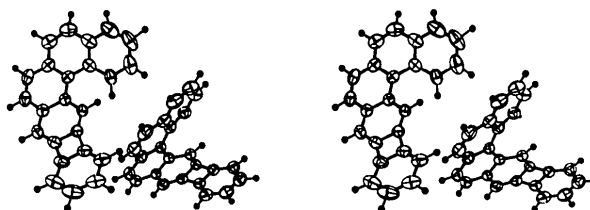


Fig. 2. Vue stéréoscopique des deux molécules indépendantes de [4]=Ph.

Tableau 4. [6]=Ph: coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et $B_{\text{éq}}$ (\AA^2 ; $\sigma = 0,2$)

	x	y	z	$B_{\text{éq}}$
C(1)	556 (1)	8383 (3)	5626 (2)	5,7
C(2)	175 (1)	8238 (3)	6466 (2)	5,2
C(3)	162 (1)	6698 (3)	6962 (1)	4,7
C(4)	492 (1)	5223 (3)	6581 (1)	4,2
C(5)	1549 (1)	3135 (4)	4686 (2)	5,9
C(6)	1896 (1)	3295 (4)	3827 (2)	6,9
C(7)	1926 (1)	4789 (4)	3389 (2)	7,2
C(8)	1623 (1)	6262 (4)	3741 (2)	6,8
C(9)	1284 (1)	6127 (3)	4562 (1)	5,0
C(10)	865 (1)	6978 (3)	5300 (1)	4,8
C(11)	829 (1)	5405 (3)	5776 (1)	4,3
C(12)	1249 (1)	4578 (3)	5019 (1)	4,7
C(13)	-241 (2)	9638 (4)	6779 (2)	6,8
C(14)	-704 (2)	9503 (4)	7486 (2)	7,3
C(15)	-754 (1)	7990 (4)	7990 (2)	6,8
C(16)	-242 (1)	6634 (3)	7804 (2)	5,2
C(17)	-1326 (1)	7701 (5)	8673 (2)	8,3
C(18)	-1403 (2)	6183 (5)	9047 (2)	8,5
C(19)	-883 (2)	4732 (4)	8930 (2)	7,2
C(20)	-221 (1)	5213 (3)	8414 (1)	5,3
C(21)	-972 (2)	3248 (5)	9316 (2)	8,3
C(22)	-461 (2)	2084 (4)	9238 (2)	9,0
C(23)	256 (2)	2450 (4)	8896 (2)	4,8
C(24)	407 (1)	4086 (3)	8555 (1)	4,9
C(25)	839 (2)	1220 (4)	8924 (2)	7,9
C(26)	1543 (2)	1576 (4)	8737 (2)	7,9
C(27)	1769 (2)	3262 (3)	8560 (2)	5,9
C(28)	1195 (1)	4543 (3)	8475 (1)	4,6
C(29)	2533 (2)	3743 (4)	8506 (2)	6,9
C(30)	2759 (1)	5346 (4)	8422 (2)	6,6
C(31)	2206 (1)	6608 (3)	8396 (2)	5,3
C(32)	1445 (1)	6210 (3)	8424 (1)	4,6

correspond à l'isomère *M*, décrit par les coordonnées du Tableau 3. Toutefois, les angles de torsion de [5]=Ph (Tableau 7) sont ceux d'un isomère *P*, de

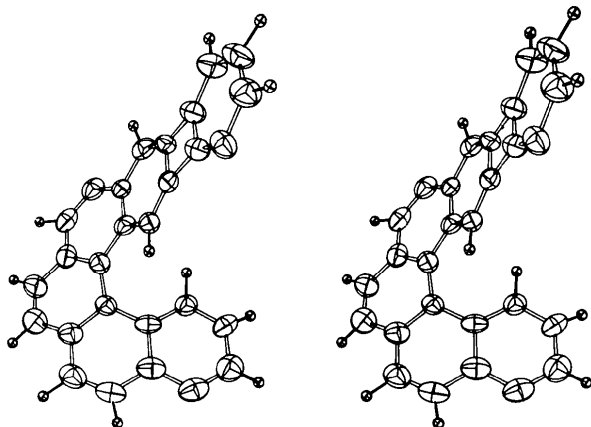


Fig. 3. Vue stéréoscopique de la molécule de [5]=Ph.

