

Fig. 4. Relationship between the stacking of molecules in TMSM-*B* and in TESM.

hams concerning the relationship between the structures of TMSM and TESM. We also wish to thank Dr D. T. Gibson (1931) who prepared these compounds, and whose enthusiasm for them stimulated us to undertake such interesting studies.

#### References

- ABRAHAMS, S. C. & SPEAKMAN, J. C. (1956). *J. Chem. Soc.* p. 2562.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. & McDONALD, W. S. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 9.  
 CURRIE, M., CURRY, N. A. & SPEAKMAN, J. C. (1967). *J. Chem. Soc.* p. 1868.  
 GIBSON, D. T. (1931). *J. Chem. Soc.* p. 2637.  
 MCGREGOR, D. R. (1967). Thesis, Glasgow.  
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 MUIR, K. W. (1967). Thesis, Glasgow.  
 POLLARD, D. R. (1968). Thesis, Glasgow.  
 SILVERTON, J. V., GIBSON, D. T. & ABRAHAMS, S. C. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 651.  
 SIME, J. G. (1967). Private communication.  
 UEKI, T., ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 836.

*Acta Cryst.* (1969). B25, 546

## La Liaison Hydrogène Bifide

PAR JACQUES GAULTIER ET CHRISTIAN HAUW

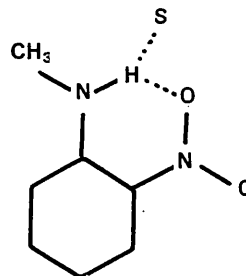
Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, France

(Reçu le 18 mars 1968)

Bifurcated hydrogen bonds exist in all naphthoquinonic compounds which have a hydroxyl or amino group in the  $\beta$  position. There are chelation and intermolecular bonds, the existence of which is proved by crystallographic and infrared analysis. Sokolov's hydrogen bond theory explains the geometry of bonds distributed about the hydrogen atom.

L'existence de la liaison hydrogène bifide est admise depuis longtemps par les structurographes (Marsh, 1958). Mais elle ne fut mise en évidence de façon certaine que récemment par Craven & Takei (1964) dans le cristal d'acide violurique monohydraté.

La persistance de la liaison hydrogène bifide en solution a été démontrée par Dyll & Kemp (1966); l'étude des effets des solvants sur le dérivé orthonitré de la *N*-méthylaniline a amené ces auteurs à conclure que '... l'hydrogène amine peut simultanément former des liaisons hydrogène et avec le groupement NO<sub>2</sub> en *ortho* et avec le solvant'.



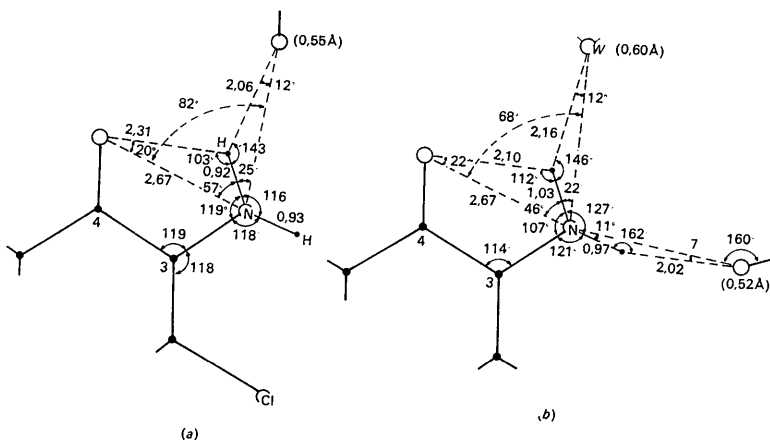


Fig. 1. Les liaisons H intramoléculaires. (a) Chloro-2-amino-3-naphtoquinone-1,4. (b) Methyl-2-amino-3-naphtoquinone-1,4.

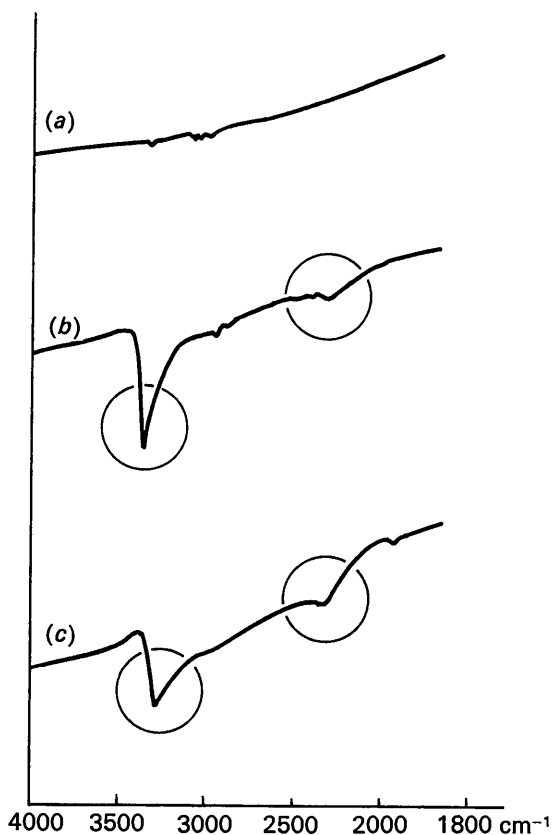
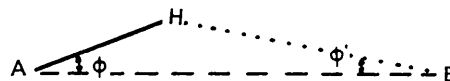


Fig. 2. Spectres d'absorption infrarouge à l'état cristallin: (a) Naphtoquinone. (b) Methyl-2-hydroxy-3-naphtoquinone-1,4. (c) Chloro-2-hydroxy-3-naphtoquinone-1, 4.

