

The piperidine ring is a slightly distorted chair, with the best seat formed by atoms C(2), C(3), C(5) and C(6) which are displaced by only ± 0.006 (5) Å from their mean plane (*A*). The remaining atoms N(1) and C(4) are at distances 0.677 (3) and -0.647 (5) Å, respectively, from plane *A*. The aromatic ring (plane *B*) deviates only slightly from planarity, $\chi^2 = 22.8$, and the displacements of its atoms are within -0.010 (4) and 0.011 (5) Å. O lies at a significant distance 0.047 (4) Å but C(3) is only 0.006 (4) Å from plane *B*. The orientation of plane *B* may be described by the two torsion angles $C(10)-C(9)-C(3)-C(4) = -5.3$ (5)° and $C(14)-C(9)-C(3)-C(4) = 177.1$ (4)°, or by the dihedral angle of 88.8 (6)° which it makes with the plane through C(15), N(1) and C(4).

Each Br accepts two hydrogen bonds, $N(1)-H(1)\cdots Br$ and $O-H(O)\cdots Br$, to connect molecules at (x, y, z) and at $(1-x, y \pm \frac{1}{2}, 1-z)$ into spirals along **b**, with an $H(1)\cdots Br\cdots H(O)$ angle of 153 (2)°. The geometrical details of these hydrogen bonds are included in Table 3. There are no other short intermolecular van der Waals contacts.

The author thanks Dr A. F. Casy, University of Bath, for suggesting the problem, Dr M. A. Iorio,

l'Istituto Superiore di Sanità, Rome, for supplying the crystals, and Mrs M. E. Pippy for assistance with the computations.

References

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1973). The NRC System of Crystallographic Computer Programs for the IBM/360. Accession Nos. 133–147 in *J. Appl. Cryst.* **6**, 309–346.
- CASY, A. F. (1978). *Prog. Drug Res.* **22**, 149–227.
- CASY, A. F. & IORIO, M. A. (1974). *Gazz. Chim. Ital.* **104**, 655–664.
- DIDEBERG, O., DUPONT, L. & PYZALSKA, D. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 685–688.
- DUPONT, L., DIDEBERG, O. & PYZALSKA, D. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2447–2450.
- ESCOBAR, C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1059–1064.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEP*. Report ORNL-3794, 2nd revision. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KENNARD, O., WATSON, D. G., ALLEN, F. H., ISAACS, N. W., MOTHERWELL, W. D. S., PETERSEN, R. C. & TOWN, W. G. (1972). *Molecular Structures and Dimensions*, Vol. A1. Utrecht: Oosthoek.
- PYZALSKA, D., PYZALSKI, R. & BOROWIAK, T. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1672–1675.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 1023–1026

Structure du Di(tétraméthyltétrathiafulvalénium)* Perchlorate [(TMTTF)₂ClO₄], 2C₁₀H₁₂S₄^{0.5+}·ClO₄⁻

PAR B. LIAUTARD, S. PEYTAVIN ET G. BRUN

Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314 Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place E. Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

D. CHASSEAU

Laboratoire de Cristallographie et Physique Cristalline, LA 144, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence CEDEX, France

ET J. M. FABRE ET L. GIRAL

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

(Reçu le 10 mars 1983, accepté le 8 février 1984)

Abstract. $M_r = 619$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.115$ (3), $b = 7.515$ (2), $c = 12.992$ (3) Å, $\alpha = 84.41$ (2), $\beta = 85.27$ (2), $\gamma = 71.53$ (3)°, $V = 654.8$ Å³, $Z = 1$, $D_m = 1.57$, $D_x = 1.573$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 7.2$ mm⁻¹, $F(000) = 321$, $T = 295$ K, final

$R = 0.034$ for 1068 reflections. The nearly planar TMTTF units are almost perpendicular to **a** (deviation 2.7°) and form stacks along **a**. They repeat by an inversion leading to overlap displacements alternating in the direction of the long molecular axis; they form a diadic system with two independent interplanar distances of 3.51 and 3.60 Å. The ClO₄⁻ anions present statistical disorder which maintains the center of symmetry.

* Nom recommandé: di(tétraméthyl-4,4',5,5' bidithiole-1,3 ylidène-2,2')ium.

