

Fig. 2. Stereoview perpendicular to *ac*.

The packing of the molecules of 3-CPPA in the unit (Fig. 2) involves the usual centrosymmetric hydrogen-bonded cyclic dimers [O...O 2.669 (4) Å], while outside these units there are no significant intermolecular associations.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 312–314

Structure du Tétraphényl-2,2',6,6' Bisélénapyranylidène-4:4'*

PAR A. LECLAIRE

Laboratoire de Cristallographie, Chimie et Physique des Solides, UA 251, ISMRA-Université,
14032 Caen CEDEX, France

ET C. REGNAULT DU MOTTIER ET G. LE COUSTOMER

Laboratoire des Composés Thioorganiques, UA 480, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 8 janvier 1985, accepté le 17 septembre 1985)

Abstract. C₃₄H₂₄Se₂, *M_r* = 590.5, monoclinic, *C2/c*, *a* = 28.93 (3), *b* = 5.5330 (9), *c* = 17.934 (2) Å, β = 118.91 (9)°, *V* = 2513 (1) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.561 Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$ = 0.71069 Å, μ = 3.19 mm⁻¹, *F*(000) = 1184, *T* = 294 K. *R* = 0.049 for 1255 observed reflections. The centrosymmetric molecules are approximately planar. The length of the C(3)–C(3') bond between the two selenapyranylidene rings is 1.418 Å and the average bond lengths in the ring are 1.884 Å for Se–C, 1.330 Å for C=C and 1.443 Å for C(3)–C. The molecules are packed in columns parallel to *b*, leading to a herring-bone stacking in the *bc* plane.

* Tétraphényl-3,3',5,5' diséléna-4,4' bicyclohexadiène-2,5 ylidène-1:1'.

The authors thank the Chinese University of Hong Kong for data collection, the Insecticides Department, Rothamsted Experimental Station, Harpenden, England, for the compound, and the University of Queensland for the use of computing facilities.

References

- DIAMOND, R. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 43–55.
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1966). *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 24–27.
 KENNARD, C. H. L. (1983). *APPLECRYST83*. A set of crystallographic programs for an Apple. Univ. of Queensland, Australia.
 KENNARD, C. H. L., SMITH, G. & WHITE, A. H. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 868–875.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 SHELDRIK, G. M. (1981). *SHELXTL User Manual*, revision 3. Nicolet XRD Corporation, Cupertino, California.
 SMITH, G., KENNARD, C. H. L. & WHITE, A. H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2885–2887.
 SMITH, G., KENNARD, C. H. L. & WHITE, A. H. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 275–277.
 SYNERHOLM, M. E. & ZIMMERMAN, P. W. (1945). *Contrib. Boyce Thompson Inst.* **14**, 91–103.

Introduction. Les bisélénapyranylidènes-4:4' offrent un intérêt dans le domaine des conducteurs organiques unidimensionnels. En effet, ils peuvent jouer le rôle de donneurs d'électron π dans les complexes organiques, lorsqu'associés à certains accepteurs tels que le tétracyano-7,7,8,8 *p*-quinodiméthane (TCNQ), ils sont oxydés et forment un cation radical possédant un sextet aromatique. De plus, lorsqu'ils sont substitués par des phényles porteurs en *para* de longues chaînes *n*-alkylées, ils présentent des états mésomorphes.

Ainsi, le tétraphényl-2,2',6,6' bisélénapyranylidène-4:4' a donné avec le TCNQ et la dichloro-2,3 dicyano-5,6 benzoquinone-1,4 (DDQ) des complexes à transfert de charge et avec l'iode des sels dont les propriétés électriques et optiques ont été étudiées (Es-Seddiki, Le Coustumer, Mollier & Devaud, 1982;

Amzil, Brutus, Le Coustumer, Hakiki, Hémidy, Mollier, Sauvée & Stavaux, 1983). Le composée a été synth tisi  par Es-Seddiki, Le Coustumer, Mollier & Devaud (1981).

