

- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1978). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- PRANGÉ, T. & PASCARD, C. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1812–1819.
- PRÉCIGOUX, G., GEOFFRE, S., HOSPITAL, M. & LEROY, F. (1982). *Acta Cryst.* B38. Sous presse.
- RAMACHANDRAN, G. N., RAMAKRISHNAN, C. & SASISEKHARAN, V. (1963). *J. Mol. Biol.* 7, 95.
- STENKAMP, R. E. & JENSEN, L. H. (1973). *Acta Cryst.* B29, 2872–2878.
- WEI, C. H., DOHERTY, D. G. & EINSTEIN, J. R. (1972). *Acta Cryst.* B28, 907–915.

Acta Cryst. (1982). B38, 1629–1631

Tétraphényldipyranylidène* (DIP ϕ_4)

PAR D. CHASSEAU, J. GAULTIER ET C. HAUW

Laboratoire de Cristallographie, LA 144, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

ET R. FUGNITTO, V. GIANIS ET H. STRZELECKA

Groupe de Recherche n° 12, CNRS, 2 rue Dunant, 94320 Thiais, France

(Reçu le 3 novembre 1981, accepté le 15 décembre 1981)

Abstract. C₃₄H₂₄O₂, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 6.046$ (2), $b = 17.070$ (3), $c = 14.139$ (2) Å, $\beta = 123.44$ (2)°, $V = 1217.6$ Å³, $Z = 2$, $F(000) = 488$, $M_r = 464$, $d_c = 1.266$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 0.62$ mm⁻¹. The structure was solved from diffractometer data by the analysis of the Patterson function and refined by block-diagonal least squares to $R = 0.043$ for 631 observed reflexions. The centrosymmetric molecules are nearly planar. The C(3)–C(3') bond joining the pyranilidene rings is 1.385 Å and the chemically unique bonds in the rings average 1.389 for O–C(1), 1.337 for C(1)–C(2) and 1.443 Å for C(2)–C(3). The molecules pack plane to plane in columns along **a**; adjacent stacks of parallel molecules in the **c** direction form (010) sheets.

Introduction. Les molécules de dipyranylidène présentent un intérêt certain dans deux domaines de recherches importants: les conducteurs organiques unidimensionnels et les mésophases discotiques. En effet, elles peuvent donner un radical cation qui associé en tant que donneur au tétracyano-*p*-quinodiméthane permet la formation de complexes de transfert de charge, conducteurs organiques unidimensionnels remarquables par leurs propriétés électriques magnétiques (Alizon *et al.*, 1976, 1977) et optiques (Strzelecka, Rivory & Schönfelder, 1979). D'autre part, par fixation

sur les cycles phényles de quatre chaînes latérales *n*-alkyles C_{*n*}H_{2*n*+1}, elles forment à pression ambiante, au moins pour $n = 9$ et 12, des mésophases discotiques de symétrie binaire ou tétragonale (Fugnitto, Strzelecka, Zann, Dubois & Billard, 1980).

La synthèse du dipyranylidène fait appel à une méthode simple: la réduction par le zinc de sels de pyrylium portant en positions 2 et 6 des substituants aromatiques (Fabre, Fugnitto & Strzelecka, 1976). L'échantillon utilisé pour la mesure par diffraction X est un monocristal de couleur rouge, en forme d'aiguille de longueur 0,3 mm et de section 0,08 × 0,03 mm.

Les intensités de 1299 réflexions indépendantes (631 observées) ont été mesurées sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4 muni d'un monochromateur au graphite en utilisant la radiation Cu *K* α . Ces intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation, mais aucune correction d'absorption n'a été effectuée. Les facteurs de diffusion des atomes O, N et C sont extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) tandis que pour les atomes d'hydrogène ont été retenues les valeurs de Stewart, Davidson & Simpson (1965).