Une explication simple de ce phénomène peut être donnée en retenant pour modèle de la liaison hydrogène celui proposé par Sokolov (1965).

Selon Sokolov, la liaison hydrogène peut être exprimée en termes de donneur et d'accepteur d'électrons, ce qui suppose un déplacement plus ou moins important du doublet d'électrons du donneur vers

l'accepteur '... il faut admettre que dans le processus même de la formation de liaison hydrogène ( $AH \cdots B$ ) le centre de gravité du nuage électronique se déplace de l'atome H vers l'atome A, ce qui 'libère' partiellement l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène pour lui permettre de recevoir les électrons de l'atome B ...'. '... Si la liaison  $A-H$  est déviée d'un angle  $\Phi$  de la direction linéaire  $A \cdots B$  l'intégrale d'échange entre H et B est affectée du facteur  $\cos^2 \Phi'$ , où  $\Phi'$  représente l'angle de la nouvelle direction  $B \cdots H$  avec l'axe z ...'.



Le modèle proposé par Sokolov pour la liaison hydrogène permet l'énoncé de quatre propositions:

- La liaison  $A-H \cdots B$  ne s'éloigne que peu de la direction  $A \cdots B$  (l'angle doit rester faible); ce faible écart à l'axe ne diminue que de façon peu sensible l'énergie de la liaison.

- Le donneur B doit être orienté de telle sorte qu'il présente un doublet 'non partagé' dans la direction du récepteur: la direction de l'orbitale de ce doublet est très voisine de celle de la liaison covalente  $A-H$ .

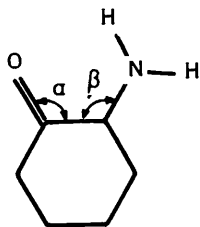
- L'atome donneur peut être le donneur de plusieurs liaisons hydrogène à la condition que les liaisons formées satisfassent aux propositions précédentes.

- L'atome H, lié à A, peut devenir le récepteur de plusieurs donneurs dans les mêmes conditions.

Ces propositions sont vérifiées par l'analyse des structures cristallines des dérivés aminés et hydroxylés en position 3 de la naphtoquinone-1,4 (Gaultier & Hauw, 1965a, b, c, 1966a, b, 1969). Dans ces dérivés la liaison hydrogène bifide est à la fois intermoléculaire et intramoléculaire (chélation).

La liaison H intramoléculaire entre substituants amine (ou hydroxyle) et carbonyle adjacents est suggérée par la diminution des angles valentiels internes au pseudo-cycle ( $\alpha + \beta = 243^\circ$ ; sept observations) et par

la très courte distance N...O (2,68 Å environ), ou O...O (2,66 Å environ).



L'autre liaison H (intermoléculaire met en jeu comme 'récepteur', le même hydrogène que précédemment): les distances interatomiques correspondant à ces liaisons valent de 2,85 Å à 3,05 Å pour les dérivés aminés et de 2,64 Å à 2,79 Å pour les dérivés hydroxylés.

Nous donnons deux exemples concernant ces liaisons dans la Fig. 1. On peut remarquer que l'angle formé par les liaisons O...N(H)...O est supérieur à celui que forme habituellement les liaisons O...O(H)...O toujours voisin de 60° [55°, 56°, 58 et 60° dans l'acide dilutirique trihydrate (Craven, Martinez, Carrera & Jeffrey, 1964); 55° dans l'acide violurique monohydrate (Craven & Takei, 1964)].

Cette valeur de 60° s'explique aisément par l'application de la théorie de Sokolov, les valeurs supérieures observées dans les dérivés aminés peuvent être attribuées à des effets stériques.

Nous avons cherché confirmation de l'hypothèse de liaisons bifides dans l'étude comparée des spectres d'absorption infrarouge des composés à l'état solide et en solution. Nous donnons ici en référence le spectre dans

la région des 3000 cm<sup>-1</sup> de la naphtoquinone-1,4 et en exemple les spectres à l'état solide de la méthyl-2-hydroxy-3-naphtoquinone-1,4 (ou phticol) et de la chloro-2-hydroxy-3-naphtoquinone-1,4 (Fig. 2). On observe:

- Pour le phticol une bande en solution à 3420 cm<sup>-1</sup> abaissée à 3335 cm<sup>-1</sup> à l'état solide; une bande très large et peu intense vers 2300 cm<sup>-1</sup> n'existant qu'à l'état cristallin.

- Pour la chloro-hydroxy-naphtoquinone, une bande en solution à 3390 cm<sup>-1</sup>, abaissée à 3260 cm<sup>-1</sup> à l'état solide; une bande très large et peu intense vers 2300 cm<sup>-1</sup> n'existant qu'à l'état cristallin.

On peut raisonnablement penser qu'à la première correspond la liaison de chélation, à la seconde la liaison intermoléculaire et confirmer ainsi l'existence de la liaison hydrogène bifide dans le cristal.

#### References

- CRAVEN, B. M., MARTINEZ-CARRERA, S. & JEFFREY, G. A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 891.  
 CRAVEN, B. M. & TAKEI, W. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 415.  
 DYALL, L. K. & KEMP, J. E. (1966). *Spectrochim. Acta*, **22**, 467.  
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965a). *Acta Cryst.* **19**, 580.  
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965b). *Acta Cryst.* **19**, 585.  
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965c). *Acta Cryst.* **19**, 919.  
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1966a). *Acta Cryst.* **20**, 620.  
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1966b). *Acta Cryst.* **21**, 694.  
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 419.  
 MARSH, R. E. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 654.  
 SOKOLOV, N. D. (1965). *Ann. Chim.* **10**, 497.