

Etude Structurale du Nitrate de Tétraméthyltétrathiafulvalène (TMTTF)₂NO₃

PAR 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

(Reçu le 3 novembre 1981, accepté le 5 mai 1982)

Abstract. (C₁₀H₁₂S₄)₂⁺·NO₃⁻, triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 7.061$ (4), $b = 7.395$ (2), $c = 12.547$ (4) Å, $\alpha = 89.50$ (3), $\beta = 93.91$ (4), $\gamma = 108.97$ (3)°, $V = 618.2$ Å³, $Z = 1$, $D_m = 1.553$ (8), $D_c = 1.557$ Mg m⁻³. Intensities of 3403 reflexions were collected on an automated diffractometer and 1588 were used for the structure determination. The structure was solved by Fourier methods and refined by least-squares calculations to the final value: $R = 0.042$. The TMTTF units are nearly perpendicular to the a axis; they are not crystallographically equivalent and form a diadic system. The nitrate anion presents an important disorder around the symmetry center.

Introduction. La découverte de propriétés supraconductrices (Jerome, Mazaud, Ribault & Bechgaard, 1980; Bechgaard, Carneiro, Rasmussen, Olsen, Rindorf, Jacobsen, Pedersen & Scott, 1981) des sels des séries de TMTSF (tétraméthyltétrathiafulvalène) et du TMTTF (tétraméthyltétrathiafulvalène) (Parkin & Jerome, 1981) relance l'intérêt des études structurales que nous avons entreprises sur la série du radical cation TMTTF. Après les études faites sur les sels (TMTTF)₂X avec $X = \text{Br}, \text{BF}_4, \text{SCN}, \text{I}$ (Galigné, Liautard, Peytavin, Brun, Maurin, Fabre, Toreilles & Giral, 1979*a,b*; Galigné, Peytavin, Liautard & Brun, 1980) nous avons entrepris celle de (TMTTF)₂NO₃ qui présente la particularité de mettre en jeu un anion de géométrie différente de celle des précédents et de dimensions très réduites.

Les propriétés électriques de ce sel sont comparables à celles de tous les autres membres de la série (Coulon, Delhaes, Flandrois, Lagnier, Bonjour & Fabre, 1981): $\sigma_{RT} = 95$ (Ω cm)⁻¹, $T_{\text{max}} = 208$ K, $\sigma_{\text{max}}/\sigma_{RT} = 1,3$.

Les mesures d'intensités de diffractions ont été faites sur un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius avec la raie $K\alpha$ du molybdène. 3403 réflexions ont été mesurées pour un angle $\theta < 30^\circ$, par la méthode de balayage $\theta/2\theta$, sur une aiguille de dimensions: $0,45 \times 0,125 \times 0,05$ mm.

Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées, il n'a pas été fait de correction d'absorption. Tous les sels de la série étant isostructuraux, les calculs d'affinement ont été faits à partir des positions de la molécule de TMTTF dans le sel (TMTTF)₂Br (Galigné,

Liautard, Peytavin, Brun, Fabre, Toreilles & Giral, 1978).

Une synthèse différence de Fourier effectuée dans le groupe $P1$, prenant en compte la contribution de tous les atomes de soufre, de carbone et d'azote déjà placés fait apparaître un centre de symétrie en $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ce qui nous amène à nous placer dans le groupe centrosymétrique $P\bar{1}$. Autour de ce centre occupé par l'atome d'azote, apparaît un halo électronique circulaire, quasi homogène, à une distance comprise entre 1,1 et 1,3 Å de l'atome central. De faibles pics ressortent de cette distribution.

Ces pics définissent avec l'atome d'azote central douze directions faisant entre elles un angle moyen de 30° . Nous avons donc placé un atome d'oxygène sur chacun de ces pics, soit douze atomes ayant chacun un taux d'occupation de 0,25; ces atomes se correspondent deux à deux par le centre de symétrie, l'azote central est affecté d'une multiplicité 0,5. Ceci revient à donner quatre positions possibles à l'ion NO₃⁻.

Une nouvelle série différence de Fourier permet de situer la plupart des atomes d'hydrogène, un atome par groupement méthyle étant localisé, les autres sont déduits par calcul, on leur attribue un coefficient d'agitation thermique isotrope constant et égale à 4 Å^2 .

Les affinements poursuivis selon cette hypothèse convergent vers un facteur d'accord final $R = 0,042$ pour 1588 réflexions de $\sigma(I)/I < 0,6$ utilisés.*

Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux donnés par Doyle & Turner (1968) pour S, C, O et N et par Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour l'hydrogène.

