

Structure Cristalline et Moléculaire du Sel de (*N*-Éthyl-*o*-phénanthroline) Tétracyanoquinodiméthane (TCNQ), $(C_{14}H_{13}N_2)^+ (C_{12}H_4N_4)^-$

PAR DANIEL CHASSEAU, JACQUES GAULTIER ET CHRISTIAN HAUW

Laboratoire de Cristallographie, associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

(Reçu le 24 mai 1976, accepté le 8 juin 1976)

The crystal is triclinic with space group $P\bar{1}$ and $a=7.070$, $b=14.993$, $c=8.006$ Å, $\alpha=84.3$, $\beta=111.9$, $\gamma=99.8^\circ$. There is one formula unit in the unit cell. The structure was solved by Patterson methods and refined by block-diagonal least squares using 2079 independent reflexions. The final residual R was 0.07. The planar TCNQ molecules are stacked face-to-face to form a column of diadic units of TCNQ. This seems to be closely related to the fact that this salt is an organic compound of low electrical conductivity, $\sigma=10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. There are two different modes of overlapping of the molecules. The interplanar distances within the TCNQ column are 3.17 and 3.46 Å. The structure is disordered with the cations on a centre of symmetry, either of the two alternative orientations being taken with equal probability.

Introduction

Les sels doubles de stœchiométrie 2:1 sont en général de bons semi-conducteurs (σ de l'ordre de $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Le sel de *N*-éthyl-*o*-phénanthroline échappe à cette règle et ne présente qu'une faible conductivité $\sigma=10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Notre propos général est d'analyser les organisations structurales et de mettre en évidence les différences liées à la présence d'un cation qu'il soit tricyclique, bicyclique (Chasseau, Gaultier & Hauw, 1972; Chasseau, Gaultier, Hauw & Schvoerer, 1972; Chasseau, Gaultier, Hauw & Jaud, 1973*a,b*) ou globulaire (Jaud, Chasseau, Gaultier & Hauw, 1974). Dans cet article nous présentons un exemple de structure à cation tricyclique.

Partie expérimentale

Le complexe a été préparé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'ENSIC de Nancy (Dupuis, 1971).

(i) Données cristallographiques

Le cristal utilisé pour les mesures en diffraction X est un prisme de 0,3 mm de long et $0,2 \times 0,3$ mm de section. Les paramètres de maille déterminés par une méthode de moindres carrés à partir de dix réflexions indépendantes repérées au diffractomètre automatique Siemens sont les suivants: $a=7,070$ (6), $b=14,993$ (9), $c=8,006$ (6) Å, $\alpha=84,3$ (2)°, $\beta=111,9$ (2)°, $\gamma=99,8$ (2)°. Système triclinique, $(C_{14}H_{13}N_2)(C_{12}H_4N_4)_2$, groupe spatial $P\bar{1}$. Volume $V=775$ Å³. $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda=1,5418$ Å), $d_c=1,322$, $d_m=1,32$ g cm⁻³, $Z=1$, $F(000)=319$.

Les arêtes du prisme sont respectivement parallèles aux axes cristallographiques choisis comme repère (Fig. 1). L'axe a est l'axe d'allongement des cristaux. La maille contient deux groupes TCNQ (dont l'un sous forme d'ion) et un ion *N*-éthyl-*o*-phénanthroline.

Les tests statistiques indiquent que le groupe est centré. La molécule TCNQ et l'ion TCNQ⁻ doivent être soit répartis sur des centres, soit en relation de centrosymétrie. Le cation doit obligatoirement être centrosymétrique ce que n'indique pas sa formule développée (Fig. 2).

Les mesures d'intensité diffractées ont été effectuées sur diffractomètre automatique Siemens. 2922 réflexions indépendantes ont été recherchées, 2079 ont une intensité mesurable. L'angle limite de Bragg a été fixé à $\theta=70^\circ$. La réflexion $\bar{2}73$ a été choisie comme référence de mesure; elle a été mesurée périodiquement toutes les 50 réflexions. L'écart relatif entre les valeurs maximale et minimale des intensités mesurées pour cette référence est inférieur à 4,5%. Pour l'ensemble des réflexions: 1,6% sont telles que $|E|>3$; 5,2% sont telles que $|E|>2$; 24,7% sont telles que $|E|>1$.