Introduction. La découverte récente de supraconductivité sous haute pression, dans le sel (TMTSF)₂-PF₆ (Jérome, Mazaud, Ribault & Bechgaard, 1980), a été le point de départ d'une étude intensive de cette série de composés unidimensionnels, et d'un regain d'intérêt pour les analogues soufrés étudiés précédemment (Delhaes, Coulon, Amiell, Flandrois, Toreilles, Fabre & Giral, 1979). Ceci a conduit à des analyses générales des propriétés structurales (Liautard, Peytavin, Brun & Maurin, 1982*b*) et des propriétés physiques (Coulon, Delhaes, Flandrois, Lagnier, Bonjour & Fabre, 1982); l'importance du couplage interchaîne a notamment pu être ainsi mis en évidence (Flandrois, Coulon, Delhaes, Chasseau, Hauw, Gaultier, Fabre & Giral, 1982). L'étude par diffusion diffuse aux rayons X des transitions de phase a été également menée à bien, notamment sur le composé (TMTTF)₂ClO₄ (Pouget, Moret, Comes, Bechgaard, Fabre & Giral, 1982); nous présentons ici la structure cristalline de ce composé à 295 K, et la comparaison à celle de l'analogue sélénié (Rindorf, Soling & Thorup, 1982) à la même température.

Partie expérimentale. Synthèse électrochimique. D_m par flottation dans une solution aqueuse de KI. Aiguilles noires, 0,45 × 0,12 × 0,05 mm. Diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius, Cu K α . Paramètres de la maille: 16 réflexions, $5 \leq \theta \leq 15^\circ$. 4082 réflexions mesurées ($\theta < 70^\circ$; hémisphère $h, \pm k, \pm l$; h 0 à 10, k -10 à 10, l -18 à 18), dont 1068 observées [$\sigma(I)/I < 0,4$]. Trois réflexions standards mesurées toutes les 50 réflexions: variation < 2%. Correction de Lorentz-polarisation, mais non de l'absorption. Résolution par isotopie avec (TMTTF)₂BF₄ (Galigné, Liautard, Peytavin, Brun, Maurin, Fabre, Toreilles & Giral, 1979*a*). Affinements (LINUS, Coppens & Hamilton, 1970) effectués sur les F . Hydrogènes à partir des sections différence. $R = 0,034$, $R_w = 0,037$, $S = 6,3$, $w = 1$. $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,06$. $\Delta\rho_{\max} = 0,43 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Facteurs de diffusion utilisés pour S, C, Cl et O (Doyle & Turner, 1968) et pour H (Stewart, Davidson & Simpson, 1965). Une synthèse différence de Fourier prenant en compte la contribution des molécules de TMTTF nous a permis de vérifier l'existence de sites centrosymétriques pour l'ion ClO₄⁻; le groupe spatial $P\bar{1}$ a donc été définitivement adopté.

Discussion. Le Tableau 1 contient les paramètres de position et d'agitation thermique isotrope des atomes.* Les longueurs de liaison et les angles de valence des TMTTF (Fig. 1) sont très proches de ceux rencontrés

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres des positions atomique des atomes d'hydrogène, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des écarts des atomes au plan moyen de la molécule de TMTTF ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39209: 11 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. Paramètres de position ($\times 10^4$) et d'agitation thermique isotrope des atomes

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
S(1)	2857 (3)	3564 (2)	6116 (1)	2,7 (3)
S(2)	1722 (3)	7345 (2)	5099 (1)	2,6 (3)
S(11)	3607 (3)	1820 (2)	3876 (1)	2,6 (3)
S(12)	2390 (3)	5611 (2)	2867 (1)	2,5 (2)
C(1)	2211 (9)	5420 (8)	6930 (5)	2,0 (4)
C(2)	1691 (10)	7143 (9)	6452 (4)	2,7 (6)
C(3)	2466 (10)	4954 (8)	4962 (5)	1,3 (5)
C(4)	1056 (12)	8982 (9)	6935 (4)	3,9 (6)
C(5)	2268 (12)	4876 (9)	8064 (4)	3,1 (7)
C(11)	3652 (9)	2009 (8)	2539 (4)	2,2 (4)
C(12)	3107 (9)	3745 (9)	2072 (4)	2,1 (6)
C(13)	2776 (8)	4229 (8)	4018 (4)	1,6 (6)
C(14)	3052 (11)	4239 (9)	932 (5)	2,8 (5)
C(15)	4376 (12)	167 (10)	2013 (5)	3,3 (5)
Cl	0	0	0	5,7 (1)
O(1)	9590 (20)	8539 (13)	9574 (10)	7,0 (4)
O(2)	10832 (40)	9142 (50)	10927 (30)	17,5 (9)
O(3)	10480 (40)	11059 (50)	9236 (30)	17,2 (8)
O(4)	8052 (20)	11130 (20)	10349 (10)	8,9 (5)

dans les autres composés soufrés de la série (Galigné *et al.*, 1979*a,b*; Liautard, Peytavin, Brun & Maurin, 1982*a*) Les écarts types sont de 0,006 Å sur les distances C-S, de 0,008 Å sur les distances C-C et de 0,02 Å sur les longueurs des liaisons Cl-O; les angles de valence sont connus avec une précision de 0,5°. Les molécules sont quasiment planes puisque, par rapport à un plan moyen défini par les atomes S(1)-S(2)-S(11)-S(12)-C(3)-C(13) (0,9989X-0,0070Y-0,0474Z = 3,1443), les écarts maximums des atomes des cycles n'excèdent pas 0,03 Å et ceux des atomes de carbone des groupements méthyles 0,1 Å.