Discussion. Les données cristallographiques préliminaires sont contenues dans l'*Abstract*.

Le Tableau 1 rassemble les coordonnées de tous les atomes lourds.

* Les listes des facteurs de structure, des coordonnées des atomes d'hydrogène et des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes lourds ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36920: 13 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.

Les distances et angles interatomiques, ainsi que la numérotation des atomes sont reportés sur la Fig. 1 pour le cation moléculaire TMTTF et sur la Fig. 2(a) pour l'anion NO_3^- .

Les écarts types sur les positions atomiques sont compris entre 0,002 et 0,004 Å pour les atomes de soufre, entre 0,010 et 0,015 Å pour ceux de carbone et entre 0,026 et 0,041 Å pour ceux d'oxygène. Pour les atomes d'hydrogène, la précision est de l'ordre de 0,08 Å.

Tableau 1. Paramètres de position et B équivalent isotrope des atomes lourds

Les écarts types portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
S(1)	0,3716 (6)	0,3309 (4)	0,1207 (2)	2,1 (1)
S(2)	0,2472 (6)	-0,0441 (4)	0,2179 (2)	2,3 (1)
C(3)	0,2842 (16)	0,0822 (13)	0,1006 (7)	2,0 (3)
C(4)	0,3789 (18)	0,3276 (15)	0,2602 (7)	2,4 (3)
C(5)	0,3242 (17)	0,1542 (14)	0,3052 (7)	2,3 (3)
C(6)	0,4524 (20)	0,5158 (14)	0,3202 (8)	2,9 (4)
C(7)	0,3188 (22)	0,1139 (15)	0,4231 (7)	3,2 (4)
S(11)	0,1665 (6)	-0,2447 (4)	-0,0170 (2)	2,5 (1)
S(12)	0,2830 (6)	0,1307 (4)	-0,1145 (2)	2,2 (1)
C(13)	0,2467 (16)	-0,0014 (14)	0,0005 (7)	1,9 (3)
C(14)	0,1554 (19)	-0,2380 (15)	-0,1564 (7)	2,3 (3)
C(15)	0,2113 (18)	-0,0631 (14)	-0,2020 (7)	2,4 (3)
C(16)	0,0839 (22)	-0,4349 (16)	-0,2107 (7)	4,2 (5)
C(17)	0,2149 (22)	-0,0173 (15)	-0,3191 (8)	2,6 (4)
N*	0,0	0,5000	0,5000	6,2 (5)
O(1)	0,1837 (49)	0,5791 (50)	0,5164 (21)	4,4 (6)
O(2)	-0,0789 (59)	0,3309 (42)	0,5236 (21)	7,4 (5)
O(3)	-0,1124 (52)	0,5843 (46)	0,4678 (20)	12,6 (3)
O(11)	-0,1510 (27)	0,3560 (45)	0,5058 (11)	6,3 (3)
O(12)	-0,0148 (17)	0,6569 (19)	0,4649 (15)	6,8 (8)
O(13)	0,1671 (28)	0,4992 (23)	0,5237 (12)	10,8 (4)

* Non affiné.

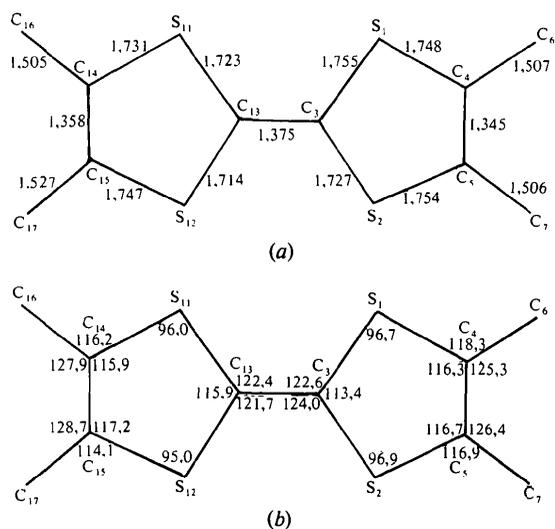


Fig. 1. $(\text{TMTTF})_2\text{NO}_3^-$. (a) Longueurs (Å) et (b) angles (°) de liaisons dans la molécule de TMTTF.

