

observe en outre un très net allongement de C(7a)–C(3a) (1,61 Å) dû aux tensions provoquées dans le cycle par la présence du brome en C(5).

(3) Dans le cycle à cinq carbones, les angles de torsion ont aussi été calculés (Fig. 5). Leurs valeurs sont en accord avec une forme 'enveloppe' presque idéale (Bucourt, 1964).

Notons enfin qu'il existe une torsion très nette au niveau de la jonction des deux cycles, ainsi que le montrent les angles de liaison calculés (Fig. 5), différents des angles théoriques attendus.

En conclusion, notre étude structurale par diffraction des rayons X établit définitivement la configuration relative isomère *trans*-3 α de la méthylhydrindanone-4 étudiée sous la forme de sa semicarbazone.

Nous remercions M G. Dana, Mme B. Lo Cicero et Mme F. Weisbuch de nous avoir proposé ce travail et fourni les cristaux.

Références

- BUCOURT, R. (1964). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2080–2092.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, edited by J. S. ROLLETT, p. 114. Oxford: Pergamon Press.
 DANA, G., LO CICERO, B. & WEISBUCH, F. (1977). *Tetrahedron*. A paraître.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
 JOHNSON, C. K. (1965). Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 LO CICERO, B. (1977). Thèse 3ème Cycle, Paris.
 NEUMAN, M. A. & YORDY, J. D. (1974). *J. Cryst. Mol. Struct.* **4**, 121–127.
 ROSSI, G. & UNGARETTI, L. (1975). *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 683–686.
 WEISBUCH, F. (1966). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **263**, 1234–1236.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 620–624

Etude Structurale du Bromure de Tétraméthyltétrathiofulvalène, (TMTTF)₂Br

PAR J. L. GALIGNÉ

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, Groupe de Dynamique des Phases Condensées LA233, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

B. LIAUTARD, S. PEYTAVIN ET G. BRUN

Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

ET J. M. FABRE, E. TORREILLES ET L. GIRAL

Laboratoire de Chimie Structural Organique, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 18 juillet 1977, accepté le 21 septembre 1977)

The organic conductor (TMTTF)₂Br crystallizes in the triclinic system, space group *P*1, with crystal data: *a* = 7.034 (2), *b* = 7.358 (3), *c* = 12.622 (6) Å, α = 90.09 (3), β = 93.12 (3), γ = 109.07 (4)°, *V* = 616.4 (9) Å³, *Z* = 1, ρ = 1.59 g cm⁻³. Intensities of 2240 reflections were collected on an automated diffractometer, and 1189 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* value of 0.041. The TMTTF units are nearly perpendicular to *a* and repeat by a pseudotranslation of 3.52 Å along *a*. The bromide ions are distributed along lines parallel to *a* with a translation of 7.034 Å.

Dans le cadre de l'étude des composés organiques conducteurs, nous avons déjà signalé (Brun, Peytavin, Liautard, Maurin, Torreilles, Fabre & Giral, 1977; Strzelecka, Giral, Fabre, Torreilles & Brun, 1977)

l'existence d'une nouvelle série de conducteurs organiques anisotropes de formule générale: (TMTTF)₂X⁻ (TMTTF = tétraméthyltétrathiofulvalène) avec X⁻ = Br⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, NO₃⁻, SCN⁻.

L'intérêt de cette étude réside dans la mise en évidence de plusieurs composés ayant même symétrie, des paramètres cristallins voisins dont les caractéristiques varient lentement en fonction de la nature de l'anion (Brun, Galigné, Peytavin, Liautard, Maurin, Torrelles, Fabre & Giral, 1977).

Contrairement aux homologues du radical TTF (tétrathiofulvalène) qui présentent des stoechiométries fractionnaires telles que $(\text{TTF})_{12}\text{SCN}_7$ (Somoano, Gupta & Hadek, 1977) ou $(\text{TTF})_7\text{I}_5$ (Daly & Sanz, 1975) avec des structures complexes, nos composés ont une composition constante et parfaitement définie.

