

Fig. 3. The infinite cationic sheet of composition AgTeO_2^+ .

network is formed because of the sharing of corners between the TeO_4 polyhedra, while in $\text{Te}_2\text{O}_4\text{HNO}_3$ (Anderson, 1980) the alternate sharing of edges and corners leads to the formation of $\text{Te}-\text{O}$ sheets.

Ag forms two short bonds [2.349 (5) Å] to O atoms belonging to adjacent TeO_2 chains. In this way, the TeO_2 chains are linked to form positively charged sheets of composition AgTeO_2^+ parallel to ac (Fig. 3). The Ag coordination polyhedron is completed by four long contacts with nitrate O atoms [2.658 (6) and 2.668 (2) Å]. The nitrate ions are situated between the AgTeO_2^+ sheets. The nitrate ion deviates only slightly from ideal D_{3h} symmetry and distances are similar to those found for example for NaNO_3 [1.257 (1) Å; Paul

& Pryor, 1972]. The title compound thus contains positively charged layers separated by layers of discrete nitrate ions balancing the charge. Structures containing positively charged two-dimensional networks are rare in inorganic chemistry, the only other example known to us being the related $\text{Te}_2\text{O}_4\text{HNO}_3$ (Anderson, 1980), where the positively charged network has the composition $\text{Te}_2\text{O}_4\text{H}^+$. As with the title compound, layers containing discrete nitrate ions separate the positively charged sheets.

References

- ANDERSEN, L. (1985). Thesis, Univ. of Göteborg, Sweden.
 ANDERSON, J. B. (1980). *Monatsh. Chem.* **111**, 789–796.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–590.
 LINDQVIST, O. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 977–982.
 NARDELLI, M. (1983). *PARST83. A System of Computer Routines for Calculating Molecular Parameters from the Results of Crystal Structure Analysis*. Univ. of Parma, Italy.
 PAUL, G. L. & PRYOR, A. W. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2700–2702.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 429–432

Structure de la Tétrá(*p-n*-octylphényl)-5,10,15,20 Porphine de Zinc(II)

PAR A. CHIARONI ET C. RICHE

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190 Gif sur Yvette, France

C. BIED-CHARRETON

Laboratoire de Chimie de Coordination Biorganique, Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay (UA 255 du CNRS), Bâtiment 420, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

ET J. C. DUBOIS

Laboratoire Central de Recherche, Thomson CSF, Domaine de Corbeville, 91400 Orsay, France

(Reçu le 18 mars 1987, accepté le 27 octobre 1987)

Abstract. $\text{C}_{76}\text{H}_{92}\text{N}_4\text{Zn}$, $M_r = 1126.97$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 10.397$ (2), $b = 13.236$ (4), $c = 25.149$ (5) Å, $\alpha = 97.76$ (1), $\beta = 105.96$ (1), $\gamma = 84.84$ (1)°, $V = 3292$ (3) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.14$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 0.797$ mm⁻¹, $F(000) = 1212$. Final $R = 0.099$ for 4041 observed reflexions. The porphine skeleton is non-planar. The Zn atom is only 0.15 Å out of the plane of the core. Mean Zn...N distance is

2.024 (9) Å. The pertinent feature of the structure is the presence of four long aliphatic chains attached to the phenyl rings and lying approximately in the mean plane of the core. They adopt a centrosymmetric disposition, two of them being fully extended while the others are bent. The porphyrin nuclei are stacked in piles of dimers between which the chains are densely packed in parallel rows.

Introduction. L'obtention de matériaux moléculaires pour l'électronique est un domaine en plein développement. Il est en particulier intéressant d'obtenir des produits possédant des mésophases discotiques (Le Barny, Billard & Dubois, 1984). Ce sont généralement des molécules organiques possédant une structure aromatique plane entourée de longues chaînes aliphatiques. Si dans la série phtalocyanine de telles molécules ont été synthétisées et présentent effectivement des propriétés mésomorphes (Piechocki & Simon, 1985), dans la série porphyrine l'existence de telles transitions n'a encore été démontrée que sur un seul composé (Goodby, Robinson, Boon Keng Teo & Cladis, 1980).

