

$H(10c) \cdots O(1'') = 1.93 \text{ \AA}$. The carboxyl $O(11)$ of an L-pyroglutamic acid molecule is hydrogen bonded to $O(3')$ of an L-glutamic acid, $H(11) \cdots O(3') = 1.48 \text{ \AA}$. The carbonyl $O(19)$ is bound to the H atoms of two different water molecules with $O(19) \cdots H(20a) = 1.93$ and $O(19) \cdots H(20b') = 1.86 \text{ \AA}$. Although the amine H atom of pyroglutamic acid is directed toward $O(8)$ of a glutamic acid molecule, the $N(16)-O(8)$ distance is 3.207 \AA , indicating a very weak interaction. The network of hydrogen bonds stabilizes the structure and must be similar in stability to that in pure L-glutamic acid because of the ease of co-crystallization.

The conformation of L-glutamic acid in the mixed crystal is the same as that in pure L-glutamic acid; however, the conformation of L-pyroglutamic acid differs significantly from that of DL-pyroglutamic acid in the pure crystal. The five-membered ring in the mixed crystal is nearly planar with a maximum internal torsion angle of 4.3° , with $\Delta = 4.3^\circ$ and $\varphi_m = 4.7^\circ$ (Altona, Geise & Romers, 1968), and $O(19)$ is coplanar with the ring. The five-membered ring in the pure crystal is intermediate between the half-chair and envelope conformations with $\Delta = 15.1^\circ$ and $\varphi_m = 24.9^\circ$. The torsion angles range from -24.7° to $+19.1^\circ$. Two hydrogen bonds, $H(11) \cdots O(19') = 1.72$ and $H(18') \cdots O(13) = 2.05 \text{ \AA}$, are found in the

structure of DL-pyroglutamic acid. The conformation of pyroglutamic acid in the mixed crystal is modified to accommodate the formation of a more extensive network of hydrogen bonds.

We would like to thank the Robert A. Welch Foundation (P-074) for supporting this work and the National Science Foundation (CHE74-18742) for providing the equipment. All computations were made at the Texas Christian University Computer Center.

References

- ALTONA, A. C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13–29.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 HIROKAWA, S. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 637–641.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 LEHMANN, M. S., KOETZLE, T. F. & HAMILTON, W. C. (1972). *J. Cryst. Mol. Struct.* **2**, 225–233.
 PATTABHI, V. & VENKATESAN, K. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 87–89.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3827–3831

Structure Cristalline du Complexe 4,4',5,5'-Tétraéthyltétrathiofulvalène-Bis(tétracyanoquinodiméthane), (TETTF)(TCNQ)₂

PAR J. L. GALIGNÉ

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier CEDEX, France

ET J. M. FABRE ET L. GIRAL

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 2 mai 1977, accepté le 24 mai 1977)

The crystal structure of the complex (TETTF)(TCNQ)₂ has been determined by single-crystal X-ray techniques. This compound is monoclinic, space group *C2/c*, with $a = 23.64 (1)$, $b = 13.838 (6)$, $c = 22.61 (1) \text{ \AA}$, $\beta = 150.6 (1)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_m = 1.32 \text{ g cm}^{-3}$. Intensities of 2894 reflexions were collected on an automatic diffractometer and 1678 of these were used for the structure determination. The structure was solved by Patterson and Fourier methods and refined by least-squares calculations to a final R of 0.055. The packing comprises columns of molecules parallel to the c axis. In each column the sequence is \cdots TETTF–TCNQ–TCNQ–TETTF \cdots and this explains the non-conductivity of the material.

Dans le cadre de la recherche de nouveaux conducteurs organiques, la synthèse des complexes formés en associant le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) avec

des dérivés du tétrathiofulvalène (TTF) a été entreprise dans le laboratoire du Professeur Giral (Chimie Organique, Université des Sciences et Techniques du

Languedoc, Montpellier). Parmi ces complexes, très peu sont conducteurs; la présente étude concerne un complexe non conducteur (TETTF)(TCNQ)₂.

Dans la série des TTF substitués par des radicaux alkyls C_nH_{2n+1}, de *n* croissant, le TETTF est le premier non conducteur; avant lui, le tétraméthyltétrathiofulvalène et le diéthylidiméthyltétrathiofulvalène sont conducteurs. Cette étude nous a paru utile afin de pouvoir comparer les structures cristallines de complexes d'une même série. L'étude du diéthylidiméthyltétrathiofulvalène récemment synthétisé va être entreprise.

