

## Structure Cristalline et Moléculaire d'un Nouveau Métal Organique: Triméthylène-3,4 Tétrathia-2,2',5,5' Fulvalène—Tétracyano-7,7,8,8 *p*-Quinodiméthane (TTTF–TCNQ)

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

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

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

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

(Reçu le 16 janvier 1978, accepté le 11 avril 1978)

The 1:1 charge-transfer complex of 3,4-triméthylène-2,2',5,5'-tétrathiafulvalène-7,7,8,8-tétracyano-*p*-quinodiméthane (TTTF–TCNQ, C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) crystallizes in the monoclinic system, space group C2. Lattice parameters are:  $a = 40.882$  (8),  $b = 3.821$  (3),  $c = 12.277$  (5) Å,  $\beta = 100.94$  (4)°,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.581$  g cm<sup>-3</sup>. Data were collected by the  $\theta$ - $2\theta$  scan technique on a Siemens automatic diffractometer. The structure was solved by the standard heavy-atom method and refined by a least-squares method to a final  $R$  value of 0.053. The TCNQ and TTTF ions, stacked in a classic way, form segregated columns with interplanar spacings of 3.20 and 3.58 Å respectively. The interchain coupling is stronger than in analogous S conductors; the columns are strongly bonded, the S...N distances being 3.21 and 3.11 Å (the shortest reported so far). There are also noteworthy CH...N hydrogen bonds. The effects of thermal motion upon interplanar spacings and S...N intermolecular bond lengths are investigated.

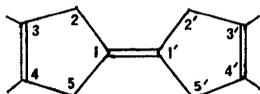
### Introduction

Les structures cristallines des complexes conducteurs connus de la série du tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (TTF–TCNQ) sont semblables par l'existence de colonnes d'ions moléculaires distinctes et strictement régulières. Les différences significatives ont trait aux valeurs des distances entre plans TTF et entre plans TCNQ ainsi qu'à la qualité du couplage interchaîne. Cette qualité du couplage, qui s'exprime surtout par l'intermédiaire des liaisons S–N et éventuellement d'autres liaisons localisées, peut varier très fortement d'un matériau à l'autre: c'est ainsi que les complexes tétraméthyl-3,3',4,4' tétrathia-2,2',5,5' fulvalène-tétracyano-7,7,8,8 quinodiméthane\* (TMTTF–TCNQ) (Phillips, Kistenmacher, Bloch, Ferraris & Cowan, 1977) et tétraméthyl-3,3',4,4' tétraséléna-2,2',5,5' fulvalène-diméthyl-2,5 tétracyano-7,7,8,8 quinodiméthane (TMTSF–DMTCNQ) (Andersen, Bechgard, Jacobsen, Rindorf, Soling & Thorup, 1978) ont un caractère unidimensionnel très accusé

alors que bis(triméthylène)-3,4;3',4' tétraséléna-2,2',5,5' fulvalène-tétracyano-7,7,8,8 quinodiméthane (HMTSF–TCNQ) (Phillips, Kistenmacher, Bloch & Cowan, 1976) est le plus bidimensionnel des conducteurs de la série. Ces différences dans les relations intra- et interchaînes se reflètent dans les propriétés électroniques des composés, probablement dans l'évolution de la transition métal-isolant.

Toutefois le nombre de complexes complètement caractérisés jusqu'à maintenant est faible. En particulier les dérivés de TTF non symétriques n'ont fait l'objet que de quelques études (Wudl, Kruger, Kaplan & Hutton, 1977; Spencer, Cava & Garito, 1976) et l'influence de la perte de symétrie sur les propriétés tant structurales que physiques reste à établir. L'analyse radiocristallographique rapportée ci-dessous est relative à l'un d'entre eux, le triméthylène-3,4 tétrathia-2,2',5,5' fulvalène-tétracyano-7,7,8,8 quinodiméthane (TTTF–TCNQ). Les propriétés ont été étudiées par Delhaes & Flandrois (1978). La conductivité électrique en courant continu, dans la direction d'allongement des cristaux, a pour valeur 400 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> à température ambiante et passe par un maximum à 120 K ( $\sigma_{\max}/\sigma_{300\text{K}} \approx 2,5$ ); la température de transition est 81 K. Un signal RPE de grande largeur laisse prévoir des interactions tridimensionnelles fortes, plus fortes que celles présentes dans les cristaux de TTF–TCNQ et HMTTF–TCNQ (hexaméthylène-tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane).