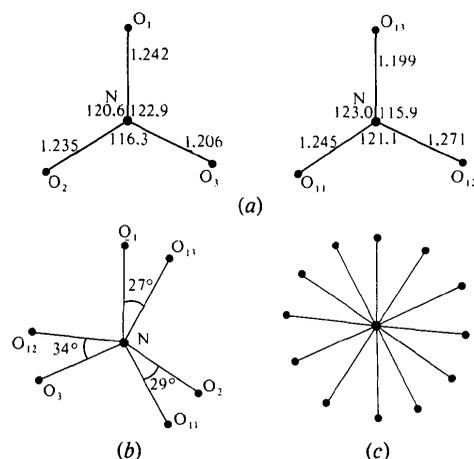


Fig. 2. L'ion NO_3^- . (a) Angles (°) et longueurs (Å) de liaisons dans l'ion NO_3^- . (b) Positions relatives des directions N-O. (c) Ensemble des positions occupées par l'anion NO_3^- .

Il résulte de ces données, des écarts types sur les longueurs de liaisons qui valent 0,010 Å pour les distances C-S et 0,014 Å pour les distances C-C. Les longueurs des liaisons N-O sont connues avec une précision allant de 0,016 à 0,030 Å. Les écarts types sur les angles valent 0,5°.

Le radical organique peut être considéré comme plan, aucun atome ne s'écartant de plus de 0,03 Å du plan moyen d'équation: $0,9461X - 0,3225Y + 0,0297Z = 1,7485$.

Les deux cycles font entre eux un angle de 0,9°, soit une valeur très comparable à celles déjà obtenues, par exemple 1,1° pour $(\text{TMTTF})_2\text{BF}_4$ (Galigné *et al.*, 1979a).

Ces résultats sont comparables à ceux que nous avons obtenus pour les autres composés de la série et paraissent donc indépendants de la nature de l'anion.

En ce qui concerne la discussion des longueurs et angles de liaison, les remarques développées dans la publication de la structure du sel $(\text{TMTTF})_2\text{SCN}$ (Galigné *et al.*, 1979b) restent valables et sont même confirmées par ces nouveaux résultats. On voit par exemple que la somme des angles C(17)-C(15)-C(14) et C(15)-C(14)-C(16) est toujours supérieure à la somme des angles C(7)-C(5)-C(4) et C(5)-C(4)-C(6), ce que nous avons expliqué par la position différente des atomes mis en jeu par rapport à l'anion.

La géométrie planaire de l'anion, le fait qu'il occupe statistiquement des positions rétablissant le centre de symétrie et la présence de quatre orientations possibles pour l'ion nitrate à partir de l'atome d'azote central, le font apparaître comme une couronne d'oxygène centrée sur un atome d'azote (Fig. 2c). Ces atomes sont répartis sur la circonférence, à une distance moyenne de 1,233 Å de l'atome d'azote. Chaque direction N-O fait avec ses voisins un angle moyen de 30° (Fig. 2b).

Ceci donne une répartition quasi uniforme des oxygènes autour de l'azote, dans un plan d'équation: $0,1680X - 0,3304Y - 0,9288Z + 7,3184 = 0$. Il fait un angle de $75,5^\circ$ avec le plan moyen des radicaux TMTTF.

Un essai d'affinement avec seulement six atomes d'oxygène de multiplicité 0,5 a été fait et conduit à une valeur de R très moyenne ($R = 0,076$) et à une géométrie inacceptable de l'ion nitrate. Cette observation laisse à penser que douze positions ne constituent pas une limite. Un nombre plus grand, allant jusqu'à former une répartition continue des atomes est envisageable, mais ne peut faire l'objet d'affinements, les atomes deviennent alors trop proches les uns des autres. On notera également la valeur élevée des agitations thermiques des atomes d'oxygène, ce qui traduit la grande délocalisation des électrons dans le disque formé par les atomes N et O.

La Fig. 3 représente la projection de la structure sur le plan yOz . Les radicaux cationiques sont pratiquement parallèles entre eux et perpendiculaires à l'axe a (à $1,5^\circ$ près). L'existence de diades, déjà signalée (Galigné *et al.*, 1979b) est constatée ici également; les entités organiques sont équidistantes de 3,50 et 3,57 Å respectivement. On observe un décalage longitudinal des ensembles cationiques TMTTF de 1,32 et 1,43 Å ce qui conduit à un recouvrement classique du type 'cycle-double liaison'.

