

—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 diffèrent 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 sélénisé.

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. A* **26**, 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. A* **24**, 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., PEYTAVIN, S., BRUN, G., MAURIN, M., FABRE, J. M., TOREILLES, E. & GIRAL, L. (1979a). *Acta Cryst. B* **35**, 1129–1135.
 GALIGNÉ, J. L., LIAUTARD, B., PEYTAVIN, S., BRUN, G., MAURIN, M., FABRE, J. M., TOREILLES, E. & GIRAL, L. (1979b). *Acta Cryst. B* **35**, 2609–2613.
 GALLOIS, B., CHASSEAU, D., GAULTIER, J., HAUW, C., FILHOL, A. & BECHGAARD, K. (1984). *J. Phys. (Paris)*, **44**, C3-1071–C3-1074.
 JÉRÔME, D., MAZAUD, A., RIBAULT, M. & BECHGAARD, K. (1980). *J. Phys. Lett.* **41**, 195–198.
 LIAUTARD, B., PEYTAVIN, S., BRUN, G. & MAURIN, M. (1982a). *Acta Cryst. B* **38**, 2746–2749.
 LIAUTARD, B., PEYTAVIN, 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. B* **38**, 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 TCNQ^{·-} avec des Dérivés du Dithiole-1,2. I. Le Bis(tétracyano-7,7,8,8 p-quinodiméthanure) 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)

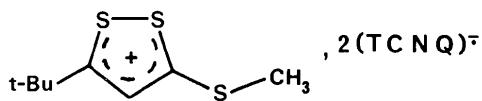
Abstract. $M_r = 613.8$, monoclinic, Pc , $a = 14.938$ (2), $b = 6.472$ (1), $c = 15.738$ (3) Å, $\beta = 101.6$ (2)°, $V = 1490$ (2) Å³, $Z = 2$, $D_m = 1.35$, $D_x = 1.368$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71093$ Å, $\mu = 0.283$ mm⁻¹, $F(000) =$

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 TCNQ^{·-} 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.

Introduction. Le domaine des conducteurs organiques a suscité un très grand intérêt durant ces dix dernières années, et les composés du TCNQ furent l'objet de très nombreuses études qui ont permis, entre autres résultats, de dégager les critères auxquels doivent répondre donneurs et accepteurs d'électrons pour former des sels ou des complexes aux propriétés intéressantes, en particulier de bonne conductivité électrique (Ferraris, Cowan, Walatka & Perlstein, 1973; Phillips, Kistennacher, Ferraris & Cowan, 1973; Coleman, Cohen, Sandman, Yamagishi, Garito & Heeger, 1973; Kistennacher, Phillips & Cowan, 1974; Little, 1964; Leblanc, 1965; Garito & Heeger, 1974; Soos, 1974, 1978; Wheland, 1976; André, Bieber & Gautier, 1976; Berlinsky, 1976; Torrance & Silverman, 1977; Silverman, 1977; Perlstein, 1977).

Dans cette optique, Amzil, Le Coustumer & Mollier (1981) ont préparé une série de sels de TCNQ en utilisant des dérivés du dithiole-1,2 comme donneurs. Ces dérivés portent en effet un sextet d'électrons π délocalisés sur le cycle dithiole plan, leur conférant un caractère aromatique, et de plus ils possèdent une certaine polarisabilité par la présence des deux atomes de soufre. Nous nous sommes intéressé à la structure des sels complexes de stoechiométrie 1:2 qui présentent des conductivités électriques sur poudre supérieures à celles des sels de stoechiométrie 1:1 (Amzil, Le Coustumer & Mollier, 1981). Et nous rapportons ici la structure cristalline et moléculaire du sel d'ion radical *tert*-butyl-3 méthylthio-5 dithiole-1,2 ylium (TCNQ_2^+) de formule développée