L'anion ClO₄⁻ présente les mêmes phénomènes de désordre que ceux rencontrés dans le sel (TMTTF)₂BF₄ (Galigné *et al.*, 1979*a*) ou dans (TMTSF)₂ClO₄ (Rindorf *et al.*, 1982). Le tétraèdre occupe statistiquement deux positions centrosymétriques, ce qui rend difficile la localisation précise des atomes d'oxygène et explique en partie les valeurs anormalement élevées des facteurs d'agitation thermique et le manque de précision des distances Cl-O respectivement égales à 1,40 (2), 1,44 (2), 1,30 (2), 1,44 (2) Å.

Du fait de la symétrie, les molécules TMTTF sont toutes parallèles; elles forment des colonnes de direction **a** (Fig. 2). L'angle entre la normale à leur plan moyen et la direction **a** est de 2,7°. Ces colonnes sont scindées en diades; les recouvrements sont du type habituel 'cycle-double liaison' et conduisent à un empilement en 'zigzag'. Ils peuvent être caractérisés de deux façons.

(1) Par les trois paramètres suivants:

dl : décalage longitudinal dans la direction C(3)-C(13) du centre des molécules;

dt : décalage transverse, dans la direction perpendiculaire à C(3)-C(13) contenue dans le plan moyen de la molécule;

d : distance interplanaire.

Pour les molécules à $x, y, z; -x, 1-y, 1-z$: $dl_1 = -1,32$; $dt_1 = 0,07$; $d_1 = 3,51$ Å. Pour les molécules à $x, y, z; 1-x, 1-y, 1-z$: $dl_2 = -1,65$; $dt_2 = -0,03$; $d_2 = 3,60$ Å.

(2) Par les distances S—S des molécules superposées les plus courtes: S(1)···S(12ⁱ) = 3,735; S(2)···S(11ⁱ) = 3,790; S(1)···S(2ⁱ) = 4,005; S(1)···S(2ⁱⁱ) = 3,921; S(2)···S(11ⁱⁱ) = 3,928; S(1)···S(12ⁱⁱ) = 3,974 Å [(i) $-x, 1-y, 1-z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$].

Signalons ici que nous avons déterminé, indépendamment du groupe danois mais à la même période, la structure moyenne d'une solution solide (TMTTF_xTMTSF_{1-x})₂ClO₄ avec $x = 0,02$. Les résultats mentionnés ci-dessous, comparés à ceux du composé sélénié pur, ne sont pas significativement différents mais s'écartent fortement de ceux obtenus pour le composé soufré: $dl_1 = -1,45$; $dt_1 = 0,06$; $d_1 = 3,62$ Å; Se(1)···Se(2) = 4,11; Se(1)···Se(12) = 3,86; Se(2)···Se(11) = 3,97 Å; et $dl_2 = -1,68$; $dt_2 = -0,02$; $d_2 = 3,63$ Å; Se(1)···Se(2) = 4,02; Se(1)···Se(12) = 4,03; Se(2)···Se(11) = 3,96 Å.

Ces deux façons de caractériser les modes de recouvrement permettent de tirer deux conclusions:

—la dimérisation existe pour les deux composés: très marquée pour le dérivé soufré (l'une des plus fortes de la série), assez faible pour le dérivé sélénié, mais toutefois significative au vu des distances Se···Se.

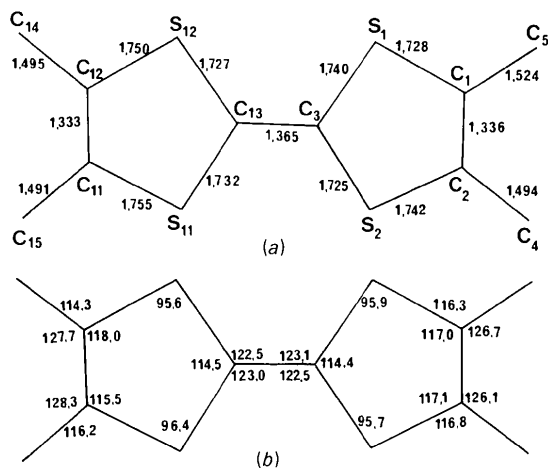


Fig. 1. (a) Longueurs de liaison (Å) et (b) angles de valence (°) dans la molécule de TMTTF.

