

Table 4. *Interatomic distances (between the molecules) of less than 4 Å*

				Superscripts designate:			
'	x	$1+y$	z	vii	x	$\frac{1}{2}-y$	$-\frac{1}{2}+z$
''	$1-x$	$-y$	$1-z$	viii	x	$\frac{3}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$
'''	$1-x$	$1-y$	$1-z$	ix	$1-x$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$
iv	$2-x$	$-y$	$1-z$	x	$1-x$	$-\frac{3}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$
v	$2-x$	$1-y$	$1-z$	xi	$2-x$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{3}{2}-z$
vi	x	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$	xii	$2-x$	$-\frac{1}{2}+y$	$\frac{3}{2}-z$
	Br(1)···C(6 ^v)	3·800 (12)	C(2)····C(16 ^{ix})	3·718 (19)			
	Br(1)···C(9')	3·966 (12)	C(3)····C(16 ^x)	3·766 (15)			
	Br(1)···C(10')	3·459 (13)	C(8)····C(1 ^{iv})	3·843 (17)			
	Br(1)···C(11')	3·663 (13)	C(8)····C(2 ^{iv})	3·633 (17)			
	Br(2)···Br(2''')	3·741 (2)	C(8)····C(3 ^{iv})	3·737 (18)			
	Br(2)···C(1 ^{vi})	3·954 (13)	C(8)····C(6 ^{iv})	3·804 (18)			
	Br(2)···C(1 ^{ix})	3·877 (12)	C(9)····C(2 ^{iv})	3·749 (19)			
	Br(2)···C(2 ^{vi})	3·941 (11)	C(9)····C(8 ^{xi})	3·788 (18)			
	Br(2)···C(11'')	3·924 (11)	C(10)····C(4 ^{viii})	3·940 (19)			
	Br(2)···C(15')	3·998 (13)	C(10)····C(8 ^{xii})	3·749 (17)			
	C(2)····C(11 ^{vii})	3·920 (19)					

mately connected with one another. Atom Br(2) contacts (at the van der Waals distance) atom Br(2), related by a centre of symmetry, and carbon atoms of neighbouring molecules (Fig. 2). Also, the two indane rings are surrounded by neighbouring molecules at the van der Waals distances.

All calculations were carried out on an IBM S360-75 computer at the Mitsubishi Computer Centre.

References

- HAGA, T. & MIURA, K. (1969). Private communication. *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP, a Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

Acta Cryst. (1971). B27, 2199

La Liaison Intermoléculaire Oxygène-Halogène en Série Quinonique

PAR JACQUES GAULTIER, CHRISTIAN HAUW ET MAX SCHVOERER

Laboratoire de Cristallographie et Physique Cristalline associé au CNRS, Faculté des Sciences de Bordeaux, 351 Cours de la Libération, 33 Talence, France

(Reçu le 15 octobre 1970)

Crystallography and infrared absorption spectroscopy have made possible a description of the bonding between the oxygen and halogen atoms of quinonic molecules. Its nature, essentially charge-transfer, and its linear geometry are similar to those of hydrogen bonding; a hypothesis is proposed to explain the geometry of these ($n-\sigma$) self-complexes. The bonding strength increases with acceptor strength from Cl through Br to I; fluorine was not considered. The bonding always exists in solution; in the solid state it is not compatible with all molecular conformations or in some cases with strong hydrogen bonds.

Introduction

L'analyse radiocristallographique de nombreux composés quinoniques a montré que les molécules de naphto- ou anthraquinone se disposent toujours dans des plans parallèles, pour former des piles dont la direction moyenne est celle de la croissance du cristal.

Parmi les distances intermoléculaires latérales, des distances anormalement courtes ont été souvent obser-

vées entre atomes d'oxygène et d'halogène ainsi qu'une disposition très particulière des groupements C=O et C-X.

