

## Structure Cristalline du Fluoroborate de Tétraméthyltétrathiofulvalène (TMTTF)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> à 100 K et à Température Ambiante

PAR J. L. GALIGNÉ

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, Groupe de Dynamique des Phases Condensées LA 233, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

B. LIAUTARD, S. PEYTAVIN, G. BRUN ET M. MAURIN

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 Organique Structurale, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 12 juillet 1978, accepté le 21 décembre 1978)

### Abstract

The organic conductor (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>S<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.BF<sub>4</sub>, [(TMTTF)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>],  $M_r = 607.7$ , crystallizes in the triclinic system, space group  $P\bar{1}$ , with the following parameters at room temperature:  $a = 7.112$  (3),  $b = 7.468$  (3),  $c = 12.946$  (3) Å,  $\alpha = 85.56$  (2),  $\beta = 94.05$  (2),  $\gamma = 108.80$  (4)°,  $V = 648.5$  (8) Å<sup>3</sup>,  $D_x = 1.556$  Mg m<sup>-3</sup> and at 100 K:  $a = 6.97$  (1),  $b = 7.49$  (1),  $c = 12.89$  (2) Å,  $\alpha = 85.6$  (1),  $\beta = 93.2$  (1),  $\gamma = 110.1$  (1)°,  $V = 629.0$  (3) Å<sup>3</sup>,  $D_x = 1.604$  Mg m<sup>-3</sup>. Intensities of 2128 and 1708 reflexions were collected on an automated diffractometer at room temperature and 100 K respectively. The structure was solved by Fourier methods and refined by least-squares calculations to final  $R$  values of 0.085 and 0.054 respectively at the two temperatures. The TMTTF units are nearly perpendicular to  $a$  and repeat by a pseudotranslation of 3.55 Å (room temperature) or 3.48 Å (100 K) along  $a$ . An important point has to be emphasized: the theoretical possibility of the existence of diads, as the TMTTF molecules are not crystallographically equivalent. The fluoroborate ions give rise to disorder around the symmetry center. Particular subjects of discussion are the nature and the magnitude of the positional disorder of the anions, even at low temperature.

### Introduction

Les composés de la série (TMTTF)<sub>2</sub>X (avec TMTTF = tétraméthyltétrathiofulvalène et X = Br, BF<sub>4</sub>, SCN, PF<sub>6</sub>, ClO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>) (Brun, Peytavin, Liautard, Maurin, Torreilles, Fabre & Giral, 1977), sont tous des conducteurs organiques à caractère métallique.

Ils présentent la particularité de renfermer des molécules de TMTTF non cristallographiquement équivalentes, laissant la possibilité théorique d'existence de diades. Nous avons déjà montré (Brun, Liautard, Peytavin, Maurin, Torreilles, Fabre, Giral & Galigné, 1977) que les propriétés électriques et les caractéristiques cristallographiques de ces composés présentaient d'étroites similitudes. Nous avons entrepris l'étude de plusieurs d'entre eux afin d'essayer de trouver un lien entre les propriétés physiques et la structure cristalline: il est en particulier intéressant de vérifier si l'équidistance des plans, qui ici n'est pas imposée par une translation du réseau, est quand même maintenue et avec quelle précision.

Après l'étude de (TMTTF)<sub>2</sub>Br (Galigné, Liautard, Peytavin, Brun, Fabre, Torreilles & Giral, 1978), nous avons entrepris celle de (TMTTF)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>. Nous avons déjà montré (Brun *et al.*, 1977) que la conductivité de ce composé était de  $12 \times 10^3$  (Ω m)<sup>-1</sup> à la température ambiante et croissait par abaissement de température jusqu'à un maximum de  $15 \times 10^3$  (Ω m)<sup>-1</sup> à 190 K [ces valeurs étaient respectivement  $38 \times 10^3$  (Ω m)<sup>-1</sup>,  $85 \times 10^3$  (Ω m)<sup>-1</sup> et 100 K pour (TMTTF)<sub>2</sub>Br].

Une étude structurale de (TMTTF)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> avait alors été entreprise (Galigné, Liautard, Peytavin, Brun, Fabre, Torreilles & Giral, 1977) sur les meilleurs cristaux disponibles. Ces derniers, généralement maclés ou trop petits, avaient seulement permis d'acquiescer des résultats partiels; en particulier, seule la position moyenne de l'anion BF<sub>4</sub> avait été définie sans qu'il soit possible de préciser la position des atomes constitutifs: bore et fluor. Nous avons acquis cependant la certitude que les anions occupaient statistiquement plusieurs positions rétablissant un centre de symétrie.

De nouveaux essais de cristallogénèse nous ont permis de disposer de monocristaux plus gros et de meilleure qualité; le nombre de réflexions utilisables étant alors beaucoup plus important, il nous a paru intéressant d'entreprendre une nouvelle étude structurale afin de préciser la distribution des atomes constituant l'anion  $\text{BF}_4$ .

Constatant qu'un désordre important persiste à température ambiante, nous avons également effectué des mesures d'intensité à basse température (100 K) dans le but de caractériser ce désordre.