\* La numérotation utilisée ici pour la molécule fulvalène correspond à celle recommandée par le CAS (Chemical Abstracts Service):



### Partie expérimentale

#### Préparation

Les fluoroborates de dithiolium-1,3 et de triméthylène-4,5 dithiolium-1,3 sont obtenus de façon classique (Wudl, Kaplan, Hufnagel & Southwick, 1974; Mas, Fabre, Torreilles, Giral & Brun, 1977) à partir des dithiole-1,3 thiones-2 correspondants. Leur déprotonation en milieu triéthylamine-acétonitrile conduit au produit de condensation attendu, le TTTF (Fabre, Torreilles, Gibert, Chanaa & Giral, 1978) ainsi qu'aux deux tétrathiafulvalènes symétriques que sont le TTF (Melby, Hartzler & Sheppard, 1974) et l'HMTTF (Calas, Fabre, Khalife-el-Saleh, Mas, Torreilles & Giral, 1975; Spencer, Cava, Yamagishi & Garito, 1976). Le TTTF brut purifié par sublimation ( $90^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  Torr) est recristallisé dans l'hexane [analyse RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): singulet à 6,30 p.p.m.; multiplet centré à 2,50 p.p.m.; analyse élémentaire du carbone et de l'hydrogène conforme à 0,2%; fusion  $139^{\circ}\text{C}$ ]. Les monocristaux de TTTF-TCNQ sont obtenus par méthode de diffusion lente en utilisant une cellule à trois compartiments de contenance 7 ml séparés par des verres frités de porosité moyenne de  $1\text{ cm}^2$  de section (Kaplan, 1976). Les solutions de TCNQ (41 mg/7 ml) et TTTF (50 mg/7 ml) dans l'acétonitrile pur sont placées, en atmosphère inerte, dans les chambres latérales de la cellule; le compartiment central contient le solvant pur. Après 15 jours de diffusion à  $30^{\circ}\text{C}$  des aiguilles monocristallines noires brillantes peuvent être isolées.

#### Données cristallographiques

Le cristal utilisé pour la mesure en diffraction X est un prisme de 0,3 mm de long et  $0,1 \times 0,05$  mm de section. Les paramètres de la maille élémentaire monoclinique, affinés par méthode de moindres carrés appliquée à 17 réflexions indépendantes repérées au diffractomètre automatique, sont les suivants:  $a = 40,882$  (8),  $b = 3,821$  (3),  $c = 12,277$  (5) Å,  $\beta = 100,94$  (4) $^{\circ}$ ,  $V = 1883$  Å $^3$ ,  $D_c = 1,581$  g cm $^{-3}$ ,  $Z = 4$ ,  $F(000) = 920$ ,  $\mu(\text{Cu K}\alpha) = 46$  cm $^{-1}$ , groupe spatial  $C2$ . L'axe cristallographique  $y$  est l'axe d'allongement des cristaux; les directions  $z$  et  $x$  sont l'intersection du plan de section droite et, respectivement, des grandes et

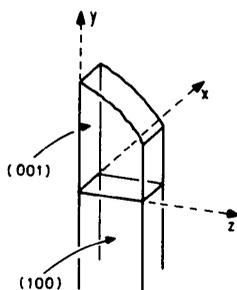


Fig. 1. Faciès cristallin.

petites faces du cristal (Fig. 1). Les intensités de 2097 réflexions indépendantes ont été mesurées sur diffractomètre automatique Siemens, l'angle limite de Bragg ayant été fixé à  $70^{\circ}$ ; 1466 réflexions sont différentes de zéro; 34,3% ont leur facteur normalisé supérieur à 1, 3,1% supérieur à 2, pour aucune d'entre elles  $E$  n'est supérieur à 3. La réflexion 0,20,2, choisie comme référence, a été mesurée périodiquement toutes les 50 réflexions. Son intensité est restée constante pendant la durée de la mesure. La correction d'absorption n'a pas été faite.

#### Détermination de la structure

Les positions des atomes de soufre de TTTF ont été déterminées sur la fonction de Patterson; la carte de densité, calculée à partir de ces seules positions, a révélé sans ambiguïté les 13 atomes du groupe ainsi qu'une partie des atomes de TCNQ; la carte suivante a révélé l'ensemble des atomes de carbone et d'azote. A ce stade le calcul des facteurs de structure, en utilisant le coefficient moyen d'agitation thermique ( $2\text{ Å}^2$ ), donne  $R = 0,22$ . L'affinement par méthode de moindres carrés utilisant l'approximation diagonale des paramètres de position, d'agitation thermique isotrope des atomes de carbone et d'azote, d'agitation anisotrope des atomes de soufre, conduit à  $R = 0,07$ . Les atomes d'hydrogène ont pu être localisés sur série-différence à l'exception des atomes H(45) et H(46) placés en position théorique. Leurs positions n'ont pas été affinées et leur coefficient de Debye a été fixé à  $1,5\text{ Å}^2$ . La valeur finale du facteur de reliabilité est 0,053 pour l'ensemble des réflexions observées.†

La série-différence finale révèle un résidu de densité électronique en position symétrique, par rapport au plan (010), des molécules de TTTF et TCNQ. Ce résidu est évalué, dans les positions correspondant aux atomes de soufre, à 8–10% pour le cristal étudié. L'explication ne ressort pas comme dans HMTTF-TCNQ (Chasseau, Comberton, Gaultier & Hauw, 1978) d'un désordre d'orientation à l'intérieur de feuillet (100), la diffusion le long des rangées parallèles à  $a^*$  étant ici très faible, mais essentiellement d'une macule observable sur les clichés de diffraction. Les cristaux sont en position tête-bêche accolés suivant (100), l'un des individus est beaucoup plus volumineux que l'autre. Certaines réflexions correspondant à la macule sont superposées aux réflexions du réseau principal. Il en découle une certaine imprécision des paramètres atomiques. Ces paramètres sont consignés dans le Tableau 1.

