

leaving the crystal. However, by rotating around the bonds of the C(2)—O(1) type, the methyl groups can open the cage and release the benzene.

Table 7 collects the most relevant intermolecular contacts. Some short methyl—methyl and carbon—methyl distances are present so that it is reasonable to assume the occurrence of strong van der Waals interactions in each pile of CVT molecules and between piles, as the CVT melting point indicates.

Of the two monoclinic α and β phases previously characterized by infrared and X-ray measurements (Caglioti, Liquori, Gallo, Giglio & Scrocco, 1958) for the CVT clathrates, the α phase seems to be formed, as in the case of CVTBW, when aromatic or bulky molecules are occluded, whereas the β phase allows the accommodation of thread-like molecules. The cell parameters of the compounds investigated so far show that b , and hence the arrangement of the molecules in a pile, is nearly constant. On the other hand, a and c can vary, probably because of the different sizes of the cavities, which are adapted to the guest molecules.

These clathrates may be used as suitable systems for photochemical reactions and as carriers of drugs. Further work is needed to establish whether more bulky molecules can be occluded.

As far as the inclusion of monomers is concerned it is necessary to investigate if the monomer mobility in the crystal is sufficient to promote polymerization reactions.

We thank Mr V. Mignini for assistance with the gas-chromatographic measurements.

One of the authors (EG) acknowledges the Consiglio Nazionale delle Ricerche for financial support.

References

- AZAROFF, L. V. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 701–704.
 BERTINOTTI, F., CARELLI, V., LIQUORI, A. M. & NARDI, A. M. (1952). *Ric. Sci. Suppl.* **22**, 65–79.
 CAGLIOTI, V., LIQUORI, A. M., GALLO, N., GIGLIO, E. & SCROCCO, M. (1958). *Ric. Sci. Suppl.* **28**, 3–7.
 CERRINI, S. & SPAGNA, R. (1977). Abstracts. 4th European Crystallographic Meeting, Oxford.
 GALLO, N., GIGLIO, E. & LIQUORI, A. M. (1958). *Ric. Sci.* **28**, 173–174.
 GOLDUP, A., MORRISON, A. B. & SMITH, G. W. (1965). *J. Chem. Soc.* pp. 3864–3865.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 99–101. Birmingham: Kynoch Press.
 KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
 LINDSEY, A. S. (1963). *Chem. Ind. (London)*, pp. 823–824.
 MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. of York, England, and Louvain, Belgium.
 OLIVERIO, A. & CASINOVI, C. (1952). *Ann. Chim. (Rome)*, **42**, 168–184.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2609–2613

Structure Cristalline du Thiocyanate de Tétraméthyltétrathiafulvalène (TMTTF)₂SCN

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. PEYAVIN, 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 19 janvier 1979, accepté le 19 juin 1979)

Abstract

The organic conductor (C₁₀H₁₂S₄)₂SCN [(TMTTF)₂SCN] crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$, with the following parameters $a = 7.053$ (5), $b = 0567-7408/79/112609-05\01.00

7.598 (5), $c = 12.75$ (1) Å, $\alpha = 89.08$ (5), $\beta = 92.61$ (5), $\gamma = 108.05$ (5)°, $V = 648.8$ (4) Å³. Intensities of 2483 reflexions were collected on an automated diffractometer. All the compounds (TMTTF)₂-X, with X = Br, BF₄, SCN, ClO₄, PF₆, NO₃, have the © 1979 International Union of Crystallography

same crystalline structure. The first two have already been resolved. The final R value for $(\text{TMTTF})_2\text{SCN}$ is 0.056. The TMTTF units are nearly perpendicular to a and repeat by an inversion, so that the consecutive distances between radical-ion planes are crystallographically independent. In the two first compounds studied, they were not significantly different but in $(\text{TMTTF})_2\text{SCN}$, they are 3.49 and 3.56 Å, forming a diadic chain. From a comparison with the previous results in the series it is shown that intermolecular distances cannot completely define the nature of the stacking. The SCN anions present statistical disorder which maintains the center of symmetry.