### Données expérimentales et préliminaires

Pour les deux séries de mesures effectuées: à température ambiante et à 100 K, nous avons utilisé un diffractomètre à monocristaux CAD-3 Enraf-Nonius, spécialement équipé pour les mesures à basse température.

Nous avons utilisé la radiation  $K\alpha$  du cuivre, méthode de balayage  $\theta/2\theta$ .

2128 réflexions ont été mesurées à température ambiante et 1708 à 100 K. Le nombre de réflexions mesurées est inférieur à 100 K en raison de l'encombrement supplémentaire du dispositif de réfrigération de l'échantillon. Les corrections de Lorentz, de polarisation et d'absorption ont été effectuées dans les deux cas ( $\mu = 6,46 \text{ mm}^{-1}$ , dimensions du cristal:  $0,12 \times 0,14 \times 0,38 \text{ mm}$ ). Les paramètres cristallins ont été obtenus à partir de diffractogrammes sur poudre à la température ambiante et à partir de mesures d'angles effectuées sur le diffractomètre à monocristaux dans le cas de l'étude à basse température.

### Affinements

Les deux études ont été menées dans l'ordre suivant: étude partielle à température ambiante (1), étude à 100 K (2), essai de représentation du désordre de  $\text{BF}_4$  (3), utilisation du même modèle à température ambiante (4).

(1) Pour l'étude à température ambiante, nous avons utilisé comme hypothèse de départ les coordonnées des atomes de carbone et soufre de la molécule de TMTTF obtenues précédemment.

Deux cycles d'affinements, puis une synthèse différence de Fourier utilisant seulement les contributions de ces atomes ont été effectués dans le groupe non centrosymétrique  $P1$ . Cette opération a confirmé la présence d'un centre de symétrie; le groupe centrosymétrique  $P\bar{1}$  sera donc adopté pour la suite de ce travail.

Nous avons constaté également comme lors de la première étude que si deux atomes de fluor [F(1) et F(2)] semblent bien localisés, les deux autres [F(3) et

F(4)] le sont beaucoup moins. Avec les positions des atomes de fluor déduites de cette série différence, plusieurs cycles d'affinements par la méthode des moindres carrés nous ont conduit à un facteur d'accord  $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| = 0,09$ . Ces affinements ont porté sur tous les paramètres de position et d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone, soufre et fluor. A ce stade, une synthèse différence de Fourier ne permet pas de localiser avec certitude les atomes d'hydrogène; seuls quelques pics diffus sont perceptibles.

(2) Cette difficulté, jointe aux valeurs anormalement élevées des agitations thermiques des atomes F(3) et F(4) (voir Tableau 5), nous a conduit à entreprendre des mesures à 100 K.

Les mêmes études que ci-dessus ont été effectuées à partir de ces mesures: elles nous ont conduit aux mêmes conclusions que précédemment en ce qui concerne le groupe spatial et les atomes de fluor. Le facteur d'accord est cependant meilleur qu'à température ambiante et une synthèse différence nous a permis de localiser les atomes d'hydrogène. L'affinement des paramètres de position de ces atomes et de tous les paramètres des autres atomes a conduit à un facteur d'accord de 0,054.

(3) A ce stade de notre étude, tous les paramètres relatifs à la molécule de TMTTF sont considérés comme définitifs, et nous ne nous intéressons plus qu'à l'anion  $\text{BF}_4$ . Nous constatons en effet qu'il subsiste à 100 K une 'agitation' très importante (Tableau 5) des atomes de cet anion. L'influence de l'agitation thermique étant normalement très faible à cette température, il faut donc envisager un désordre de l'anion ou des mouvements de l'ensemble de l'anion.

Le modèle utilisé par les programmes d'affinements assimile un atome et ses mouvements à une répartition électronique ellipsoïdale. Pour rendre compte de la longueur anormalement élevée de certains axes des ellipsoïdes d'agitation, nous sommes amenés à faire les hypothèses suivantes: (a) l'ellipsoïde représente une série continue de positions de l'atome, (b) l'ellipsoïde est la représentation globale de plusieurs positions distinctes et bien définies du même atome.

Dans chacun des cas, il peut s'agir d'un désordre dynamique ou statique. La diffraction des rayons X ne permet pas de trancher. Nous envisageons d'essayer de lever cette ambiguïté par une étude de résonance magnétique nucléaire des atomes de fluor. Dans le cas de l'hypothèse (b), la représentation la plus simple consiste à envisager seulement deux positions. Si cette hypothèse est vérifiée, les affinements doivent converger et surtout les paramètres d'agitation thermique ne doivent pas traduire une trop forte anisotropie. Nous avons donc remplacé chacun de ces atomes F(3) et F(4) par deux atomes F(31), F(32) et F(41), F(42) en supposant une égale répartition entre les deux positions hypothétiques. Les positions de ces atomes ont été

calculées en tenant compte de la longueur et des cosinus directeurs du plus grand axe de l'ellipsoïde d'agitation. En toute rigueur il faudrait introduire deux atomes de bore B(1) et B(2) avec un taux d'occupation 0,25 mais si l'on tient compte du premier type de désordre, on constate que B(1) et le symétrique de B(2) par le centre de symétrie sont très proches [de même pour B(2) et le symétrique de B(1)]. C'est la raison pour laquelle nous n'utilisons qu'un atome en position générale. Ainsi, chacun des tétraèdres précédemment envisagés est dédoublé en deux tétraèdres ayant une arête commune F(1)–F(2). Ces deux atomes conservent donc leur facteur d'occupation 0,5 alors que les atomes F(31), F(32), F(41), F(42) et B sont affectés du facteur d'occupation 0,25.