† 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 33552: 22 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.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques* ( $\times 10^4$ , pour  $H \times 10^3$ )

	x	y	z
C(1)	1689 (2)	3650 (26)	8570 (7)
C(2)	1536 (2)	4709 (32)	7482 (7)
C(3)	1248 (2)	6628 (29)	7298 (6)
C(4)	1090 (2)	7724 (31)	8185 (6)
C(5)	1251 (2)	6674 (31)	9300 (7)
C(6)	1535 (2)	4707 (32)	9473 (7)
C(7)	1980 (2)	1608 (30)	8772 (8)
C(8)	800 (2)	9768 (34)	8017 (7)
C(9)	2125 (2)	492 (34)	9847 (8)
C(10)	2124 (2)	491 (32)	7862 (8)
C(11)	645 (2)	783 (33)	6931 (8)
C(12)	644 (2)	780 (34)	8888 (8)
N(13)	2230 (2)	-391 (31)	734 (7)
N(14)	2232 (2)	-472 (29)	7106 (7)
N(15)	517 (2)	1673 (32)	6063 (7)
N(16)	519 (2)	1727 (29)	9593 (7)
C(21)	1500 (2)	862 (32)	3470 (7)
C(23)	2085 (2)	-1149 (39)	3311 (8)
C(24)	2082 (3)	-1228 (41)	4398 (9)
C(31)	1180 (2)	2134 (29)	3262 (7)
C(33)	605 (2)	4352 (26)	2335 (7)
C(34)	605 (2)	4346 (29)	3436 (7)
C(36)	286 (2)	5653 (32)	1656 (7)
C(37)	88 (2)	6735 (29)	2544 (7)
C(38)	286 (2)	5641 (32)	3703 (7)
S(22)	1723 (1)	119 (10)	2423 (2)
S(25)	1711 (1)	0 (0)	4800 (2)
S(32)	967 (1)	3008 (9)	1911 (2)
S(35)	961 (1)	2984 (9)	4316 (2)
H(17)	164	404	683
H(18)	114	732	652
H(19)	115	745	996
H(20)	164	397	26
H(39)	32	770	118
H(40)	17	375	116
H(41)	5	932	252
H(42)	-14	552	240
H(43)	32	767	423
H(44)	17	373	405
H(45)	228	-179	297
H(46)	227	-193	499

## Description et discussion

## Structure moléculaire

Longueurs et angles de liaisons sont rapportés Figs. 2 et 3; les écarts types sont relativement élevés: 0,013 Å pour les liaisons C-C et C-N, 0,009 Å pour les liaisons C-S, et 0,5 à 0,8° pour les angles. Ceci étant, seuls les caractères généraux de structure moléculaire peuvent être approfondis. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés Fig. 4.

(a) *TCNQ*. TCNQ a, à la précision des mesures, une conformation régulière qui ne s'écarte pas de la conformation attendue; les écarts observés au niveau des liaisons C(4)-C(5) et C(10)-N(14) ne sont apparemment pas significatifs. Les valeurs moyennes sont sensiblement celles trouvées dans TTF-TCNQ

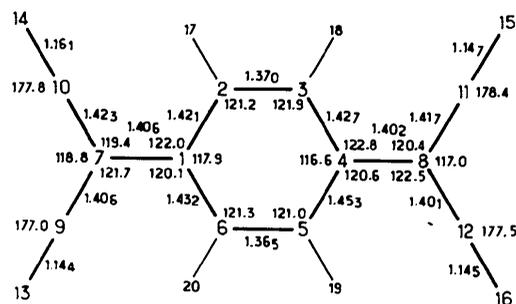


Fig. 2. TCNQ. Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons.

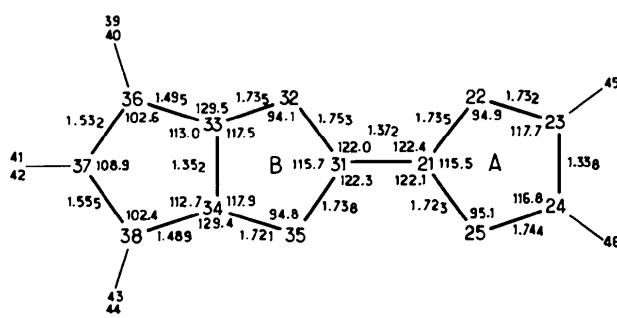


Fig. 3. TTF. Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons.

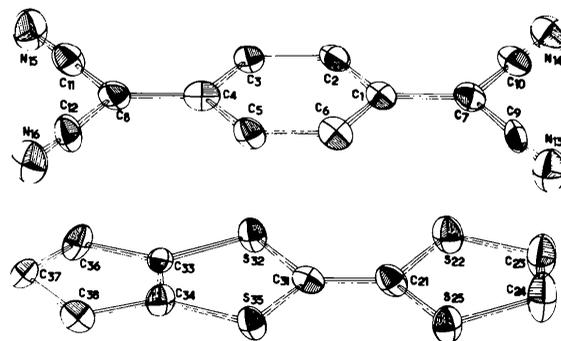


Fig. 4. Ellipsoïdes d'agitation thermique de TCNQ et TTF.