Pour essayer de mieux comprendre les propriétés de tels produits, nous avons synthétisé une série de porphyrines possédant de longues chaînes aliphatiques à la périphérie du cycle. Aucun de ces produits n'a présenté les mésophases attendues. Toutefois, la tétra-(*p*-*n*-octylphényl)-5,10,15,20 porphine de zinc cristallisant, l'étude de la structure cristalline de ce composé a été entreprise dans le but d'obtenir des informations intéressantes sur ce type de molécules à l'état solide.

Partie expérimentale. La tétra(*p*-*n*-octylphényl)-5,10,15,20 porphine a été synthétisée par la méthode décrite par Fuhrhop (1975) en utilisant le *p*-*n*-octyl benzaldéhyde commercial (Kodak) comme produit de départ. La métallation a été effectuée par l'acétate de zinc en milieu chloroforme-éthanol. Après purification sur une colonne de gel de silice éluée par du chloroforme, le produit a été recristallisé lentement dans un mélange dichlorométhane-cyclohexane. Les cristaux se présentent sous forme de paillettes violettes très minces mais résistantes. Cristal de 0,25 × 0,20 × 0,08 mm. Diffractomètre Philips PW 1100, monochromateur de graphite, radiation du cuivre, méthode de balayage ($\theta-2\theta$) jusqu'à $\theta = 60^\circ$ ($h = \pm 11, k = \pm 14, l$ à 27). 72 réflexions d'axes et d'équateurs pour la détermination précise des paramètres de la maille. 9777 réflexions enregistrées dont 4041 observées telles que $I > 3\sigma(I)$. Trois réflexions de référence mesurées toutes les deux heures ne montrent aucune décomposition du cristal dans le temps. Corrections de Lorentz-polarisation, correction empirique d'absorption selon la méthode de Walker & Stuart (1983). Structure résolue par la méthode de l'atome lourd. Affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique par la méthode des moindres carrés. Minimisation de $\sum w(F_o - |F_c|)^2$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$. L'affinement converge rapidement jusqu'à un R de 0,12, mais les quatre derniers atomes des chaînes aliphatiques portées par les phényles fixés en C(5) et C(15) présentent des facteurs de température très élevés (B de 12 à 40 Å²) suggérant un désordre de position. Les atomes des deux autres chaînes s'affinent aisément, bien que les atomes terminaux soient aussi très agités [B variant de 9 à 20 Å²

pour la chaîne en C(20)]. Diverses tentatives d'affinement pour interpréter un désordre éventuel des atomes en fin de chaînes ayant échoué on a admis que ces atomes étaient soumis à une très forte agitation thermique anisotrope, l'amplitude du déplacement atteignant 0,6 Å au voisinage de la position moyenne observée sur les séries de densité électronique. L'introduction de coefficients d'agitation thermique anisotropes pour l'atome de zinc abaisse le facteur R à 0,11. L'affinement anisotrope de tous les atomes de la molécule (à l'exception de ceux des chaînes) n'améliorant pas le facteur R , seul l'atome de zinc a été conservé anisotrope. Les atomes d'hydrogène (dont ceux des groupes pyrroles apparaissent sur la série différence) ont tous été calculés à 1,00 Å de l'atome porteur et affectés d'un facteur de température équivalent à celui de cet atome. L'affinement a finalement été conclu en contraignant les fins de chaînes très agitées à conserver des distances et des angles normaux (distances C—C de 1,55 (5) Å et distances C...C...C de 2,55 (5) Å), les facteurs de température étant bloqués aux valeurs maxima trouvées sur la chaîne non déformée la plus agitée. Schéma de pondération $w = 1/\sigma^2(F_o) + 0,0035F_o^2$, $S = 1,8$; $R = 0,099$, $wR = 0,107$ calculés à partir des 4041 réflexions observées, $\rho_{\max} = 0,61$, $\rho_{\min} = -0,86$ e Å⁻³ sur la série différence finale. Logiciel *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Les contraintes géométriques imposées et l'impossibilité de rendre compte dans l'affinement de la forte agitation thermique conduisent à des valeurs élevées des facteurs R et wR . Les coordonnées atomiques figurent dans le Tableau 1.*