Cette distribution correspond à un groupe centrosymétrique. Les facteurs de diffusion des atomes de carbone et d'azote sont extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962); pour les atomes d'hydrogène, les facteurs sont ceux donnés par Stewart, Davidson & Simpson (1965). Aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

(ii) Détermination de la structure

L'orientation et la position des TCNQ sont déterminées sur la fonction de Patterson. L'ion TCNQ et la

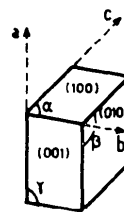


Fig. 1. Faciès cristallin.

molécule TCNQ^o ne peuvent être distingués car ils se correspondent par centre de symétrie. Le cation est localisé sur le centre de symétrie ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). Un premier calcul des facteurs de structure avec les seuls atomes de carbone et d'azote donne $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} = 0,31$.

Un affinement par une méthode de moindres carrés des paramètres de position et d'agitation isotrope de chacun des atomes conduit à $R = 0,16$. L'affinement des paramètres de position et des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'azote conduit à $R = 0,09$. Les quatre atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle conjugué du groupe TCNQ ont été placés en position théorique et leurs coordonnées atomiques ont été améliorées par affinement. Nous avons procédé de la même façon pour les atomes d'hydrogène H(61), H(62) et H(63) du cation.

Les atomes d'hydrogène des groupements méthyl du cation n'ont pas pu être localisés. L'indice R final est de 0,07.

L'affinement de la structure en adoptant le groupe d'espace $P1$ n'a pas été satisfaisant, confirmant ainsi le caractère centrosymétrique désordonné de la structure. Les coordonnés des atomes et leurs coefficients d'agitation thermique (isotropes pour les hydrogènes, anisotropes pour les carbones et azotes) sont consignés dans le Tableau 1.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31949: 31 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^5$) et coefficients d'agitation thermique ($B_{ij} \times 10^5$)

	x	y	z	B	Facteur d'occupation						
					B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}	
C(1)	25620	1305	-9205	3,418	1,00	1651	492	1719	-381	1170	262
C(2)	24497	-7391	-15623	3,656	1,00	2073	518	1658	-543	1219	124
C(3)	24588	-14995	-4958	3,723	1,00	2272	481	1812	-497	1648	142
C(4)	25622	-14614	13115	3,552	1,00	1846	492	1842	-393	1529	89
C(5)	26688	-5891	19511	3,761	1,00	2303	533	1763	-373	1892	288
C(6)	26750	1658	8967	3,543	1,00	2160	491	1817	-396	1638	353
C(7)	25563	9105	-20244	3,655	1,00	2019	497	1802	-280	1325	386
C(8)	25038	-22430	24020	4,080	1,00	2510	505	2060	-251	2304	92
C(9)	26819	17842	-13986	4,144	1,00	2565	553	2045	-105	1769	521
C(10)	24233	8808	-38293	4,078	1,00	2470	540	1888	-211	1193	427
C(11)	23551	-31211	17947	4,588	1,00	3456	522	2291	-26	3064	303
C(12)	24500	-22233	41455	4,656	1,00	3662	527	2288	-165	3172	275
N(13)	27886	24919	-9049	6,006	1,00	4256	578	3142	-396	2847	836
N(14)	23311	8573	-52906	5,638	1,00	4261	841	1984	-225	1991	846
N(15)	22164	-38297	13212	6,271	1,00	5709	559	3156	-293	4288	455
N(16)	23504	-22219	55418	6,682	1,00	5978	745	2766	-161	4889	459
C(41)	40032	57020	79494	6,036	1,00	4932	709	2847	-656	4127	42
C(42)	23586	50771	78547	6,088	1,00	4604	759	2984	38	4327	816
C(43)	17776	44082	66436	6,273	1,00	4193	691	3047	-174	4203	-34
X(44)	27998	43649	55255	5,173	1,00	3911	535	2666	-424	3211	-259
X(52)	50986	56756	68726	5,595	1,00	4989	619	2857	-1065	4471	-449
C(53)	44474	50166	55954	5,014	1,00	4182	422	2216	-260	2882	8
C(50)	22969	36191	41940	8,747	1,00	7660	1145	10067	-2328	7119	-789
C(51)	70225	62955	72424	7,987	0,50	5785	386	6163	-2634	10491	-2025
C(55)	29483	30330	32262	9,221	0,50	6187	1768	3552	-175	2822	3993
H(17)	23965	-8018	-27710	3,999	1,00						
H(18)	25215	-20799	-9470	3,999	1,00						
H(19)	27356	-5687	31158	3,999	1,00						
H(20)	27971	7372	13373	3,999	1,00						
H(61)	46072	62175	88640	6,588	1,00						
H(62)	14559	50353	85810	6,588	1,00						
H(63)	5717	39391	65585	6,588	1,00						