La structure a été résolue par l'analyse de la fonction de Patterson. L'affinement de la structure a été conduit de la manière suivante: affinement des paramètres de position des atomes N, O, C et de leurs coefficients d'agitation thermique isotrope ($R = 0,13$) puis anisotrope ($R = 0,065$) et introduction des atomes d'hydrogène pour l'affinement terminal. Le facteur $R = \sum (|F_o|$

* Nom alternatif: tétraphényl-2,2',6,6' bi-4*H*-pyranilidène-4 : 4'.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
C(1)	0,5505 (9)	-0,0761 (3)	0,1305 (4)	4,5
C(2)	0,3485 (8)	-0,0335 (3)	0,1166 (4)	4,4
C(3)	0,1033 (9)	-0,0227 (3)	0,0075 (4)	4,2
C(4)	0,1035 (8)	-0,0608 (3)	-0,0835 (4)	4,3
C(5)	0,3056 (8)	-0,1038 (3)	-0,0675 (4)	4,7
C(6)	0,3336 (9)	-0,1434 (3)	-0,1533 (4)	4,8
C(7)	0,5767 (9)	-0,1737 (3)	-0,1256 (4)	5,3
C(8)	0,5981 (10)	-0,2092 (3)	-0,2086 (4)	6,6
C(9)	0,3827 (11)	-0,2156 (3)	-0,3184 (4)	7,3
C(10)	0,1416 (10)	-0,1851 (3)	-0,3471 (4)	7,4
C(11)	0,1153 (9)	-0,1495 (3)	-0,2653 (4)	6,1
C(12)	0,8142 (8)	-0,0865 (3)	0,2354 (4)	4,5
C(13)	0,8693 (10)	-0,0574 (3)	0,3371 (4)	7,9
C(14)	1,1239 (11)	-0,0659 (4)	0,4349 (4)	9,5
C(15)	1,3164 (9)	-0,1037 (3)	0,4312 (4)	7,7
C(16)	1,2654 (10)	-0,1329 (3)	0,3328 (4)	7,2
C(17)	1,0140 (9)	-0,1251 (3)	0,2343 (4)	5,9
O(18)	0,5325 (6)	-0,1148 (2)	0,0403 (2)	5,1

— $|F_c|/\sum |F_o|$ prend la valeur 0,043* pour l'ensemble des 631 réflexions observées et 0,062 si l'on y ajoute les réflexions non observées telles que $|F_c| > F_o$ et $|F_c| < 3F_o$ (797 réflexions considérées); le schéma de pondération utilisé au stade final de l'affinement est tel que $w = 1$ si $|F_o| < P$ et $w = P^2/F_o$ si $|F_o| > P$ avec $P = [F_o^2(\max)/10]^{1/2}$. Le Tableau 1 rassemble les paramètres de position et d'agitation thermique de tous les atomes.

Discussion. Les longueurs de liaison et angles de valence sont reportés sur la Fig. 1. Les écarts-type sont de l'ordre de 0,008 Å pour les distances C—C, de 0,007 Å pour les distances C—O, de 0,05 Å pour les distances C—H; ils sont de 0,5° pour les angles.

Dans l'hétérocycle, nous pouvons noter la présence de deux liaisons doubles bien localisées et un pincement du cycle au niveau de l'atome C(3). La liaison C(3)—C(3')† présente un caractère intermédiaire entre la simple et la double liaison. Si nous comparons cet hétérocycle avec celui du tétraphényldithiapyranylidène‡ DIPS ϕ_4 (Luss & Smith, 1980), nous

* Les listes des facteurs de structure, des positions atomiques des atomes d'hydrogène et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36614: 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.

† Code de symétrie: (') —x, -y, -z.

‡ La structure cristalline de ce composé a été publiée par Luss & Smith; mais, simultanément et indépendamment, nous avons effectué un travail identique. Les résultats mentionnés ci-dessous concernant le DIPS ϕ_4 proviennent de nos calculs personnels, d'ailleurs parfaitement conformes avec ceux des auteurs déjà cités.