Introduction

Nous avons déjà signalé (Brun, Liautard, Peytavin, Maurin, Torrelles, Fabre, Giral & Galigné, 1977) que les composés de la série $(\text{TMTTF})_2X$, avec $X = \text{Br}$, BF_4 , SCN , PF_6 , ClO_4 , NO_3 et TMTTF = tétraméthyl-tétrathiafulvalène, étaient conducteurs métalliques à la température ambiante et avaient des caractéristiques cristallographiques très voisines. Les structures des deux premiers de la série $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$ et $(\text{TMTTF})_2\text{BF}_4$ ont été étudiées (Galigné, Liautard, Peytavin, Brun, Fabre, Torrelles & Giral, 1978; Galigné, Liautard, Peytavin, Brun, Maurin, Fabre, Torrelles & Giral, 1979).

Lors de l'étude de $(\text{TMTTF})_2\text{BF}_4$, nous avons constaté un désordre au niveau de l'anion BF_4 , désordre qui persiste à 100 K; nous avons déjà observé dans la structure du bromure une 'agitation' très anisotrope et anormalement élevée pour l'atome de brome. D'autre part, dans cette série, les molécules de TMTTF ne se déduisent pas par une translation du réseau mais par une inversion, ce qui rend théoriquement possible la formation de diades; en fait, les deux premiers composés étudiés n'ont pas montré de différence significative entre les distances interplanaires.

Pour vérifier d'une part si le désordre de l'anion est une caractéristique de cette série, d'autre part si l'empilement des molécules de TMTTF présente toujours la même équidistance, nous avons entrepris l'étude du thiocyanate $(\text{TMTTF})_2\text{SCN}$.

La conductivité électrique mesurée sur monocristal est du même ordre de grandeur que celle de $(\text{TMTTF})_2\text{BF}_4$: elle présente un maximum de $6,5 \times 10^3 (\Omega\text{m})^{-1}$ à 240 K. Ce maximum est de $6,0 \times 10^3 (\Omega\text{m})^{-1}$ à 190 K pour le fluoroborate et de $83,0 \times 10^3 (\Omega\text{m})^{-1}$ à 100 K pour le bromure.

Partie expérimentale—affinements

Les données cristallographiques préliminaires sont contenues dans l'*Abstract*. Les paramètres ont été affinés à partir de diagrammes Debye-Scherrer; 2483

réflexions ont été mesurées sur un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius avec la radiation monochromatique $\text{Cu } K\alpha$ par la méthode de balayage $\theta/2\theta$. Les corrections d'absorption et de Lorentz-polarisation ont été effectuées.

Nous avons pris comme hypothèse de départ la position de la molécule de TMTTF dans $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$. Plusieurs cycles d'affinement par la méthode des moindres carrés, dans le groupe non-centrosymétrique $P1$, utilisant seulement la contribution des atomes de carbone et soufre de la molécule de TMTTF ont été effectués. La synthèse différence de Fourier qui a suivi, a montré, comme dans le cas de $(\text{TMTTF})_2\text{BF}_4$, l'apparition d'un centre de symétrie. Il apparaît aussi que les anions $\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ sont situés sensiblement dans le plan des molécules de TMTTF, perpendiculairement à leur grand axe; ces anions semblent occuper deux positions symétriques par rapport au centre, avec une 'agitation' importante. L'affinement a donc été poursuivi dans le groupe $P\bar{1}$ avec les positions relevées sur cette synthèse différence de Fourier pour $\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$. Après introduction des atomes d'hydrogène, localisés sur une série différence, le facteur d'accord atteint la valeur finale $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o = 0,056$. Les agitations thermiques des atomes de carbone, soufre et