Etude expérimentale

La préparation du TETTF a été réalisée selon la méthode décrite par Calas, Fabre, Khalife, Mas, Torreilles & Giral (1975). Le mode de complexation avec TCNQ et la cristallogénèse du complexe feront l'objet d'une prochaine publication de ces auteurs. Les cristaux sont de couleur noire et très allongés suivant l'axe cristallographique *c*; le cristal utilisé, tiré d'une de ces aiguilles, mesurait 0,2 × 0,2 × 0,3 mm.

Les données cristallographiques préliminaires sont résumées ci-dessous: *a* = 23,64 (1), *b* = 13,838 (6), *c* = 22,61 (1) Å, β = 150,6 (1)°, *V* = 3628 Å³, *Z* = 4. Masse volumique mesurée ρ_m = 1,32, masse volumique calculée ρ_c = 1,33 g cm⁻³. Groupe spatial C2/*c* (ou Cc).

Les paramètres et lois d'extinctions ont été déterminés à partir de clichés de Weissenberg, les paramètres ont été affinés à partir des mesures d'angles effectuées sur le diffractomètre ayant servi aux mesures d'intensités. La masse volumique a été mesurée par 'flotation' dans une solution de KI. Les résultats ont permis d'établir la stoechiométrie du complexe: (TETTF)(TCNQ)₂. Les intensités ont été mesurées sur un diffractomètre CAD-3 Enraf-Nonius avec la longueur d'onde Cu Kα monochromatisée, méthode de balayage θ/2θ. Parmi les 2894 réflexions de θ < 65° qui ont été mesurées, 1678 correspondant à σ²(*I*)/*I* < 0,4 [σ²(*I*) = variance de l'intensité] ont été utilisées au cours des affinements. Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Mais, par contre, il n'a pas été effectué de correction d'absorption.

Détermination et affinement de la structure

Une fonction de Patterson tridimensionnelle montre immédiatement l'orientation générale des molécules et les vecteurs S-S intramoléculeaires. En supposant le groupe spatial C2/*c* (hypothèse vérifiée par la suite), la molécule de TETTF doit se placer en position particulière (2 ou $\bar{1}$). La fonction de Patterson nous conduit à placer le centre de cette molécule sur l'axe d'ordre 2, à la cote *y* = 0,050. Les positions des atomes

de carbone (CH₃ exceptés) sont alors déduites de celles des atomes de soufre. Une synthèse de Fourier tridimensionnelle utilisant les signes des facteurs de structure correspondant à ces atomes permet de préciser la position de la molécule de TCNQ. Plusieurs cycles d'affinement, avec agitation thermique isotrope, permettent de déterminer la position des atomes de carbone terminaux et conduisent à un facteur $R = \Sigma |F_o - |F_c|| / \Sigma F_o = 0,15$. Les atomes d'hydrogène des TCNQ et ceux des CH₂ des groupements éthyles sont alors introduits dans leur position théorique avec un coefficient *B* isotrope = 3 Å². Après plusieurs cycles d'affinement des paramètres de position et d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone, soufre et azote, une série différence permet de déterminer les positions des atomes d'hydrogène des CH₃. Deux nouveaux cycles d'affinement portant sur les paramètres indiqués ci-dessus, plus les coordonnées de ces atomes d'hydrogène, conduisent au facteur final $R = 0,055$ pour 1578 réflexions.* Les poids utilisés étaient de la forme $w = 1/[a + b(|F_o - F_m|) + c(F_o - F_m)^2]$ pour $F_o \geq F_m$ et $w = 1/a$ pour $F_o < F_m$. Les coefficients *a*, *b*, *c*, *F_m* sont calculés de façon à maintenir la quantité $w = |F_o - |F_c||^2$ indépendante de *F_o*. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux donnés par Doyle & Turner (1968) pour S, C, et N, et Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour l'hydrogène.

