

- COOPER, M. K., NYHOLM, R. S., CARRECK, P. W. & MCPARTLIN, M. (1974). *Chem. Commun.* pp. 343–344.
- COTTON, F. A. & SODERBERG, R. H. (1963). *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2402–2406.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- KHEDDAR, N., PROTAS, J., LE BACON, M., GUGLIEMETTI, R. & GUERCHAIS, J. E. (1976). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 803–811.
- LAÏDOUDI, A., KHEDDAR, N. & BRIANSO, M. C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 778–781.
- WHITLOW, S. H. (1974). *Can. J. Chem.* **52**, 198–202.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 788–792

Structure Cristalline du Complexe du Potassium avec le Tétracyano-7,7,8,8 Quinodiméthane

PAR PIERRE RICHARD, JEAN-CLAUDE ZANGHI ET JEAN-FRANCOIS GUÉDON

Département de Physique, Université du Québec à Montréal, CP 8888, Succursale 'A', Montréal, PQ H3C 3P8, Canada

ET NALINI HOTA

Département de Chimie, Collège Militaire Saint-Jean, PQ, Canada

(Reçu le 12 septembre 1977, accepté le 6 octobre 1977)

The structure of K–TCNQ was solved by the symbolic addition method with data collected on a single-crystal diffractometer (Cu $K\alpha$ radiation). The crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$, $Z = 4$, and there are four (two crystallographically independent) molecules of TCNQ in a unit cell of dimensions $a = 3.543$ (1), $b = 17.784$ (5), $c = 17.868$ (3) Å and $\beta = 94.96$ (2)°. All the crystals that have been studied were twinned and had the ab plane in common. The refinement was carried out by least-squares calculations with isotropic temperature factors included for all atoms except H. A correction was made for absorption but not for extinction. The final R_w value on F is 0.079 for 314 independent reflections with $I > 1\sigma$ (2590 measured reflections). The TCNQ radical ions form rows along the a axis with an interplanar spacing of 3.43 Å for the first TCNQ molecule which is oriented in the c direction, and an interplanar spacing of 3.44 Å for the second TCNQ molecule which is oriented in the b direction. The center of the first molecule lies on a center of symmetry at 0.5, 0.25, 0.25 (and 0.5, 0.75, 0.75) and the center of the second molecule also lies on a center of symmetry at 0.5, 0.75, 0.25 (and 0.5, 0.25, 0.75). The K is octahedrally surrounded by eight TCNQ nitrogen atoms at distances of 2.87₃, 2.97₃, 2.86₆, 2.97₆, 2.91₉, 2.95₂, 2.87₇, and 2.97₆ Å.

Introduction

Depuis quelques années, les sels composés de métaux alcalins avec le TCNQ (tétracyano-7,7,8,8 quinodiméthane) ont retenu l'attention de chercheurs qui d'une part ont fait des mesures, en particulier de susceptibilité paramagnétique, et d'autre part ont tenté d'expliquer le comportement particulier de ces structures cristallines quasi unidimensionnelles qui ont des transitions de phases entre 200 et 400 K, accompagnées d'un changement brusque dans la courbe de susceptibilité paramagnétique (Vegter & Kommandeur, 1975). Dans une publication récente Hibma & Kommandeur (1975) font mention qu'Anderson & Fritchie (1963) ont rapporté que les cristaux de K–TCNQ sont monocliniques, groupe spatial $P2_1/n$, avec des paramètres $a = 7,10$, $b = 17,80$, $c = 17,88$ Å et $\beta = 94,9^\circ$. De plus, ils précisent que la structure exacte n'est pas connue, mais que la structure approximative

est très semblable à celle du Rb–TCNQ sauf que la maille est double. Ils concluent, entre autre, que leurs résultats expérimentaux confirment la structure proposée par Anderson & Fritchie (1963), en particulier qu'il y a deux rangées de TCNQ différentes et parallèles à l'axe a , et que les axes des deux types de molécules sont perpendiculaires entre eux. Dans une publication un peu moins récente, Hoekstra, Spoelder & Vos (1972) ont présenté la structure du Rb–TCNQ à -160°C et font mention également des résultats présentés par Anderson & Fritchie (1963). Ils rapportent cependant avoir observé la formation de quadruplés autour de l'axe a due à la géométrie pseudo quadratique du plan bc donnant lieu à des mâcles.