Tableau 1. $(\text{TMTTF})_2\text{SCN}$ — paramètres de position

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	B_{eq} (Å ²)
S(1)	0,3676 (3)	0,3331 (3)	0,1166 (1)	3,48 (5)
S(2)	0,2597 (3)	-0,0269 (2)	0,2213 (1)	3,21 (5)
C(3)	0,2869 (12)	0,0965 (11)	0,1022 (6)	3,2 (2)
C(4)	0,3805 (12)	0,3323 (12)	0,2558 (6)	3,6 (3)
C(5)	0,3332 (13)	0,1668 (11)	0,3030 (6)	3,6 (3)
C(6)	0,4516 (17)	0,5271 (15)	0,3077 (7)	3,7 (4)
C(7)	0,3388 (15)	0,1383 (15)	0,4222 (7)	3,7 (4)
S(11)	0,1746 (3)	-0,2308 (2)	-0,0096 (1)	3,33 (5)
S(12)	0,2771 (3)	0,1296 (2)	-0,1129 (1)	3,49 (5)
C(13)	0,2491 (12)	0,0081 (11)	0,0061 (6)	3,27 (2)
C(14)	0,1546 (13)	-0,2317 (12)	-0,1499 (6)	3,67 (2)
C(15)	0,2059 (12)	-0,0687 (13)	-0,1965 (6)	3,69 (2)
C(16)	0,0875 (12)	-0,4112 (10)	-0,2025 (6)	4,01 (3)
C(17)	0,2080 (15)	-0,0265 (11)	-0,3128 (6)	4,12 (4)
H(61)	0,573 (7)	0,540 (6)	0,347 (3)	3,0 (0)
H(62)	0,385 (9)	0,498 (8)	0,352 (4)	3,0 (0)
H(63)	0,495 (9)	0,625 (8)	0,248 (4)	3,0 (0)
H(71)	0,457 (9)	0,167 (8)	0,454 (4)	3,0 (0)
H(72)	0,237 (9)	0,006 (8)	0,440 (4)	3,0 (0)
H(73)	0,296 (9)	0,227 (8)	0,436 (4)	3,0 (0)
H(161)	0,115 (9)	-0,411 (8)	-0,282 (4)	3,0 (0)
H(162)	-0,037 (10)	-0,516 (8)	-0,187 (4)	3,0 (0)
H(163)	0,146 (10)	-0,491 (8)	-0,176 (4)	3,0 (0)
H(171)	0,175 (10)	0,066 (8)	-0,321 (4)	3,0 (0)
H(172)	0,131 (9)	-0,175 (8)	-0,359 (4)	3,0 (0)
H(173)	0,297 (9)	0,009 (8)	-0,347 (4)	3,0 (0)
S(20)	-0,015 (1)	0,368 (1)	0,537 (1)	8,4 (0)
C(21)	0,057 (3)	0,557 (2)	0,477 (1)	7,1 (0)
N(21)	0,115 (4)	0,686 (4)	0,447 (2)	15,1 (0)

azote ont été considérées anisotropes, celles des atomes d'hydrogène ont été maintenues isotropes avec la valeur $B = 3 \text{ \AA}^2$.

Le schéma de pondération était de la forme $w = 1/(a + bF_o + cF_o^2)$, a, b, c étant calculés de façon à maintenir w indépendant de F_o . 1577 réflexions ont été utilisées au cours de ces affinements. Les facteurs de diffusion utilisés étaient ceux donnés par les tables de Doyle & Turner (1968) pour les atomes de soufre, carbone et azote, par celles de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour l'atome d'hydrogène.

Résultats

Les paramètres de position sont contenus dans le Tableau 1.*

Molécule de TMTTF

Les écarts types sur les positions atomiques sont de 0,002 Å pour les atomes de soufre, et compris entre 0,007 et 0,01 Å pour les atomes de carbone. Il en résulte des écarts types de 0,008 Å sur les distances S—C; ils sont compris entre 0,010 et 0,012 Å pour les distances C—C. Les longueurs et angles de liaison dans la molécule de TMTTF sont reportés sur la Fig. 1.

La molécule peut être considérée comme plane (Tableau 2), seuls les atomes C(7), C(16) et S(11) s'écartent de plus de 0,02 Å du plan moyen (0,022, 0,021 et 0,027 Å respectivement). L'angle entre les

plans moyens des deux moitiés de la molécule est trouvé égal à 0,4° contre 1,6° pour $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$ et $(\text{TMTTF})_2\text{BF}_4$ à température ambiante et 1,1° pour $(\text{TMTTF})_2\text{BF}_4$ basse température.

Dans le Tableau 3, nous avons reporté des informations permettant de comparer les molécules de TMTTF dans les trois composés de la série $(\text{TMTTF})_2X$ que nous avons étudiés.

Dans la série $(\text{TMTTF})_2X$, les molécules n'ont aucune symétrie imposée; nous avons cependant indiqué les valeurs moyennes des angles et longueurs de liaison qui seraient équivalents dans la symétrie *mmm*.

Tableau 2. Plans moyens de la molécule de TMTTF

Equations de la forme $AX + BY + CZ = D$. Le trièdre trirectangle de référence a pour axes les directions ($b \wedge c^*$, b, c^*).