Certains d'entre eux n'existent pour l'instant qu'à l'état de poudre, pour d'autres, et c'est le cas de $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$, il a été possible d'isoler un monocristal ne présentant pas de macles, comme cela est souvent le cas pour ce type de composés. Nous avons donc entrepris la détermination de la structure cristalline de ce composé.

Etude expérimentale

Les cristaux que nous avons utilisé pour cette étude ont été obtenus par oxydation du TMTTF, en milieu acétonitrile, au moyen de l'acide bromhydrique en présence d'eau oxygénée (Khalife el Saleh, 1977).

Après sélection d'un monocristal dont les caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 1, nous avons déterminé les paramètres de la maille à partir des clichés de chambre de Weissenberg et de chambre à précession. L'axe d'allongement du cristal utilisé est l'axe a . Les paramètres ont été affinés à l'aide des données des diagrammes Debye-Scherrer.

La masse volumique a été mesurée par 'flottation' dans une solution d'iodure de potassium. Les mesures d'intensité ont été effectuées sur un diffractomètre CAD-3 Enraf-Nonius, avec la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre, méthode de balayage $\theta/2\theta$.

Parmi les 2240 réflexions de $\theta < 65^\circ$ qui ont été mesurées, 1189 correspondant à $\sigma^2(I)/I < 0,4$ [$\sigma^2(I)$ = variance de l'intensité] ont été utilisées au cours des affinements.

Tableau 1. $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$: données cristallographiques préliminaires

Maille triclinique:	
$a = 7,034$ (2) Å	$\alpha = 90,09$ (3)°
$b = 7,358$ (3)	$\beta = 93,12$ (3)
$c = 12,622$ (6)	$\gamma = 109,07$ (4)
$V = 616,4$ (9) Å ³	$Z = 1$
Masse volumique à 20°C:	
$\rho_m = 1,589$ g cm ⁻³	
$\rho_c = 1,594$	
Groupe spatial $P\bar{1}$	
Coefficient d'absorption linéaire, μ : 86,04 cm ⁻¹ (pour Cu $K\alpha$)	
Dimensions du cristal: 0,85 × 0,12 × 0,10 mm	

Détermination et affinement de la structure

Après avoir corrigé toutes les réflexions indépendantes des effets d'absorption, de Lorentz et de polarisation, nous avons effectué une synthèse de Patterson tridimensionnelle. Elle nous a permis de localiser les atomes de soufre dans des plans sensiblement perpendiculaires à l'axe Ox ; l'atome de brome se plaçant sur un centre de symétrie de la maille (coordonnées = $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$).

Trois cycles d'affinement abaissent le facteur R à la valeur 0,32 ($R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$).

Les positions théoriques des atomes de carbone de la molécule TMTTF sont alors déduites de celles des atomes de soufre. Plusieurs cycles d'affinement, avec

Tableau 2. $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$: paramètres de position ($\times 10^4$) et d'agitation thermique isotrope équivalent

Les écarts types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont indiqués entre parenthèses. La numérotation des atomes correspond à celle de la Fig. 1.

	x	y	z	B (Å ²)
S(1)	3753 (3)	3334 (2)	1237 (1)	1,57
S(2)	2448 (3)	-462 (3)	2180 (1)	1,52
C(3)	2868 (11)	861 (10)	1020 (5)	1,62
C(4)	3784 (11)	3249 (10)	2629 (5)	1,82
C(5)	3200 (11)	1527 (11)	3052 (5)	1,86
C(6)	4532 (16)	5140 (14)	3206 (7)	2,83
C(7)	3081 (17)	1115 (16)	4225 (6)	3,10
S(11)	2866 (3)	1295 (2)	-1125 (1)	1,51
S(12)	1652 (3)	-2460 (3)	-148 (1)	1,61
C(13)	2513 (12)	15 (11)	47 (5)	1,81
C(14)	2095 (10)	-722 (10)	-1988 (5)	1,44
C(15)	1552 (10)	-2428 (10)	-1538 (5)	1,46
C(16)	2166 (15)	-267 (14)	-3149 (6)	2,35
C(17)	843 (14)	-4361 (12)	-2053 (6)	2,26
Br(20)	0	5000	5000	6,50