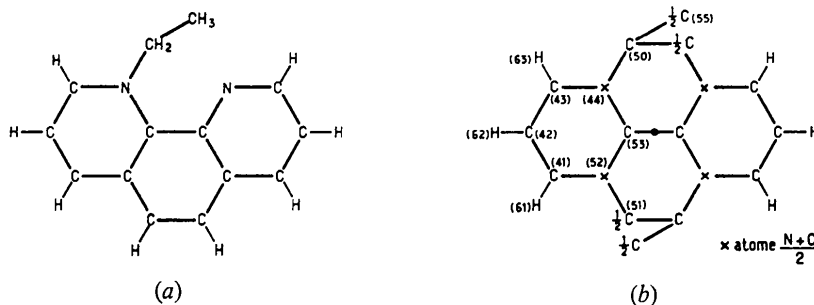


Fig. 2. Le cation. (a) Formule descriptive. (b) Géométrie observée.

Description et discussion

(i) Stéréochimie moléculaire

L'ion TCNQ⁻ ne se distingue pas de la molécule TCNQ^o puisque dans le cristal ils se correspondent par centrosymétrie. Le TCNQ a une conformation régulière: angles de liaison et longueurs de liaison ne s'écartent pas (Ashwell, Eley, Wallwork & Willis, 1975; Ashwell, Wallwork, Baker & Berthier, 1975) des valeurs attendues (Fig. 3). Pour les liaisons C-C ou C-N les écarts types sont de 0,004 Å. Les écarts types sont de 0,3° pour les angles que font ces liaisons entre elles. Pour les liaisons C-H, ils valent 0,03 Å.

Dans le système d'axes orthonormés xyz - tel que x soit confondu avec a , y contenu dans le plan défini par ab et normal à x , z normal au plan xy - l'équation du plan moyen du cycle défini par les atomes de carbone C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6) est $0,9389x + 0,1256y + 0,3204z = 1,7295$. Ce plan est sensiblement parallèle à la face naturelle (100) du cristal. Les distances des atomes à ce plan sont reportées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Distances des atomes C et N au plan du TCNQ (Å)

C(1)	0,000	C(7)	-0,003	N(13)	-0,022
C(2)	-0,002	C(8)	-0,039	N(14)	-0,022
C(3)	0,003	C(9)	0,008	N(15)	-0,102
C(4)	-0,001	C(10)	-0,019	N(16)	-0,265
C(5)	-0,002	C(11)	-0,067		
C(6)	0,002	C(12)	-0,144		

Les enchaînements C(7)-C(9)≡N(13) et C(7)-C(10)≡N(14) sont pratiquement linéaires et contenus dans le plan du cycle quinonique: les atomes précités sont situés à moins de 0,02 Å de ce plan. Par contre, les deux autres enchaînements C(8)-C(11)≡N(15) et C(8)-C(12)≡N(16), s'ils sont encore linéaires, s'écartent notablement du plan: N(16) à 0,26 Å de ce plan (Goldstein, Seff & Trueblood, 1968). Cette dissymétrie trouve son explication dans les interactions moléculaires, qui tendent à éloigner extrémité cyanométhylène et cation (Fig. 4.)

La géométrie du cation n'est pas conforme à celle attendue car nous observons une distribution statistique des atomes autour du centre de symétrie. Trois atomes d'hydrogène ont été placés en position théorique: H(61), H(62), H(63) dont le facteur d'occupation est égal à l'unité.

Les hydrogènes du groupement éthyl comme ceux des carbones se substituant aux azotes par centrosymétrie, n'ont pas été introduits. Le facteur d'occupation atomique des atomes de carbone C(51) et C(55) est égal à 0,50.