Ayant obtenu des cristaux du GRSD (Groupe de Recherche sur les Semi-conducteurs et les Diélectriques) qui s'intéresse aux sels du type M –TCNQ, et en particulier au K–TCNQ, nous avons entrepris la détermination de la structure du K–TCNQ après avoir tenté

en vain d'obtenir une copie de la présentation d'Anderson & Fritchie (1963).

Partie expérimentale

Les cristaux de K-TCNQ nous furent fournis par le professeur Alain Caillé de l'Université de Sherbrooke (membre du GRSD). Le cristal choisi pour l'étude cristallographique est un prisme d'environ $0,35 \times 0,07 \times 0,06$ mm. Une étude au microscope polarisant en lumière réfléchie (Fig. 1) ainsi que des photographies de précession et de Weissenberg nous ont permis d'établir que le cristal choisi pour l'étude cristallographique est mâclé (ainsi que tous les autres que nous avons regardés) et que le plan de mâcle est le plan ab . Nous n'avons observé aucun quadruplés tels que rapporté par Hoekstra, Spoelder & Vos (1972), mais uniquement deux types d'individus ayant des plans ab en commun et des axes c différents. Des photographies de Weissenberg de l'étage $0kl$ et de l'étage $1kl$ confirment qu'il y a un seul axe b mais deux axes c , et les photographies de précession des étages $h0l$, $h1l$ et $h2l$ laissent clairement voir les taches de diffractions appartenant aux deux individus. L'extinction systématique des réflexions $0k0$ pour $k \neq 2n$ et des réflexions $h0l$ pour $l \neq 2n$ observée sur les photographies de précession et les photographies de Weissenberg a permis d'établir que le

composé appartient au groupe spatial $P2_1/c$. De plus, des photographies de rotation autour de l'axe a prises avec différents temps de pose nous ont permis de déterminer que le paramètre a (axe d'élongation du cristal) est de 3,543 Å soit environ la moitié de ce qui fut rapporté (7,10 Å) par Anderson & Fritchie (1963) pour le K-TCNQ, la moitié de ce qui fut rapporté (7,187 Å) par Hoekstra, Spoelder & Vos (1972) pour le Rb-TCNQ et la moitié également de ce qui fut rapporté (6,993 Å) par Konno & Saito (1974) pour le Na-TCNQ. Cependant, Shirotani & Kobayashi (1973) ont publié la structure du Rb(TCNQ)-II où ils trouvent que le paramètre parallèle à la direction d'empilement des molécules de TCNQ est de 3,390 Å. Il est donc possible que les différences entre les résultats obtenus précédemment sur le K-TCNQ et ceux que nous avons obtenus proviennent du fait que nous avons affaire à une autre forme de K-TCNQ. Les données cristallographiques sont présentées au Tableau 1.

En considérant que l'axe a est commun aux deux individus du cristal mâclé, la mâcle du plan ab nous donne les relations suivantes entre les axes réciproques des deux individus:

$$\begin{aligned} a_2^* &= a_1^* - 2|a_1^*| \sin(90 - \beta^*) \frac{c_1^*}{|c_1^*|} \\ b_2^* &= -b_1^* \\ c_2^* &= -c_1^*. \end{aligned}$$

Lorsque $h_1 = h_2$ et $k_1 = -k_2$ nous trouvons que

$$\begin{aligned} \sigma_{h_1 k_1 l_1} - \sigma_{h_2 k_2 l_2} &= [(l_1 + l_2) + 2 \frac{|a_1^*|}{|c_1^*|} \sin(90 - \beta^*) h_1] c_1^* \\ &= [(l_1 + l_2) + 0,872 h_1] c_1^*. \end{aligned}$$