Partie expérimentale. Cristaux en aiguilles (dans l'acétonitrile) bleu-noir d'aspect métallique; D_m par immersion dans toluene-tetrachlorure de carbone (5:9,6); $0,20 \times 0,25 \times 0,30$ mm, diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius, Mo $K\alpha$ avec monochromateur à lame de graphite, angle de Bragg max. $\theta_m = 34^\circ$, balayage $\omega - 2\theta$ d'amplitude $\Delta = (1,10 + 0,35 \tan \theta)^\circ$ et ouverture compteur $(3,00 + 0,80 \tan \theta)$ mm, vitesse de balayage telle que $\sigma(I)/I = 0,018$ pour temps de mesure max. de 60 s; 23 réflexions pour la redétermination des paramètres cristallins; 1445 réflexions indépendantes avec $I \geq 3\sigma(I)$, corrections de Lorentz et polarisation; $-13 \leq h \leq 17$, $0 \leq k \leq 10$, $0 \leq l \leq 23$; 3 réflexions standard, fluctuation d'intensité $<3\%$; méthode de l'atome lourd, facteurs de diffusion atomique des tables de Cromer & Waber (1965) avec correction de diffusion anomale du soufre (Cromer, 1965); atomes d'hydrogène localisés par synthèse de Fourier différence; paramètres affinés: facteur d'échelle, coordonnées x , y , z , facteurs d'agitation thermique

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique B_{eq} (\AA^2)

| | x | y | z | B_{eq} |
|-------|-----------|-----------|-----------|----------|
| C(1) | 0 | 1155 (12) | 0 | 2,1 |
| C(2) | 882 (4) | 1145 (12) | -212 (4) | 2,5 |
| C(3) | 1651 (5) | 1185 (13) | 436 (5) | 2,7 |
| C(4) | 1590 (4) | 1244 (12) | 1331 (4) | 2,5 |
| C(5) | 700 (5) | 1201 (12) | 1540 (4) | 2,7 |
| C(6) | -76 (4) | 1142 (12) | 900 (4) | 2,6 |
| C(7) | 2364 (4) | 1271 (13) | 1971 (4) | 2,6 |
| C(8) | 3275 (5) | 1302 (13) | 1805 (4) | 2,9 |
| C(9) | 2335 (5) | 1282 (13) | 2878 (5) | 3,1 |
| C(10) | -793 (4) | 1185 (12) | -648 (4) | 2,8 |
| C(11) | -763 (5) | 1186 (14) | -1555 (5) | 3,5 |
| C(12) | -1687 (6) | 1260 (14) | -437 (5) | 3,7 |
| N(13) | 4011 (5) | 1318 (13) | 1712 (4) | 4,8 |
| N(14) | 2335 (5) | 1252 (14) | 3602 (4) | 4,9 |
| N(15) | -742 (5) | 1185 (15) | -2265 (4) | 5,3 |
| N(16) | -2402 (5) | 1365 (13) | -289 (5) | 5,2 |
| C(21) | 1103 (4) | 6208 (11) | 888 (4) | 1,9 |
| C(22) | 1992 (4) | 6198 (12) | 701 (4) | 2,4 |
| C(23) | 2757 (4) | 6221 (13) | 1336 (4) | 2,6 |
| C(24) | 2689 (4) | 6270 (12) | 2237 (4) | 2,4 |
| C(25) | 1785 (4) | 6239 (12) | 2430 (4) | 2,6 |
| C(26) | 1032 (4) | 6215 (12) | 1784 (4) | 2,3 |
| C(27) | 3457 (4) | 6349 (12) | 2910 (4) | 2,6 |
| C(28) | 4369 (5) | 6409 (13) | 2752 (5) | 3,3 |
| C(29) | 3378 (5) | 6408 (15) | 3788 (5) | 3,5 |
| C(30) | 331 (5) | 6187 (12) | 232 (4) | 2,9 |
| C(31) | 356 (4) | 6131 (14) | -677 (5) | 3,1 |
| C(32) | -574 (5) | 6147 (13) | 420 (4) | 2,8 |
| N(33) | 5106 (4) | 6457 (13) | 2641 (4) | 4,6 |
| N(34) | 3306 (4) | 6445 (15) | 4503 (5) | 5,3 |
| N(35) | 354 (5) | 6147 (14) | -1408 (4) | 4,7 |
| N(36) | -1290 (4) | 6107 (12) | 567 (4) | 4,2 |
| S(41) | 5425 (2) | 1106 (5) | 3642 (2) | 5,7 |
| S(42) | 6257 (2) | 1524 (5) | 2783 (2) | 5,6 |
| S(43) | 7909 (2) | 4210 (5) | 3121 (2) | 6,1 |
| C(44) | 6964 (5) | 3173 (13) | 3413 (5) | 3,3 |
| C(45) | 6743 (5) | 3639 (14) | 4217 (4) | 3,4 |
| C(46) | 6002 (5) | 2692 (12) | 4408 (5) | 3,1 |
| C(47) | 5679 (6) | 2891 (13) | 5262 (5) | 3,8 |
| C(48) | 5581 (6) | 5210 (14) | 5447 (6) | 4,5 |
| C(49) | 6453 (7) | 2021 (17) | 5987 (6) | 5,6 |
| C(50) | 4787 (7) | 1817 (17) | 5227 (7) | 5,7 |
| C(51) | 7923 (7) | 3109 (20) | 2081 (6) | 6,4 |