Discussion. La molécule en modèle compact (Motherwell & Clegg, 1978), vue perpendiculairement au plan du cycle porphyrine, est donnée sur la Fig. 1. Il apparaît immédiatement que le coeur de la molécule n'est pas plan, le cycle porphine est ondulé et adopte une pseudo-symétrie D_{2d} . L'atome du zinc est dévié de 0,15 Å du plan moyen des 24 atomes du coeur, soit de 0,09 Å du plan des quatre atomes d'azote. Cette déviation relativement faible est une conséquence de l'association de la molécule en dimère (voir *Empilement cristallin*). Elle est nulle dans la meso-tétraphényl porphyrine de zinc (TPPZn) solvatée ou non par le toluène (Scheidt, Kastner & Hatano, 1978; Scheidt, Mondal, Eigenbrot, Adler, Radonovitch & Hoard, 1985) et dans les porphyrines où l'atome de zinc est coordonné axialement par deux molécules identiques: la TPPZn(THF)₂ (Schauer, Anderson, Eaton & Eaton,

* Les listes des facteurs de structure, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances interatomiques et des angles de valence ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44496; 27 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.

1985), la TPPZn(OH₂)₂ (Glick, Cohen & Hoard, 1967). Dans toutes ces molécules l'atome de zinc est situé sur un centre de symétrie de la maille et le coeur de la molécule montre une symétrie C_{2h}.

Dans le cas présent, deux cycles pyrroles [contenant les atomes N(1) et N(3)] s'abaissent sous le plan des quatre atomes d'azote alors que les deux autres cycles

[contenant N(2) et N(4)] se relèvent au-dessus de ce plan. Sur la Fig. 2 sont reportés les déplacements des atomes du coeur à ce plan. Ces différents cycles incluant respectivement les atomes N(1), N(2), N(3), N(4) font des angles dièdres de 4,3, 11,7, 6,0 et 7,7° avec le plan moyen des 24 atomes (ces angles sont de 5,5 et 1,7° dans la TPPZn).

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$) des atomes non-hydrogène et facteurs de température isotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^2$)