Or si $h_1 = 0$ et $l_1 + l_2 = 0$

$\sigma_{h_1 k_1 l_1} - \sigma_{h_2 k_2 l_2} = 0$ (les réflexions sont superposées),
si $h_1 = 1$ et $l_1 + l_2 = -1$

$$\sigma_{h_1 k_1 l_1} - \sigma_{h_2 k_2 l_2} = 0,128 c_1^*,$$

si $h_1 = 2$ et $l_1 + l_2 = -2$

$$\sigma_{h_1 k_1 l_1} - \sigma_{h_2 k_2 l_2} = 0,256 c_1^* \text{ etc. . .}$$

Afin de séparer les réflexions provenant des deux individus, nous avons utilisé la radiation Cu $K\alpha$ et choisi le plus petit collimateur d'entrée du compteur sur

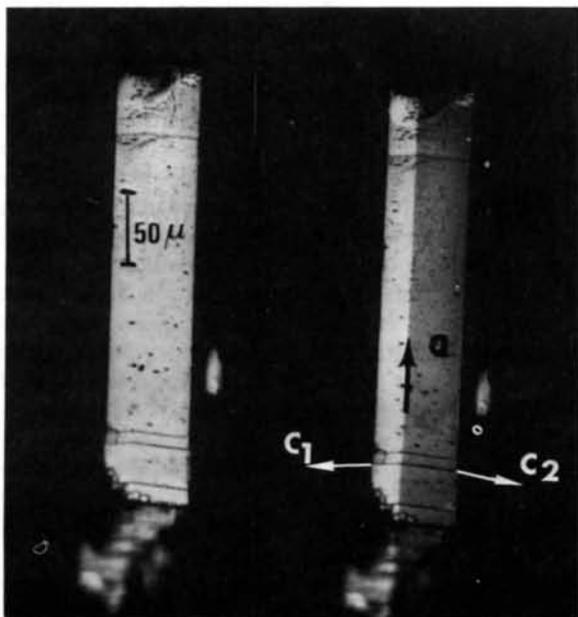


Fig. 1. Photographie microscopique en lumière réfléchie du cristal de K-TCNQ utilisé pour la détermination de la structure, vu dans la direction b . La photo de gauche laisse voir le plan (010) unique. Cependant la photo de droite prise avec nicols croisés démontre que le cristal est mâclé et que le plan de mâcle est ab . Nous observons également sur ces deux photos les directions c_1 et c_2 .

Tableau 1. Données cristallographiques

Formule chimique: $K(C_{12}H_4N_4)$

Groupe spatial: $P2_1/c$

$a = 3,543$ (1), $b = 17,784$ (5), $c = 17,868$ (3) Å

$\beta = 94,96$ (2) $^\circ$

$V = 1121,6$ (5) Å 3

$Z = 4$, $F(000) = 492$

$D_x = 1,44$, $D_m = 1,43$ g cm $^{-3}$

$\mu(\text{Cu } K\alpha) = 39,5$ cm $^{-1}$, $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$