anisotrope de tous les atomes autres que les hydrogènes; affinement par moindres carrés, basé sur F , avec pondération tirée de la courbe $\langle w\Delta F \rangle$ en fonction de zones de $\langle \sin\theta/\lambda \rangle$ (programme NANOVA de Hamilton), facteurs finals $R = 0,038$ et $R_w = 0,043$, $(\Delta/\sigma)_{max} < 0,2$, hauteurs des pics de la synthèse de Fourier différence finale $< 0,3$ e \AA^{-3} *

Discussion. Pour la description de la structure nous avons numéroté de 1 à 16 les atomes de l'un des TCNQ (désigné I), de 21 à 36 ceux de l'autre (II) et de 41 à 51 ceux du cation dithiolium. Le Tableau 1 rassemble les paramètres atomiques et les facteurs d'agitation thermique. La Fig. 1 donne la projection de la structure suivant [010], et la Fig. 2 la projection sur un plan proche de (506).

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des positions atomiques des atomes d'hydrogène et les équations des plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39247: 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.

Les empilements. On constate que la structure de ce sel est à empilements ségrégés d'anions radicaux $TCNQ^-$ et de cations *tert*-butyl-3 méthylthio-5 dithiole-1,2 ylium suivant la direction cristallographique [010] qui est l'axe d'allongement des cristaux. On observe également (Fig. 2) que l'empilement des $TCNQ^-$ est de type diadique. D'autre part les plans des ions radicaux sont sensiblement perpendiculaires à la direction [010] donc à leur propre axe d'empilement: les angles entre les plans moyens des $TCNQ^-$ (I) et (II) et l'axe **b** étant respectivement 89,2 (8) et 88,8 (6)°, avec un écart au parallélisme entre les deux ions radicaux de 0,7 (6)°, c'est à dire de l'ordre des écarts types sur les valeurs angulaires. Les équations des plans moyens ont été calculées à partir des noyaux quinoniques. Les distances entre les anions radicaux d'une même colonne, étant successivement 3,235 et 3,236 Å (c'est à dire identiques compte tenu de l'écart type de 0,011 Å), traduisent un recouvrement non négligeable. Ce recouvrement entre les $TCNQ^-$ est du type 'REB' selon la

classification de Herbstein (1971), c'est à dire avec superposition de la double liaison externe au cycle quinonique, avec les paramètres de glissement relatif, selon le schéma de André, Bieber & Gautier (1976), $\delta\gamma = 1,99$ et $\delta x = 0,02$ Å. Les colonnes de $TCNQ^-$ ne sont isolées par celles de contre-ions que dans la direction [100] formant ainsi des couches parallèles aux plans (100) mais on n'observe pas d'interactions entre ions radicaux de colonnes voisines suivant [001], les distances intermoléculaires étant supérieures aux distances de van der Waals. On observe seulement des interactions faibles entre $TCNQ^-$ et l'ion dithiolylium, l'une se traduisant par une distance $N(13)\cdots S(41)$ de 3,334 (7) Å et l'autre ayant un léger caractère de liaison hydrogène entre C(45) et N(36)* comme l'indiquent la distance $C-H\cdots N$ de 3,25 (1) Å et l'angle $C-H\cdots N$ de 148 (12)° (en pointillés sur les Figs. 1 et 2).