Tableau 3. $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$: paramètres de position ($\times 10^3$) des atomes d'hydrogène

Les écarts types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont indiqués entre parenthèses. Tous les atomes d'hydrogène ont été affectés d'un coefficient B isotrope = 4 Å². Le numéro des atomes commence par celui de l'atome porteur.

	x	y	z
H(61)	601 (13)	548 (11)	351 (6)
H(62)	401 (12)	515 (12)	366 (7)
H(63)	441 (12)	630 (12)	268 (6)
H(71)	248 (12)	189 (12)	461 (6)
H(72)	441 (13)	140 (11)	451 (6)
H(73)	236 (12)	-27 (13)	436 (6)
H(161)	197 (12)	-128 (12)	-355 (7)
H(162)	372 (12)	51 (11)	-333 (6)
H(163)	140 (12)	65 (12)	-334 (6)
H(171)	154 (12)	-528 (11)	-158 (6)
H(172)	81 (12)	-438 (12)	-258 (7)
H(173)	-76 (13)	-514 (12)	-195 (6)

agitation thermique isotrope, conduisent à une valeur de $R = 0,16$.

Une synthèse de Fourier tridimensionnelle, utilisant la contribution de tous les atomes de la maille autre que ceux d'hydrogène, fait apparaître une agitation thermique très anisotrope pour l'atome de brome.

Deux nouveaux cycles d'affinement faisant intervenir l'agitation thermique anisotrope du brome abaissent la valeur de R à 0,085.

Après plusieurs cycles d'affinement des paramètres de position thermique anisotrope des atomes de soufre, carbone et brome qui font converger R vers la valeur 0,048, une série différence de Fourier permet de déterminer la position des atomes d'hydrogène dans les groupements CH₃ de la molécule de TMTTF.

Ces atomes sont introduits dans le calcul avec un coefficient d'agitation thermique isotrope de 4 Å².

Un dernier cycle d'affinement portant sur tous les paramètres précédemment utilisés, plus les coordonnées des atomes d'hydrogène fait converger le coefficient R vers sa valeur finale: 0,042 pour 1189 réflexions.*

Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux donnés par Doyle & Turner (1968) pour S, C et Br et par Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour l'hydrogène.

Résultats et discussion

Le Tableau 2 rassemble les coordonnées des atomes de carbone, soufre et brome; toutes les données concernant les atomes d'hydrogène sont consignées dans le Tableau 3.

Les distances et angles interatomiques, ainsi que la numérotation des atomes sont reportés sur la Fig. 1.

Les informations concernant les divers plans moyens sont contenues dans le Tableau 4.

* 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 33057: 9 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.

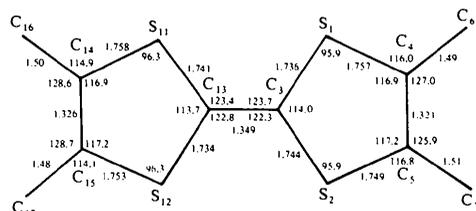


Fig. 1. Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans la molécule de TMTTF.

Précision des résultats

Les écarts types sur les positions atomiques sont de 0,002 Å pour les atomes de soufre et compris entre 0,006 et 0,009 Å pour les atomes de carbone. En ce qui concerne les atomes d'hydrogène, la précision est de l'ordre de 0,09 Å.

Les écarts types sur les longueurs de liaisons ne faisant pas intervenir l'hydrogène sont comprises entre 0,007 Å (S-C) et 0,012 Å [C-C(H₃)].

Géométrie de la molécule de TMTTF

Les cycles constituant les molécules de TMTTF sont pratiquement plans. Les angles dièdres entre les plans définis par les atomes S(1)S(2)C(3) et S(1)S(2)-C(4)C(5) d'une part, S(11)S(12)C(13) et S(11)S(12)-C(14)C(15) d'autre part valent respectivement 0,16 et 0,39°.

Les deux cycles font entre eux un angle de 1,56°.