Résultats

Les paramètres de position sont donnés dans les Tableaux 1 et 2 ainsi que leurs écarts types. Les

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32800: 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

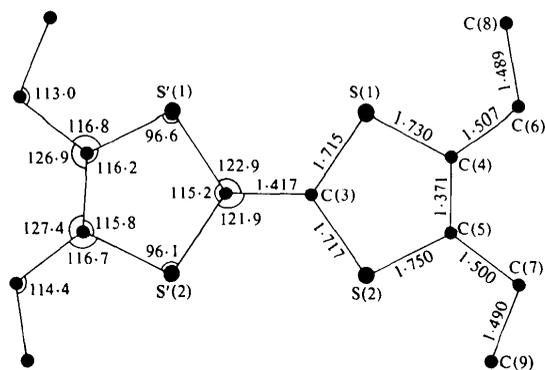


Fig. 1. Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans la molécule de TETTF.

distances et angles interatomiques, ainsi que la numérotation des atomes, sont reportés sur les Figs. 1 et 2. Le Tableau 3 contient les informations concernant les divers plans moyens.

Tableau 1. $(TETTF)(TCNQ)_2$: coordonnées atomiques des atomes lourds ($\times 10^4$)

Les écarts types portant sur le dernier chiffre, sont donnés entre parenthèses. La numérotation des atomes correspond à celle des Figs. 1 et 2.

	x	y	z
TETTF			
S(1)	1250 (1)	1263 (1)	3298 (2)
S(2)	1261 (1)	-831 (1)	3346 (2)
C(3)	547 (4)	223 (4)	2859 (5)
C(4)	2475 (4)	711 (5)	4138 (5)
C(5)	2492 (4)	-280 (5)	4173 (5)
C(6)	3427 (6)	1366 (5)	4794 (7)
C(7)	3460 (5)	-938 (5)	4877 (6)
C(8)	4251 (6)	1634 (6)	6022 (7)
C(9)	4117 (6)	-1357 (6)	5980 (6)
TCNQ			
C(11)	1679 (4)	-608 (3)	1914 (4)
C(12)	1179 (4)	308 (3)	1621 (4)
C(13)	99 (4)	368 (3)	864 (4)
C(14)	-580 (4)	-482 (3)	336 (4)
C(15)	-94 (4)	-1397 (3)	610 (5)
C(16)	990 (4)	-1460 (3)	1374 (5)
C(17)	2805 (4)	-663 (3)	2717 (4)
C(18)	3514 (4)	179 (4)	3293 (5)
C(19)	3317 (4)	-1568 (4)	3019 (5)
C(20)	-1693 (4)	-424 (4)	-428 (5)
C(21)	-2388 (5)	-1267 (4)	-974 (6)
C(22)	-2176 (5)	468 (4)	-678 (5)
N(1)	3715 (4)	-2298 (3)	3254 (5)
N(2)	4060 (4)	874 (3)	3748 (5)
N(3)	-2935 (5)	-1948 (4)	1402 (5)
N(4)	-2571 (5)	1190 (4)	-884 (5)

Tableau 2. $(TETTF)(TCNQ)_2$: paramètres de position des atomes d'hydrogène ($\times 10^3$)

Tous les atomes d'hydrogène ont été affectés d'un B isotrope -4 \AA^2 . Leur numéro commence par celui de l'atome de carbone porteur. Entre parenthèses sont les écarts types sur le dernier chiffre (pour les paramètres affines).

	x	y	z
H(81)	468 (4)	101 (3)	656 (4)
H(82)	394 (4)	182 (3)	614 (4)
H(83)	475 (4)	204 (3)	634 (4)
H(91)	445 (4)	81 (3)	648 (4)
H(92)	470 (4)	-174 (3)	635 (4)
H(93)	371 (4)	165 (3)	583 (5)
H(61)	308	198	433
H(62)	388	103	487
H(71)	402	-56	512
H(72)	314	-149	436
H(120)	164	92	199
H(130)	-23	102	77
H(150)	-57	-200	23
H(160)	132	211	157

Tableau 3. Plans moyens

TETTF

Plan 1 défini par S(1), S(2), C(3), C(4), C(5), C(6) et C(7)

$$\text{Equation: } 0,617X - 0,351Y - 0,786Z + 5,167 = 0$$

Distances au plan (Å)