Tableau 5. Distances interatomiques (Å) ($\bar{\sigma} = 0,004$ pour [4]=Ph et [6]=Ph, 0,006 pour [5]=Ph)

	[4]=Ph		[5]=Ph	[6]=Ph	Moyenne pondérée
	Molécule 1	Molécule 2			
C(1)–C(2)	1,427	1,448	1,441	1,433	1,437
C(1)–C(10)	1,344	1,345	1,336	1,342	1,342
C(2)–C(3)	1,431	1,420	1,419	1,429	1,426
C(2)–C(13)	1,414	1,416	1,420	1,421	1,417
C(3)–C(4)	1,443	1,449	1,446	1,435	1,442
C(3)–C(16)	1,452	1,444	1,458	1,453	1,451
C(4)–C(11)	1,342	1,358	1,345	1,353	1,350
C(5)–C(6)	1,419	1,438	1,438	1,431	1,430
C(5)–C(12)	1,369	1,361	1,370	1,364	1,366
C(6)–C(7)	1,365	1,376	1,353	1,356	1,364
C(7)–C(8)	1,404	1,396	1,405	1,397	1,400
C(8)–C(9)	1,382	1,369	1,384	1,372	1,376
C(9)–C(10)	1,509	1,499	1,513	1,498	1,504
C(9)–C(12)	1,420	1,415	1,409	1,409	1,414
C(10)–C(11)	1,434	1,436	1,453	1,439	1,439
C(11)–C(12)	1,519	1,498	1,522	1,512	1,511
C(13)–C(14)	1,347	1,357	1,359	1,350	1,353
C(14)–C(15)	1,414	1,420	1,430	1,421	1,420
C(15)–C(16)	1,416	1,411	1,415	1,440	1,421
C(15)–C(17)	1,428	1,430	1,425	1,467	1,425
C(16)–C(20)	1,459	1,461	1,427	1,445	1,445
C(17)–C(18)	1,328	1,337	1,343	1,338	1,338
C(18)–C(19)	1,429	1,436	1,416	1,403	1,403
C(19)–C(20)	1,441	1,420	1,407	1,440	1,440
C(19)–C(21)	1,407	1,407	1,438	1,425	1,425
C(20)–C(24)	1,405	1,404	1,464	1,432	1,432
C(21)–C(22)	1,350	1,364	1,337	1,300	1,300
C(22)–C(23)	1,404	1,395	1,445	1,406	1,406
C(23)–C(24)	1,378	1,378	1,428	1,426	1,426
C(23)–C(25)			1,425	1,418	1,418
C(24)–C(28)			1,419	1,442	1,442
C(25)–C(26)			1,371	1,309	1,309
C(26)–C(27)			1,404	1,428	1,428
C(27)–C(28)			1,361	1,438	1,438
C(27)–C(29)				1,402	1,402
C(28)–C(32)				1,403	1,403
C(29)–C(30)				1,345	1,345
C(30)–C(31)				1,399	1,399
C(31)–C(32)				1,377	1,377
<C–H>	1,03 (3)		1,05 (5)	1,04 (3)	

manière à rendre plus aisée la comparaison avec les autres molécules.

Fragments hélicéniques

Un examen des valeurs des angles de torsion fait apparaître que la symétrie binaire caractéristique des hélicènes est bien respectée dans ces fragments, à condition d'y faire entrer le noyau phényle du biphenylène, condensé au ruban hélicénique. Ainsi, dans [4]=Ph, [5]=Ph et [6]=Ph, les pseudo-axes binaires moléculaires sont dirigés respectivement suivant C(15)–C(16), milieu de C(16)–C(20), milieu de

Tableau 6. Angles de valence (°) ($\bar{\sigma} = 0,2$ pour [4]=Ph et [6]=Ph, 0,4 pour [5]=Ph)