Couleur des cristaux: opaque, reflets rouges

Forme du cristal étudié: prisme $\approx 0,35 \times 0,07 \times 0,06$ mm

le diffractomètre automatique Syntex $P\bar{1}$ de l'UQAM (1 mm de diamètre). Nous avons déterminé les paramètres de la maille élémentaire en affinant par la méthode des moindres carrés a , b , c et β avec 2θ , ω et χ pour 15 réflexions sur chacun des deux individus. Nous avons ensuite mesuré 2590 réflexions (1302 pour le premier individu et 1288 pour le second) par la méthode $\theta/2\theta$ avec la radiation $K\alpha$ du cuivre, filtrée par un monocromateur au graphite avec un angle de $26,6^\circ$. Nous avons utilisé une vitesse de balayage constante de 1° min^{-1} et le fond continu (B_1 et B_2), de part et d'autre de chaque réflexion, fut mesuré durant un temps égal à la moitié du temps total pour la mesure de la réflexion. L'intensité nette I est donc obtenue en faisant $I = P - (B_1 + B_2)$ où P est le compte total pour le balayage d'une réflexion. Un balayage de $2,0^\circ$ en 2θ fut choisi avec un accroissement en fonction de 2θ pour tenir compte du dédoublement de α_1 et α_2 . Une vérification du profil de chaque réflexion et des angles 2θ , φ et χ fut effectuée afin de s'assurer qu'il n'y a pas eu de superposition de diffractions provenant des deux individus sauf sur l'étage $Ok\bar{l}$. Enfin après avoir départagé les réflexions du type $Ok\bar{l}$ (superposition des deux individus) en fonction de la masse de chacun des

individus (52,7% pour le premier et 47,3% pour le second, en se basant sur la somme des réflexions du type hkl où $h \neq 0$) nous avons fait la moyenne des réflexions reliées par symétrie, pour les deux individus, et nous avons obtenu 314 réflexions considérées comme observables ($I > 1\sigma$). La correction pour l'absorption et la correction Lorentz-polarisation ont été effectuées au moyen des programmes *ABSORB* et *DATRDN* de la programmation XRAY system (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972).

Résolution et affinement de la structure

Les calculs se rapportant à l'affinement de la structure ont été effectués sur l'ordinateur CDC CYBER de l'Université du Québec au moyen de la programmation XRAY (Stewart *et al.*, 1972) et du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). L'affinement fut effectué par la méthode des moindres carrés avec une matrice complète.

Les moyennes et distributions statistiques sur les facteurs de structure normalisés sont données par le Tableau 2 (programme *NORMSF* de XRAY).

Dans un premier temps, nous avons déterminé les signes de 91 facteurs de structure avec $|E| > 1,0$ par la méthode directe (programmes *SINGEN* et *PHASE* de XRAY). Ensuite nous avons fait des sections de densité électronique perpendiculaires à l'axe a à l'échelle $2,54 \text{ cm} = 1 \text{ \AA}$ où apparaissaient clairement les atomes de potassium, mais aucun atome d'azote ou de carbone. En comparant les signes des facteurs de structure déterminés par *PHASE* et les signes donnés par le troisième ensemble le plus probable 'figures of merit' de *MULTAN* (nous avons comparé à ce troisième ensemble, car il était le premier à positionner les atomes de potassium à un endroit différent, sans laisser voir cependant la molécule de TCNQ) nous avons réalisé qu'en supposant qu'une certaine relation Σ_2 (dans *PHASE*) soit fautive, les signes de 36 facteurs de structure auraient été mal évalués, et qu'en changeant ces signes nous retrouverions à trois exceptions près, les signes évalués par *MULTAN* (troisième ensemble le plus probable). Nous avons donc procédé au changement et refait des sections de densité électronique. Cette deuxième tentative s'est avérée fructueuse car nous avons pu localiser les atomes de potassium (qui se sont déplacés de $0,25$ en z) et tous les atomes d'azote et de carbone.

Nous avons affiné les positions et les facteurs d'agitation thermique isotrope de ces atomes, et après cinq cycles (programme *CRYLSQ* de XRAY) le facteur résiduel pondéré avec $w = 1/\sigma_F$, $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$ s'est stabilisé à la valeur finale $0,079$.