L'affinement des paramètres de position et d'agitation thermique anisotrope des atomes de bore et

Tableau 1.  $(TMTTF)_2BF_4$  – température ambiante: paramètres de position

Les 5 dernières lignes du tableau correspondent au dédoublement des atomes de bore et de fluor F(3) et F(4). Les écarts types portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses. Un écart type nul correspond à un paramètre non affiné.

	x	y	z
S(1)	0,3648 (5)	0,3192 (4)	0,1152 (2)
S(2)	0,2367 (5)	–0,0614 (4)	0,2140 (2)
C(3)	0,2807 (21)	0,0779 (17)	0,0995 (9)
C(4)	0,3675 (21)	0,3009 (18)	0,2507 (9)
C(5)	0,3099 (21)	0,1254 (18)	0,2965 (9)
C(6)	0,4417 (25)	0,4826 (20)	0,3047 (11)
C(7)	0,2986 (27)	0,0728 (24)	0,4106 (11)
S(11)	0,1701 (5)	–0,2380 (4)	–0,0123 (2)
S(12)	0,2885 (5)	0,1418 (4)	–0,1115 (2)
C(13)	0,2499 (20)	0,0015 (16)	0,0025 (9)
C(14)	0,1660 (20)	–0,2225 (16)	–0,1467 (9)
C(15)	0,2216 (20)	–0,0434 (17)	–0,1946 (9)
C(16)	0,0991 (28)	–0,4076 (20)	–0,1963 (12)
C(17)	0,2320 (25)	0,0147 (20)	–0,3063 (9)
H(61)	0,615 (0)	0,523 (0)	0,312 (0)
H(62)	0,339 (0)	0,492 (0)	0,369 (0)
H(63)	0,421 (0)	0,588 (0)	0,261 (0)
H(71)	0,211 (0)	0,156 (0)	0,441 (0)
H(72)	0,452 (0)	0,130 (0)	0,446 (0)
H(73)	0,268 (0)	–0,059 (0)	0,431 (0)
H(161)	0,140 (0)	–0,543 (0)	–0,156 (0)
H(162)	0,164 (0)	–0,359 (0)	–0,289 (0)
H(163)	–0,096 (0)	–0,485 (0)	–0,201 (0)
H(171)	0,198 (0)	–0,104 (0)	–0,355 (0)
H(172)	0,403 (0)	0,086 (0)	–0,347 (0)
H(173)	0,117 (0)	0,116 (0)	–0,345 (0)
B(1)	0,0 (0)	0,500 (0)	0,500 (0)
F(1)	0,199 (4)	0,615 (3)	0,534 (2)
F(2)	0,035 (4)	0,362 (3)	0,452 (2)
F(3)	–0,079 (7)	0,387 (5)	0,599 (3)
F(4)	–0,090 (7)	0,607 (6)	0,445 (3)
B(1)	0,014 (0)	0,485 (0)	0,521 (0)
F(31)	–0,054 (6)	0,365 (5)	0,608 (3)
F(32)	–0,138 (5)	0,424 (4)	0,581 (3)
F(41)	–0,124 (5)	0,603 (5)	0,489 (3)
F(42)	–0,060 (5)	0,632 (5)	0,407 (3)

fluor dédoublés a été poursuivi. Il a convergé normalement pour les fluors, mais les paramètres de l'atome de bore n'ont pu être affinés, probablement en raison de la trop faible distance entre cet atome et le centre de symétrie; ses coordonnées ont été calculées comme étant celles du centre de gravité des atomes de fluor. Nous constatons encore des 'agitations' très importantes et anisotropes pour ces atomes. Le modèle représentant le désordre de  $BF_4$  n'est donc pas aussi simple (voir *Description et discussion*). Le facteur d'accord final est  $R = 0,054$  pour 1260 réflexions.

(4) L'étude à température ambiante a été reprise en appliquant le même modèle de dédoublement de F(3) et F(4). Nous avons introduit les atomes d'hydrogène en nous aidant des positions obtenues à basse température pour interpréter la série différence déjà citée. Les paramètres des atomes d'hydrogène n'ont pas été affinés et l'agitation des fluors a été maintenue isotrope. Le facteur d'accord pour cette étude à température ambiante prend la valeur finale 0,085. Cet accord relativement médiocre, semble dû au désordre important de l'anion  $BF_4^-$ , et peut-être des atomes d'hydrogène, que les modèles utilisables dans les affinements ne permettent pas de représenter correctement.