Tableau 2. *Valeurs moyennes des longueurs de liaisons de l'ion TCNQ (300 K)*

	TTF-TCNQ	TTTF-TCNQ	HMTTF-TCNQ
a	1,356 Å	1,368 Å	1,356 Å
b	1,433	1,433	1,434
c	1,402	1,404	1,397
d	1,423	1,412	1,421
e	1,151	1,152	1,138

(Kistenmacher, Phillips & Cowan, 1974) ou HMTTF-TCNQ (Tableau 2): le degré de transfert de charge calculé par la méthode de Flandrois & Chasseau (1977) appliquée aux longueurs de liaisons non corrigées des effets de libration, a la valeur indicative 0,70 e; il est 0,60 pour TTF-TCNQ et 0,55 e pour HMTTF-TCNQ.

L'équation du plan moyen du cycle quinonique est rapportée Tableau 3(a), dans le système d'axes ortho-normés  $a, b, c^*$ . Ce cycle a la symétrie  $m$ , aucun atome ne s'écartant de plus de 0,008 Å. En revanche l'ion TCNQ n'est pas plan: si les enchaînements C(8)C(11)-N(15) et C(8)C(12)N(16) sont pratiquement contenus dans le plan du cycle, en revanche les enchaînements C(7)C(9)N(13) et C(7)C(10)N(14) s'en écartent notablement et de la même façon. Les atomes d'azote sont situés du même côté du plan à 0,13 Å environ, les directions C-N sont inclinées de 2,3° sur celui-ci. Ce type de déformation est classique dans les molécules quinoniques; il trouve son explication dans les interactions moléculaires, dans le cas présent celles établies entre les atomes N et les atomes de soufre S(25, I) et S(22, I + c) situés tous deux à +1,10 Å du plan quinonique. On remarque que la déformation est plus marquée dans ce cas de structure que dans TTF-TCNQ ou HMTTF-TCNQ.

Tableau 3. Plans moyens pondérés et écarts (Å)

(a) TCNQ: cycle quinonique

$$0,5346X + 0,8393Y + 0,0993Z = 4,822$$

C(1)	-0,003	C(7)	-0,021	C(8)	0,021
C(2)	0,008	C(9)	-0,067	C(11)	0,012
C(3)	-0,005	C(10)	-0,061	C(12)	-0,002
C(4)	-0,002	N(13)	-0,126	N(15)	0,021
C(5)	0,007	N(14)	-0,130	N(16)	0,025
C(6)	-0,005				

(b) TTF: noyau fulvalène

$$0,3381X + 0,9377Y + 0,0797Z = 2,456$$

C(21)	-0,014	C(31)	-0,004	C(36)	-0,008
S(22)	0,009	S(32)	-0,010	C(37)	0,122
C(23)	0,071	C(33)	-0,020	C(38)	0,024
C(24)	0,057	C(34)	-0,003		
S(25)	-0,008	S(35)	0,016		

(c) TTF: cycle A

$$0,3039X + 0,9494Y + 0,0791Z = 2,244$$

C(21)	0,018	C(31)	0,076	C(36)	0,202
S(22)	-0,001	S(32)	0,094	C(37)	0,370
C(23)	0,011	C(33)	0,144	C(38)	0,249
C(24)	0,005	C(34)	0,169		
S(25)	0,000	S(35)	0,139		

(d) TTF: cycle B

$$0,3334X + 0,9402Y + 0,0698Z = 2,409$$

C(31)	-0,013	C(21)	-0,033	C(36)	0,021
S(32)	0,001	S(22)	-0,003	C(37)	0,146
C(33)	-0,006	C(23)	0,041	C(38)	0,037
C(34)	-0,001	C(24)	0,015		
S(35)	0,001	S(25)	-0,046		

(e) TTF: plan central

$$0,3401X + 0,9370Y + 0,0795Z = 2,464$$

C(21)	-0,012	C(23)	0,078
S(22)	0,014	C(24)	0,064
S(25)	-0,005	C(33)	-0,025
C(31)	-0,005	C(34)	-0,010
S(32)	-0,012	C(36)	-0,016
S(35)	0,012	C(37)	0,110
		C(38)	0,014

(b) TTF. La géométrie du cation radical rappelle celle des cations TTF et HMTTF, en particulier au niveau des liaisons S-C ( $\bar{\lambda} = 1,736$  Å) et de la double liaison centrale (1,372 Å). La liaison C(33)-C(34) présente un caractère double accusé, un peu moins toutefois que son homologue C(23)-C(24) ( $\delta = 0,015$  Å).