A cause du nombre limité de réflexions indépendantes (314 en allant jusqu'à $I > 1\sigma$), nous n'avons pu

Tableau 2. Moyennes statistiques et distribution de E

	Théoriques		Expérimentales
	Centro-symétrique	Non-centrosymétrique	
$\langle E \rangle$	0,798	0,866	0,771
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0,969	0,736	1,082
$\langle E^2 - 1 ^2 \rangle$	2,000	1,000	2,980
$ E > 3$	0,27%	0,01%	1,44%
$ E > 2$	4,55	1,83	6,25
$ E > 1$	31,73	36,79	29,17

Tableau 3. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique B

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

	x	y	z	B
K	8820 (13)	16 (3)	-40 (3)	2,7 (2) \AA^2
N(1)	3682 (51)	1304 (14)	180 (11)	3,1 (6)
N(2)	6500 (52)	3718 (13)	184 (13)	3,5 (6)
C(1)	4072 (59)	1811 (13)	2131 (15)	2,6 (6)
C(2)	4952 (54)	2498 (15)	1711 (12)	1,5 (6)
C(3)	6063 (65)	3189 (15)	2102 (17)	4,3 (7)
C(4)	4256 (69)	1843 (19)	473 (15)	3,7 (7)
C(5)	4983 (57)	2529 (17)	912 (14)	2,2 (6)
C(6)	5652 (59)	3217 (17)	500 (14)	2,1 (7)
N(3)	6824 (48)	5210 (11)	1341 (13)	2,7 (6)
N(4)	5382 (49)	5130 (12)	3740 (13)	3,4 (6)
C(7)	5900 (58)	7105 (15)	1825 (13)	2,6 (6)
C(8)	5314 (63)	6702 (14)	2461 (17)	3,2 (7)
C(9)	4630 (56)	7089 (14)	3178 (12)	2,0 (6)
C(10)	6355 (63)	5525 (16)	1860 (19)	3,4 (7)
C(11)	5820 (55)	5907 (14)	2528 (17)	1,7 (6)
C(12)	5497 (63)	5489 (16)	3183 (18)	3,6 (7)

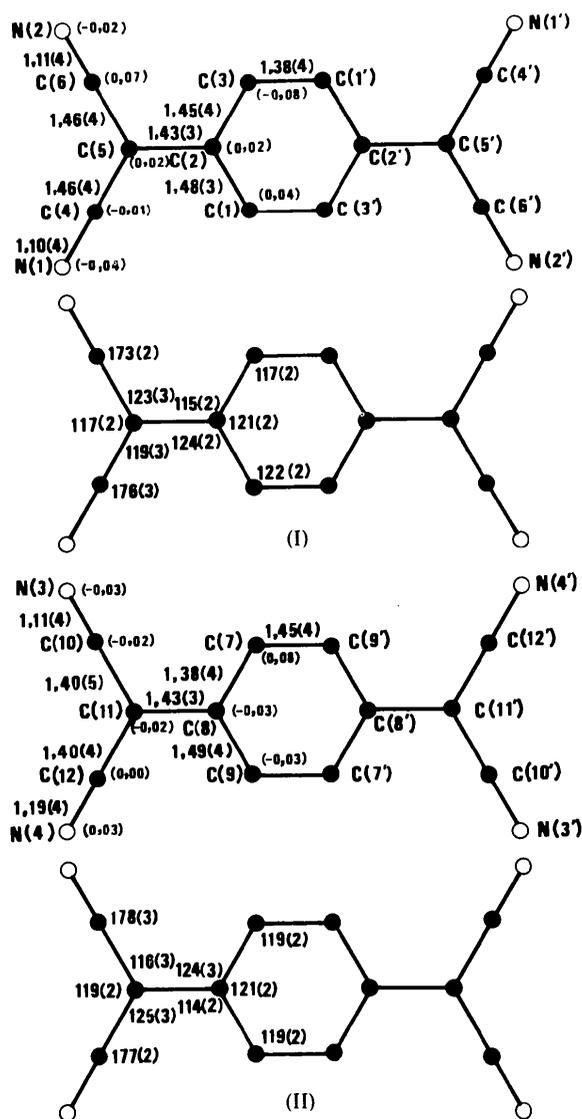


Fig. 2. Distances et angles des liaisons interatomiques (et leurs écarts types entre parenthèses) des deux molécules de K-TCNQ (I et II). Les chiffres en plus petits caractères représentent les distances au plan moyen pour chacune des deux molécules.

ni affiner avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope, ni localiser les hydrogènes.