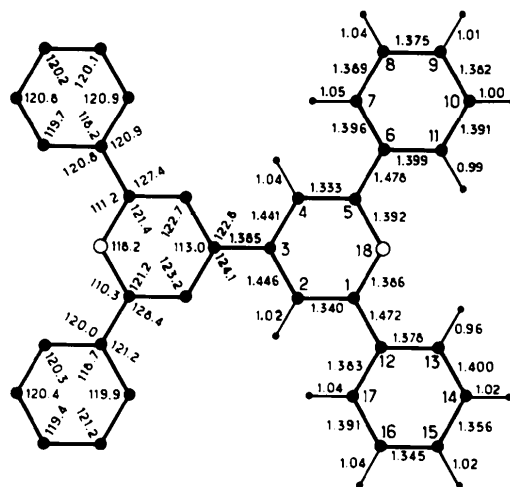


Fig. 1. Longueurs de liaison (Å) et angles de valence (°).

Tableau 2. Plans moyens des molécules et écarts des atomes à ces plans

Plans moyens définis par les atomes C(1), C(2), C(4), C(5) dans le référentiel \mathbf{a} , \mathbf{b} , $\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}$

$$\text{DIP } \phi_4: 0,5617X + 0,8144Y - 0,1460Z = 0,011$$

$$\text{DIPS } \phi_4: 0,2893X + 0,6635Y - 0,6900Z = 1,688$$

Écarts des atomes à ce plan (Å)

	DIP ϕ_4	DIPS ϕ_4		DIP ϕ_4	DIPS ϕ_4
C(1)	0,004 (6)	0,00	C(3)	-0,021 (6)	0,09
C(2)	-0,004 (6)	0,00	O(18)	-0,045 (4)	
C(4)	0,004 (6)	0,00	S		0,13
C(5)	-0,004 (6)	0,00	C(3')	0,000 (6)	0,21
C(1')	-0,026 (6)	0,30			
C(2')	-0,017 (6)	0,30			
C(4')	-0,026 (6)	0,30	O(18')	0,024 (6)	
C(5')	-0,017 (6)	0,30	S'		0,17

remarquons également la présence des liaisons doubles, la même symétrie autour de la direction C(3)—C(3'), mais en revanche l'angle C(2)—C(3)—C(4) est plus faible, 113,0 au lieu de 116,4°, alors que l'angle C(1)—S—C(5) vaut 103,1° au lieu de 118,2° pour son équivalent C(1)—O—C(5). La liaison centrale est identique.

Les cycles phényles présentent tous deux une symétrie axiale autour des directions C(6)—C(9) et C(12)—C(15) respectivement. Comme dans le cas du tétraphényldithiapyranylidène, les deux longueurs en extrémité de cycle sont raccourcies, surtout dans un cas (1,345 et 1,356 Å pour 1,352 et 1,364 Å dans le composé soufré).

L'hétérocycle n'est pas rigoureusement plan comme la montrent les écarts au plan moyen (P) des atomes C(1)—C(2)—C(4)—C(5) (Tableau 2); la déformation, de type bateau, s'avère beaucoup plus faible que dans le dérivé soufré puisque par exemple l'atome d'oxygène

n'est qu'à 0,045 Å de ce plan au lieu de 0,13 Å pour l'atome de soufre. Le décalage entre les deux hétérocycles, centrosymétriques donc parallèles, n'est ici que de 0,03 Å alors qu'il est de 0,30 Å pour le composé soufré.

Les deux cycles phényles sont plans (écarts des six atomes inférieurs à 0,01 Å) et font respectivement avec l'hétérocycle des angles dièdres de 10,2 et 7,6°, comparables à ceux rencontrés dans le dérivé soufré (12,5 et 8,2°); ils font entre eux un angle de 2,6°.