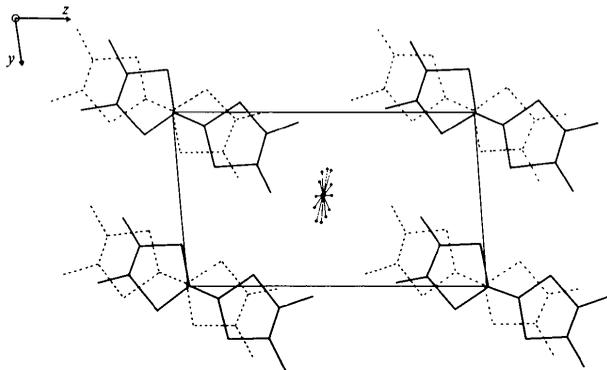


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan yOz , suivant l'axe Ox .

Tableau 2. Distances cation-cation et anion-cation (Å)

Cation-cation		Anion-cation	
	Diade la plus courte	Diade la plus longue	
S(1)-S(12)	3,78 (1)	3,88 (2)	
S(2)-S(11)	3,73 (1)	3,83 (1)	
S(2)-O(2)	3,90 (1)	S(2)-O(11)	4,12 (2)
S(2)-O(12)	3,99 (2)		

L'agencement de la structure est aussi caractérisé par les interactions respectives cation-cation et anion-cation (Flandrois, Coulon, Delhaes, Chasseau, Haun, Gaultier, Fabre & Giral, 1981). Les distances S-O et S-S en permettant une bonne évaluation les plus courtes d'entre elles sont données dans le Tableau 2.

L'étude présentée ici sur $(TMTTF)_2NO_3$ montre que ce sel s'intègre parfaitement à la série $(TMTTF)_2X$, X étant un petit anion monovalent.

On retrouve en effet dans ce composé le même type de structure et les caractéristiques essentielles de ces sels sont présentes, à savoir:

- Empilement irrégulier des ensembles organiques.
- Rétablissement du centre de symétrie par un désordre statistique de l'anion.

Dans ce cas particulier, il a été très difficile de définir des positions privilégiées pour les atomes d'oxygène, seul le plan qui les contient est parfaitement défini, une délocalisation totale des atomes d'oxygène sur la circonférence du disque est à envisager.

L'incertitude qui règne sur la nature du désordre de l'anion: statistique ou dynamique reste posée. Les phénomènes observés correspondent à un désordre de l'anion; il est le résultat soit d'une libre rotation (désordre dynamique) soit de l'existence simultanée de plusieurs positions (désordre statique).

On remarquera enfin une similitude importante entre les sels $(TMTTF)_2NO_3$ et $(TMTTF)_2SCN$, en particulier, les deux anions SCN^- et NO_3^- présentent la même orientation; une telle ressemblance structurale doit rapprocher ces deux sels sur le plan des propriétés physiques.

Les auteurs tiennent à remercier Monsieur J. M. Fabre et le Professeur L. Giral qui leur ont fourni les cristaux utilisés lors de cette étude.

Références

- BECHGAARD, K., CARNEIRO, K., RASMUSSEN, F. B., OLSEN, M., RINDORF, G., JACOBSEN, C. S., PEDERSEN, H. T. & SCOTT, J. C. (1981). *J. Am. Chem. Soc.* **103**(9), 2440-2442.
- COULON, C., DELHAES, P., FLANDROIS, S., LAGNIER, R., BONJOUR, E. & FABRE, J. M. (1981). *J. Phys. (Paris). A* paraître.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.
- FLANDROIS, S., COULON, C., DELHAES, P., CHASSEAU, D., HAUN, C., GAULTIER, J., FABRE, J. M. & GIRAL, L. (1981). Communication privée.
- GALIGNÉ, J. L., LIAUTARD, B., PEYTAVIN, S., BRUN, G., FABRE, J. M., TOREILLES, E. & GIRAL, L. (1978). *Acta Cryst.* **B24**, 620-624.
- GALIGNÉ, J. L., LIAUTARD, B., PEYTAVIN, S., BRUN, G., MAURIN, M., FABRE, J. M., TOREILLES, E. & GIRAL, L. (1979a). *Acta Cryst.* **B35**, 1129-1135.

GALIGNÉ, J. L., LIAUTARD, B., PEYTAVIN, S., BRUN, G., MAURIN, M., FABRE, J. M., TOREILLES, E. & GIRAL, L. (1979b). *Acta Cryst.* B35, 2609–2613.

GALIGNÉ, J. L., PEYTAVIN, S., LIAUTARD, B. & BRUN, G. (1980). *Cryst. Struct. Commun.* 9, 61–63.

JEROME, D., MAZAUD, A., RIBAUT, M. & BECHGAARD, K. (1980). *J. Phys. Lett.* 41, L95–L98.