Partie expérimentale. Cristal vert bronze, $0,52 \times 0,16 \times 0,03$ mm, allongé suivant **b**, obtenu par refroidissement et évaporation lente d'une solution chloroforme-acétonitrile. Paramètres de maille obtenus à partir de 25 réflexions sur CAD-4 Enraf-Nonius (Mo $K\alpha$ et monochromateur de graphite), mesures faites jusqu'à $\theta = 42^\circ$ avec un balayage $\omega - \theta$ de $(0,90 + 0,35 \operatorname{tg} \theta)^\circ$, une ouverture de compteur $(1 + \operatorname{tg} \theta)$ mm et un temps de mesure tel que $\theta(I)/I < 0,018$ mais limité à 60 s, 5479 réflexions uniques, $-36 \leq h \leq 36$, $0 \leq k \leq 6$, $0 \leq l \leq 23$. Absorption négligée. Contrôle de trois réflexions de référence toutes les 2000 s.

La résolution et l'affinement de la structure réalisés avec 1255 réflexions [$I > 3\sigma(I)$]. Groupe $C2/c$ déduit des plans et lignes de Harker de la fonction de Patterson dont la déconvolution donne Se. Les autres atomes non-hydrogène localisés par la méthode de l'atome lourd. H localisés par synthèse Fourier différence, xyz affinées par moindres carrés, B_{iso} fixés à $3,0 \text{ \AA}^2$. L'affinement par moindres carrés (sur F) avec une pondération $w = f(\sin \theta/\lambda)$ évaluée par le programme *POND* (Leclaire, non publié) conduit aux paramètres du Tableau 1 et aux $R = 0,049$ et $wR = 0,056$.* Sur la carte de Fourier différence finale $\rho < 0,47 \text{ e \AA}^{-3}$. $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,2$. Facteurs de diffusion atomique donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Ordinateur: IBM 3081-K.

Discussion. La molécule de tétraphényl-2,2',6,6' bis l napyranylid ne-4:4' (DIP Se φ_4) est constituée d'un dimère centrosymétrique (Fig. 1) approximativement plan comme celle de tétraphényl-2,2',6,6' bipyranylid ne-4:4' (DIP φ_4) (Chasseau, Gaultier, Hauw, Fugnitto, Gionis & Strzelecka, 1982) ou celle de tétraphényl-2,2',6,6' bithiapyranylid ne-4:4' (DIP S φ_4) (Luss & Smith, 1980).

Le Tableau 2 résume les longueurs de liaisons et les angles de valence des composés DIP Se φ_4 , DIP S φ_4 et DIP φ_4 . Nous remarquons une bonne concordance des longueurs et des angles des liaisons équivalentes chimiquement dans les molécules. Comme on pouvait le prévoir, la longueur $C-X$ ($X = O, S$ ou Se) croît avec le numéro atomique de l'élément X . Un léger allongement de la liaison centrale $C(3)-C(3')$ reliant les deux

hétérocycles appar it, mais la longueur reste voisine de $1,4 \text{ \AA}$, c'est-à-dire intermédiaire entre une liaison simple et une double liaison. Dans les trois composés, les longueurs de liaisons entre les carbones de l'hétérocycle sont respectivement les mêmes, compte tenu de l'écart type sur ces valeurs. Nous remarquons aussi que dans le DIP Se φ_4 les distances $C(1)\cdots C(3)$, $C(2)\cdots C(4)$ et $C(3)\cdots C(5)$ sont égales entre elles ($\approx 2,50 \text{ \AA}$) et égales à celles du composé DIP S φ_4 . La différence entre les angles correspondants du DIP S φ_4 et du DIP Se φ_4 semble provenir du fait que les cycles se conforment de façon à conserver les distances $C(1)-C(2)$, $C(2)-C(3)$, $C(3)-C(4)$, $C(4)-C(5)$, $C(1)\cdots C(3)$, $C(2)\cdots C(4)$ et $C(3)\cdots C(5)$ constantes malgré la variation de $X-C(1)$, $X-C(5)$, $X\cdots C(2)$ et $X\cdots C(4)$.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes équivalents*