Les longueurs de liaison et les angles de valence sont donnés Fig. 5.

L'hétérocycle formé par les atomes C(41), C(42), C(43), C(53) et les pseudoatomes statistiques X(44) et X(52) est plan d'équation: $-0,4809x + 0,5545y - 0,6791z = 1,2658$.

Tableau 3. Distances des atomes C et X au plan du cation (Å)

C(41)	0,007	X(44)	-0,008	C(50)	-0,082
C(42)	0,010	C(53)	0,020	C(51)	-0,217
C(43)	-0,005	X(52)	-0,019	C(55)	-0,522

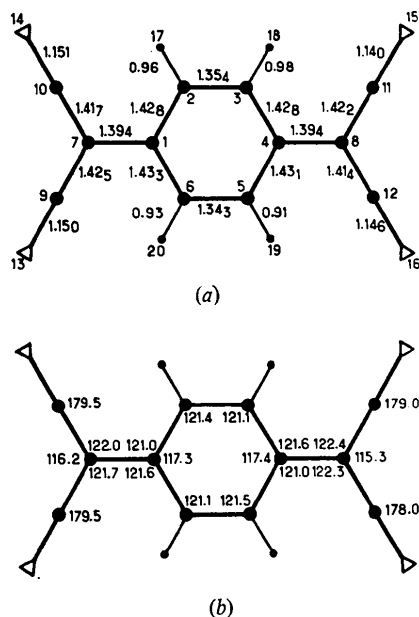


Fig. 3. Le TCNQ. (a) Numérotation atomique et longueurs (Å) et (b) angles de liaisons (°).

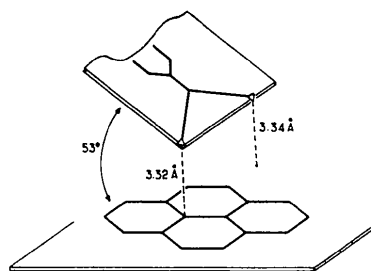


Fig. 4. Proximités atomiques des groupements cyanométhylènes.

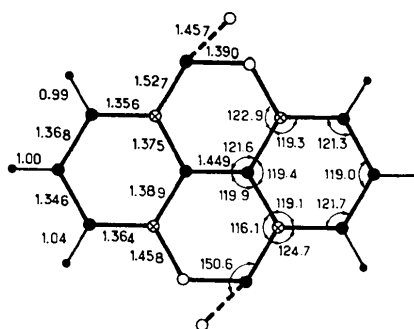


Fig. 5. Le cation: longueurs (Å) et angles de liaison (°).

Les écarts de ces atomes à ce plan sont répertoriés dans le Tableau 3. Le carbone du groupement méthyle C(55) est très éloigné de ce plan: 0,52 Å.

(ii) *Organisation de la structure*

La Fig. 6 représente la projection de la structure parallèlement à la rangée [100]; la Fig. 7 la projection de la structure parallèlement à la rangée [001]. Sur ces figures, nous observons la formation de piles de TCNQ. Les TCNQ sont répartis de façon irrégulière à l'intérieur d'une colonne: ils forment des diades c'est-à-dire qu'ils sont assemblés par paires de distance interplanare 3,17 Å. Ces diades sont séparées par des distances de 3,46 Å (Fig. 8).

Le recouvrement moléculaire est optimal pour les deux TCNQ d'une diade. Il correspond à celui souvent observé (Chasseau, Gaultier & Hauw, 1972; Chasseau, Gaultier, Hauw & Schvoerer, 1972; Sundaresan & Wallwork, 1972a, b, c; Shibaeva, Atovmyan & Orfanova, 1969; Shibaeva, Rozenberg & Atovmyan, 1973; Shiro-tani & Kobayashi, 1973; Fritchie, 1966; Kobayashi, Marumo & Saito, 1971), c'est-à-dire superposition d'une liaison C=C à l'axe du cycle quinonique de l'autre TCNQ. Par contre le recouvrement est faible (Fig. 9) quand on passe d'un TCNQ d'une diade au TCNQ de la diade consécutive: nous observons un déplacement latéral des axes d'allongement des TCNQ.