PARKIN, S. S. P. & JEROME, D. (1981). Proc. Int. Conf. Low-Dimensional Conductors. Boulder, Colorado.

STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.

Acta Cryst. (1982). B38, 2749–2751

Structure de la Phase Monoclinique du (Tétraméthyl-2,2,6,6 Oxo-4 Pipéridyl-1) Oxyle

PAR MICHÈLE LE BARS-COMBE

Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Laboratoire de Spectrométrie Physique, Boîte postale n° 53, 38041 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 1 février 1982, accepté le 5 mai 1982)

Abstract. C₉H₁₆NO₂, $M_r = 170.23$, monoclinic, $C2/c$, $Z = 24$. At 173 K, $a = 35.540$ (12), $b = 5.981$ (2), $c = 28.018$ (12) Å, $\beta = 99.46$ (8)°, $V = 5874$ Å³, $D_{\text{calc}} = 1.115$ Mg m⁻³. The structure was solved by direct methods and refined to $R_w = 0.06$ for 2123 reflections with $I > 3\sigma(I)$. In the three independent molecules the piperidinone ring has a symmetric twist conformation.

Introduction. Deux formes cristallines du radical libre nitroxyde (tétraméthyl-2,2,6,6 oxo-4 pipéridyl-1) oxyle, que nous appelons 'TEMPONE', sont connues; une phase monoclinique dont la structure est décrite ici et une phase orthorhombique [$a = 7,924$ (3), $b = 11,859$ (5), $c = 10,386$ (5) Å, $Pca2_1$, $Z = 4$] déterminée initialement par Shibaeva, Atovmian, Nejgauz, Novakoskaia & Ginzburg (1972), affinée et décrite par Bordeaux & Lajzerowicz (1974).

Ces deux auteurs mentionnaient une troisième forme, hexagonale. En réalité, il s'agit d'un complexe moléculaire formé par l'association du TEMPONE avec des chaînes non ramifiées d'alcane, d'alcane substitués ou d'alcènes. Si l'on opère dans les conditions habituelles de synthèse du TEMPONE et en particulier si on recristallise le produit final dans l'éther de pétrole, on obtient un complexe comprenant un ou des alcanes dans une proportion bien définie, d'environ 20 g de TEMPONE pour 1 g d'alcane. Ce complexe a une structure très différente de celle de la forme monoclinique, même si les dimensions de la maille sont très proches. Nous l'étudions actuellement et c'est en complément de cette étude que nous avons été amenés à travailler sur la forme monoclinique.

La forme monoclinique du TEMPONE est difficile à obtenir et son mode d'obtention n'est pas très reproductible. Nous l'avons souvent obtenue par dissolution de

la forme orthorhombique dans l'eau ou le *p*-xylène et recristallisation par évaporation à l'air libre. Elle se transforme en forme orthorhombique par simple tassement. Notons que les cristaux jaune pâle de ces deux formes ont même température de fusion: 309 K.

Le cristal choisi (0,5 × 0,5 × 0,3 mm) était placé dans un tube de Lindemann scellé. Une première collection de données faite à température ambiante ayant donné pour les trois molécules indépendantes de TEMPONE des modèles assez déformés, nous avons fait une seconde collecte à 173 K de manière à diminuer l'agitation thermique des atomes. (Notons qu'une étude préalable en analyse thermique différentielle n'avait révélé aucun changement de phase.) Les intensités de 2830 réflexions indépendantes ($2\theta < 100^\circ$) ont été mesurées sur diffractomètre automatique Siemens en utilisant la raie du Cu K α ($\omega/2\theta$ scan). Aucune correction d'absorption n'a été faite.

La structure a été résolue en utilisant les méthodes directes de multirésolution (version 1980 du programme MULTAN: Germain, Main & Woolfson, 1971), et affinée par moindres carrés en matrice complète, (programme ORXFLS3: Busing & Levy, 1962). Les atomes d'hydrogène ont été introduits après le premier cycle d'affinement anisotrope, positionnés à 1,08 Å des atomes de carbone correspondants, avec un facteur thermique isotrope $B = 3,0$ Å². Aucun de leurs paramètres n'a été affiné.

Afin de réduire le temps de calcul, nous n'avons fait que deux cycles d'affinement en agitation thermique anisotrope, bien que les rapports: variation d'un paramètre sur écart type soient encore en moyenne de 3 à la fin du second cycle. En effet, les modèles nous ont paru suffisamment bons pour nous permettre de nous en tenir là.