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \beta_i \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_i$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Se	0,53899 (4)	0,47303 (23)	0,18715 (5)	6,24 (3)
C(1)	0,4753 (2)	0,4369 (12)	0,0841 (3)	2,8 (2)
C(2)	0,4700 (2)	0,2705 (13)	0,0270 (4)	2,9 (2)
C(3)	0,5076 (2)	0,0940 (13)	0,0305 (4)	2,7 (2)
C(4)	0,5617 (2)	0,1163 (12)	0,0973 (4)	2,9 (2)
C(5)	0,5817 (2)	0,2601 (12)	0,1653 (3)	2,8 (2)
C(6)	0,6384 (3)	0,2642 (13)	0,2314 (4)	3,0 (2)
C(7)	0,6585 (3)	0,4395 (17)	0,2934 (6)	5,0 (3)
C(8)	0,7105 (3)	0,4367 (19)	0,3569 (6)	5,7 (3)
C(9)	0,7444 (3)	0,2671 (19)	0,3578 (5)	5,0 (3)
C(10)	0,7259 (3)	0,0925 (19)	0,2977 (6)	5,8 (3)
C(11)	0,6732 (3)	0,0902 (17)	0,2345 (5)	4,9 (3)
C(12)	0,4330 (3)	0,6049 (12)	0,0754 (4)	2,7 (3)
C(13)	0,3800 (3)	0,5589 (15)	0,0158 (5)	4,5 (3)
C(14)	0,3403 (3)	0,7144 (19)	0,0082 (6)	5,2 (3)
C(15)	0,3517 (3)	0,9111 (16)	0,0606 (5)	4,4 (3)
C(16)	0,4034 (3)	0,9599 (15)	0,1191 (5)	4,0 (3)
C(17)	0,4433 (3)	0,8085 (14)	0,1263 (4)	3,4 (2)

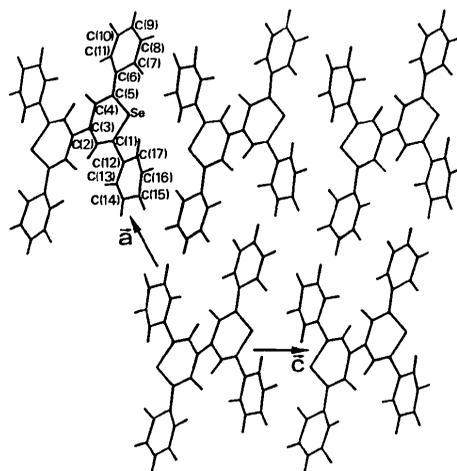


Fig. 1. Projection de la structure suivant **b**.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42487: 10 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.

L'hétérocycle est plié le long de l'axe Se...C(3) formant un angle dièdre de 169,4 (9)° entre les plans Se-C(1)-C(2)-C(3) et Se-C(5)-C(4)-C(3). Cette pliure confère à l'hétérocycle une conformation bateau où Se et C(3) sont respectivement à 0,15 (1) et 0,11 (1) Å au-dessus du plan moyen constitué des autres atomes du cycle. Cette déformation est plus accentuée que dans le DIP S φ_4 (0,13; 0,09 Å) et le DIP φ_4 [0,045 (4); 0,021 (6) Å].