	x	y	z	U		x	y	z	U
Zn	622 (1)	1557 (1)	4701 (1)	44 (1)*	C(37)	1588 (12)	227 (9)	7461 (5)	60 (3)
N(1)	-473 (8)	2746 (6)	4342 (3)	47 (2)	C(38)	2930 (12)	162 (9)	7728 (5)	58 (3)
C(1)	-655 (11)	2983 (8)	3803 (4)	47 (2)	C(39)	3813 (13)	315 (9)	7426 (5)	63 (3)
C(2)	-1609 (11)	3841 (9)	3710 (5)	57 (3)	C(40)	3385 (11)	504 (8)	6877 (4)	51 (2)
C(3)	-2002 (11)	4134 (8)	4179 (4)	50 (3)	C(41)	3457 (14)	-59 (11)	8331 (5)	84 (4)
C(4)	-1278 (11)	3485 (8)	4588 (4)	48 (2)	C(42)	2512 (13)	138 (10)	8690 (5)	75 (3)
C(5)	-1293 (11)	3591 (8)	5139 (4)	44 (2)	C(43)	3106 (14)	-72 (11)	9285 (5)	87 (4)
N(2)	202 (9)	2097 (7)	5425 (4)	52 (2)	C(44)	2194 (16)	155 (13)	9649 (6)	106 (5)
C(6)	-524 (11)	2972 (8)	5552 (5)	50 (2)	C(45)	2804 (15)	-57 (12)	10255 (6)	95 (4)
C(7)	-385 (11)	3191 (9)	6133 (5)	53 (3)	C(46)	1865 (16)	277 (13)	10625 (6)	108 (5)
C(8)	388 (10)	2438 (8)	6361 (5)	48 (2)	C(47)	2487 (17)	70 (13)	11215 (7)	123 (6)
C(9)	772 (11)	1714 (8)	5943 (4)	47 (2)	C(48)	1616 (20)	363 (15)	11574 (8)	152 (7)
C(10)	1546 (10)	821 (8)	6017 (4)	44 (2)	C(49)	3545 (10)	1268 (8)	4087 (4)	43 (2)
N(3)	1806 (8)	401 (6)	5070 (3)	43 (2)	C(50)	4903 (11)	1390 (8)	4353 (5)	54 (3)
C(11)	1955 (11)	174 (8)	5604 (4)	46 (2)	C(51)	5678 (12)	2162 (9)	4155 (5)	58 (3)
C(12)	2683 (11)	-782 (9)	5665 (5)	57 (3)	C(52)	5170 (12)	-2841 (9)	3693 (5)	55 (3)
C(13)	3010 (11)	-1137 (9)	5188 (5)	56 (3)	C(53)	3822 (11)	-2710 (9)	3435 (5)	55 (3)
C(14)	2474 (10)	-370 (8)	4805 (4)	45 (2)	C(54)	3016 (12)	-1952 (8)	3624 (5)	55 (3)
C(15)	2715 (10)	-384 (8)	4286 (4)	42 (2)	C(55)	6050 (13)	3638 (9)	3441 (5)	68 (3)
N(4)	1260 (8)	1130 (6)	4005 (3)	46 (2)	C(56)	6212 (15)	-3384 (11)	2883 (6)	97 (4)
C(16)	2152 (10)	332 (8)	3911 (4)	42 (2)	C(57)	7088 (19)	-4099 (14)	2625 (7)	127 (6)
C(17)	2381 (11)	356 (9)	3387 (5)	57 (3)	C(58)	7217 (20)	-3674 (16)	2097 (8)	144 (1)
C(18)	1639 (11)	1129 (8)	3154 (5)	54 (3)	C(59)	6083 (22)	-3455 (17)	1663 (9)	164 (1)
C(19)	906 (11)	1648 (8)	3531 (4)	50 (3)	C(60)	6329 (25)	-3275 (18)	1086 (9)	189 (1)
C(20)	14 (11)	2472 (8)	3438 (4)	48 (2)	C(61)	5078 (28)	3006 (21)	715 (11)	219 (1)
C(21)	-2171 (11)	4429 (8)	5327 (4)	47 (2)	C(62)	5094 (28)	-2942 (21)	186 (11)	239 (1)
C(22)	-1914 (12)	5464 (9)	5339 (5)	61 (3)	C(63)	-273 (11)	2880 (9)	2877 (5)	52 (3)
C(23)	-2722 (11)	6219 (9)	5527 (4)	55 (3)	C(64)	365 (14)	3662 (11)	2817 (6)	84 (4)
C(24)	-3795 (11)	6029 (9)	5721 (5)	55 (3)	C(65)	100 (15)	4024 (12)	2272 (6)	95 (4)
C(25)	-4068 (11)	5006 (8)	5701 (4)	56 (3)	C(66)	-785 (15)	3574 (11)	1843 (6)	78 (4)
C(26)	-3260 (10)	4221 (8)	5508 (4)	50 (2)	C(67)	-1430 (17)	2799 (12)	1900 (7)	110 (5)
C(27)	-4613 (12)	6872 (9)	5958 (5)	66 (3)	C(68)	-1171 (15)	2463 (11)	2430 (6)	90 (4)
C(28)	-4359 (15)	6821 (11)	6598 (5)	92 (4)	C(69)	-1082 (17)	3961 (12)	1267 (7)	114 (5)
C(29)	-5132 (17)	7624 (12)	6870 (6)	116 (5)	C(70)	-766 (17)	3243 (12)	827 (6)	112 (5)
C(30)	-4761 (20)	7612 (13)	7499 (6)	139 (1)	C(71)	-968 (19)	3690 (14)	271 (7)	134 (6)
C(31)	-4882 (21)	6744 (15)	7724 (7)	164 (1)	C(72)	-677 (22)	2975 (16)	-169 (9)	160 (8)
C(32)	-4482 (24)	6856 (17)	8386 (7)	189 (1)	C(73)	-912 (22)	3408 (16)	-730 (9)	162 (8)
C(33)	-3336 (25)	6195 (20)	8616 (9)	229 (1)	C(74)	-668 (25)	2735 (18)	-1174 (10)	180 (9)
C(34)	-3204 (27)	6215 (20)	9239 (9)	249 (1)	C(75)	-1047 (29)	3226 (21)	-1726 (11)	213 (11)
C(35)	2046 (10)	541 (8)	6604 (4)	43 (2)	C(76)	-817 (29)	2542 (21)	-2108 (11)	243 (13)
C(36)	1147 (12)	411 (8)	6908 (5)	60 (3)					