	[4]=Ph		[5]=Ph	[6]=Ph	Moyenne pondérée
	Molécule 1	Molécule 2			
C(2)–C(1)–C(10)	116,9	116,7	116,7	116,8	116,8
C(1)–C(2)–C(3)	122,3	122,3	121,3	121,8	122,0
C(1)–C(2)–C(13)	117,4	117,9	118,0	118,7	118,0
C(3)–C(2)–C(13)	119,9	119,6	120,2	119,4	119,7
C(2)–C(3)–C(4)	118,1	118,4	119,8	119,3	119,8
C(2)–C(3)–C(16)	118,4	119,6	119,0	118,9	119,0
C(4)–C(3)–C(16)	123,0	121,7	120,5	121,5	121,8
C(3)–C(4)–C(11)	117,6	117,3	116,9	116,9	117,2
C(6)–C(5)–C(12)	115,6	114,4	112,9	115,2	114,8
C(5)–C(6)–C(7)	121,7	121,4	123,0	121,6	121,8
C(6)–C(7)–C(8)	123,1	123,2	124,0	122,6	123,1
C(7)–C(8)–C(9)	115,6	115,3	113,4	116,4	115,4
C(8)–C(9)–C(10)	147,7	147,2	145,8	147,7	147,3
C(8)–C(9)–C(12)	121,3	122,2	122,9	121,2	121,8
C(10)–C(9)–C(12)	90,7	90,3	91,2	91,1	90,8
C(1)–C(10)–C(9)	147,9	147,6	148,5	148,7	148,1
C(1)–C(10)–C(11)	121,6	121,6	122,2	121,8	121,7
C(9)–C(10)–C(11)	89,7	89,6	89,1	89,5	89,5
C(4)–C(11)–C(10)	123,4	123,2	122,6	123,3	123,2
C(4)–C(11)–C(12)	146,2	146,8	148,2	147,3	147,0
C(10)–C(11)–C(12)	89,8	89,6	89,2	89,4	89,6
C(5)–C(12)–C(9)	122,6	123,4	123,7	122,9	123,0
C(5)–C(12)–C(11)	147,5	146,0	145,8	147,0	146,7
C(9)–C(12)–C(11)	89,8	90,4	90,5	90,1	90,2
C(2)–C(13)–C(14)	120,9	120,1	119,3	121,4	120,6
C(13)–C(14)–C(15)	121,3	121,8	122,3	121,4	121,6
C(14)–C(15)–C(16)	120,1	119,7	118,7	119,1	119,5
C(14)–C(15)–C(17)	118,6	120,0	123,1	123,3	123,3
C(16)–C(15)–C(17)	121,2	120,3	118,2	117,5	117,5
C(3)–C(16)–C(15)	118,1	117,9	117,4	117,7	117,9
C(3)–C(16)–C(20)	124,2	124,7	124,1	123,8	123,8
C(15)–C(16)–C(20)	117,6	117,3	118,4	118,1	118,1
C(15)–C(17)–C(18)	120,6	121,5	121,0	120,4	120,4
C(17)–C(18)–C(19)	121,0	120,8	120,6	123,1	123,1
C(18)–C(19)–C(20)	120,3	119,2	119,4	119,9	119,9
C(18)–C(19)–C(21)	122,1	120,6	121,2	123,1	123,1
C(20)–C(19)–C(21)	117,5	120,0	119,2	119,0	119,0
C(16)–C(20)–C(19)	117,4	119,3	117,9	118,3	118,3
C(16)–C(20)–C(24)	124,1	124,2	123,7	125,6	125,6
C(19)–C(20)–C(24)	118,2	116,4	118,1	116,1	116,1
C(19)–C(21)–C(22)	123,3	121,9	121,6	121,8	121,8
C(21)–C(22)–C(23)	118,8	118,2	120,5	121,0	121,0
C(22)–C(23)–C(24)	120,8	121,0	118,9	119,8	119,8
C(22)–C(23)–C(25)			121,4	120,2	120,2
C(24)–C(23)–C(25)			119,6	119,9	119,9
C(20)–C(24)–C(23)			118,8	118,1	118,1
C(20)–C(24)–C(28)	120,9	121,9	123,5	124,6	124,6
C(23)–C(24)–C(28)			117,0	116,9	116,9
C(23)–C(25)–C(26)			120,5	122,1	122,1
C(25)–C(26)–C(27)			120,1	120,9	120,9
C(26)–C(27)–C(28)			120,3	119,0	119,0
C(26)–C(27)–C(29)				122,8	122,8
C(28)–C(27)–C(29)				118,1	118,1
C(24)–C(28)–C(27)			122,3	119,1	119,1
C(24)–C(28)–C(32)				123,2	123,2
C(27)–C(28)–C(32)				117,2	117,2
C(27)–C(29)–C(30)				123,5	123,5
C(29)–C(30)–C(31)				118,6	118,6
C(30)–C(31)–C(32)				120,6	120,6
C(28)–C(32)–C(31)				121,8	121,8

Tableau 7. Principaux angles de torsion (°)