Les plans moyens des deux hétérocycles séléniés du DIP Se φ_4 sont parallèles et distants de 0,38 Å; ce décalage résulte de l'interaction stérique des deux atomes d'hydrogène H(1) et H(2¹) se trouvant au contact de van der Waals. Le décalage est plus faible

Tableau 2. Distances et angles dans les molécules de DIP Se φ_4 , DIP S φ_4 et DIP φ_4

	DIP Se φ_4 (Ce travail)	DIP S φ_4 (Luss & Smith, 1980)	DIP φ_4 (Chasseau <i>et al.</i> , 1982)
X-C(1)	1,887 (5) Å	1,742 (3) Å	1,386 (7) Å
C(1)-C(2)	1,329 (9)	1,341 (5)	1,340 (8)
C(2)-C(3)	1,439 (10)	1,442 (4)	1,446 (8)
C(3)-C(4)	1,446 (7)	1,439 (5)	1,441 (8)
C(4)-C(5)	1,331 (9)	1,337 (5)	1,333 (8)
C(5)-X	1,881 (8)	1,747 (3)	1,392 (7)
C(3)-C(3')	1,418 (9)	1,389 (7)	1,385 (8)
C(1)-X-C(5)	99,1 (3)°	103,1 (2)°	118,2 (5)°
X-C(1)-C(2)	121,5 (5)	122,1 (2)	121,4 (5)
C(1)-C(2)-C(3)	129,3 (4)	127,6 (3)	122,7 (5)
C(2)-C(3)-C(4)	118,1 (5)	116,4 (3)	113,0 (5)
C(2)-C(3)-C(3')	121,3 (5)	121,8 (4)	122,8 (5)
C(3)-C(3)-C(4)	120,6 (6)	121,8 (4)	124,1 (5)
C(3)-C(4)-C(5)	128,8 (7)	127,7 (3)	128,2 (5)
C(4)-C(5)-X	121,8 (5)	122,1 (2)	121,2 (5)
C(5)-C(6)	1,488 (8) Å	1,482 (4) Å	1,478 (8) Å
C(6)-C(7)	1,376 (11)	1,377 (6)	1,395 (8)
C(7)-C(8)	1,380 (10)	1,376 (6)	1,389 (8)
C(8)-C(9)	1,351 (15)	1,351 (6)	1,375 (8)
C(9)-C(10)	1,351 (14)	1,350 (7)	1,382 (8)
C(10)-C(11)	1,393 (10)	1,375 (6)	1,391 (8)
C(11)-C(6)	1,375 (12)	1,377 (5)	1,399 (8)
C(5)-C(6)-C(7)	121,8 (7)°	121,9 (3)°	121,2 (5)°
C(5)-C(6)-C(11)	121,7 (5)	122,0 (3)	120,0 (5)
C(7)-C(6)-C(11)	116,5 (6)	116,0 (3)	118,7 (5)
C(6)-C(7)-C(8)	121,7 (9)	121,4 (4)	119,9 (5)
C(7)-C(8)-C(9)	120,9 (7)	121,3 (4)	121,2 (5)
C(8)-C(9)-C(10)	118,8 (7)	118,5 (4)	119,4 (5)
C(9)-C(10)-C(11)	120,7 (9)	120,9 (4)	120,4 (5)
C(10)-C(11)-C(6)	121,3 (7)	121,9 (4)	120,3 (5)
C(1)-C(12)	1,484 (10) Å	1,477 (4) Å	1,472 (8) Å
C(12)-C(13)	1,406 (9)	1,382 (5)	1,378 (8)
C(13)-C(14)	1,386 (13)	1,371 (5)	1,340 (8)
C(14)-C(15)	1,370 (13)	1,365 (6)	1,356 (8)
C(15)-C(16)	1,375 (10)	1,363 (6)	1,345 (8)
C(16)-C(17)	1,380 (13)	1,374 (5)	1,390 (8)
C(17)-C(12)	1,389 (10)	1,388 (5)	1,383 (8)
C(1)-C(12)-C(13)	120,6 (6)°	121,4 (3)°	120,8 (5)°
C(1)-C(12)-C(17)	122,3 (5)	121,7 (3)	120,5 (5)
C(13)-C(12)-C(17)	177,1 (7)	116,9 (3)	118,2 (5)
C(12)-C(13)-C(14)	120,6 (7)	121,1 (4)	119,7 (5)
C(13)-C(14)-C(15)	120,8 (7)	121,2 (4)	120,8 (5)
C(14)-C(15)-C(16)	119,5 (9)	118,7 (3)	120,2 (5)
C(15)-C(16)-C(17)	120,3 (7)	120,6 (4)	120,1 (5)
C(16)-C(17)-C(12)	121,7 (6)	121,5 (3)	120,9 (5)