Les facteurs de diffusion utilisés étaient ceux donnés par Doyle & Turner (1968) pour les atomes de carbone, soufre, bore et fluor, et par Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène.

### Description et discussion

Les paramètres de position de tous les atomes sont donnés dans le Tableau 1 pour l'étude à température ambiante et dans le Tableau 2 pour celle à 100 K. Dans chacun des tableaux, pour l'anion  $BF_4^-$ , nous avons indiqué d'abord les coordonnées des atomes de fluor non dédoublés, ensuite celles des atomes dédoublés F(31), F(32), F(41), F(42). Les longueurs et cosinus directeurs des axes des ellipsoïdes d'agitation sont contenus dans le Tableau 3 pour les atomes de l'anion  $BF_4^-$ .

Rappelons que le facteur d'accord final est  $R = 0,054$  à 100 K et  $R = 0,085$  à température ambiante.\*

### Molécule de TMTTF

A basse température, les écarts types sur les positions atomiques sont de 0,0015 Å pour les atomes

\* Les listes des facteurs de structure à température ambiante et à 100 K, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des longueurs et orientations des axes des ellipsoïdes d'agitation thermique pour les atomes de carbone et de soufre ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34166: 21 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.

de soufre et de l'ordre de 0,006 Å pour ceux de carbone; il en résulte des écarts types sur les longueurs de liaison de l'ordre de 0,007 Å pour S—C et 0,01 Å pour C—CH<sub>3</sub>, et des écarts types sur les angles compris entre 0,3 et 0,5°. Ces écarts types sont à multiplier par 1,5 à température ambiante. Les longueurs et les angles de liaisons sont reportés sur la Fig. 1(a) pour l'étude à température ambiante, et sur la Fig. 1(b) pour celle à 100 K.

Bien que la molécule ne soit pas placée sur un centre de symétrie, on n'observe que peu de différences entre les longueurs et angles des liaisons appartenant aux deux moitiés de la molécule (atomes 1 à 7 d'une part, 11 à 17 d'autre part). Cependant, si l'on compare la structure de (TMTTF)<sub>2</sub>Br (Galigné *et al.*, 1977), et celles présentées ici [Fig. 1(a) et (b)], on constate de légères différences au niveau des atomes C(4)—C(5)

Tableau 2. (TMTTF)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> — 100 K: paramètres de position

Les 5 dernières lignes du tableau correspondent au dédoublement des atomes de bore et de fluor F(3) et F(4). Les écarts types portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses. Un écart type nul correspond à un paramètre non affiné.

	x	y	z
S(1)	0,3730 (2)	0,3217 (2)	0,1147 (1)
S(2)	0,2336 (2)	-0,0640 (2)	0,2141 (1)
C(3)	0,2824 (9)	0,0787 (8)	0,0989 (4)
C(4)	0,3725 (10)	0,3014 (8)	0,2515 (4)
C(5)	0,3102 (10)	0,1260 (8)	0,2959 (4)
C(6)	0,4505 (11)	0,4839 (9)	0,3061 (5)
C(7)	0,2998 (12)	0,0747 (10)	0,4123 (4)
S(11)	0,1627 (2)	-0,2405 (1)	-0,0130 (1)
S(12)	0,2944 (2)	0,1437 (1)	-0,1127 (1)
C(13)	0,2510 (9)	0,0019 (8)	0,0028 (4)
C(14)	0,1612 (9)	-0,2208 (8)	-0,1502 (4)
C(15)	0,2237 (9)	-0,0469 (8)	-0,1946 (4)
C(16)	0,0907 (10)	-0,4072 (8)	-0,2007 (4)
C(17)	0,2348 (9)	0,0095 (8)	-0,3093 (4)
H(61)	0,596 (8)	0,543 (7)	0,296 (4)
H(62)	0,367 (8)	0,468 (7)	0,371 (4)
H(63)	0,421 (9)	0,588 (9)	0,261 (4)
H(71)	0,211 (9)	0,156 (8)	0,441 (4)
H(72)	0,453 (10)	0,135 (8)	0,447 (4)
H(73)	0,268 (9)	-0,059 (9)	0,431 (4)
H(161)	0,122 (9)	-0,490 (8)	-0,156 (4)
H(162)	0,112 (9)	-0,387 (8)	-0,277 (4)
H(163)	-0,059 (9)	-0,475 (8)	-0,187 (4)
H(171)	0,198 (9)	-0,104 (8)	-0,355 (4)
H(172)	0,394 (9)	0,091 (8)	-0,334 (4)
H(173)	0,159 (9)	0,078 (8)	-0,320 (4)
B(1)	0,0 (0)	0,500 (0)	0,500 (0)
F(1)	0,197 (1)	0,621 (1)	0,535 (1)
F(2)	0,038 (1)	0,362 (1)	0,452 (1)
F(3)	-0,100 (2)	0,399 (3)	0,593 (2)
F(4)	-0,063 (4)	0,610 (3)	0,425 (2)
B(1)	0,0 (6)	0,495 (5)	0,513 (2)
F(31)	-0,084 (6)	0,375 (7)	0,604 (4)
F(32)	-0,140 (6)	0,429 (9)	0,581 (5)
F(41)	-0,118 (7)	0,586 (4)	0,451 (5)
F(42)	-0,009 (3)	0,625 (3)	0,402 (2)