Les ions. Le Tableau 2 rassemble les distances interatomiques et les angles de liaisons observés dans les deux anions radicaux et dans le cation. Les anions $TCNQ^-$ sont sensiblement plans avec cependant de légères déformations qui se traduisent par des écarts angulaires de 1,5 (2) à 3,5 (2)° entre les plans moyens des groupements nitriles et les plans moyens des noyaux quinoniques auxquels ils sont liés. On peut se demander si le transfert de charge se fait également sur les deux ions radicaux, c'est à dire si la charge portée par chaque $TCNQ$ est $\frac{1}{2}$ ou si nous avons $TCNQ^\circ$ et $TCNQ^{1-}$. Compte tenu des écarts types relativement importants (0,008 à 0,010 Å), et en comparaison avec les valeurs données par Herbstein (1971) pour différents taux de charge, les distances interatomiques dans les anions radicaux ne s'écartent pas significativement d'un motif à l'autre ni de celles observées dans $TCNQ$ lorsqu'il intervient dans des sels de stoechiométrie 1:2, c'est à dire lorsque le transfert de charge est 0,5. En raison des valeurs des écarts types et des écarts observés sur les longueurs de liaisons équivalentes nous n'avons pas utilisé la méthode de Flandrois & Chasseau (1977) pour déterminer la charge portée par les ions radicaux $TCNQ^-$; nous avons choisi l'analyse des fréquences de vibration intramoléculaires totalement symétriques par spectroscopie d'absorption infra-rouge en nous limitant aux bandes de vibration des groupements nitriles (Chappell, Bloch, Bryden, Maxfield, Poehler & Cowan, 1981) qui nous indique un taux de charge de 0,59 par $TCNQ$. Ce modèle ne s'applique donc pas rigoureusement à notre complexe où nous ne pouvons avoir plus d'une charge transférée à l'ensemble des deux ions radicaux. L'effet de champ dipolaire du cation dithiolylium est peut-être responsable de l'écart observé à la valeur théorique de 0,5.

La conductivité en courant continu sur monocristaux, mesurée par Monceau (1981) au Centre de Recherche sur les Très Basses Températures (CNRS)

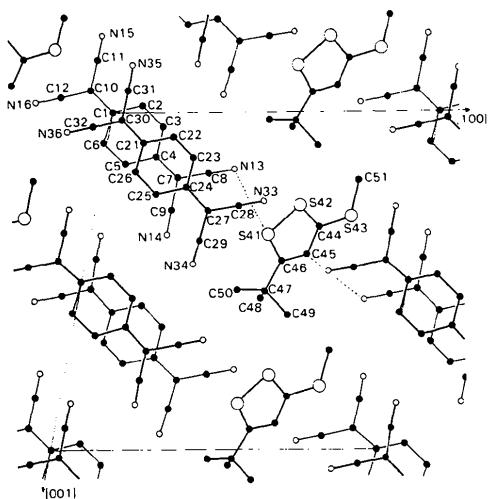


Fig. 1. Projection de la structure suivant [010].

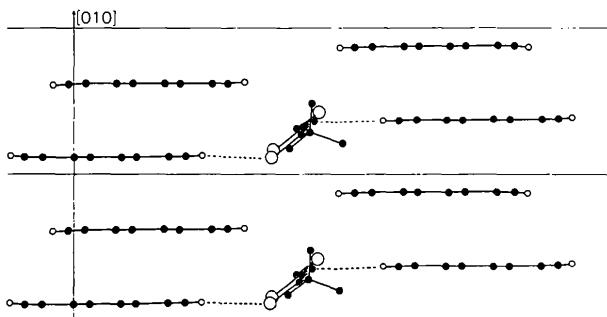


Fig. 2. Projection de la structure sur un plan proche de (506).

* Il s'agit de l'équivalent de N(36) défini par $(1+x, 1-y, \frac{1}{2}+z)$.

Tableau 2. Distances interatomiques (\AA) et angles ($^\circ$)

| TCNQ (I) | TCNQ (II) |
|-------------|-------------|
| C(1)–C(2) | 1,432 (7) |
| C(2)–C(3) | 1,374 (9) |
| C(3)–C(4) | 1,431 (10) |
| C(4)–C(5) | 1,432 (10) |
| C(5)–C(6) | 1,374 (9) |
| C(6)–C(1) | 1,444 (7) |
| C(4)–C(7) | 1,371 (8) |
| C(7)–C(8) | 1,436 (10) |
| C(7)–C(9) | 1,437 (10) |
| C(8)–N(13) | 1,138 (10) |
| C(9)–N(14) | 1,140 (10) |
| C(1)–C(10) | 1,398 (6) |
| C(10)–C(11) | 1,437 (11) |
| C(10)–C(12) | 1,441 (11) |
| C(11)–N(15) | 1,125 (10) |
| C(12)–N(16) | 1,140 (12) |
| | |
| | C(21)–C(22) |
| | 1,417 (9) |
| | C(22)–C(23) |
| | 1,358 (8) |
| | C(23)–C(24) |
| | 1,443 (10) |
| | C(24)–C(25) |
| | 1,443 (10) |
| | C(25)–C(26) |
| | 1,356 (8) |
| | C(26)–C(21) |
| | 1,435 (9) |
| | C(24)–C(27) |
| | 1,396 (8) |
| | C(27)–C(28) |
| | 1,433 (10) |
| | C(27)–C(29) |
| | 1,411 (10) |
| | C(28)–N(33) |
| | 1,150 (10) |
| | C(29)–N(34) |
| | 1,153 (10) |
| | C(21)–C(30) |
| | 1,384 (8) |
| | C(30)–C(31) |
| | 1,440 (10) |
| | C(30)–C(32) |
| | 1,440 (10) |
| | C(31)–N(35) |
| | 1,149 (11) |
| | C(32)–N(36) |
| | 1,140 (10) |