	A	B	C	D
Plan 1: molécule entière (C et S)	0,952	-0,304	-0,035	1,742
Plan 2: molécule sans les CH ₃	0,954	-0,300	-0,011	1,744
Plan 3: cycle 1 et liaison centrale	0,955	-0,296	-0,013	1,744
Plan 4: cycle 2 et liaison centrale	0,955	-0,297	-0,009	1,747

Angle plane 3—plane 4: 0,43°

Distances au plan 1		Distances au plan 3		Distances au plan 4	
S(1)	-0,003 Å	S(11)	0,027 Å	S(1)	0,003 Å
S(2)	-0,013	S(12)	-0,003	S(2)	-0,003
C(3)	-0,008	C(13)	-0,003	C(3)	-0,002
C(4)	-0,015	C(14)	-0,007	C(4)	-0,006
C(5)	-0,004	C(15)	0,012	C(5)	0,007
C(6)	0,003	C(16)	-0,021	C(13)	0,001
C(7)	0,022	C(17)	0,013	C(3)	-0,005

Écarts types sur ces distances: 0,002 Å pour les atomes de soufre, 0,01 Å pour les carbones C(6), C(7), C(16), C(17), 0,007 Å pour les autres carbones.

* Les listes des facteurs de structure, des coefficients d'agitation thermique anisotrope et des longueurs et cosinus directeurs des axes d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34547: 14 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 3. Comparaison des distances (Å) et angles (°) observés dans les molécules de TMTTF de la série $(\text{TMTTF})_2X$

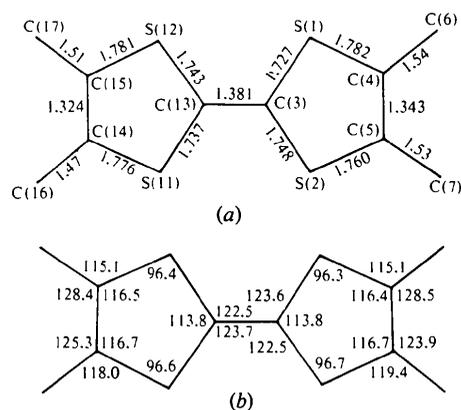
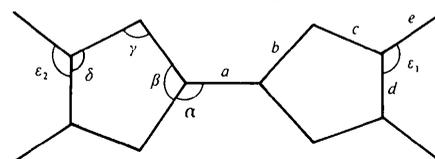


Fig. 1. $(\text{TMTTF})_2\text{SCN}$ — (a) longueurs (Å) et (b) angles (°) de liaisons dans la molécule de TMTTF.

	$(\text{TMTTF})_2\text{Br}^{(a)}$	$(\text{TMTTF})_2\text{BF}_4^{(b)}$ température ambiante	$(\text{TMTTF})_2\text{BF}_4^{(b)}$ 100 K	$(\text{TMTTF})_2\text{SCN}^{(c)*}$
\bar{a}	1,349 (10)	1,390 (12)	1,381 (8)	1,381 (10)
\bar{b}	1,739 (2)	1,717 (3)	1,735 (2)	1,738 (2)
\bar{c}	1,744 (2)	1,735 (3)	1,751 (2)	1,775 (2)
\bar{d}	1,323 (5)	{ 1,369 (10) 1,336 (10)	1,324 (4)	1,333 (6)
e limites	{ 1,48 (1) 1,51 (1)	{ 1,47 (1) 1,49 (1)	{ 1,50 (1) 1,52 (1)	{ 1,47 (1) 1,54 (1)
e moyen	1,495 (5)	1,483 (7)	1,508 (5)	1,510 (5)
α	123,0 (2)	122,6 (4)	122,6 (3)	123,1 (3)
β	113,8 (4)	114,7 (6)	114,8 (4)	113,8 (4)
γ	96,1 (1)	96,3 (3)	95,5 (2)	96,5 (2)
δ	117,0 (2)	116,4 (3)	116,9 (2)	116,6 (2)
$\bar{\epsilon}_1$	126,5 (4)	126,6 (5)	126,5 (4)	126,2 (4)
$\bar{\epsilon}_2$	128,6 (4)	128,5 (5)	128,0 (4)	126,9 (4)

Références: (a) Galigné *et al.* (1978). (b) Galigné *et al.* (1979). (c) Ce travail.

Lorsque les différences observées sont importantes, nous donnons les valeurs extrêmes.