Le noyau fulvalène n'est pas plan (Tableau 3b). En revanche les hétérocycles sont plans très sensiblement (Tableau 3c,d); ils font entre eux un angle dièdre de 1,8°; l'angle de torsion, pratiquement celui des directions S...S, est de 1°; la liaison C(21)-C(31) est inclinée de 2,8° sur le cycle A, de 1° sur le cycle B. On remarque l'écart très important de l'atome C(37) au plan du noyau B ( $\delta = 0,14$  Å), beaucoup plus important que celui observé dans HMTTF (0,05 Å). L'explication ne ressort pas de l'existence d'interactions entre groupe H<sub>2</sub>C(37) et extrémités cyanométhylènes mais probablement des fortes tensions existant dans le cycle pentagonal [les angles aux sommets C(36) et C(38) sont de 102°].

Structure cristalline

Outre le fait qu'elle appartienne à un groupe non centré (C2) et qu'un paramètre cristallin ait une valeur anormalement élevée ( $\approx 41$  Å) la structure du complexe TTF-TCNQ se distingue des structures des matériaux voisins connus (e.g. TTF-TCNQ, HMTTF-TCNQ, TMTTF-TCNQ).

(a) Les superpositions. La structure est formée de chaînes linéaires discrètes d'ions TTF et d'ions TCNQ s'empilant, de façon strictement régulière, parallèlement à l'axe cristallographique  $b$  qui est axe d'allongement du cristal. Ces colonnes alternent dans la direction  $c$ . Dans la direction  $a$  l'organisation est intermédiaire entre celle présente dans TTF-TCNQ où ions et contre-ions forment des 'feuillettes' consécutifs parallèles, et celle présente dans HMTTF-TCNQ où ions et contre-ions alternent strictement (Figs. 5 et 6). Le plan central du noyau fulvalène est assez peu incliné sur le plan (010) qui est le plan de section droite des cristaux: la normale fait un angle de 20,4° avec l'axe  $b$ , les directions S...S sont parallèles au plan (010).

Les groupes TCNQ contigus aux TTF dans la direction  $c$  ont à peu près la même orientation: le plan (010) fait avec le plan du cycle quinonique un angle de 32,9°. Ici encore il est parallèle aux directions C...C [C(2)-C(6), C(3)-C(5)].

Les recouvrements moléculaires sont classiques pour TCNQ et pour TTF: dans le premier cas superposition à courte distance des doubles liaisons externes à la diagonale du cycle quinonique (Fig. 7); dans le deuxième cas superposition à plus longue distance de la double liaison centrale à la médiane de l'hétérocycle et des doubles liaisons externes aux diagonales S...S (Fig. 8a).



3,37 Å, N(14)···HC(23) = 152, H···N(14)C(10) = 106°. Ce type d'interaction, faisant intervenir un carbone  $sp^2$ , est classique. Toutefois il apparaît qu'une attention suffisante ne lui a pas été portée jusqu'à maintenant dans ces complexes de transfert de charge. C'est ainsi qu'il contribue à expliquer la différence des organisations structurales entre HMTTF-TCNQ (pas d'interactions CH···N; empilement compact des 'feuillettes' mixtes, géométriquement le plus simple) et TTF-TCNQ (deux liaisons par molécules; glissement des feuillets satisfaisant au mieux la géométrie de la liaison hydrogène), l'organisation intermédiaire du complexe TTF-TCNQ (semblable à celle de HMTTF-TCNQ au niveau du cycle saturé, semblable à celle de TTF-TCNQ au niveau de l'hétérocycle). En outre l'existence de ces liaisons localisées pourrait expliquer que le désordre soit très faible.

(d) *Les mouvements moléculaires.* Des théories microscopiques ressortant de la théorie classique de Landau ont été proposées pour rendre compte des distorsions de réseau dans les systèmes quasi-unidimensionnels tels TTF-TCNQ. Elles reposent sur l'hypothèse du rôle majeur joué par les liaisons S···N par suite de la faible distance séparant les atomes en forte interaction coulombienne et de leur grande polarisabilité. Elles font intervenir les modes de translation et de libration des molécules qui affectent les distances S-N, l'accent étant mis sur le mouvement de libration autour de l'axe longitudinal  $Z_i$  (Moravitz, 1975) autour de l'axe normal  $X_i$  et sur certains mouvements de translation (Weger & Friedel, 1977).

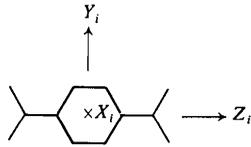
D'autres propositions moins récentes attirent l'attention sur deux facteurs essentiels à la circulation des charges: les recouvrements moléculaires et les distances interplanaires dans les chaînes linéaires (Gaultier, Hauw, Jaud, Dupuis & Neel, 1973; Castagné, Chasseau, Gaultier, Hauw & Filhol, 1975) qui sont naturellement affectés par les modes de vibration.

L'agitation thermique a été analysée conformément à la méthode proposée par Schomaker & Trueblood (1968). Les paramètres de l'analyse sont présentés Tableau 4. TTF et TCNQ vibrent comme des ensembles indéformables. Les tenseurs T et L de TCNQ sont semblables à ceux de TTF. Les racines des amplitudes quadratiques moyennes ont des valeurs faibles, relativement à celles calculées dans d'autres complexes de transfert de charge (Schultz, Stucky, Blessing & Coppens, 1976) ou d'autres complexes moléculaires de TCNQ (Shaanan, Shmueli & Rabinovich, 1976).