Ion dithiolylium

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| S(41)–S(42) | 2,030 (4) | S(43)–C(51) | 1,790 (10) |
| S(42)–C(44) | 1,677 (8) | C(46)–C(47) | 1,522 (12) |
| C(44)–C(45) | 1,403 (11) | C(47)–C(48) | 1,541 (12) |
| C(45)–C(46) | 1,351 (11) | C(47)–C(49) | 1,556 (12) |
| C(46)–S(41) | 1,682 (8) | C(47)–C(50) | 1,507 (13) |
| C(44)–S(43) | 1,707 (8) | | |
| C(1)–C(2)–C(3) | 120,0 (6) | C(23)–C(24)–C(27) | 122,4 (6) |
| C(2)–C(3)–C(4) | 121,4 (6) | C(25)–C(24)–C(27) | 120,1 (6) |
| C(3)–C(4)–C(5) | 118,2 (6) | C(24)–C(27)–C(28) | 122,3 (6) |
| C(4)–C(5)–C(6) | 121,1 (6) | C(24)–C(27)–C(29) | 121,6 (7) |
| C(5)–C(6)–C(1) | 119,8 (6) | C(28)–C(27)–C(29) | 116,0 (7) |
| C(6)–C(1)–C(2) | 119,3 (4) | C(27)–C(28)–N(33) | 178,9 (8) |
| C(10)–C(1)–C(2) | 121,1 (4) | C(27)–C(29)–N(34) | 179,4 (9) |
| C(6)–C(1)–C(10) | 119,5 (4) | C(21)–C(30)–C(31) | 123,8 (7) |
| C(3)–C(4)–C(7) | 120,7 (6) | C(21)–C(30)–C(32) | 121,5 (6) |
| C(5)–C(4)–C(7) | 121,1 (6) | C(31)–C(30)–C(32) | 114,7 (6) |
| C(4)–C(7)–C(8) | 123,8 (6) | C(30)–C(31)–N(35) | 177,5 (8) |
| C(4)–C(7)–C(9) | 122,7 (6) | C(30)–C(32)–N(36) | 179,7 (8) |
| C(8)–C(7)–C(9) | 113,5 (6) | C(40)–S(41)–S(42) | 95,9 (3) |
| C(7)–C(8)–N(13) | 177,1 (8) | S(41)–S(42)–C(44) | 95,1 (3) |
| C(7)–C(9)–N(14) | 177,9 (8) | S(42)–C(44)–C(45) | 115,8 (6) |
| C(1)–C(10)–C(11) | 122,2 (6) | C(44)–C(45)–C(46) | 117,1 (7) |
| C(1)–C(10)–C(12) | 121,4 (6) | C(45)–C(46)–S(41) | 116,2 (6) |
| C(11)–C(10)–C(12) | 116,4 (6) | S(42)–C(44)–S(43) | 123,2 (5) |
| C(10)–C(11)–N(15) | 179,8 (8) | S(43)–C(44)–C(45) | 121,0 (6) |
| C(10)–C(12)–N(16) | 177,9 (9) | C(44)–S(43)–C(51) | 104,7 (5) |
| C(21)–C(22)–C(23) | 122,1 (6) | S(41)–C(46)–C(47) | 118,5 (6) |
| C(22)–C(23)–C(24) | 120,5 (6) | C(45)–C(46)–C(47) | 125,3 (7) |
| C(23)–C(24)–C(25) | 117,5 (6) | C(46)–C(47)–C(48) | 108,0 (7) |
| C(24)–C(25)–C(26) | 120,8 (6) | C(46)–C(47)–C(49) | 107,2 (7) |
| C(25)–C(26)–C(21) | 121,5 (6) | C(49)–C(47)–C(50) | 111,7 (7) |
| C(26)–C(21)–C(22) | 117,5 (6) | C(48)–C(47)–C(49) | 107,4 (7) |
| C(30)–C(21)–C(22) | 121,4 (6) | C(49)–C(47)–C(50) | 112,7 (7) |
| C(26)–C(21)–C(30) | 121,1 (6) | C(48)–C(47)–C(50) | 109,7 (7) |