Cette géométrie de la molécule est sensiblement différente de celle rencontrée pour la molécule de TTF dans TTF-TCNQ (Kistenmacher, Phillips & Cowan, 1974) ou dans la molécule de TMTTF de TMTTF-TCNQ (Phillips, Kistenmacher, Block, Ferraris &

Tableau 4. Plans moyens de la molécule de TMTTF

Plan 1: défini par tous les atomes S et C de la molécule
 $0,9413X - 0,3368Y + 0,0209Z = 1,7501$

Distances au plan

S(1)	0,011 Å	S(11)	-0,008 Å
S(2)	-0,006	S(12)	0,028
C(3)	0,011	C(13)	0,011
C(4)	-0,005	C(14)	-0,014
C(5)	-0,007	C(15)	0,008
C(6)	0,028	C(16)	-0,029
C(7)	-0,038	C(17)	0,010

Plan 2: défini par les atomes S(1), S(2), C(3), C(4), C(5), C(6), C(7)
 $0,9377X - 0,3462Y + 0,0297Z = 1,7621$

Plan 3: défini par les atomes S(11), S(12), C(13), C(14), C(15), C(16), C(17)

$$0,944X - 0,3287Y + 0,0099Z = 1,7637$$

Angle des plans 2 et 3: 1,5612°

Plan 4: défini par les atomes S(1), S(2), C(3)

$$0,9405X - 0,3384Y + 0,0310Z = 1,7722$$

Plan 5: défini par les atomes S(1), S(2), C(4), C(5)

$$0,9404X - 0,3390Y + 0,0279Z = 1,7651$$

Angle des plans 4 et 5: 0,1631°

Plan 6: défini par les atomes S(11), S(12), C(13)

$$0,9449X - 0,3269Y + 0,0144Z = 1,7614$$

Plan 7: défini par les atomes S(11), S(12), C(14), C(15)

$$0,9443X - 0,3290Y + 0,0079Z = 1,7676$$

Angle des plans 6 et 7: 0,3892°

Cowan, 1977) et $(\text{TMTTF})_{1,3}(\text{TCNQ})_2$ (Kistenmacher, Phillips, Cowan, Ferraris, Block & Poelev, 1976) ou encore de TMTSeF dans TMTSeF-TCNQ (Bechgaard, Kistenmacher, Block & Cowan, 1977).

Dans ces composés, les radicaux cationiques sont placés sur un centre de symétrie de la maille cristalline. De ce fait, les deux cycles formant la molécule sont identiques et leurs plans moyens confondus.

Par contre, ces cycles ne sont pas plans mais forment un dièdre dont l'angle est toujours plus important que ceux rencontrés dans notre cas, ils valent respectivement 2,2; 2,2; 1,4; 1,7°.

Dans le cas présent, la molécule de TMTTF étant situé hors des centres de symétrie de la maille, on observe des longueurs et des angles de liaison différents pour l'un et l'autre cycle, mais ces différences ne sont pas significatives.

L'ion Br^-

Les ions bromures, situés entre les chaînes de TMTTF , sont distants de 7,034 Å, soit la valeur du paramètre a , distance plus grande que celle généralement rencontrée dans les halogénures de TTF : 4,15 Å dans $(\text{TTF})\text{Br}_{0,71-0,76}$ (La Placa, Corfield, Thomas & Scott, 1975).

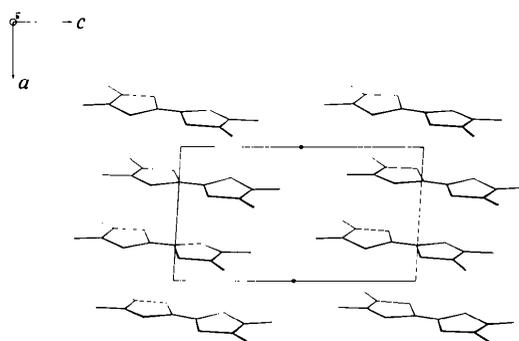


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan xOz .