Angles endocycliques	[4]=Ph		[5]=Ph	[6]=Ph
	Molécule 1	Molécule 2		
Cycle A				
C(12)–C(5)–C(6)–C(7)	0	-1	-1	1
C(5)–C(6)–C(7)–C(8)	0	0	3	0
C(6)–C(7)–C(8)–C(9)	1	1	-2	0
C(7)–C(8)–C(9)–C(12)	-2	-1	0	0
C(8)–C(9)–C(12)–C(5)	2	0	1	1
C(9)–C(12)–C(5)–C(6)	0	1	-1	-1
Cycle B				
C(12)–C(9)–C(10)–C(11)	0	1	-1	0
C(9)–C(10)–C(11)–C(12)	0	-1	1	0
C(10)–C(11)–C(12)–C(9)	0	1	-1	0
C(11)–C(12)–C(9)–C(10)	0	-1	1	0
Cycle C				
C(10)–C(1)–C(2)–C(3)	1	0	7	4
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	-3	-6	-6	-4
C(2)–C(3)–C(4)–C(11)	3	6	0	3
C(3)–C(4)–C(11)–C(10)	-2	-2	4	0
C(4)–C(11)–C(10)–C(1)	0	-4	-2	-1
C(11)–C(10)–C(1)–C(2)	1	5	-3	-1
Cycle D				
C(13)–C(2)–C(3)–C(16)	-3	-5	-4	-3
C(3)–C(2)–C(13)–C(14)	-5	-5	-8	-6
C(2)–C(13)–C(14)–C(15)	4	6	6	5
C(13)–C(14)–C(15)–C(16)	5	2	8	6
C(14)–C(15)–C(16)–C(3)	-12	-11	-19	-16
C(15)–C(16)–C(3)–C(2)	11	12	17	14
Cycle E				
C(17)–C(15)–C(16)–C(20)	-10	-10	-17	-12
C(16)–C(15)–C(17)–C(18)	-1	1	-1	-5
C(15)–C(17)–C(18)–C(19)	9	6	11	10
C(17)–C(18)–C(19)–C(20)	-4	-2	-3	3
C(18)–C(19)–C(20)–C(16)	-8	-9	-15	-20
C(19)–C(20)–C(16)–C(15)	22	14	24	25
Cycle F				
C(21)–C(19)–C(20)–C(24)	-8	-7	-18	-19
C(20)–C(19)–C(21)–C(22)	5	2	7	2
C(19)–C(21)–C(22)–C(23)	1	4	8	10
C(21)–C(22)–C(23)–C(24)	-4	-4	-12	-5
C(22)–C(23)–C(24)–C(20)	0	-2	1	-12
C(23)–C(24)–C(20)–C(19)	6	7	14	23
Cycle G				
C(25)–C(23)–C(24)–C(28)			-4	-16
C(24)–C(23)–C(25)–C(26)			4	7
C(23)–C(25)–C(26)–C(27)			-1	5
C(25)–C(26)–C(27)–C(28)			-1	-8
C(26)–C(27)–C(28)–C(24)			0	-1
C(27)–C(28)–C(24)–C(23)			2	12
Cycle H				
C(29)–C(27)–C(28)–C(32)				-6
C(28)–C(27)–C(29)–C(30)				3
C(27)–C(29)–C(30)–C(31)				1
C(29)–C(30)–C(31)–C(32)				-2
C(30)–C(31)–C(32)–C(28)				0
C(31)–C(32)–C(28)–C(27)				4
Angles exocycliques				
Cycle B				
C(8)–C(9)–C(10)–C(1)	6	9	3	0
C(4)–C(11)–C(12)–C(5)	-7	-2	-1	0
Spirale interne				
C(4)–C(3)–C(16)–C(20)	16	18	23	13
C(3)–C(16)–C(20)–C(24)	22	19	35	31
C(16)–C(20)–C(24)–C(28)			17	30
C(20)–C(24)–C(28)–C(32)				13
δ	$\leq 0,5$	$\leq 0,5$	≤ 1	$\leq 0,5$

C(17)–C(18) et C(19)–C(20), comme ils le sont aussi dans [4], [5] et [6]. Les défauts de symétrie peuvent être estimés globalement par un indice Δ défini par $\Delta^2 = \langle (\tau - \tau')^2 \rangle$ où τ et τ' désignent des angles de torsion reliés par la symétrie de rotation binaire et où le calcul de la moyenne s'étend à toutes les paires d'angles de torsion endocycliques. On trouve ainsi $\Delta = 5, 2, 3$ et 1° pour [4]=Ph, première et seconde molécule, [5]=Ph et [6]=Ph.