Dans cette série, les valeurs des angles n'appellent qu'une remarque: les angles ε_2 sont systématiquement plus grands que les angles ε_1 . Il est à noter que les angles ε_2 ou ε_1 présentent entre eux des différences parfois plus importantes que la différence entre ε_1 et ε_2 (SCN). Nous pensons que cette dernière ou plus exactement la différence entre la somme des deux angles ε_1 et la somme des deux angles ε_2 peut s'expliquer par le fait que les deux extrémités de la molécule occupent des positions différentes par rapport à l'anion: celui-ci se trouve dans le plan de la molécule du côté des angles ε_2 . Il est d'ailleurs à remarquer que la différence est plus faible pour SCN⁻ dont le volume est plus faible que celui de Br⁻ et BF₄⁻.

Pour les longueurs de liaison, les variations les plus importantes concernent les liaisons C—C. Le Tableau 3 fait apparaître que la liaison *a*, C(3)—C(13), comprise entre 1,381 et 1,390 Å pour le thiocyanate et le fluoroborate qui ont des conductivités électriques voisines ($1,0 \times 10^3$ à $6,0 \times 10^3 \Omega\text{m}^{-1}$). Cette distance passe à 1,349 Å dans le bromure qui est le plus conducteur de la série ($26,0 \times 10^3 \Omega\text{m}^{-1}$) à température ambiante.

Nous observons enfin que les liaisons C—CH₃ présentent dans certains cas une dispersion inexplicée dépassant les erreurs possibles [1,47 et 1,54 Å dans (TMTTF)₂SCN]; on peut cependant remarquer que la liaison la plus courte se trouve toujours du côté des angles ε_2 .

Anion S—C≡N

Rappelons que l'anion S—C≡N occupe statistiquement des positions rétablissant un centre de symétrie. Il en résulte que l'atome S d'un anion est localisé entre les atomes C et N de l'anion symétrique, ce qui entraîne des difficultés d'affinement, les trois atomes n'étant pas résolus. De plus, les 'agitations thermiques' de ces atomes sont très importantes; il ne faut donc pas considérer comme précises les longueurs de liaison obtenues pour S—C (1,46 Å) et C≡N (1,14 Å) par contre, la direction définie par ces atomes et les amplitudes données dans le Tableau 2 fournissent une bonne indication sur la distribution de cet anion autour du centre de symétrie. Ces coefficients d'agitation ne traduisent pas une anisotropie importante comme dans le cas de (TMTTF)₂BF₄.

Empilement

La Fig. 2 représente la projection de la structure cristalline sur le plan *yOz*. Comme nous l'avons déjà signalé, les composés de la série (TMTTF)₂X, (X étant un petit anion monovalent Br⁻, BF₄⁻, SCN⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, NO₃⁻) ont des structures cristallines très voisines. Les molécules de TMTTF sont parallèles entre elles et

perpendiculaires à l'axe *a* du cristal (exactement perpendiculaires pour Br⁻ et SCN⁻, à 2° près pour BF₄⁻). Les conducteurs organiques à caractères métalliques de cette série présentent la particularité suivante: deux molécules voisines d'un même empilement ne se déduisent pas par une translation mais par une inversion. Il en résulte d'une part deux distances interplanaires indépendantes, d'autre part un empilement qui est obligatoirement moins régulier. En effet, lorsque les molécules voisines se déduisent par translation (par exemple dans TTF—TCNQ), l'empilement est régulier même si la molécule n'est pas parfaitement plane; au contraire, lorsque deux molécules se déduisent par inversion, les atomes en regard sont indépendants, leurs écarts aux plans moyens le sont aussi et,

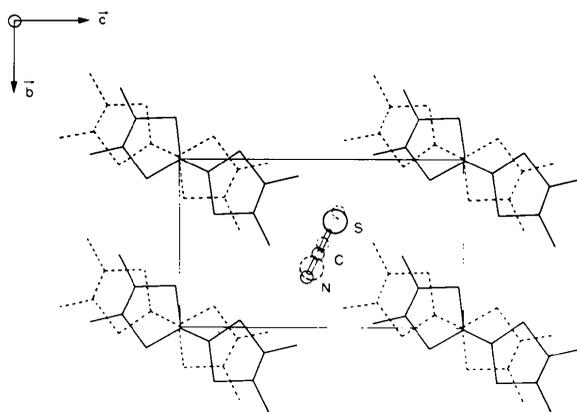


Fig. 2. (TMTTF)₂SCN — projection de la structure sur le plan *yOz* parallèlement à *Ox*.