et C(14)—C(15): les angles C—C—CH<sub>3</sub> sont systématiquement plus grands du côté des atomes C(14) et C(15) de sorte que la somme angulaire C(15)—C(14)—C(16) + C(14)—C(15)—C(17) est toujours supérieure à la somme correspondante relative aux atomes C(4) et C(5). Il en résulte que les groupes méthyles C(16)—C(17) sont plus éloignés que les

Tableau 3. (TMTTF)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>: longueurs et cosinus directeurs des axes des ellipsoïdes d'agitation thermique des atomes de bore et fluor

Le trièdre trirectangle de référence a pour axes les directions (a\*, a\* ∧ c, c).

Atome	Axe	( $\bar{u}^2$ ) <sup>1/2</sup>	Cosinus directeurs		
(I) Basse température: affinement normal					
B	1	0,363	0,914	0,389	-0,114
	2	0,523	0,389	-0,921	-0,021
	3	0,275	0,113	0,025	0,993
F(1)	1	0,098	0,718	0,455	0,526
	2	0,324	0,653	-0,702	-0,285
	3	0,247	0,240	0,548	-0,081
F(2)	1	0,322	1,000	-0,013	-0,024
	2	0,233	0,008	-0,719	0,695
	3	0,093	0,027	0,695	0,179
F(3)	1	0,249	0,685	0,562	0,465
	2	0,542	0,458	-0,827	0,325
	3	0,162	0,567	-0,010	-0,823
F(4)	1	0,701	0,716	0,073	-0,694
	2	0,230	0,066	0,983	0,171
	3	0,135	0,695	-0,169	0,699
Basse température: F(3) et F(4) dédoublés					
F(31)	1	0,062	0,896	0,146	-0,420
	2	0,511	0,382	-0,735	0,560
	3	0,308	0,227	0,662	0,714
F(32)	1	0,149	0,778	-0,281	-0,562
	2	0,415	0,012	0,901	-0,434
	3	0,298	0,628	0,331	0,704
F(42)	1	0,401	0,791	-0,578	-0,200
	2	0,135	0,566	0,567	0,598
	3	0,194	0,232	0,586	-0,776
F(41)	1	0,167	0,701	-0,543	0,462
	2	0,315	0,514	0,834	0,201
	3	0,371	0,494	-0,097	-0,864
(II) Température ambiante					
B	1	0,524	0,661	0,731	0,170
	2	0,507	0,749	-0,628	-0,211
	3	0,309	0,047	-0,267	0,963
F(1)	1	0,197	0,734	0,420	0,534
	2	0,449	0,651	-0,660	-0,375
	3	0,321	0,195	0,622	-0,758
F(2)	1	0,351	0,766	-0,475	0,433
	2	0,334	0,642	0,541	-0,543
	3	0,123	0,023	0,694	0,720
F(3)	1	0,273	0,688	0,698	0,197
	2	0,674	0,646	-0,714	0,270
	3	0,220	0,329	-0,059	-0,942
F(4)	1	0,417	0,805	0,238	0,543
	2	0,347	0,207	-0,971	0,118
	3	0,828	0,555	0,017	-0,831

groupements C(6)–C(7). Cette différence semble due à des effets d'encombrement entre groupements méthyles d'une même chaîne de molécules comme on pourra le voir sur les Figs. 2 et 3.

Les deux parties de la molécule sont pratiquement planes: leurs plans moyens font entre eux un angle de  $1,6^\circ$  à température ambiante et  $1,1^\circ$  à basse température. Les résultats concernant ces plans moyens sont contenus dans le Tableau 4.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus au cours de ces deux études et dans la structure de (TMTTF)<sub>2</sub>Br sont très semblables. Une seule différence est à noter,

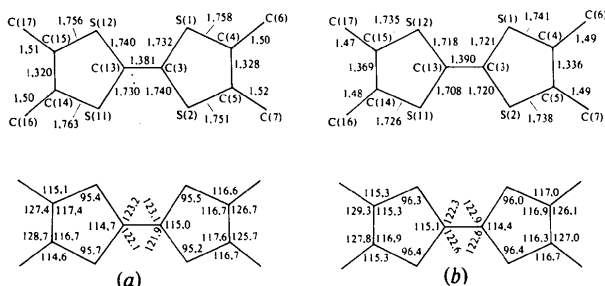


Fig. 1. Longueurs (Å) et angles ( $^\circ$ ) de liaisons dans la molécule de TMTTF: (a) 100 K [ $\sigma(\text{S}-\text{C}) \approx 0,007$  Å;  $\sigma(\text{C}-\text{C}) \approx 0,01$  Å;  $\sigma(\text{C}-\text{S}-\text{C}) \approx 0,3^\circ$ ;  $\sigma(\text{C}-\text{C}-\text{C}) \approx 0,5^\circ$ ]. (b) Température ambiante [ $\sigma(\text{ambiante}) \approx \sigma(100 \text{ K}) \times 1,5$ ].