Pour l'affinement nous avons utilisé les facteurs de diffusion donnés par Cromer & Waber (1965) pour les atomes de K, N et C. Le Tableau 3 contient les coordonnées atomiques fractionnaires et les coefficients d'agitation thermique isotrope.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33103: 3 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.

Description et discussion de la structure

La Fig. 2 représente les distances et les angles des liaisons intramoléculaires pour les deux molécules de TCNQ (l'axe de la molécule I étant dans le sens de l'axe *c* et l'axe de la molécule II étant dans le sens de l'axe *b*), ainsi que les distances au plan moyen pour chacune des molécules (en plus petits caractères). La Fig. 3 représente un stéréogramme de la maille élémentaire et de l'empilement des molécules vu dans la direction *a*. Dans le but de donner dans la Fig. 3, un stéréogramme le plus représentatif possible de la maille élémentaire et de l'empilement, nous avons cru préférable de déplacer l'origine de la maille élémentaire, qui se trouve conventionnellement sur un centre de symétrie, de $\frac{1}{4}$ en *y* et $\frac{1}{4}$ en *z*. Conséquemment les positions équivalentes s'en trouvent modifiées et deviennent: x, y, z ; $x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$; $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$; $\bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$. La nouvelle origine coïncide avec l'intersection de l'axe 2_1 et du plan de glissement *c*.

La maille élémentaire comprend deux molécules de TCNQ (I) reliées entre elles par symétrie et orientées dans le sens de l'axe *c*, et deux molécules de TCNQ (II) (indépendantes des deux premières) reliées entre elles par symétrie et orientées dans le sens de l'axe *b*. Le centre de chacune des deux molécules TCNQ (I) coïncide avec les centres de symétrie cristallographique situés en $0,50a, 0,25b, 0,25c$ et $0,50a, 0,75b, 0,75c$ et le centre de chacune des deux molécules TCNQ (II) coïncide avec les centres de symétrie cristallographique situés en $0,50a, 0,25b, 0,75c$, et $0,50a, 0,75b, 0,25c$. Les molécules de TCNQ s'empilent pour former des rangées parallèles à la direction *a*, leurs plans moyens étant approximativement parallèles au plan *bc*. Dans cette direction, il n'y a qu'une molécule de TCNQ par maille élémentaire, donc pas de dimérisation. La distance entre les plans moyens des molécules de TCNQ est de $3,43_5$ Å pour TCNQ (I) et de $3,44_2$ Å pour TCNQ (II). La distance de contact la plus courte entre deux molécules de TCNQ (I) est de $3,36(2)$ Å pour N(2)–C(6) et la distance de contact la plus courte entre deux molécules de TCNQ (II) est de $3,47(3)$ Å pour N(3)–C(10). L'angle entre *a* et la normale au plan moyen de TCNQ (I) est de $14,2^\circ$ et l'angle entre *a* et la normale au plan moyen de TCNQ (II) est de $13,7^\circ$. Tel que nous le voyons à la Fig. 2, les molécules de TCNQ sont relativement planes, la distance moyenne au plan moyen étant de $0,05$ Å pour TCNQ (I) et de $0,04$ Å pour TCNQ (II). Les deux molécules sont cependant légèrement différentes. La première molécule est relativement symétrique alors que TCNQ (II) présente une distance C(7)–C(8) de $1,38$, une distance C(7)–C(9') de $1,45$ et une distance N(4)–C(12) de $1,19$ Å. Ceci porte à croire que la double liaison entre C(7) et C(9') se serait déplacée vers C(7)–C(8) et que la liaison N(4)–C(12) aurait perdu un peu son caractère de triple liaison.