S(1)	0,003	C(5)	0,026
S(2)	0,020	C(6)	-0,013
C(3)	-0,035	C(7)	-0,028
C(4)	0,027		

Plan 2 défini par C(4), C(6) et C(8)

$$\text{Equation: } 0,470X - 0,794Y + 0,385Z + 0,120 = 0$$

Plan 3 défini par C(5), C(7) et C(9)

$$\text{Equation: } 0,328X + 0,778Y + 0,536Z - 0,140 = 0$$

Angle plan 1-plan 2	89,9°
Angle plan 1-plan 3	75,2

TCNQ

Plan défini par tous les atomes de la molécule

$$\text{Equation: } 0,637X + 0,120Y - 0,761Z + 1,680 = 0$$

Distances au plan (Å)

C(11)	0,040	C(17)	0,008	N(1)	-0,046
C(12)	0,067	C(18)	-0,018	N(2)	-0,052
C(13)	0,072	C(19)	-0,020	N(3)	-0,030
C(14)	0,037	C(20)	0,008	N(4)	-0,065
C(15)	0,028	C(21)	-0,010		
C(16)	0,015	C(22)	-0,033		

Plan défini par le cycle seul

$$\text{Equation: } 0,638X + 0,100Y - 0,763Z + 1,625 = 0$$

Distances au plan (Å)

C(11)	-0,001	C(13)	0,004	C(15)	0,007
C(12)	0,000	C(14)	-0,008	C(16)	-0,003

Précision des résultats

Les écarts types sur les positions atomiques sont de 0,002 Å pour les atomes de soufre, et compris entre 0,005 Å [C(1)] et 0,008 Å [C(H₃)] pour les autres atomes non hydrogène.

Les écarts types sur les longueurs de liaison ne faisant pas intervenir d'hydrogène sont compris entre 0,005 Å (S-C) et 0,01 Å [C-C(H₃)].

Géométrie des molécules

TETTF. Chaque cycle est sensiblement plan mais on peut observer une déformation autour de S(1), S(2) donnant une légère forme 'chaise' à ce cycle; l'angle observé ici est de 2,30°, comparable à ceux déjà cités par Kistenmacher, Phillips & Cowan (1974) dans la structure de TTF-TCNQ (2,20°) et par Cooper, Kenny, Edmonds, Nagel, Wudl & Coppens (1971) dans TTF neutre (2,10°). Les carbones des CH₂ s'écartent dans le même sens que la déformation précédente et le plan C(4), C(5), C(6), C(7) fait un angle de 5,50° avec le plan moyen du cycle. Les plans contenant les carbones des CH₃ et définis par C(4), C(6), C(8) d'une part, et C(5), C(7), C(9) d'autre part, font avec le plan moyen du cycle les angles respectifs de

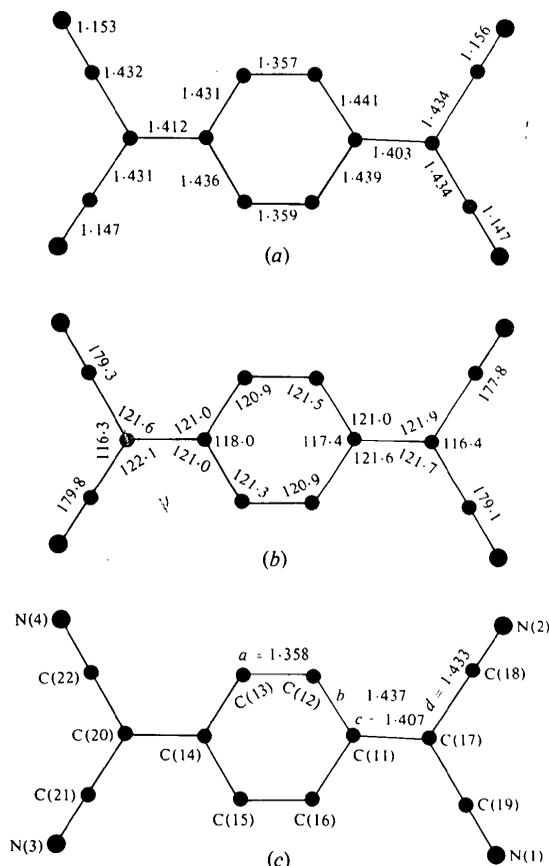


Fig. 2. (a) Distances (Å) et (b) angles (°) interatomiques dans la molécule de TCNQ. (c) Les valeurs moyennes des distances équivalentes (Å).