Pour chacun des corps rigides le mouvement est caractérisé par une amplitude de libration autour de l'axe d'inertie  $Z_i$  beaucoup plus grande que celles autour des deux autres axes qui sont du même ordre de grandeur. Les amplitudes de translation selon les trois axes d'inertie sont peu différentes, la plus élevée étant encore selon  $Z_i$ .

Tableau 4. Paramètres de l'analyse par corps rigide

(a) TCNQ



Eléments des tenseurs ( $\times 10^4$ ) (référence a,b,c\*)

	11	22	33	12	13	23
L (rad <sup>2</sup> )	39 (7)	20 (4)	5 (3)	-19 (5)	4 (2)	-3 (2)
T (Å <sup>2</sup> )	210 (14)	253 (17)	199 (17)	-39 (15)	24 (13)	-17 (15)

Amplitudes moyennes (racines)

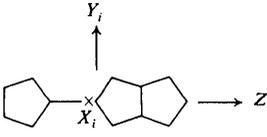
			Cosinus directeurs†	
L	4,09°	0,0312	0,0661	-0,9973
	1,61	0,9728	0,2271	0,0455
	1,16	0,2295	-0,9716	-0,0572
T	0,167 Å	-0,2972	-0,1793	-0,9379
	0,139	0,6399	-0,7664	-0,0562
	0,129	-0,7087	-0,6168	0,3423

S‡ ( $\times 10^5$  rad Å)

$$\begin{pmatrix} -48 & -40 & 3 \\ & 65 & -67 \\ & & -17 \end{pmatrix}$$

Valeur quadratique moyenne des  $\Delta U_{ij} = 0,0042 \text{ Å}^2$ .

(b) TTF



Eléments des tenseurs ( $\times 10^4$ ) (référence a,b,c\*)

	11	22	33	12	13	23
L (rad <sup>2</sup> )	46 (16)	11 (4)	14 (3)	-17 (7)	6 (4)	-1 (3)
T (Å <sup>2</sup> )	245 (16)	281 (31)	201 (22)	-1 (18)	14 (16)	19 (21)

Amplitudes moyennes (racines)

			Cosinus directeurs†	
L	4,21°	-0,0158	0,0379	-0,9992
	2,06	-0,2417	0,9695	0,0406
	1,12	0,9702	0,2421	-0,0061
T	0,158 Å	-0,1698	0,1015	-0,9802
	0,151	0,9849	-0,0168	-0,1723
	0,131	-0,0339	-0,9947	-0,0971

S‡ ( $\times 10^5$  rad Å)

$$\begin{pmatrix} 94 & 12 & -5 \\ & -13 & 33 \\ & & -80 \end{pmatrix}$$

Valeur quadratique moyenne des  $\Delta U_{ij} = 0,0047 \text{ Å}^2$ .

† Expriment les vecteurs propres dans le référentiel d'inertie.

‡ S est exprimé relativement aux axes principaux de L.

Le mouvement de libration de TCNQ affecte les distances S···N de façon significative: leurs variations, respectivement aux atomes N(13), N(14), N(15), N(16), sont de 0,147, 0,110, 0,119, 0,106 Å. Elles correspondent à des amplitudes de rotation (racine carrée) autour des axes normaux aux plans  $\omega$ SN ( $\omega$ , centre d'inertie) de 1,58, 1,35, 1,45, 1,25°. Les variations sont du même ordre pour trois d'entre elles, conformément à l'organisation cristalline. La différence des valeurs 0,147 et 0,106 Å [N(13) et N(16)] peut être rapprochée de la différence observée dans la force des

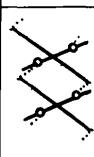
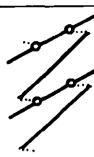
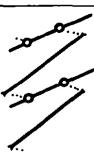
interactions S—N (3,20 vis à vis de 3,10 Å); de même la différence des valeurs 0,110 et 0,147 Å [N(14) et N(13)] pourrait rendre compte de l'existence ou de la non existence des liaisons CH...N.

Le mouvement de libration de TTTF n'affecte que faiblement les distances S...N: les variations de longueur mettant en jeu les atomes S(22) et S(25) sont identiques, 0,035 Å; il en est de même des variations de longueur mettant en jeu les atomes S(32) et S(35), 0,018 Å. Là encore la plus faible variation fait intervenir les atomes les plus fortement liés. Les mouvements de translation affectent les distances interplanaires et les distances S...N; les valeurs de déplacement maximal de TCNQ et TTTF dans les directions normales aux plans moléculaires sont respectivement 0,137 et 0,151 Å. Selon les directions S...N les racines des amplitudes quadratiques moyennes ont des valeurs comparables ( $\delta < 0,015$  Å) dont la moyenne est 0,138 Å.

La structure cristalline explique donc, par l'existence de colonnes d'ions régulières et distinctes, que TTTF-TCNQ soit, à la température ambiante, un conducteur de qualité comparable à TTF-TCNQ ou HMTTF-TCNQ.