Une autre manière de décrire la conformation globale d'un ruban hélicénaire est souvent utilisée. Elle consiste en un calcul des dièdres que forment entre eux les meilleurs plans correspondant aux noyaux benzéniques successifs du ruban. Les résultats d'un tel calcul sont présentés dans le Tableau 8. L'analyse de ce tableau montre bien l'analogie de conformation qui existe entre les hélicènes et les hélicènes greffés par un radical biphenylène. L'écart le plus important se situe au niveau du dièdre $D-E$ des pentahélicènes; on constate, en effet, plus de 5° de différence entre [5] et [5]=Ph. Il ne faut cependant pas perdre de vue le fait que la détermination de structure de [5] est ancienne et très peu précise, ce qui rend les différences d'angles dièdres peu significatives comme est, sans doute, tout aussi peu significatif le défaut de symétrie binaire ($10,4^\circ$ pour $D-E$ contre $16,9^\circ$ pour $E-F$) observé dans le pentahélicène [5]. La Fig. 5 où ont été superposées les molécules de [6] et [6]=Ph illustre la similitude de conformation dans la partie hélicénaire de ces molécules.

Tableau 8. Angles dièdres (°) entre les plans des cycles

	[4]=Ph		[4]	[5]=Ph	[5]	[6]=Ph	[6]
	Ph=Ph	Mol. 1					
A–B	0	3,1	3,5	1,6		0,6	
B–C	0	6,7	5,9	3,9		1,0	
C–D		10,7	8,9	9,3	16,9	15,1	10,3
D–E		9,8	8,7	8,0	15,9	10,4	14,5
E–F		10,7	9,2	10,2	16,4	16,9	15,3
F–G				13,6	17,0	15,0	15,2
G–H						10,1	9,8
δ estimé	0,1	0,5	0,5	4	1	?	0,5

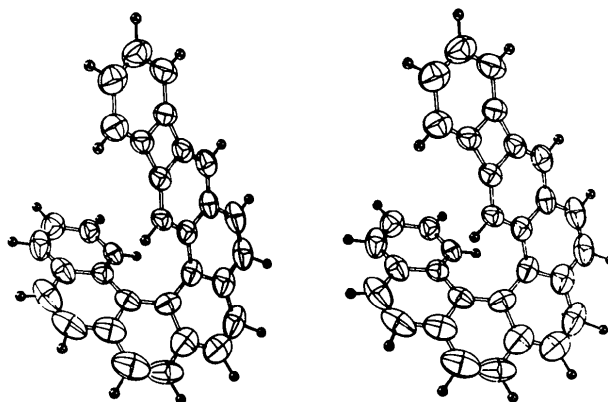


Fig. 4. Vue stéréoscopique de la molécule de [6]=Ph.

En comparant les angles de torsion homologues dans les deux molécules cristallographiquement indépendantes de [4]=Ph, on constate des différences qui vont bien au-delà des erreurs expérimentales, en particulier, au niveau de C(16)–C(20) où la différence de torsion endocyclique est de 8°. Ces molécules apparaissent

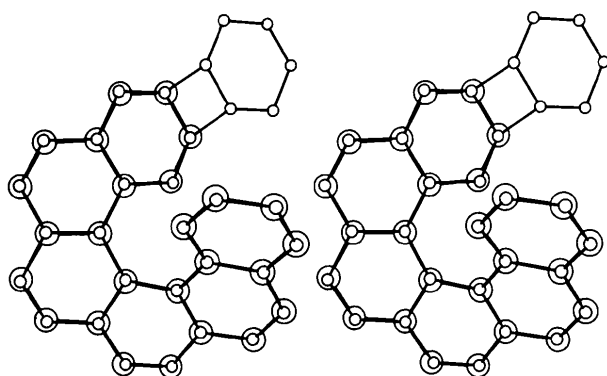


Fig. 5. Superposition de [6]=Ph (petits cercles) et de [6] (grands cercles).