Les molécules forment des colonnes régulières de direction **a** (Fig. 2); la normale au plan de l'hétérocycle fait avec cette direction un angle de 55,3° et avec la

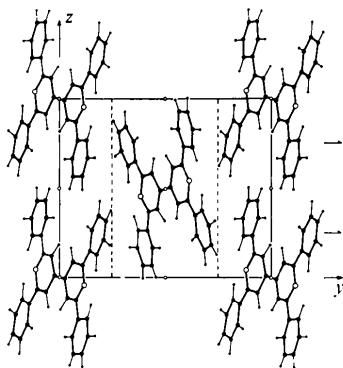


Fig. 2. Projection de la structure selon la direction **a**.

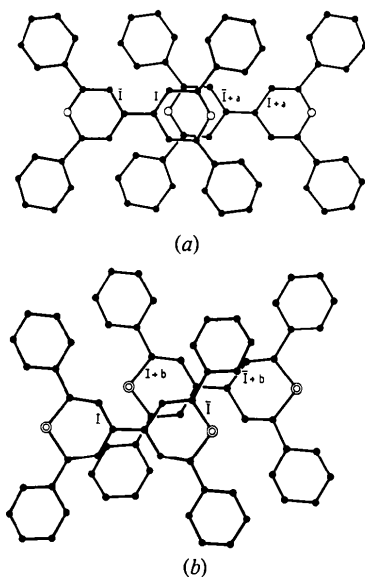


Fig. 3. Modes de recouvrement: (a) DIP φ_4 ; (b) DIPS φ_4 .

direction **b** un angle de 35,9°. Le mode de recouvrement est tel que deux hétérocycles centrosymétriques se recouvrent presque parfaitement (Fig. 3a) à la distance de 3,42 Å; en revanche, les projections des cycles phényles alternent dans une direction parallèle à C(3)—O(18) sans qu'il y ait une quelconque superposition entre eux. Ce mode de superposition diffère de celui rencontré dans le DIPS φ_4 (Fig. 3b) comme le montrent les décalages des centres moléculaires, milieux de C(3)—C(3'); en effet, rapportés à des axes définis comme suit [*OX* selon la direction C(3)—O(18), *OY* perpendiculaire à *OX* dans le plan moyen de l'hétérocycle et *OZ* perpendiculaire à *XOY*], ces décalages sont respectivement de: $\delta X = 4,8$; $\delta Y = 0,18$; et $\delta Z = 3,42$ Å pour DIP φ_4 et de $\delta' X = 3,7$; $\delta' Y = 2,0$; et $\delta' Z = 3,48$ Å pour DIPS φ_4 .

Dans un cas, le décalage transversal δY est quasi nul; dans l'autre, il est suffisamment important pour que le recouvrement entre hétérocycles soit très faible: cette différence a une origine moléculaire, la déformation de l'hétérocycle due à la présence de l'atome de soufre.

Des colonnes identiques se répètent dans la direction *Oz* pour former des feuillets de direction (010). La structure cristalline du DIP φ_4 peut donc être décrite comme la succession dans la direction *Oy* de feuillets *A* et *B* dont les molécules font entre elles un angle de 108°.

Références

- ALIZON, J., BLANC, J., GALICE, J., ROBERT, H., FABRE, C., STRZELECKA, H., RIVORY, J. & WEYL, C. (1977). *Lect. Notes Phys.* **65**, 563–569.
- ALIZON, J., GALICE, J., ROBERT, H., DELPLANQUE, G., WEYL, C., FABRE, C. & STRZELECKA, H. (1976). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **33**, 91–100.
- FABRE, C., FUGNITTO, R. & STRZELECKA, H. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **282**, 1875–1877.
- FUGNITTO, R., STRZELECKA, H., ZANN, A., DUBOIS, J. C. & BILLARD, J. (1980). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 271–272.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 72–98. Birmingham: Kynoch Press.
- LUSS, H. R. & SMITH, D. L. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 986–989.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- STRZELECKA, H., RIVORY, J. & SCHÖNFELDER, W. (1979). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **52**, 307–318.