90,0 et 75,2°. Ainsi, alors que si l'on excepte les CH₃, la symétrie est presque *mmm*, la molécule complète présente seulement la symétrie 2. Cet axe d'ordre 2 est perpendiculaire à l'axe moyen de la molécule et situé

dans le plan moyen de celle-ci. En fait, les plans des deux cycles font entre eux un angle de 4°.

Les distances et angles obtenus diffèrent parfois de façon significative de ceux du TTF neutre. Les valeurs moyennes obtenues, en supposant une symétrie *mmm*, sont comparées dans le Tableau 4 à celles trouvées pour TTF neutre, TTF-TCNQ et (TMTTF)_{1,3}⁻(TCNQ)₂. On observe surtout un accroissement important des distances C-C: la distance C(3)-C'(3) comprise entre les deux cycles passe de 1,349 Å (TTF neutre) à 1,417 Å. La distance C-C comprise dans le cycle passe de 1,314 à 1,371 Å. Les longueurs C-C se rapprochent beaucoup plus de celles admises pour C-C aromatique. De même, on constate une variation significative des longueurs S-C.

TCNQ. Le cycle peut être considéré comme plan (Tableau 2); il en est de même pour les deux ensembles C-(C≡N)₂. Par contre, on peut noter un angle de 2,7 et 3,9° entre le plan du cycle et le plan de chacun de ces ensembles; ces déformations ont lieu dans le même sens (position 'trans').

Les distances et angles équivalents sont très voisins (Fig. 2a,b). Les valeurs moyennes des longueurs de liaison sont reportées sur la Fig. 2(c). En appliquant la méthode proposée par Flandrois & Chasseau (1977), on obtient comme charge pour TCNQ, la valeur 0,4 (la différence *b - c* donne 0,43, *c - d* conduit à 0,37). Bien que ce complexe ne soit pas conducteur, son ionicité ne paraît pas négligeable.

Empilement des molécules

La Fig. 3 représente la projection de la structure sur le plan *xOz*. Les molécules tracées en trait gras forment une pile d'axe moyen *Oz*; celles tracées en trait fin forment une pile ayant pour axe moyen un axe parallèle à *Oz* et passant par $x = \frac{1}{2}, y = \frac{1}{2}$.

Tableau 4. (TETTF)(TCNQ)₂: comparaison des distances (Å) et angles (°)

	TTF ⁽¹⁾	TTF-TCNQ ⁽²⁾	(TMTTF) _{1,3} (TCNQ) ₂ ⁽³⁾	(TETTF)(TCNQ) ₂ ⁽⁴⁾
<i>a</i>	1,349 (3)	1,369 (4)	1,385 (14)	1,417 (6)
<i>b</i>	1,757 (2)	1,743 (3)	1,723 (7)	1,716 (5)
<i>c</i>	1,730 (2)	1,737 (3)	1,747 (7)	1,740 (5)
<i>d</i>	1,314 (2)	1,323 (3)	1,343 (10)	1,371 (7)
<i>e</i>			1,524 (10)	1,504 (7)
α	122,8	122,7	122,4	122,4
β	114,5	114,7	115,2	115,2
γ	94,2	95,0	95,8	96,4
δ	118,3	117,4	116,6	116,0

(1) Cooper *et al.* (1971). (2) Kistenmacher, Phillips & Cowan (1974). (3) Kistenmacher, Phillips, Cowan, Ferraris, Bloch & Poehler (1976). (4) Cette étude.