Toutefois, la comparaison des structures cristallines fait apparaître des différences importantes (Tableau 5). Le complexe TTF-TCNQ est caractérisé par l'existence d'un arrangement de type 'croisé' des ions et contre-ions associés par liaisons S...N, également par l'existence d'un réseau de liaisons CH...N qui réunit l'ensemble des colonnes du cristal. En revanche les complexes TTTF-TCNQ et HMTTF-TCNQ montrent un tout autre arrangement, les plans des ions et contre-ions étant à peu près parallèles; la lecture du

Tableau 5. Principales caractéristiques structurales des complexes TTF-TCNQ, HMTTF-TCNQ et TTTF-TCNQ

	TTF-TCNQ	HMTTF-TCNQ	TTTF-TCNQ
Type d'arrangement			
$\lambda$ (S...N)*	3,20 Å (n=2) 3,25 Å (n=2)	3,25 Å (n=4)	3,11 Å (n=2) 3,20 Å (n=2)
$\lambda$ (CH...N)	3,36 (n=2)	-	3,36 (n=1)
d(TCNQ)	3,17 Å	3,23 Å	3,20 Å
d(TTTF)	3,47	3,55	3,58
$\theta$ (TCNQ,TTTF)	57,9°	9,4°	12,5°

\* Les liaisons ont une géométrie semblable dans les 3 cas: les écarts angulaires n'excèdent pas 10°.

Tableau 5 indiquerait que TTTF-TCNQ a la plus forte densité d'interactions.

Les liaisons CH...N joueraient un rôle essentiel dans la réalisation de ces organisations. Leur suppression pourrait permettre la présence simultanée dans le cristal des deux organisations (croisée et parallèle) et rendrait compte des cas de désordre entre chaînes couramment observés.

L'arrangement de type parallèle est particulièrement favorable au couplage entre chaînes de TCNQ et chaînes de TTTF (ou HMTTF) dont on sait qu'il est un paramètre essentiel des propriétés électroniques. De ce point de vue, compte tenu des très courtes distances S—N, il apparaît que TTTF-TCNQ est le plus bidimensionnel des conducteurs soufrés bien caractérisés actuellement (TTTF-TCNQ, HMTTF-TCNQ, TTF-TCNQ, TMTTF-TCNQ). On observe d'autre part que sa température de transition est la plus élevée; d'une manière générale cette température est d'autant plus élevée que les longueurs des liaisons S—N sont plus courtes.

#### Références

- ANDERSEN, J. R., BECHGAARD, K., JACOBSEN, C. S., RINDORF, G., SOLING, H. & THORUP, N. (1978). *Acta Cryst.* B34, 1901-1905.
- CALAS, P., FABRE, J. M., KHALIFE-EL-SALEH, M., MAS, A., TORREILLES, E. & GIRAL, L. (1975). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, 281, 1037-1040.
- CASTAGNÉ, D., CHASSEAU, D., GAULTIER, J., HAUW, C. & FILHOL, A. (1975). Fourth International Symposium on the Organic Solid State, Bordeaux Univ., France.
- CHASSEAU, D., COMBERTON, G., GAULTIER, J. & HAUW, C. (1978). *Acta Cryst.* B34, 689-691.
- DELHAES, P. & FLANDROIS, S. (1978). Communication personnelle.
- FABRE, J. M., TORREILLES, E., GIBERT, J. P., CHANAA, M. & GIRAL, L. (1978). *Tetrahedron Lett.* A paraître.
- FLANDROIS, S. & CHASSEAU, D. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2744-2750.
- GAULTIER, J., HAUW, C., JAUD, J., DUPUIS, P. & NEEL, J. (1973). First European Congress of Crystallography, Bordeaux Univ., France.
- KAPLAN, M. L. (1976). *J. Cryst. Growth.* 33, 161-165.
- KISTENMACHER, T. J., PHILLIPS, T. E. & COWAN, D. O. (1974). *Acta Cryst.* B30, 763-768.
- KISTENMACHER, T. J., PHILLIPS, T. E., COWAN, D. O., FERRARIS, J. P., BLOCH, A. N. & POEHLER, T. O. (1976). *Acta Cryst.* B32, 539-547.
- MAS, A., FABRE, J. M., TORREILLES, E., GIRAL, L. & BRUN, G. (1977). *Tetrahedron Lett.* 30, 2579-2582.
- MELBY, L. R., HARTZLER, H. D. & SHEPPARD, W. A. (1974). *J. Org. Chem.* 39, 2456-2459.
- MORAVITZ, H. (1975). *Phys. Rev. Lett.* 34, 1096-1099.
- PHILLIPS, T. E., KISTENMACHER, T. J., BLOCH, A. N. & COWAN, D. O. (1976). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 334-335.
- PHILLIPS, T. E., KISTENMACHER, T. J., BLOCH, A. N., FERRARIS, J. P. & COWAN, D. O. (1977). *Acta Cryst.* B33, 422-428.

- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
- SCHULTZ, A. J., STUCKY, C. D., BLESSING, R. H. & COPPENS, P. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3194–3201.
- SHAANAN, B., SHMUELI, U. & RABINOVICH, O. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2574–2580.
- SPENCER, K., CAVA, M. P. & GARITO, A. F. (1976). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 966–967.
- SPENCER, H. K., CAVA, M. P., YAMAGISHI, F. G. & GARITO, A. F. (1976). *J. Org. Chem.* **41**, 730–731.
- WEGER, M. & FRIEDEL, J. (1977). *J. Phys. (Paris)*, **38**, 241–258.
- WUDL, F., KAPLAN, M. L., HUFNAGEL, E. T. & SOUTHWICK, E. W. (1974). *J. Org. Chem.* **39**, 3608–3610.
- WUDL, F., KRUGER, A. A., KAPLAN, M. L. & HUTTON, R. S. (1977). *J. Org. Chem.* **42**, 768–770.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 2818–2825

## The Crystal Structure and the Phase Transition of Ammonium 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethanide, $\text{NH}_4\text{-TCNQ}$

BY HAYAO KOBAYASHI

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University, Funabashi, Chiba 274, Japan*

(Received 18 January 1978; accepted 18 April 1978)

The crystals of ammonium 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethanide ( $\text{NH}_4\text{-TCNQ}$ ) show dimorphism. Purple crystals of  $\text{NH}_4\text{-TCNQ-I}$  were grown from a solution of tetrahydrofuran and methanol. The rotation and Weissenberg photographs showed that  $\text{NH}_4\text{-TCNQ-I}$  undergoes a monomer–dimer transition at  $28 \pm 5^\circ\text{C}$ . The lattice spacing along the needle axis of the crystal which is parallel to columns of TCNQ molecules is 7.19 Å at 20°C and 3.61 Å at 38°C. Bluish-purple crystals of  $\text{NH}_4\text{-TCNQ-II}$  grown from an acetonitrile solution show sharp Bragg spots and diffuse streaks, which were explained on the basis of a disordered anti-phase domain structure. The average structure of  $\text{NH}_4\text{-TCNQ-II}$  deduced from the sharp spots is tetragonal with space group  $P4/mbm$ ,  $a = 12.50 \pm 0.02$  and  $c = 3.82 \pm 0.04$  Å. TCNQ molecules are stacked face-to-face to form monadic columns along  $c$ . The mode of overlap of adjacent TCNQ molecules is of the ring–external-bond type. The intermolecular spacing is 3.31 Å. Evidence for a monomer–dimer transition of  $\text{NH}_4\text{-TCNQ-II}$  was obtained at about  $-58^\circ\text{C}$  from resistivity measurements. On the basis of information obtained about the crystal structure and the magnetic susceptibilities, the monomer–dimer transitions of alkali-metal–TCNQ and  $\text{NH}_4\text{-TCNQ}$  can be considered to be spin–Peierls transitions.

### Introduction

Recently, magnetic susceptibilities and phase transitions of one-dimensional compounds such as the radical anion salts of TCNQ and mixed-valence planar complexes of transition metals have aroused considerable interest (André, Bieber & Gautier, 1976; Keller, 1977). Some of these highly-conductive compounds undergo Peierls transitions, which indicates that the compounds are one-dimensional metal systems. The magnetic analog, the spin–Peierls transition of the Heisenberg antiferromagnetic linear-chain system, has also been observed (Bray, Hart, Interrante, Jacobs, Kasper, Watkins, Wee & Bonner, 1975). Both transitions are accompanied by distortion of the one-dimensional chains. The magnetic susceptibilities of alkali-metal–TCNQ compounds and related simple salts have been reported (Vegter, Kuindersma & Kommandeur, 1971; Vegter & Kommandeur, 1975; Kommandeur, 1975). Alkali-metal–TCNQ compounds, except  $\text{Li-TCNQ}$ , undergo phase transitions. Crystal structure

analyses of the low- and high-temperature phases of  $\text{Na-TCNQ}$  and  $\text{K-TCNQ}$  (Konno & Saito, 1974, 1975; Konno, Ishii & Saito, 1977) indicate that the dimeric structures of the TCNQ columns revert to monomeric ones on passing through the transition temperatures. Besides alkali-metal–TCNQ,  $\text{NH}_4\text{-TCNQ}$  and  $\text{Cu-TCNQ}$  show similar phase transitions (Kommandeur, 1975).

It is reported in this paper that the crystals of  $\text{NH}_4\text{-TCNQ}$  are dimorphic, the purple  $\text{NH}_4\text{-TCNQ}$  crystals and bluish-purple  $\text{NH}_4\text{-TCNQ}$  crystals being denoted by  $\text{NH}_4\text{-TCNQ-I}$  and  $\text{NH}_4\text{-TCNQ-II}$ , respectively. In order to obtain a better knowledge of the physical properties of the simple salts of TCNQ, the crystal structure and the phase transition of  $\text{NH}_4\text{-TCNQ}$  were studied.

### Experimental

Crystals of  $\text{NH}_4\text{-TCNQ}$  were prepared from  $\text{NH}_4\text{I}$  and TCNQ. Two kinds of crystals were obtained. When a