de Grenoble, est de $4(\Omega\text{cm})^{-1}$ à température ordinaire et suit une loi de variation en $\exp(-E_0/2kT)$ en fonction de la température avec $E_0 = 0,20 \text{ eV}$. Les spectres optiques confirment le caractère semi-conducteur de notre composé par l'existence des quatre bandes caractéristiques des conducteurs organiques selon Torrance, Scott & Kaufman (1975) dont la bande B à 11800 cm^{-1} attribuée au transfert de charge d'un TCNQ⁻ à un TCNQ⁻ voisin.

La synthèse du complexe ainsi que l'étude spectroscopique et la mesure de la conductivité sur poudre ont été réalisées par l'équipe du Professeur Mollier du Laboratoire des Composés Thioorganiques (Université de Caen). C'est grâce au Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, LA 251 (Université de Caen), où ont été effectués les enregistrements aux rayons X, que j'ai pu mener à bien cette étude structurale. Je les remercie de leur collaboration. Je tiens également à remercier MM Leclaire et Labbé du LA 251 de Caen et tout particulièrement M Gaultier du Laboratoire de Cristallographie et Physique Cristalline de Bordeaux I pour les fructueuses discussions que nous avons eues, ainsi que M Monceau pour les mesures de conductivité sur monocristaux.

Références

- AMZIL, J., LE COUSTUMER, G. & MOLLIER, Y. (1981). *Chem. Scr.* **17**, 65–66.
- ANDRÉ, J.-J., BIEBER, A. & GAUTIER, F. (1976). *Ann. Phys. (Paris)*, **1**, 145–256.
- BERLINSKY, A. J. (1976). *Contemp. Phys.* **17**, 331–354.
- CHAPPELL, J. S., BLOCH, A. N., BRYDEN, W. A., MAXFIELD, M., POEHLER, T. O. & COWAN, D. O. (1981). *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2442–2445.
- COLEMAN, L. B., COHEN, M. J., SANDMAN, D. J., YAMAGISHI, F. G., GARITO, A. F. & HEEGER, A. J. (1973). *Solid State Commun.* **12**, 1125–1132.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- FERRARIS, J. P., COWAN, D. O., WALATKA, V. JR & PERLSTEIN, J. H. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 948–949.
- FLANDROIS, S. & CHASSEAU, D. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2744–2750.
- GARITO, A. F. & HEEGER, A. J. (1974). *Acc. Chem. Res.* **7**, 232–240.
- HERBSTEIN, F. H. (1971). *Perspectives in Structural Chemistry*, Tome IV, édité par J. D. DUNITZ & J. A. IBERS. New York: John Wiley.
- KISTENMACHER, T. J., PHILLIPS, T. E. & COWAN, D. O. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 763–768.
- LEBLANC, O. H. JR (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 4307–4308.
- LITTLE, W. A. (1964). *Phys. Rev.* **134**, A1416–A1424.
- MONCEAU, P. (1981). Communication privée.
- PERLSTEIN, J. H. (1977). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 519–534.
- PHILLIPS, T. E., KISTENMACHER, T. J., FERRARIS, J. P. & COWAN, D. O. (1973). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 471–472.
- SILVERMAN, B. D. (1977). *Phys. Rev. B*, **16**, 5153–5162.
- SOOS, Z. G. (1974). *Annu. Rev. Phys. Chem.* **25**, 121–153.
- SOOS, Z. G. (1978). *J. Chem. Educ.* **55**, 546–552.
- TORRANCE, J. B., SCOTT, B. A. & KAUFMAN, F. B. (1975). *Solid State Commun.* **17**, 1369–1373.
- TORRANCE, J. B. & SILVERMAN, B. D. (1977). *Phys. Rev. B*, **15**, 788–801.
- WHELAND, R. C. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3926–3930.