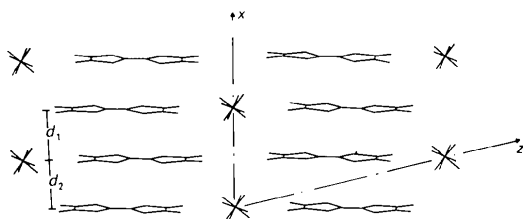


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan xOz suivant l'axe Oy .

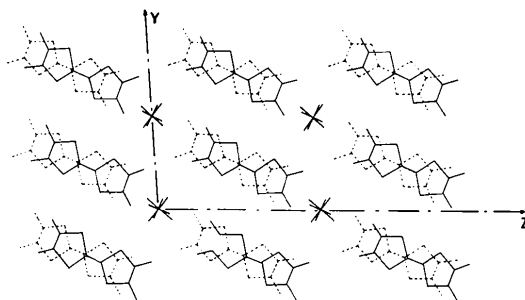


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan yOz suivant l'axe Ox .

—les distances interplanaires ne rendent pas compte à elles seules, du degré de dimérisation; les décalages, longitudinaux et transverses, doivent être également considérés. La connaissance des distances S···S (ou Se···Se) apparaît comme une bonne approche du phénomène.

Les interactions entre colonnes se déduisant l'une de l'autre par la translation \mathbf{b} (Fig. 3) peuvent être caractérisées par les distances S···S suivantes: S(2)···S(2ⁱ) = 3,96; S(11)···S(11ⁱⁱ) = 3,99 [Se(2)···Se(2ⁱ) = 3,77; Se(1)···Se(11ⁱⁱ) = 3,86; Se(11)···Se(11ⁱⁱ) = 3,96 Å] [(i) $-x, 2-y, 1-z$; (ii) $1-x, -y, 1-z$].

Il apparaît à l'évidence que ces interactions sont beaucoup plus fortes pour le composé sélénié que pour l'analogue soufré. Caractérisées par le rapport de la somme des rayons de van der Waals (Bondi, 1964) sur la distance expérimentale, il vient: $3,60/3,96 = S···S(\text{vdW})/S···S(\text{obs.}) = 0,909$ pour le composé soufré; $3,80/3,77 = \text{Se}···\text{Se}(\text{vdW})/\text{Se}···\text{Se}(\text{obs.}) = 1,008$ pour le composé sélénié. Ainsi établi, le facteur d'interaction est 10% plus faible pour le dérivé soufré que pour le dérivé sélénié; dans leur série respective, le premier nommé est l'un des plus faibles, le deuxième l'un des plus forts (Liautard *et al.*, 1982b).

Les anions ClO₄⁻ occupent des cavités entre les colonnes TMTTF, dans le plan (011). Les atomes d'oxygène établissent des contacts avec les atomes de soufre de molécules de TMTTF appartenant à des plans parallèles. La distance S—O la plus courte est 3,45 Å dans notre cas alors que la distance Se···O est 3,34 Å pour le dérivé sélénié. Là encore, l'interaction anion-cation apparaît plus forte dans le dernier cas. (Notons toutefois que ces distances doivent être considérées prudemment en raison de la mauvaise précision relative aux positions des atomes d'oxygène.)

Conclusion. L'étude structurale à température ambiante du perchlorate de TMTTF vient d'être présentée, elle est assortie d'une étude comparative avec celle de l'homologue sélénié (Rindorf *et al.*, 1982). Ces deux sels sont caractérisés par des comportements structuraux globalement identiques:

—leur organisation cristalline est la même: colonnes de TMTTF ou de TMTSF scindées en diades, désordre des anions placés sur des centres de symétrie;

—lors d'une étude en fonction de la température, on assiste dans les deux cas à une mise en ordre des ions ClO_4^- avec apparition de la surstructure correspondante (Pouget, Moret, Comes, Shirane, Bechgaard & Fabre, 1984; Gallois, Chasseau, Gaultier, Hauw, Filhol & Bechgaard, 1984).

Cependant, ces surstructures apparaissent avec des vecteurs d'onde et à des températures différents: (0, $\frac{1}{2}$, 0) à 24 K pour le sel de TMTSF et ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) à 75 K pour celui de TMTTF. Trois paramètres structuraux différent également: le degré de dimérisation est beaucoup plus élevé pour le composé soufré, le couplage interchaîne et le couplage anion-cation sont nettement plus marqués pour le composé sélénié.