L'angle entre la normale N au plan TCNQ et l'axe

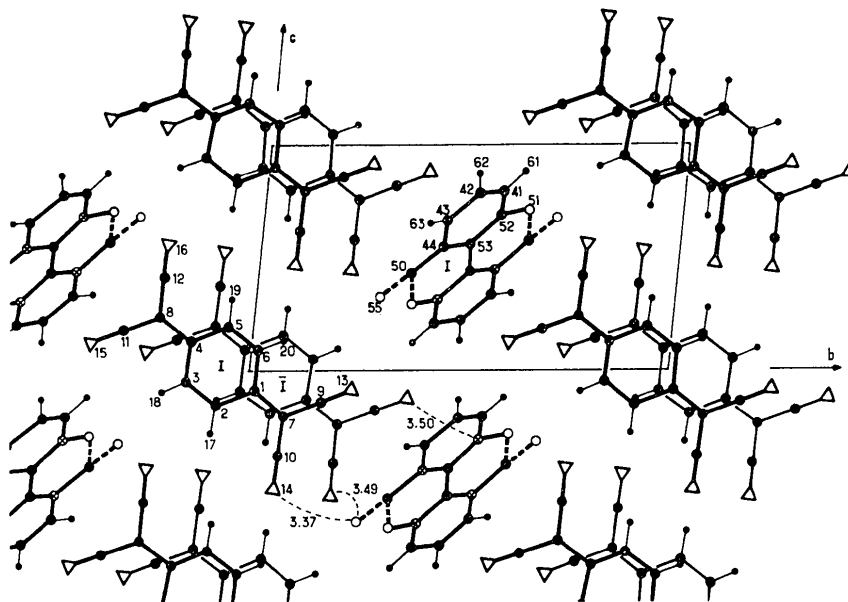


Fig. 6. Projection de la structure sur le plan (100).

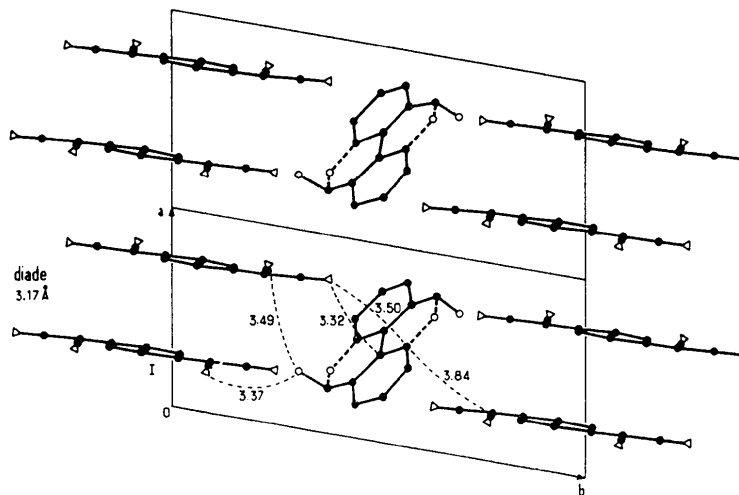


Fig. 7. Projection de la structure sur le plan (001).

de la pile est $\varphi=20^\circ$. Cet angle est reporté Fig. 8.

Les cations ne forment pas de piles bien que leur géométrie semble favorable à ce type d'organisation. Chaque cation possède un groupement éthyl dont le carbone extrême C(55) est voisin des azotes N(14) de la molécule I (3,37 Å) et N(16) de la molécule $\bar{I}+a+c$ (3,49 Å). L'atome d'azote N(15) de la molécule $\bar{I}+a+c$ est respectivement à 3,50 et 3,32 Å de l'atome mixte X(52) et de l'atome C(53).

Par ces contacts, le cation vient d'une part resserrer les liens existant entre les TCNQ qui forment une diade et d'autre part créer des liaisons latérales entre diades appartenant à deux colonnes voisines; par contre, le cation ne crée pas de relations entre TCNQ appartenant à deux diades superposées à l'intérieur d'une même colonne.

Les caractéristiques essentielles de cette organisation structurale sont donc les suivantes: molécules fortement associées en diades (3,17 Å) avec participation du cation, interactions faibles entre diades d'une même colonne (faible recouvrement moléculaire et distance de 3,47 Å) peu favorables aux échanges électroniques.