Code de symétrie: (i) 1 - x, -y, -z.

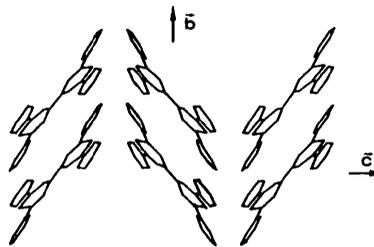


Fig. 2. Projection suivant a d'un des 'murs' de la structure montrant l'agencement en chevrons des molécules.

dans le DIP S φ_4 (0,30 Å) et le DIP φ_4 (0,03 Å); il croît linéairement avec l'angle C(2)-C(3)-C(4) [d (Å) = 0,0703 $\alpha_{2,3,4}^\circ$ - 7,8908 et une corrélation de 0,994].

Les cycles phényles C(6)-C(11) et C(12)-C(17) sont respectivement tournés de 11,7 (9) et 16,5 (9)° par rapport au demi-hétérocycle auquel ils sont rattachés et sont eux-mêmes tournés de 8,3 (9)° l'un par rapport à l'autre. Ces angles augmentent avec la taille de l'hétéroatome: ils valent 7,6; 10,2 et 2,6° pour le DIP φ_4 et 8,2; 12,5 et 4,3° pour le DIP S φ_4 .

Les valeurs moyennes des distances interatomiques C-C et C-H dans les cycles aromatiques valent respectivement 1,37 et 0,92 Å pour le phényle C(6)-C(11) et 1,38 et 0,93 Å pour le phényle C(12)-C(17); en outre, plus la liaison C-C est éloignée de l'atome de carbone lié à l'hétérocycle, plus sa longueur est courte.

Les molécules de DIP Se φ_4 s'empilent en colonnes parallèles à l'axe b (Fig. 2) avec un angle de 46,7° entre la normale au plan moyen de l'hétérocycle et l'axe de la colonne, ce qui conduit à une distance de 3,42 Å entre le plan moyen d'un hétérocycle d'une molécule et celui de son homologue par le centre de symétrie de la molécule, suivi d'une translation b. Des colonnes, se déduisant les unes des autres par un axe binaire, forment des 'murs' parallèles au plan bc dans lesquels les molécules de DIP Se φ_4 s'agencent en chevron avec un angle de 86,5° entre hétérocycles des deux colonnes adjacentes. Chaque 'mur' est décalé de b/2 par rapport à ses voisins. La cohésion de l'édifice cristallin est principalement assurée par des interactions de van der Waals.

Références

- AMZIL, J., BRUTUS, M., LE COUSTOMER, G., HAKIKI, M., HÉMIDY, J. F., MOLLIER, Y., SAUVÉ, J. P. & STAVAU, M. (1983). *J. Phys. C*, **44**(3), 1249-1252.
- CHASSEAU, D., GAULTIER, J., HAUW, C., FUGNITTO, R., GIONIS, V. & STRZELECKA, H. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1629-1631.
- ES-SEDDIKI, S., LE COUSTOMER, G., MOLLIER, Y. & DEVAUD, M. (1981). *Tetrahedron Lett.* **22**, 2771-2772.
- ES-SEDDIKI, S., LE COUSTOMER, G., MOLLIER, Y. & DEVAUD, M. (1982). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **86**, 71-77.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- LUSS, H. R. & SMITH, D. L. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 986-989.