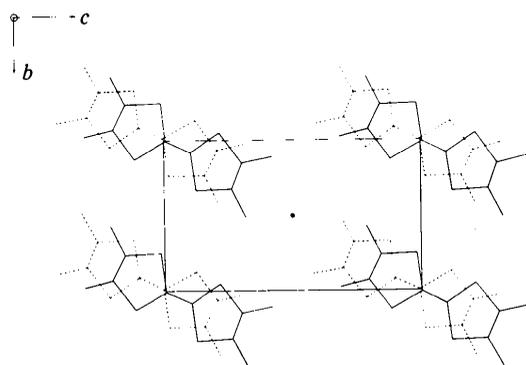


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan yOz . En traits gras: molécules de côte moyenne +0,25; en traits pointillés: molécules de côte moyenne -0,25.

L'ion Br^- se trouve au contact des groupements CH_3 terminaux dont les six atomes de carbone les plus proches se situent entre 3,75 et 4 Å, huit autres étant situés à moins de 5 Å.

Tous ces groupements CH_3 créent autour de l'ion bromure une sorte de cage approximativement sphérique. On note douze distances $\text{Br}\cdots\text{H}$ comprises entre 3,08 et 3,44 Å. On peut donc considérer que le plus proche environnement du brome est constitué par une sphère de rayon $\approx 3,25$ Å.

Si l'on assimile les atomes d'hydrogène à des sphères de rayon 1 Å, la dimension de la cavité sphérique où est enfermé l'ion bromure correspond à un rayon de 2,25 Å.

Il en résulte d'une part que l'ion bromure ($r_{\text{Br}} = 1,96$ Å, Shannon & Prewitt, 1976) a dans cette cavité un degré de liberté suffisant pour expliquer l'agitation thermique importante que nous avons observé (B isotrope équivalent = 6,50 Å²), d'autre part une limite pour la substitution de cet ion par d'autres anions monovalents.

Empilement des molécules de TMTTF

Les Figs. 2 et 3 représentent les projections de la structure sur les plans xOz et yOz . On constate ainsi que les molécules sont empilées sensiblement perpendiculairement à l'axe Ox . Ces molécules sont parallèles entre elles et équidistantes de 3,52 Å.

Cette valeur est comparable à celles trouvées dans TMTTF-TCNQ (Bechgaard *et al.*, 1977), $(\text{TMTTF})_{1,3}(\text{TCNQ})_2$ (Kistenmacher *et al.*, 1976) et TMTSF-TCNQ (Phillips *et al.*, 1977) ou elles valent respectivement 3,53; 3,59; 3,60 Å. Cependant, elle est plus proche que les précédentes de celle trouvée dans TTF-TCNQ : 3,47 Å (Kistenmacher *et al.*, 1974).

Les molécules de TMTTF sont décalées alternativement dans le sens longitudinal d'une distance de 1,36 Å, valeur correspondant à peu près à la longueur de la liaison $\text{C}(3)-\text{C}(13)$ centrale.

Ce décalage est semblable à celui rencontré dans tous les empilements de molécules TMTTF déjà citées, et conduit à un recouvrement classique du type 'cycle-double liaison'.

Il n'existe aucun décalage latéral, comme dans les empilements de molécules TCNQ de $(\text{TETTF})-$

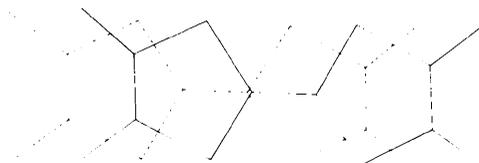


Fig. 4. Recouvrement des molécules de TMTTF vu suivant la normale à leurs plans moyens.

(TCNQ)₂ (Galigné, Fabre & Giral, 1977) par exemple.

Le recouvrement des molécules de TMTTF vu dans une projection sur un plan perpendiculaire à l'axe *Ox* est schématisé sur la Fig. 4.

Conclusion

Il est intéressant de comparer les résultats concernant le composé (TMTTF)₂Br avec ceux obtenus sur les sels du radical cationique TTF tels que TTFBr_{0,71-0,76} (La Placa, Corfield, Thomas & Scott, 1975), TTFBr (La Placa, Weidenborner & Green, 1975), (TTF)₇I₅ (Daly & Sanz, 1975) et (TTF)₇(SCN)₅ (Somoano *et al.*, 1977).