Tableau 9. Principales distances (Å) entre atomes de carbone non directement liés des hélices internes [$\sigma < 0,01$ Å, sauf pour [4] ($\sigma \simeq 0,07$ Å) et pour [5] ($\sigma \simeq 0,2$ Å)]

	[6]	[6]=Ph
C(4)–C(32)	3,24	3,23
C(3)–C(32) et C(4)–C(28)*	3,06	3,07
C(16)–C(32) et C(4)–C(24)*	3,09	3,07
C(20)–C(32) et C(4)–C(20)*	3,04	3,03
C(16)–C(28) et C(3)–C(24)*	3,15	3,15
C(3)–C(28)	3,28	3,30
C(16)–C(24)	2,57	2,56
	[5]	[5]=Ph
C(4)–C(28)	3,1	3,05
C(3)–C(28) et C(4)–C(24)*	3,2	3,14
C(16)–C(28) et C(4)–C(20)*	3,2	3,04
C(3)–C(24)	3,1	3,14
	[4]	[4]=Ph†
C(4)–C(24)	3,00	3,03
C(3)–C(24) et C(4)–C(20)*	3,08	3,09
C(3)–C(20)	2,57	2,56

* Valeurs moyennes symétrisées par rapport à l'axe binaire de l'hélicène. L'écart entre les valeurs individuelles et les moyennes du tableau ne dépasse jamais 0,03 Å.

† Valeurs moyennes pour les deux molécules indépendantes.

donc comme relativement plastiques et déformables en fonction de leur entourage. Ce dernier point, qui semble contredire les commentaires faits ci-dessus, s'explique sans doute par le fait que [4] n'est pas à proprement parler un hélicène et que la rigidité moléculaire doit s'accroître avec le recouvrement des spires de l'hélice. Le même motif peut être invoqué pour expliquer le défaut de symétrie ($\Delta = 4,9^\circ$) dans la première molécule de [4]=Ph.

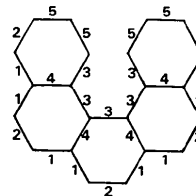
Il n'en reste pas moins que lorsque l'on compare les distances entre atomes de carbone de l'hélice interne dans les hélicènes, greffés ou non par le phénylène, une remarquable concordance apparaît comme le montre le Tableau 9. Cette constance dans les dimensions de l'hélice interne, constituée de la chaîne C(4)–C(3)–C(16)–C(20)–C(24)–C(28)–C(32), a déjà été mise en évidence (Joly, Defay, Martin, Declercq, Germain, Soubrier-Payen & Van Meerssche, 1977) et résulte logiquement des interactions stériques les plus marquantes.

Les longueurs de liaison et les angles de valence montrent dans les dérivés du biphenylène les mêmes traits caractéristiques que dans les hélicènes. Ce point ressort bien des données des Tableaux 10 et 11.

En ce qui concerne les angles de valence, les seuls, dans les fragments hélicéniques, à différer de manière significative de 120° sont ceux autour des carbones de la spirale interne de l'hélicène. Les angles exocycliques (3–3 dans le schéma du Tableau 10) entre les liaisons partant de ces atomes sont supérieurs à 120° . Ceci

Tableau 10. Valeurs moyennes des longueurs de liaison (Å) classées par catégories

Pour les dérivés du biphenylène, les valeurs afférentes au cycle C ont été exclues du calcul des moyennes. $\sigma < 0,01$ Å, sauf pour [4] où $\sigma = 0,03$ Å.



Liaisons	[4]=Ph	[4]	[5]=Ph	[6]=Ph	[6]
Externes longues (1)	1,42	1,42	1,43	1,42	1,42
Externes courtes (2)	1,34	1,34	1,34	1,32	1,33
Internes (3)	1,44	1,44	1,44	1,43	1,44
Communes à deux cycles (4)	1,42	1,42	1,42	1,43	1,42
En bout d'hélice (5)	1,38	1,39	1,38	1,37	1,37

Tableau 11. Valeurs moyennes ($^\circ$) des angles exocycliques entre liaisons du type 3 (moyenne des angles liés par la pseudosymétrie de rotation binaire) ($\sigma < 1^\circ$, sauf pour [4] où $\sigma \simeq 2^\circ$)

	[4]=Ph	[4]	[5]=Ph	[6]=Ph	[6]
C(16)	126	125		C(20)	126
C(3) et C(20)	123	124	C(16) et C(20)	124	124
			C(3) et C(24)	122	123
				C(16) et C(24)	124
				C(3) et C(28)	122

entraîne que les deux angles endocycliques correspondants (3–4), généralement égaux entre eux, soient inférieurs à 120°, la somme des angles autour d'un carbone ne différant pas de manière mesurable de 360° car le défaut de planéité des trois vecteurs (3–3–4) reste toujours faible localement.