Tableau 4. Résultats relatifs à l'empilement des molécules de TMTTF dans les composés de la série (TMTTF)₂X (distances en Å)

	(TMTTF) ₂ Br ^(a)	(TMTTF) ₂ BF ₄ ^(b) température ambiante	(TMTTF) ₂ BF ₄ ^(b) 100 K	(TMTTF) ₂ SCN ^(c)
Distance entre plans moyens	3,50	3,54	3,48	3,49
$\langle e^2 \rangle^{1/2}$	0,018	0,020	0,017	0,014
Distance extrême	3,47 (1)	3,50 (1)	3,45 (1)	3,46 (1)
plan-atomes*	3,55 (1)	3,58 (1)	3,50 (1)	3,51 (1)
Longueur C—C centrale	1,349 (8)	1,390 (12)	1,381 (8)	1,38 (1)
Décalage†				
Total	1,43 (1)	1,33 (1,5)	1,35 (1)	1,56 (1)
Longitudinal	1,41 (1)	1,30 (1,5)	1,34 (1)	1,56 (1)
Transversal	0,23 (1)	0,26 (1,5)	0,20 (1)	0
C(13)—C(13)‡	3,515 (8)	3,576 (12)	3,486 (8)	3,573 (8)
C(13)—C(13)§	3,523 (8)	3,543 (12)	3,486 (8)	3,486 (8)
C(3)—C(13)‡	3,825 (8)	3,91 (1)	3,822	3,976 (4)
C(3)—C(13)§	3,796 (8)	3,78 (1)	3,734	3,888 (4)
S(1)—S(1)‡	3,820 (3)	3,891 (5)	3,809 (3)	3,853 (8)
S(1)—S(1)§	3,820 (3)	3,810 (5)	3,748 (3)	3,847 (8)
S(2)—S(12)‡	3,848 (3)	3,950 (5)	3,852 (3)	3,896 (4)
S(2)—S(12)§	3,753 (3)	3,754 (5)	3,699 (3)	3,817 (4)

Références: (a) Galigné *et al.* (1978). (b) Galigné *et al.* (1979). (c) Ce travail.

* Valeurs limites des distances des divers atomes au plan moyen de la molécule inférieure (symétrie par rapport à l'origine).

† Calculé en utilisant les atomes C(3) et C(13).

‡ 1 - x, -y, -z par rapport au Tableau 1.

§ -x, -y, -z par rapport au Tableau 1.

même si l'équidistance entre plans moyens de molécules est parfaite, on ne peut dire que l'empilement est parfaitement régulier. On ne peut donc considérer dans ce cas l'équidistance des molécules comme un critère de régularité d'empilement.

Dans les deux études précédentes (TMTTF)₂Br et (TMTTF)₂BF₄, les écarts entre les distances interplanaires observées n'étaient pas significatifs et ne dépassaient pas les écarts de certains atomes au plan moyen. Pour (TMTTF)₂SCN, par contre, les distances sont 3,49 et 3,56 Å donc significativement différentes, c'est à dire qu'on peut conclure à l'existence de diades.

Dans le Tableau 4, nous avons reporté un certain nombre de résultats pouvant permettre de juger l'empilement: distances interplanaires (e^2)^{1/2}, e étant la distance d'un atome au plan moyen, limite des distances des atomes d'une molécule au plan moyen de la molécule voisine (déduite par symétrie par rapport à l'origine), et décalage entre deux molécules; nous rappelons aussi pour comparaison avec ce décalage, la longueur de la liaison intercycle. Nous indiquons également des distances interatomiques interplanaires S-S et C-C faisant intervenir les atomes de carbone de la liaison entre les cycles. Ces distances intermoléculaires et les distances extrêmes des divers atomes au plan moyen de la molécule voisine confirment que l'empilement n'est pas parfaitement régulier. Elles montrent aussi qu'une faible différence entre distances interplanaires ne traduit pas correctement la qualité de l'empilement. Ainsi dans (TMTTF)₂BF₄ à 100 K pour lequel les distances interplanaires sont très voisines, on rencontre des distances S-S très différentes et inversement dans (TMTTF)₂SCN qui présente le plus grand écart (0,07 Å), il existe deux distances S-S identiques.