Les atomes de potassium forment également des

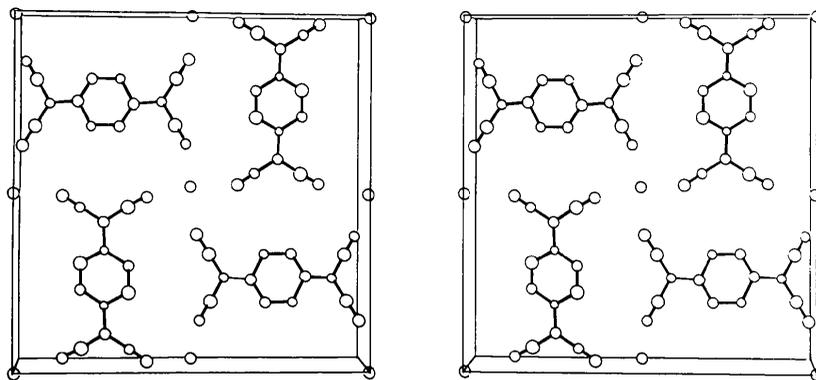


Fig. 3. Stéréogramme représentant une vue, dans la direction **a**, de la maille élémentaire et de l'empilement des molécules de TCNQ dessiné par *ORTEP* (Johnson, 1965). L'axe **b** va de gauche à droite sur la figure et l'axe **c** va de bas en haut. L'axe de la molécule I est dans le sens de **c** et l'axe de la molécule II est dans le sens de **b**. Le centre des molécules I et II est à la cote $a/2$. Les sphères de vibration thermique correspondent à une probabilité de 50%.

rangées parallèles à la direction **a**. Dans cette direction la distance entre les atomes de potassium est évidemment de 3,543 Å (longueur du paramètre **a**). Cette valeur est beaucoup plus grande que la somme des rayons ioniques [$r(\text{K}^+) = 1,33$ Å (Pauling, 1960)].

Chaque atome de potassium est entouré par huit atomes d'azote formant un cube légèrement déformé. Les distances entre l'atome de potassium et les atomes d'azote sont: 2,873 (22) et 2,893 (22) pour K–N(1), 2,866 (20) et 2,976 (22) pour K–N(2), 2,919 (22) et 2,952 (22) pour K–N(3) et 2,877 (22) et 2,976 (22) Å pour K–N(4). Ces distances sont légèrement plus grandes que la somme des rayons de van der Waals [$r(\text{K}^+) = 1,33$, $r(\text{N}) = 1,5$ Å (Pauling, 1960)].

La structure telle que nous l'avons déterminée confirme les résultats obtenus par Hibma & Kommandeur (1975) relatifs aux deux rangées indépendantes de molécules TCNQ, orientées perpendiculairement une à l'autre. Mentionnons enfin que nous avons observé, avec l'appareil Guinier–Lenne, une transition de phase vers 395 K. Cette transition fait disparaître quelques raies de diffraction et en fait apparaître quelques autres, ce qui porte à croire qu'il y a un changement de structure. La transition est réversible, et lorsque nous revenons à la température ambiante, le composé revient dans sa phase initiale, la transition se faisant également autour de 395 K.

Nous remercions le Conseil National de la Recherche du Canada et l'Université du Québec à

Montréal pour avoir subventionné cette recherche, ainsi que le professeur Alain Caillé pour nous avoir fourni les cristaux de K–TCNQ.

Références

- ANDERSON, G. R. & FRITCHIE, C. J. (1963). Second National Meeting, Society for Applied Spectroscopy, San Diego, October 14–18, paper 111.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HIBMA, T. & KOMMANDEUR, J. (1975). *Solid State Commun.* **17**, 259–262.
- HOEKSTRA, A., SPOELDER, T. & VOS, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 14–25.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KONNO, M. & SAITO, Y. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1294–1299.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3ème éd. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SHIROTANI, I. & KOBAYASHI, H. (1973). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 2595–2596.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- VEGTER, J. G. & KOMMANDEUR, J. (1975). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **30**, 11–49.