Les données relatives au pentahélicène ont été écartées des Tableaux comparatifs 9 et 10, eu égard à leur imprécision trop importante.

Fragments biphenylène

Le biphenylène non substitué est plan, de symétrie approximative *mmm*. Dans les dérivés étudiés ici le fragment biphenylénique se déforme; les deux cycles *A* et *B* (Fig. 1) restent plans mais le cycle *C* se tord quelque peu pour s'intégrer au ruban hélicénique (voir Tableau 7). Les longueurs de liaison et les angles de valence s'écartent eux aussi légèrement des valeurs mesurées dans le biphenylène non substitué.

Tableau 12. Comparaison des longueurs de liaison moyennes (Å) dans les quatre fragments biphenylène étudiés (colonne *a*) aux longueurs correspondantes, non corrigées pour les oscillations rotationnelles, dans le biphenylène non condensé (colonne *b*; moyennes sur les longueurs équivalentes dans la symétrie idéale *mmm*)

	Noyau	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i> – <i>b</i>
C(1)–C(2)	<i>C</i>	1,437 (2)		+0,016
C(3)–C(4)	<i>C</i>	1,442 (2)		+0,021
C(7)–C(8)	<i>A</i>	1,400 (2)	1,421 (3)	–0,021
C(5)–C(6)	<i>A</i>	1,430 (2)		+0,009
C(1)–C(10)	<i>C</i>	1,342 (2)		–0,028
C(4)–C(11)	<i>C</i>	1,350 (2)	1,370 (2)	–0,020
C(8)–C(9)	<i>A</i>	1,376 (2)		+0,006
C(5)–C(12)	<i>A</i>	1,366 (2)		–0,004
C(2)–C(3)	<i>C</i>	1,426 (2)		+0,043
C(6)–C(7)	<i>A</i>	1,364 (2)	1,383 (4)	–0,019
C(10)–C(11)	<i>C</i> et <i>B</i>	1,439 (2)	1,423 (3)	+0,016
C(9)–C(12)	<i>A</i> et <i>B</i>	1,414 (2)		–0,009
C(9)–C(10)	<i>B</i>	1,504 (2)	1,511 (3)	–0,007
C(11)–C(12)	<i>B</i>	1,511 (2)		0

Comme on le voit aux Tableaux 5 et 6 les dimensions des fragments biphenylène sont très semblables dans les trois dérivés. Elles ne diffèrent pas plus entre elles que ne diffèrent les dimensions des deux molécules indépendantes de [4]=Ph. Ceci justifie le calcul des valeurs moyennes figurant aux Tableaux 5 et 6.

Dans le Tableau 12, les valeurs moyennes des longueurs de liaison, extraites du Tableau 5, sont comparées aux longueurs observées dans le biphenylène lui-même et symétrisées en considérant une molécule idéale de symétrie *mmm*. Des différences, peu importantes mais significatives apparaissent. Les plus grands écarts se manifestent dans le noyau *C* qui prend le caractère hélicénique: C(2)–C(3) et C(1)–C(10), 1,426 et 1,342 Å, deviennent des liaisons de type 4 et 2. Dans le noyau *A*, on retrouve le tendance à la localisation de trois doubles liaisons, caractéristique des deux noyaux phényle du biphenylène.

Ce projet a bénéficié d'un subside du Fonds de la Recherche Fondamentale Collective (FRFC). PV remercie l'Institut Belge pour la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (IRSIA) pour son aide financière.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa, Canada.
- DE RANGO, C., TSOUCARIS, G., DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G. & PUTZEYS, J. P. (1973). *Cryst. Struct. Commun.* **2**, 189–192.
- FAWCETT, J. K. & TROTTER, J. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 87–93.
- HIRSHFELD, F. L., SANDLER, S. & SCHMIDT, G. M. (1963). *J. Chem. Soc.* pp. 2108–2111.
- JOLY, M., DEFAY, N., MARTIN, R. H., DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G., SOUBRIER-PAYEN, B. & VAN MEERSSCHE, M. (1977). *Helv. Chim. Acta*, **60**, 537–560.
- MCINTOSH, A. O., ROBERTSON, J. M. & VAND, V. (1954). *J. Chem. Soc.* pp. 1661–1668.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1976). *MULTAN 76. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.