Les différences au niveau des surstructures trouvent-elles leur origine dans les nuances structurales?

Les différences de propriétés physiques: transition métal-isolant pour le sel de TMTTF et métal-supraconducteur pour celui de TMTSF peuvent-elles être expliquées à partir des données cristallographiques obtenues à température ambiante?

Il est à peu près certain que les paramètres de dimérisation, le couplage interchaîne et surtout le couplage anion-cation jouent un rôle important dans l'explication de ces différences. Cependant, beaucoup d'informations telles que des données structurales à très basse température (en dessous des transitions) manquent encore pour que l'on puisse établir une filiation

certaine entre les données structurales et les propriétés physiques.

Références

- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
 COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
 COULON, C., DELHAES, P., FLANDROIS, S., LAGNIER, R., BONJOUR, E. & FABRE, J. (1982). *J. Phys. (Paris)*, **43**, 1059–1067.
 DELHAES, P., COULON, C., AMIELL, J., FLANDROIS, S., TOREILLES, E., FABRE, J. M. & GIRAL, L. (1979). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **50**, 43–58.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
 FLANDROIS, S., COULON, C., DELHAES, P., CHASSEAU, D., HAUW, C., GAULTIER, J., FABRE, J. M. & GIRAL, L. (1982). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **79**, 663–675.
 GALIGNÉ, J. L., LIAUTARD, B., PEYAVIN, S., BRUN, G., MAURIN, M., FABRE, J. M., TOREILLES, E. & GIRAL, L. (1979a). *Acta Cryst.* **B35**, 1129–1135.
 GALIGNÉ, J. L., LIAUTARD, B., PEYAVIN, S., BRUN, G., MAURIN, M., FABRE, J. M., TOREILLES, E. & GIRAL, L. (1979b). *Acta Cryst.* **B35**, 2609–2613.
 GALLOIS, B., CHASSEAU, D., GAULTIER, J., HAUW, C., FILHOL, A. & BECHGAARD, K. (1984). *J. Phys. (Paris)*, **44**, C3-1071–C3-1074.
 JÉROME, D., MAZAUD, A., RIBAUT, M. & BECHGAARD, K. (1980). *J. Phys. Lett.* **41**, 195–198.
 LIAUTARD, B., PEYAVIN, S., BRUN, G. & MAURIN, M. (1982a). *Acta Cryst.* **B38**, 2746–2749.
 LIAUTARD, B., PEYAVIN, S., BRUN, G. & MAURIN, M. (1982b). *J. Phys. (Paris)*, **43**, 1453–1459.
 POUGET, J. P., MORET, R., COMES, R., BECHGAARD, K., FABRE, J. M. & GIRAL, L. (1982). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **79**, 129–143.
 POUGET, J. P., MORET, R., COMES, R., SHIRANE, G., BECHGAARD, K. & FABRE, J. M. (1984). *J. Phys. (Paris)*, **44**, C3-969–C3-975.
 RINDORF, G., SOLING, H. & THORUP, N. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2805–2808.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 1026–1029

Structures de Sels de l'Anion Radical $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ avec des Dérivés du Dithiole-1,2.

I. Le Bis(tétracyano-7,7,8,8 *p*-quinodiméthane) de *tert*-Butyl-3 Méthylthio-5 Dithiole-1,2 Ylium, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{S}_3^+\cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_4^{1/2-}$

PAR FRANÇOIS MATHIEU*

Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 16 septembre 1983, accepté le 20 février 1984)

Abstract. $M_r = 613.8$, monoclinic, Pc , $a = 14.938$ (2), $b = 6.472$ (1), $c = 15.738$ (3) Å, $\beta = 101.6$ (2)°, $V = 1490$ (2) Å³, $Z = 2$, $D_m = 1.35$, $D_x = 1.368$ Mg m⁻³, $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71093$ Å, $\mu = 0.283$ mm⁻¹, $F(000) =$

1018, $T = 293$ K, $R = 0.038$ and $R_w = 0.043$ for 1445 reflections. The TCNQ and 3-*tert*-butyl-5-methylthio-1,2-dithiolylium ions form segregated stacks, with some weak interactions S...N and CH...N. The stacking of the TCNQ ions is diadic and the interplanar spacings between the $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ in a column are quasi equal. The DC conductivity is 4 (Ωcm)⁻¹ at 300 K and the material is a semiconductor.

* Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse CEDEX, France.