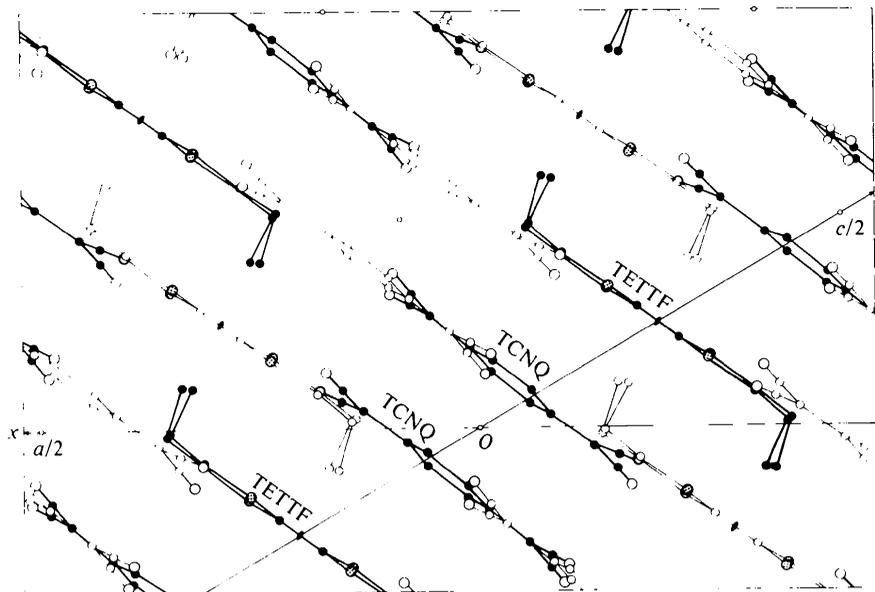


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan xOz . En trait gras: molécules de cote moyenne 0, en trait fin: molécules de cote moyenne $\frac{1}{2}$.

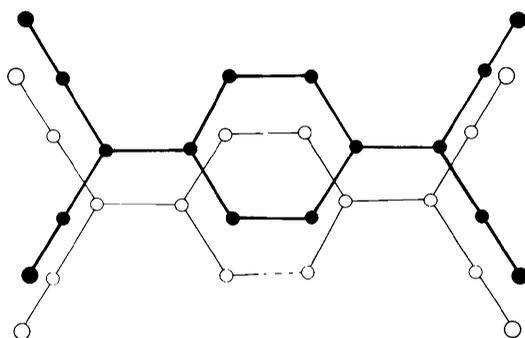


Fig. 4. Recouvrement des molécules de TCNQ vu suivant la normale à leurs plans moyens.

Dans une même chaîne, les deux molécules de TCNQ se correspondent par un centre de symétrie; elles sont donc parallèles et distantes de 3,36 Å. Deux paires de molécules de TCNQ sont séparées par une molécule de TETTF. Le plan moyen de cette molécule fait un angle de 9° avec ceux des molécules de TCNQ; ainsi l'empilement est du type $\cdots ADAAD \cdots$.

La Fig. 4 montre le recouvrement des molécules de TCNQ vu perpendiculairement à leurs plans moyens. On peut constater un décalage latéral de 0,92 Å et longitudinal de 0,3 Å.

L'examen des distances intermoléculaires montre qu'il existe seulement trois contacts $N \cdots S$ inférieurs à 4 Å (un dans une même chaîne, deux avec des chaînes voisines); ils font intervenir la même extrémité d'une molécule de TCNQ; ces mêmes atomes d'azote sont chacun en contact avec trois groupements CH_2 . A l'autre extrémité de la molécule de TCNQ [atomes N(1)

et N(2)], les contacts TCNQ-TETTF ne font intervenir que des $-CH_2-$ ou $-CH_3-$.

Conclusion

Cette étude nous a permis d'obtenir la conformation de la molécule de tétraéthylthiofulvalène et l'empilement des molécules dans le complexe. Pour la conformation, le point essentiel est la variation des distances C-C par rapport au TTF non substitué et la position spatiale des deux groupements éthyles. En ce qui concerne l'empilement, nous notons la présence de paires de molécules de TCNQ distantes de 3,36 Å; ces diades sont séparées dans une chaîne par une molécule de TETTF. Cet empilement du type $ADAAD \cdots$ justifie le fait que ce complexe soit non conducteur.

Références

- CALAS, P., FABRE, J. M., KHALIFE, M., MAS, A., TORREILLES, E. & GIRAL, L. (1975). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, **281**, 1037-1040.
- COOPER, W. F., KENNY, N. C., EDMONDS, J. W., NAGEL, A., WUDL, F. & COPPENS, P. (1971). *Chem. Commun.* pp. 889-890.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.
- FLANDROIS, S. & CHASSEAU, D. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2744-2750.
- KISTENMACHER, T. J., PHILLIPS, T. E. & COWAN, D. O. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 763-767.
- KISTENMACHER, T. J., PHILLIPS, T. E., COWAN, D. O., FERRARIS, J. P., BLOCH, A. N. & POEHLER, T. O. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 539-547.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.