Le décalage d'une molécule par rapport à ses voisines est essentiellement longitudinal et alternativement positif et négatif contrairement aux empilements du type TTF-TCNQ dans lesquels le décalage est toujours de même signe. Il est aussi intéressant de remarquer que pour deux des composés (TMTTF)₂Br et (TMTTF)₂SCN, le décalage est supérieur à la longueur de la liaison centrale (c'était aussi le cas pour TTF-TCNQ) alors que dans (TMTTF)₂BF₄ ce décalage est sensiblement inférieur.

L'empilement des molécules de TMTTF tel qu'il a été décrit laisse, pour tous les composés de la série (TMTTF)₂X, une cavité par maille cristalline, cavité formée entre les extrémités de six molécules de TMTTF situées dans trois niveaux successifs [ceci a déjà été décrit pour (TMTTF)₂BF₄ (Galigné *et al.*, 1979)]. Il en résulte une différence très importante entre ces composés et ceux formés avec TTF. Dans ces derniers, les molécules de TTF laissent entre elles des tunnels de sorte que l'anion n'est en général pas localisé et la stoechiométrie varie beaucoup. Ainsi dans les structures cristallines de TTF(SCN)_{0,57} (Kobayashi & Kobayashi, 1977) et TTF(Cl)_{0,92} (Johnson & Watson, 1976) la stoechiométrie est citée seulement comme

approximative et variable. Les anions SCN⁻ ou Cl⁻ apparaissent désordonnés suivant l'axe des tunnels. Ici l'anion ne peut se trouver que dans les cavités; celles-ci étant centrosymétriques, il en résulte que si l'anion ne présente pas cette symétrie, un désordre statistique la rétablit. C'est ce que nous constatons encore ici pour SCN⁻ qui ne possède pas de centre de symétrie. Cet anion se trouve sensiblement dans le plan des molécules de TMTTF et perpendiculairement à leur grand axe (Fig. 2), suivant la direction ainsi définie, il occupe des positions rétablissant le centre de symétrie. Si nous considérons l'environnement de l'anion SCN⁻, nous trouvons quatre distances S-H comprises entre 2,64 et 3,19 Å et pour l'atome d'azote, un contact à 2,67 Å et quatre distances comprises entre 2,97 et 3,13 Å. La plupart de ces distances sont supérieures à la somme des rayons de van der Waals, ce qui montre que l'anion SCN⁻ est plus petit que la cavité et rend possible l'amplitude des mouvements constatés.

Conclusion

Les composés de la série (TMTTF)₂X, X étant un petit anion monovalent, présentent les mêmes structures cristallines. Ces structures sont caractérisées par le fait que les molécules voisines d'une même pile de TMTTF ne se déduisent pas par translation mais par inversion; il en résulte la possibilité de distances interplanaires différentes et dans tous les cas un empilement qui ne peut être parfaitement régulier. Nous avons montré que la similitude des distances ne traduisait pas forcément un empilement régulier. Il est apparu aussi que le décalage était essentiellement longitudinal et supérieur à la longueur de la liaison centrale pour (TMTTF)₂Br et (TMTTF)₂SCN, inférieur pour le fluoroborate.

Pour tous les composés de la série l'anion se trouve dans une cavité centrosymétrique et le désordre statistique de l'anion rétablit éventuellement le centre de symétrie. De plus, un deuxième type de désordre variable avec l'anion et probablement dynamique existe dans tous les cas.

Références

- BRUN, G., LIAUTARD, B., PEYAVIN, S., MAURIN, M., TORREILLES, E., FABRE, J. M., GIRAL, L. & GALIGNÉ, J. L. (1977). *J. Phys. (Paris) Colloq.* **38** (12, C.), 266-269.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.
- GALIGNÉ, J. L., LIAUTARD, B., PEYAVIN, S., BRUN, G., FABRE, J. M., TORREILLES, E. & GIRAL, L. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 620-624.
- GALIGNÉ, J. L., LIAUTARD, B., PEYAVIN, S., BRUN, G., MAURIN, M., FABRE, J. M., TORREILLES, E. & GIRAL, L. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1129-1135.
- JOHNSON, C. K. & WATSON, C. R. (1976). *J. Chem. Phys.* **64**, 2271-2286.
- KOBAYASHI, H. & KOBAYASHI, K. (1977). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 3127-3130.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.