

**Octaméthylène-3,4;3',4' Tétrathia-2,2',5,5' Fulvalène–Diméthyl-2,5  
Tétracyano-7,7,8,8 *p*-Quinodiméthane (OMTTF–DMTCNQ)**

PAR DANIEL CHASSEAU ET FRANÇOISE LEROY

*Laboratoire de Cristallographie, LA 144, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France*

(Reçu le 15 avril 1980, accepté le 22 Septembre 1980)

**Abstract.**  $C_{14}H_{16}S_4 \cdot C_{14}H_8N_4$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.142$  (2),  $b = 8.954$  (2),  $c = 10.390$  (3) Å,  $\alpha = 88.29$  (5),  $\beta = 81.00$  (5),  $\gamma = 83.11$  (5)°,  $V = 651.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $F(000) = 286$ ,  $M_r = 546$ ,  $d_c = 1.397$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 3.41$  mm<sup>-1</sup>. The structure was solved by the heavy-atom method and refined to an  $R$  of 0.053 for the 1745 independent diffractometer-observed reflexions. OMTTF and DMTCNQ are alternately stacked along the [100] direction; the average perpendicular separation between the molecular planes is 3.56 Å. Bond lengths in DMTCNQ show that the constituent molecules in this compound are essentially neutral. The electrical conductivity of this compound, measured on powdered samples, is  $\sigma = 4 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{mm}^{-1}$ .

**Introduction.** Les cristaux d'OMTTF–DMTCNQ ont été préparés au Laboratoire de Chimie Structurale Organique de l'Université de Montpellier; la synthèse d'OMTTF a été réalisée selon un schéma réactionnel classique dans ce type de composé substitué, celle de DMTCNQ selon la méthode décrite par Wheland & Martin (1975); le complexe a été cristallisé par combinaison de diffusion et évaporation. L'échantillon utilisé pour la mesure par diffraction X est un monocristal de couleur noire de dimensions 0,5 × 0,2 × 0,005 mm.

Les intensités de 1914 réflexions indépendantes (1745 observées) ont été mesurées sur diffractomètre automatique CAD-4 muni d'un monochromateur au graphite, en utilisant la radiation Cu  $K\alpha$ . Ces intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation, mais aucune correction d'absorption n'a été effectuée. Les facteurs de diffusion des atomes S, N et C sont extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) tandis que pour les atomes d'hydrogène ont été retenues les valeurs de Stewart, Davidson & Simpson (1965). La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd, l'analyse de la fonction de Patterson ayant permis de placer les atomes de soufre. L'affinement de la structure a été conduit de la façon suivante: affinement avec agitation thermique

isotrope ( $R = 0,12$ ) puis anisotrope ( $R = 0,067$ ) des positions des atomes S, N et C (les atomes de carbone des groupes méthylènes, dans OMTTF, présentent un désordre de position; seuls les paramètres de position, d'agitation thermique isotrope ainsi que le taux d'occupation ont été affinés), introduction des atomes d'hydrogène du DMTCNQ ( $R = 0,053$ ).<sup>\*</sup> Le Tableau

<sup>\*</sup> 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 35680: 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 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes*

Le taux d'occupation des atomes C(8), C(28), C(9) et C(29) est de 0,5.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}/B(\text{Å}^2)^*$
S(1)	0,0516 (1)	−0,2454 (1)	−0,0198 (1)	4,2
S(2)	0,0802 (1)	0,0015 (1)	−0,2131 (1)	3,8
C(3)	0,0247 (5)	−0,0494 (4)	−0,0470 (3)	3,5
C(4)	0,1155 (5)	−0,2951 (4)	−0,1841 (4)	3,8
C(5)	0,1283 (5)	−0,1828 (4)	−0,2715 (3)	3,7
C(6)	0,1515 (6)	−0,4603 (4)	−0,2159 (4)	5,0
C(7)	0,1799 (6)	−0,2054 (5)	−0,4167 (4)	4,8
C(8)	0,1498 (14)	−0,4841 (12)	−0,3585 (10)	6,4
C(28)	0,2607 (11)	−0,4786 (9)	−0,3647 (8)	4,7
C(9)	0,2621 (14)	−0,3765 (11)	−0,4420 (10)	6,2
C(29)	0,1577 (11)	−0,3646 (9)	−0,4562 (8)	4,7
C(11)	0,4444 (4)	0,0953 (3)	0,1107 (3)	3,0
C(12)	0,4647 (5)	−0,0680 (4)	0,1277 (3)	3,2
C(13)	0,5162 (5)	−0,1529 (3)	0,0212 (3)	3,2
C(17)	0,3908 (5)	0,1960 (4)	0,2090 (3)	3,4
C(19)	0,3745 (5)	0,3551 (4)	0,1821 (4)	4,2
C(20)	0,3460 (5)	0,1637 (4)	0,3450 (4)	4,1
N(23)	0,3610 (6)	0,4828 (4)	0,1644 (4)	5,8
N(24)	0,3082 (5)	0,1505 (4)	0,4570 (3)	5,5
C(25)	0,4295 (5)	−0,1432 (4)	0,2595 (3)	4,1
H(33)	0,534 (5)	−0,264 (4)	0,028 (3)	3,9
H(35)	0,508 (5)	−0,121 (4)	0,313 (4)	5,1
H(45)	0,440 (5)	−0,255 (4)	0,242 (4)	5,0
H(55)	0,290 (6)	−0,119 (5)	0,309 (5)	6,0