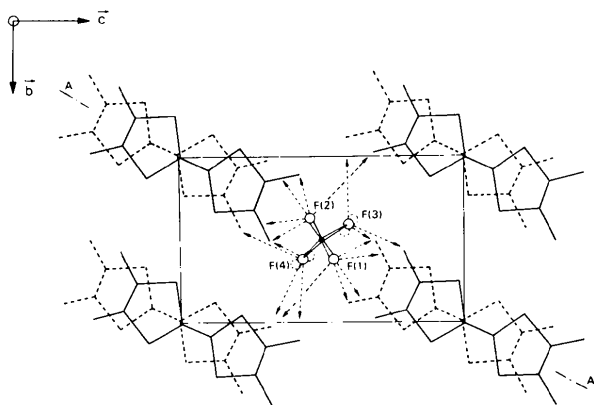


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan  $yOz$ , parallèlement à  $Ox$ . Le dédoublement de F(3) et F(4) est représenté par les cercles en pointillé. Un seul des tétraèdres est reporté.

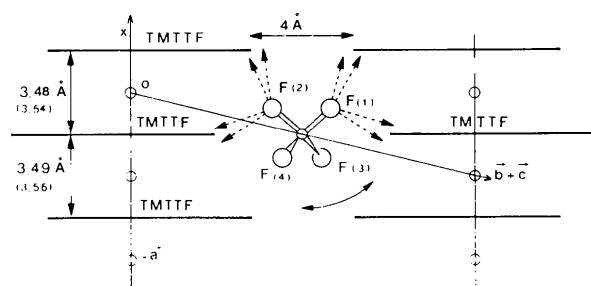


Fig. 3. Coupe schématique de l'empilement suivant un plan  $(01\bar{1})$ . Un seul des tétraèdres est représenté.

elle concerne la liaison C(3)–C(13) intercycles qui passe de 1,349 Å dans (TMTTF)<sub>2</sub>Br à 1,381 Å dans (TMTTF)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> à 100 K et 1,390 Å à température ambiante. Dans chacun des cycles, on constate une grande similitude entre les résultats de (TMTTF)<sub>2</sub>Br et de (TMTTF)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> à basse température; par contre, à température ambiante, on constate un raccourcissement des liaisons C–S [en moyenne 0,015 Å dans le cycle contenant S(1) et S(2), et 0,025 Å dans l'autre cycle], un raccourcissement de liaisons C–C(H<sub>3</sub>) (de 0,01 à 0,04 Å) et un rallongement des liaisons C(4)–C(5) et surtout C(14)–C(15) (0,049 Å). Ces variations particulièrement sensibles sur la partie de molécule formée par les atomes (11) à (17), conférant un caractère plus aromatique à la molécule de TMTTF à température ambiante.

### Anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup>

Les longueurs et angles de liaisons de cet anion ne peuvent être connus avec précision du fait du désordre constaté. Le Tableau 5 contient les distances interatomiques B–F et F–F obtenues en fin d'affinement avant l'essai de dédoublement de F(3) et F(4). Les écarts types sur les positions des atomes de fluor sont voisins de 0,03 Å à basse température et de 0,06 Å à température ambiante. Dans les deux cas, on constate que la distance F(3)–F(4) est supérieure aux trois autres. La distance B–F(3) est plus grande que les trois autres. Les distances B–F sont comprises entre 1,35 et 1,44 Å à basse température, 1,32 et 1,49 Å à la

Tableau 4. Plans moyens de la molécule de TMTTF

Equations de la forme  $AX + BY + CZ = D$ .

	A	B	C	D
Plan 1: molécule entière				
Température ambiante	0,944	-0,327	0,034	1,770
100 K	0,939	-0,343	0,283	1,740
Plan 2: atomes 1 à 7				
Température ambiante	0,939	-0,343	0,030	1,730
100 K	0,935	-0,354	0,228	1,700
Plan 3: atomes 11 à 17				
Température ambiante	0,948	-0,316	0,028	1,774
100 K	0,941	-0,336	0,024	1,743
Angle plan 2–plan 3	Temperature ambiante: $1,6^\circ$		100 K: $1,1^\circ$	
Distance des atomes au plan moyen de la molécule (Å)				
	Ambiante	100 K	Ambiante	100 K
S(1)	-0,009	-0,009	S(11)	0,025
S(2)	-0,034	-0,027	S(12)	-0,016
C(3)	-0,010	-0,010	C(13)	-0,000
C(4)	-0,006	-0,012	C(14)	0,019
C(5)	-0,008	-0,012	C(15)	0,002
C(6)	0,052	0,043	C(16)	0,018
C(7)	-0,010	0,004	C(17)	0,019

température ambiante. Les distances B–F(1), B–F(2) et F(1)–F(2) sont quasi-constantes en fonction de la température.