* Coefficients d'anisotropie de l'atome de zinc:

$$\begin{matrix} U_{11} & U_{22} & U_{33} & U_{23} & U_{13} & U_{12} \\ 0,0413 & 0,0460 & 0,0410 & 0,0061 & 0,0107 & 0,0033 \end{matrix}$$

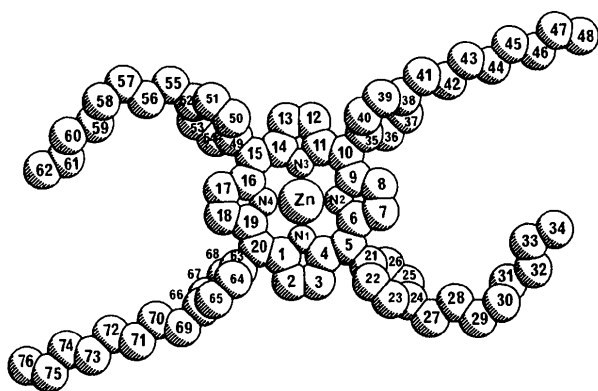


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule avec numérotation des atomes.

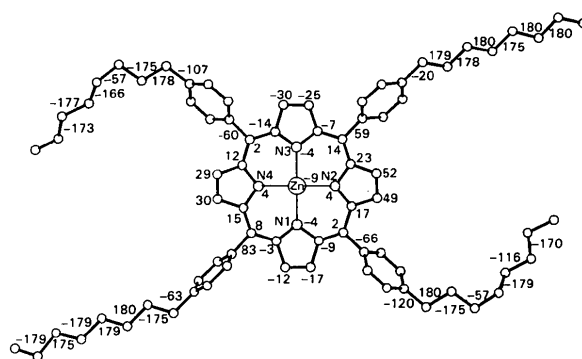


Fig. 2. Distances ($\text{\AA} \times 10^2$) des atomes du coeur de la molécule au plan moyen des quatre atomes d'azote et angles de torsion ($^\circ$) sur les chaînes.

A l'erreur expérimentale près, les quatre liaisons $Zn \cdots N$ sont identiques. Leur valeur moyenne de 2,024 Å est légèrement inférieure à celle de 2,037 Å trouvée dans la TPPZn. Lorsqu'il y a mono ou bisubstitution sur l'atome de zinc cette distance peut s'allonger jusqu'à 2,076 Å (Schauer, Anderson, Eaton & Eaton, 1985).

Comme dans toutes les tétraphénylporphyrines, les quatre phényles tendent à se placer perpendiculairement au plan moyen central de la molécule. Les différents phényles rattachés respectivement aux atomes C(5), C(10), C(15) et C(20) sont inclinés de 60,4, 55,8, -57,9 et -78,1° (dans la TPPZn ces angles sont de 68,0 et 71,7°).

L'originalité de la molécule réside principalement en la présence de longues chaînes aliphatiques fixées en *para* de chaque groupe phényle. Les deux chaînes liées aux phényles en C(10) et C(20), les moins agitées dans l'affinement, sont en position étendue alors que les deux autres chaînes liées aux phényles en C(5) et C(15) se recourbent. La disposition de ces chaînes quasi-centrosymétrique par rapport à l'atome de zinc, est parfaitement traduite par la valeur des angles de torsion correspondants reportés sur la Fig. 2. Le repliement des deux chaînes au niveau des atomes C(28), C(29), C(30), C(31) et C(56), C(57), C(58), C(59) se caractérise par un angle de torsion identique de -57°.

Pour chacune de ces chaînes, l'écart maximum des atomes au plan moyen central n'excède pas 1 Å alors que la molécule située dans le plan (101) de la maille s'étend sur 26 Å. On peut donc considérer les quatre chaînes coplanaires avec le noyau central.