$$* B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$



Tableau 3. Angles de valence ( $^\circ$ ) de divers dérivés substitués du TCNQ

	DMTCNQ- OMTTF (1)	DMTCNQ- TMTSF (2)	DIMEOTCNQ- OMTTF (3)	DETCNQ- TTF (120 K) (4)	DETCNQ <sub>2</sub> -TMTTF <sub>3</sub> (5) A <sup>†</sup>	B <sup>†</sup>
C(12)-C(13)-C(11)*	125,0	124,3	120,3	125,3	124,1	124,9
C(11)-C(12)-C(13)	118,1	118,2	122,0	117,5	119,4	117,7
C(11)-C(12)-C(25)	122,6	122,5	124,5	121,6	120,8	127,2
C(12)-C(11)-C(17)	124,9	124,4	122,6	125,0	125,1	124,8
C(13)-C(11)-C(17)	118,2	118,2	119,7	117,8	118,5	117,8
C(12)-C(11)-C(13)	116,9	117,5	117,7	117,2	116,5	117,4
C(11)-C(17)-C(19)	120,7	120,9	121,3	121,2	118,8	119,8
C(11)-C(17)-C(20)	127,3	127,3	126,2	128,4	128,3	128,0
C(19)-C(17)-C(20)	112,0	111,8	112,5	110,4	112,7	111,2
C(17)-C(19)-N(23)	178,0	177,5	178,6	176,8	178,3	179,3
C(17)-C(20)-N(24)	174,2	173,3	173,2	172,3	173,4	174,2

Références: (1) cet article; (2) Andersen, Bechgaard, Jacobsen, Rindorf, Soling & Thorup (1978); (3) Chasseau & Hauw (1980); (4) Schultz & Stucky (1977); (5) Chasseau, Gaultier, Hauw & Delhaes (1981).

\* Atome centrosymétrique.

† Valeurs moyennes sur chaque molécule indépendante A et B.

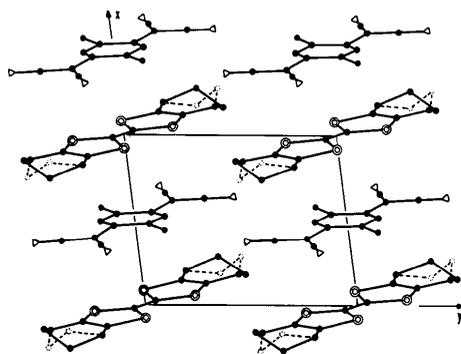


Fig. 3. Projection de la structure selon la direction c.

Le degré de transfert de charge calculé par la méthode de Flandrois & Chasseau (1977) appliquée aux longueurs de liaison non corrigées des effets de libration a une valeur indicative inférieure à 0 (-0,25). Cette valeur appelle deux commentaires: (1) la méthode doit être affinée pour tenir compte de l'effet des substituants, faible sûrement, mais réel comme le montrent d'ailleurs les écarts angulaires; (2) le complexe est moléculaire, ce qui s'accorde avec les valeurs des longueurs de liaison de la molécule d'OMTTF. La molécule est rigoureusement plane; aucun atome ne s'écarte de plus de 0,02 Å du plan moyen, y compris l'atome de carbone du groupement méthyle.

L'organisation structurale est illustrée Figs. 2 et 3; elle est caractérisée par l'existence de colonnes parallèles dans lesquelles alternent donneurs (OMTTF) et accepteurs (DMTCNQ). Les molécules sont quasi parallèles ( $\alpha \simeq 0,8^\circ$ ), la distance interplanaire est 3,56 Å; les normales à leur plan font avec la direction a un angle voisin de  $5,5^\circ$ . Le mode de superposition est tel que la double liaison centrale du noyau fulvalène se projette au milieu de la diagonale du cycle

quinonique qui se trouve dans le prolongement de C(11)-C(17). Toutes les colonnes identiques s'organisent en feuillets plans de direction [011], distants entre eux d'environ 6,9 Å. Les interactions sont de type van der Waals, il n'existe pas, en particulier de contacts courts S...N comme dans les complexes conducteurs de la même série.

Ces remarques, tant sur le transfert de charge que sur l'organisation structurale, s'accordent fort bien avec le comportement électrique isolant de ce composé.

Nous remercions Mme Torrelles, et MM Fabre, Giral et Vigroux du Laboratoire de Chimie Structurale Organique de Montpellier pour la préparation des échantillons cristallins et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

#### Références

- ANDERSEN, J. R., BECHGAARD, K., JACOBSEN, C., RINDORF, G., SOLING, H. & THORUP, N. (1978). *Acta Cryst.* B34, 1901-1905.
- CHASSEAU, D., GAULTIER, J., HAUW, C. & DELHAES, P. (1981). *Acta Cryst.* A paraître.
- CHASSEAU, D., GAULTIER, J., HAUW, C., FABRE, J. M., GIRAL, L. & TORREILLES, E. (1978). *Acta Cryst.* B34, 2811-2818.
- CHASSEAU, D. & HAUW, C. (1980). *Acta Cryst.* B36, 3131-3133.
- FLANDROIS, S. & CHASSEAU, D. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2744-2750.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 72-98. Birmingham: Kynoch Press.
- KISTENMACHER, T. J., PHILLIPS, T. E. & COWAN, D. O. (1974). *Acta Cryst.* B30, 763-768.
- SCHULTZ, A. J. & STUCKY, G. D. (1977). *J. Phys. Chem. Solids*, 38, 269-273.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175-3187.
- WHELAND, A. C. & MARTIN, E. L. (1975). *J. Org. Chem.* 40, 3101-3109.