Le dédoublement que nous avons envisagé pour les atomes F(3) et F(4) était un essai de caractérisation du désordre observé; cependant les longueurs des axes d'ellipsoïdes d'agitation thermique figurant sur le Tableau 5 montrent que ces atomes dédoublés F(31) et F(32), F(41) et F(42) présentent encore une 'agitation' importante. Il semble donc que le désordre ne puisse être représenté par seulement deux positions de tétraèdres. Comme il paraît improbable de trouver dans le cristal une suite de positions présentant un équilibre possible, nous pensons qu'il s'agit plutôt d'oscillations de l'anion.

Bien que nous ne puissions pas, par diffraction des rayons X, décrire parfaitement le désordre de l'anion BF<sub>4</sub>, plusieurs points semblent acquis:

– L'ensemble des positions rétablit statistiquement un centre de symétrie.

– Les diagrammes de diffraction ne permettent pas de déceler une périodicité dans l'espace pour ce désordre.

– Toutes les positions de l'espace ne sont pas également occupées puisque l'on observe, sur les synthèses de Fourier, quatre pics très nets et quatre beaucoup plus élargis, permettant de placer dans un premier temps deux tétraèdres se correspondant par un centre de symétrie.

– Après affinement, deux atomes de fluor sont moins bien localisés que les deux autres, ce qui nous amène à décrire une grande partie du mouvement par une oscillation autour d'une direction voisine de F(1) F(2), mais il est probable que le désordre de l'anion fasse intervenir des mouvements plus complexes.

Tableau 5. Distances observées (Å) dans les tétraèdres BF<sub>4</sub> à 100 K et à température ambiante [ $\sigma(100\text{ K}) \simeq 0,03\text{ Å}$ ;  $\sigma(\text{ambiante}) \simeq 0,06\text{ Å}$ ]

Distances F–F		Distances B–F	
Ambiante 100 K		Ambiante 100 K	
F(1)–F(2)	2,17 2,20	B–F(1)	1,42 1,43
F(1)–F(3)	2,25 2,23	B–F(2)	1,34 1,35
F(1)–F(4)	2,24 2,28	B–F(3)	1,49 1,44
F(2)–F(3)	2,14 2,18	B–F(4)	1,33 1,37
F(2)–F(4)	2,28 2,20		
F(3)–F(4)	2,49 2,55		

Distances F–F après dédoublement de F(3) et F(4)

Tétraèdre 1		Tétraèdre 2	
Ambiante 100 K		Ambiante 100 K	
F(1)–F(2)	2,17 2,20	F(1)–F(2)	2,17 2,20
F(1)–F(31)	2,26 2,35	F(1)–F(32)	2,38 2,37
F(1)–F(41)	2,29 2,33	F(1)–F(42)	2,42 2,18
F(2)–F(31)	2,16 2,20	F(2)–F(32)	2,20 2,32
F(2)–F(41)	2,51 2,29	F(2)–F(42)	2,36 2,15
F(31)–F(41)	2,42 2,48	F(32)–F(42)	2,61 2,67

### Empilement

La Fig. 2 représente la projection de la structure cristalline sur le plan  $yOz$ .

Sur la Fig. 3, nous avons représenté une coupe schématique de la structure suivant le plan diagonal (011) dont le tracé est AA' sur la Fig. 2.

Sur ces deux figures un seul des tétraèdres se déduisant par le centre de symétrie est représenté. Les molécules de TMTTF sont sensiblement perpendiculaires à l'axe Ox de la chaîne; l'angle que font leurs plans moyens avec cet axe est de 2°. Ces molécules présentent entre elles un décalage longitudinal caractéristique de ce type de composés et permettant le recouvrement 'cycle-double liaison'.

Dans ces composés de la série (TMTTF)<sub>2</sub>X, les molécules de TMTTF ne sont pas équivalentes cristallographiquement, donc l'équidistance de leurs plans n'est pas imposée par une translation du réseau. Nous constatons ici que les deux distances sont 3,48 et 3,49 Å à 100 K, 3,54 et 3,56 à température ambiante; ces différences de 0,01 et 0,02 Å permettent-elles de conclure que nous sommes en présence de diades? Nous pensons que non pour les raisons suivantes:

– Les écarts de certains atomes au plan moyen dépassent les différences des distances interplanaires observées. On peut d'ailleurs remarquer à ce sujet que dans l'exemple bien connu de TTF–TCNQ (Kistenmacher, Phillips & Cowan, 1974) dont l'équidistance des plans de TTF est imposée par les translations du réseau, les atomes de soufre se trouvent à plus de 0,02 Å du plan moyen de la molécule.

– Même si les plans moyens étaient rigoureusement équidistants cela ne prouverait pas avec de tels écarts que l'empilement est parfaitement régulier. En effet, les parties de molécules directement superposées ne se déduisent pas par une translation mais par une inversion de sorte que les écarts au plan moyen des molécules, des atomes en regard dans deux plans successifs sont indépendants: ils peuvent être de mêmes signes ou de signes opposés, de sorte que les distances atome–atome interplanaires peuvent varier même pour des plans moyens équidistants.