Empilement cristallin. La Fig. 3 représente en stéréographie l'assemblage des molécules dans le cristal

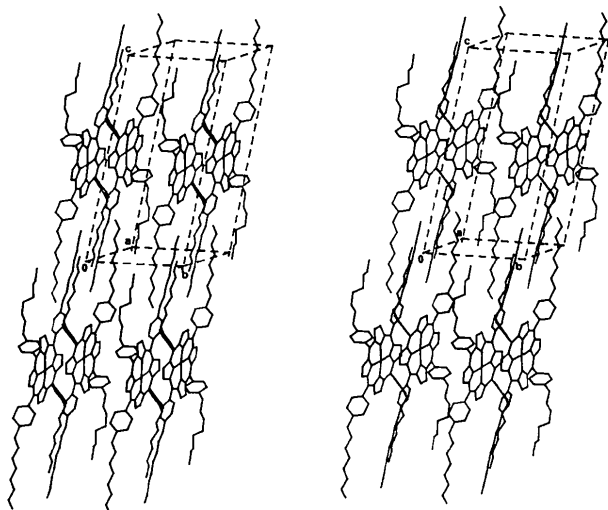


Fig. 3. Projection selon l'axe a de l'empilement cristallin.

projeté suivant l'axe a. On observe immédiatement que les coeurs aromatiques s'empilent dans la direction de l'axe b et qu'entre ces empilements aromatiques, les chaînes aliphatiques se déploient d'une maille à l'autre en rangées parallèles. Le repliement des chaînes liées aux phényles en C(5) et C(15) favorise au maximum le recouvrement des chaînes au sein du cristal.

Si on considère l'empilement aromatique, on remarque que les molécules s'associent par paires, constituées chacune d'une molécule de base (x, y, z) et d'une molécule centrosymétrique (-x, -y, -x+1) dont l'écartement est de 3,76 Å, qui s'incurvent en leur centre rapprochant ainsi les atomes de Zn (la distance d'un atome de Zn au plan moyen de la deuxième molécule est de 3,50 Å). D'un dimère à l'autre l'espacement entre plans parallèles est de 4,14 Å.

Dans chaque dimère, les centres moléculaires se recouvrent partiellement: des distances courtes existent entre les atomes Zn, N(1) et N(2) d'une molécule et les atomes C(11), C(12), C(13) et C(14) du groupe pyrrole [N(3)] de l'autre molécule, et réciproquement [$Zn \cdots C(11)$ 3,54; $Zn \cdots C(12)$ 3,52; $N(1) \cdots C(12)$ 3,62; $N(2) \cdots C(13)$ 3,54 et $N(2) \cdots C(14)$ 3,63 Å]. Les chaînes allongées d'une part, les chaînes repliées d'autre part, tendent à s'aligner le plus parfaitement possible.

Ces dimères traduisent la formation d'un complexe entre l'atome de zinc et les électrons π de la porphyrine associée, analogue à celui observé par Hazell (1986) dans la TPPCd.

Références

- FUHRHOP, J. H. (1975). *Porphyryns and Metalloporphyrins*, édité par K. M. SMITH, pp. 757-869. Amsterdam: Elsevier.
- GLICK, M. D., COHEN, G. H. & HOARD, J. L. (1967). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1996-1998.
- GOODY, J. W., ROBINSON, P. S., BOON KENG TEO & CLADIS, P. E. (1980). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **56**, 303-309.
- HAZELL, A. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 296-299.
- LE BARNY, P., BILLARD, J. & DUBOIS, J. C. (1984). *Some New Thermotropic Discogens, Liquid Crystals and Ordered Fluids*, édité par A. C. GRIFFIN & J. F. JOHNSON, Tome 4, pp. 57-74. New York: Plenum.
- MOTHERWELL, W. D. S. & CLEGG, W. (1978). *PLUTO78*. Programme pour le dessin des structures moléculaires et cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- PIECHOCKI, C. & SIMON, J. (1985). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, pp. 259-260.
- SCHAUER, C. K., ANDERSON, O. P., EATON, S. S. & EATON, G. R. (1985). *Inorg. Chem.* **24**, 4082-4086.
- SCHEIDT, W. R., KASTNER, M. E. & HATANO, K. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 706-710.
- SCHEIDT, W. R., MONDAL, J. U., EIGENBROT, C. W., ADLER, A., RADONOVICH, L. J. & HOARD, J. L. (1985). *Inorg. Chem.* **25**, 795-799.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158-166.