Aucun d'entre eux ne possède la stoechiométrie 2:1 qui permet d'attribuer une charge moyenne de 0,5 par molécule TTF; soit le rapport est 1:1 ou 1:2 et les composés sont isolants; soit il est 7:5 et le composé étant conducteur, la charge moyenne par TTF est 0,75 ou supérieure.

Ces différences sont imputables aux potentiels d'ionisation des radicaux organiques. Cela se traduit au niveau des structures par quelques changements:

– la distance Br–Br suivant l'axe d'empilement est supérieure à celles rencontrées pour les sels halogénés de TTF (7,03 Å contre 4,15 dans TTFBr_{0,71-0,76});

– les molécules de TMTTF sont décalées l'une par rapport à l'autre comme dans les composés à double empilement du type TTF–TCNQ; les distances intermoléculaires dans la chaîne étant voisines de 3,5 Å.

Pour les composés du TTF, halogènes ou pseudo-halogènes cités ci-dessus, les molécules sont éclipsées et la distance intermoléculaire voisine de 3,6 Å.

Dans le composé (TMTTF)₂Br, comme dans les composés du type TTF–TCNQ, les radicaux cationiques sont situés de telle sorte que les molécules restent parallèles dans les chaînes voisines. Par contre pour les halogénures de TTF, les radicaux TTF de deux chaînes voisines sont perpendiculaires.

L'influence des paramètres structuraux sur les propriétés physiques n'est pas évidente. La valeur absolue des conductivités électriques à la température ambiante aussi bien que leur comportement en températures décroissantes ne sont pas sensiblement différents.

Le phénomène prépondérant étant la régularité de l'empilement dans la chaîne radicalaire, l'influence de facteurs tels que la nature de l'halogène (ou pseudo-halogène), son type d'empilement, sa géométrie, sa polarisabilité sont plus difficiles à mesurer.

Les auteurs adressent leurs remerciements au Professeur Maurin pour sa collaboration fructueuse.

Références

- BECHGAARD, K., KISTENMACHER, T. J., BLOCK, A. N. & COWAN, D. O. (1977). *Acta Cryst.* B33, 417–422.
- BRUN, G., GALIGNÉ, J. L., PEYTAVIN, S., LIAUTARD, B., MAURIN, M., TORREILLES, E., FABRE, J. M. & GIRAL, L. (1977). *J. Phys. (Paris)*. A paraître.
- BRUN, G., PEYTAVIN, S., LIAUTARD, B., MAURIN, M., TORREILLES, E., FABRE, J. M. & GIRAL, L. (1977). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 284, 211–213.
- DALY, J. J. & SANZ, F. (1975). *Acta Cryst.* B31, 620–622.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 390–397.
- GALIGNÉ, J. L., FABRE, J. M. & GIRAL, L. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3827–3831.
- KHALIFE EL SALEH (1977). Thèse Doctorat ès Sciences, Montpellier.
- 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., BLOCK, A. N. & POELEV, T. O. (1976). *Acta Cryst.* B32, 539–547.
- LA PLACA, S. J., CORFIELD, P. W. R., THOMAS, R. & SCOTT, B. A. (1975). *Solid State Commun.* 17, 635–638.
- LA PLACA, S. J., WEIDENBORNER, J. E. & GREEN, D. C. (1975). *Bull. Ann. Phys. Soc.* 20, 296–298.
- PHILLIPS, T. E., KISTENMACHER, T. J., BLOCK, A. N., FERRARIS, J. P. & COWAN, D. O. (1977). *Acta Cryst.* B33, 422–428.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1976). *Acta Cryst.* A32, 751–767.
- SOMOANO, R. B., GUPTA, A. & HADEK, V. (1977). *Phys. Rev. Sect. B*, 15(2), 565–601.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.
- STRZELECKA, H., GIRAL, L., FABRE, J. M., TORREILLES, E. & BRUN, G. (1977). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 284, 463–465.