Nous pensons donc que puisqu'il est bien connu qu'il existe un lien étroit entre la périodicité et les propriétés électriques, il convient de ne pas s'arrêter à la stricte considération de l'équidistance entre plans moyens de molécules lorsque celles-ci se correspondent par inversion.

Précisons que dans cette discussion, nous entendons par diades la présence de deux distances interplanaires différentes et non le fait que l'empilement est obtenu par translation de l'ensemble de deux molécules se déduisant par le centre de symétrie.

Les Figs. 2 et 3 montrent que l'anion est situé au centre d'une cavité formée par les groupements méthyles des six molécules représentées sur la Fig. 3, et des groupements méthyles des chaînes voisines, ceux-ci

se trouvant à des distances supérieures. L'ensemble schématisé Fig. 3, forme un feuillet contenant des chaînes de TMTTF. Ces feuillets sont parallèles au plan (011̄).

Cette disposition suggère une explication pour le désordre constaté de l'anion  $\text{BF}_4^-$ : (a) la cavité est centrosymétrique par conséquent, à toute position donnée pour un anion même non centrosymétrique, correspond une position équivalente par le centre de symétrie, (b) les fluors F(1) et F(2), situés dans le plan de la Fig. 3, sont beaucoup plus 'liés' aux ensembles méthyles que les deux autres. Si l'on considère les distances F-H inférieures à 3 Å, on trouve en effet, pour chacun des atomes F(1) et F(2), un environnement constitué par quatre groupements méthyles différents dans le feuillet de la Fig. 3 et un groupement méthyle du feuillet voisin.

Par contre, pour l'atome F(3), cet environnement (Fig. 2) est constitué par seulement deux méthyles dans le feuillet et un extérieur. Pour F(4), il comprend deux groupes méthyles dans le feuillet et deux dans le feuillet voisin.

Ceci peut expliquer le fait que les atomes de fluor F(3) et F(4) paraissent plus agités que les atomes F(1) et F(2).

### Conclusion

Deux aspects de cette structure sont intéressants à noter pour ce composé conducteur à caractère métallique: l'importance du désordre pour l'anion  $\text{BF}_4^-$  et l'existence de molécules de TMTTF non cristallographiquement équivalentes.

(1) Le désordre ne peut être complètement caractérisé par diffraction des rayons X, mais il est de deux types différents. Un premier qui tend à rétablir statistiquement le centre de symétrie (on l'observe aux deux températures). Une rotation de  $\pi/2$  d'un tétraèdre paraissant difficile à envisager ici, il s'agit probablement d'un désordre dans l'espace. Un second qui fait apparaître, pour chaque tétraèdre, une répartition électronique continue autour des positions moyennes de

deux atomes de fluor avec une amplitude de déplacement atteignant 0,8 Å; les deux autres atomes de fluor étant beaucoup mieux définis. Ce phénomène persiste à 100 K.

(2) Nous avons montré dans la discussion que, bien que cristallographiquement possible, la formation de diades n'était pas prouvée dans ce cas pas plus que dans  $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$  (Galigné *et al.*, 1978). De plus, ce type d'empilement attire l'attention sur le fait que l'équidistance entre plans moyens de molécules n'est pas un test de régularité d'empilement à considérer quand les molécules se déduisent par une inversion et qu'elles ne sont pas rigoureusement planes. Il semble que dans ce cas il faille contrôler l'empilement beaucoup plus localement, au niveau de chaque atome de la molécule.

Dans chacun des deux premiers composés de la série étudiés,  $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{BF}_4$ , les distances interplanaires ne faisaient pas apparaître de différence notable. Il nous a paru utile de poursuivre l'étude structurale de cette série afin de vérifier si l'équidistance non imposée cristallographiquement se maintient. C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris l'étude de  $(\text{TMTTF})_2\text{SCN}$  qui est en cours.

### Références

- BRUN, G., LIAUTARD, B., PEYTAVIN, S., MAURIN, M., TORREILLES, E., FABRE, J. M., GIRAL, L. & GALIGNÉ, J. L. (1977). *J. Phys. (Paris) Colloq.* **38** (12, C<sub>7</sub>), 266–269.
- BRUN, G., PEYTAVIN, S., LIAUTARD, B., MAURIN, M., TORREILLES, E., FABRE, J. M. & GIRAL, L. (1977). *C. R. Acad. Sci.* **284**, 211–213.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- GALIGNÉ, J. L., LIAUTARD, B., PEYTAVIN, S., BRUN, G., FABRE, J. M., TORREILLES, E. & GIRAL, L. (1977). *C. R. Acad. Sci.* **285**, 475–478.
- GALIGNÉ, J. L., LIAUTARD, B., PEYTAVIN, S., BRUN, G., FABRE, J. M., TORREILLES, E. & GIRAL, L. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 620–624.
- KISTENMACHER, T. J., PHILLIPS, T. E. & COWAN, D. O. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 763–767.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.