Cette organisation (Kobayashi, 1974; Chasseau, Castagne, Gaultier, Hauw, Dupuis & Neel, 1976) rend compte de la conductivité électrique de *N*-éthyl-*o*-phénanthroline tétracyanoquinodiméthane.

Références

- ASHWELL, G. J., ELEY, D. D., WALLWORK, S. C. & WILLIS, M. R. (1975). *Proc. Roy. Soc.* A343, 461-475.
- ASHWELL, G. J., WALLWORK, S. C., BAKER, S. R. & BERTHIER, P. I. C. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1174-1178.
- CHASSEAU, D., CASTAGNE, D., GAULTIER, J., HAUW, C., DUPUIS, P. & NEEL, J. (1976). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 32, 187-191.
- CHASSEAU, D., GAULTIER, J. & HAUW, C. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 274, 1434-1437.
- CHASSEAU, D., GAULTIER, J., HAUW, C. & JAUD, J. (1973a). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 276, 661-664.
- CHASSEAU, D., GAULTIER, J., HAUW, C. & JAUD, J. (1973b). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 276, 751-753.
- CHASSEAU, D., GAULTIER, J., HAUW, C. & SCHVOERER, M. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 275, 1491-1493.
- DUPUIS, P. (1971). Thèse, Nancy.
- FRITCHIE, C. J. JR (1966). *Acta Cryst.* 20, 892.
- GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* B24, 778-791.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, pp. 202-207. Birmingham: Kynoch Press.
- JAUD, J., CHASSEAU, D., GAULTIER, J. & HAUW, C. (1974). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 278, 769-771.
- KOBAYASHI, H. (1974). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47 (6), 1346-1352.
- KOBAYASHI, H., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1971). *Acta Cryst.* B27, 373-378.
- SHIBAeva, R. P., ATOVMyAN, L. O. & ORFANOVA, M. N. (1969). *Chem. Commun.* p. 1494.
- SHIBAeva, R. P., ROZENBERG, L. P. & ATOVMyAN, L. O. (1973). *Kristallografiya*, 18, 518.
- SHIROtANI, I. & KOBAYASHI, H. (1973). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 2595-2596.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175-3187.
- SUNDARESAN, T. & WALLWORK, S. C. (1972a). *Acta Cryst.* B28, 491-497.
- SUNDARESAN, T. & WALLWORK, S. C. (1972b). *Acta Cryst.* B28, 1163-1169.
- SUNDARESAN, T. & WALLWORK, S. C. (1972c). *Acta Cryst.* B28, 3065-3074.

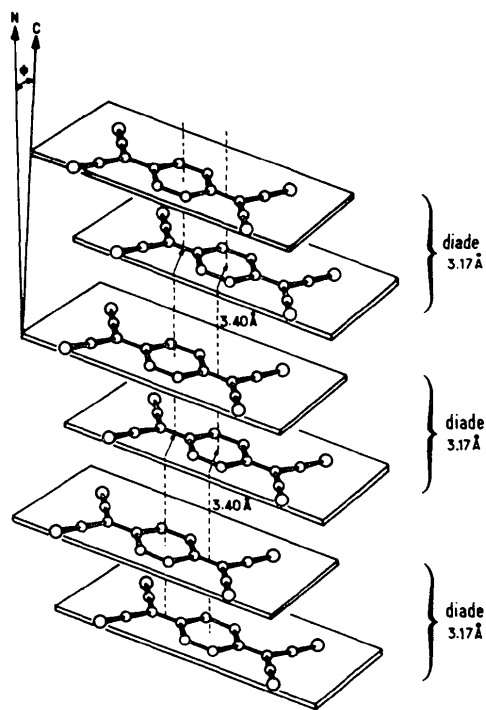


Fig. 8. Organisation des colonnes TCNQ.

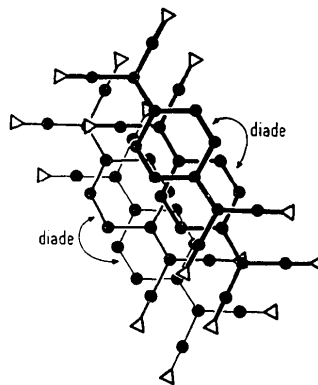


Fig. 9. Modes de superposition des TCNQ.