Les auteurs, dans la description qu'ils ont donnée des structures cristallines correspondantes, ont proposé l'hypothèse d'une liaison intermoléculaire dont la nature serait un 'transfert de charge', au sens de Mulliken & Person (1969). La synthèse que nous présentons met en évidence l'existence d'une telle liaison et con-

duit à une comparaison avec la liaison hydrogène. Elle précise le rôle des conformations moléculaires dans l'établissement de la liaison $O \cdots X$, ainsi que des différents halogènes, à l'exception du fluor en raison de sa forte électronégativité. L'étude expérimentale conduite en radiocristallographie et spectroscopie d'absorption infra-rouge a porté sur cinq séries de quinones halogénées: benzoquinones-1,4, naphtoquinones-1,4 et 1,2 anthraquinones-1,4 et 9,10.

Etude radiocristallographique: une géométrie caractéristique

Les conclusions ci-dessous sont déduites de l'étude des structures cristallines de vingt cinq composés chlorés, bromés ou iodés.

(a) Une organisation spécifique s'établit dans la majorité des cas entre le groupement $C(3)-X$ d'une molécule et le groupement $C(1)=O$ d'une molécule homologue. La géométrie de cette organisation est bien définie par l'angle $(C-X \cdots O)$ voisin de 180° et la distance $O \cdots X$ inférieure, le plus souvent, à la somme des rayons de van der Waals des deux atomes. De plus, la direction $O \cdots X$ forme avec le groupement carbonyle et le plan moléculaire qui le contient des angles variables d'une structure à l'autre (Fig. 1).

(b) A l'état cristallin, les diverses séries quinoniques n'ont pas la même capacité à présenter le phénomène:

Benzoquinones-1,4

Sur sept structures où les molécules s'organisent 'en hélice', quatre présentent le phénomène sans ambiguïté (Rees, 1969):

	C-X...O	O...X
Dichloro-2,5 benzoquinone-1,4	164°	3,10 Å
Dibromo-2,5 benzoquinone-1,4	166	3,16
Chloro-2 bromo-5 benzoquinone-1,4	157	3,21
Dichloro-2,3 benzoquinone-1,4	164	3,01

Les trois autres structures connues de la série: Chloro-2, dichloro-2,6 (Rees, 1969) et chloranyle (Chu *et al.*, 1962), substituent à l'organisation latérale $(C-X \cdots O=)$ une organisation $(C=O \cdots C=)$ faisant intervenir les orbitales π des atomes de carbone; il faut remarquer toutefois, que ces deux types d'interaction coexistent dans la dichloro-2,5 benzoquinone-1,4.

Naphtoquinones-1,4

Toutes les structures déterminées sont caractérisées par une distribution des molécules dans des plans parallèles et présentent le phénomène qui est cependant peu marqué dans quelques cas:

	C-X...O	O...X
Bromo-3 naphtoquinone-1,4 (Gaultier & Hauw, 1965a)	170°	3,11 Å
Dibromo-2,3 naphtoquinone-1,4 (Breton-Lacombe, 1967)	168	3,15
Dibromo-2,3 naphtoquinone-1,4 (Breton-Lacombe, 1967)	166	3,22

Dichloro-2,3 naphtoquinone-1,4 (Metras, 1961)	169	3,28
Bromo-2 amino-3 naphtoquinone-1,4 (Gaultier & Hauw, 1966)	167	3,20
Chl.-2 amino-3 naphtoquinone-1,4 (Gaultier & Hauw, 1965c)	145	3,56
Chl.-2 hydroxy-3 naphtoquinone-1,4 (Gaultier & Hauw, 1965b)	147	3,85

Les dérivés chlorés contenant un groupement OH ou NH_2 montrent un affaiblissement des caractères d'alignement et de proximité si important, que les auteurs ont cru devoir abandonner l'hypothèse d'une interaction. Il est permis de rapprocher cette observation de l'existence de liaisons hydrogène fortes ($NH \cdots O$ avec $N \cdots O = 2,85 \text{ \AA}$ et $OH \cdots O$ avec $O \cdots O = 2,75 \text{ \AA}$); toutefois, dans le cas de bromo-2 amino-3 naphtoquinone-1,4 l'alignement $C-Br \cdots O$ n'est pas incompatible avec l'existence de liaisons hydrogène fortes.

Naphtoquinones-1,2

Cette série, isomère de la précédente, a été peu étudiée du point de vue cristallographique; comme ci-dessus, les molécules se répartissent dans des plans parallèles et l'organisation $CX \cdots O$ est encore présente (Courseille *et al.*, 1970):

	C-X...O	O...X
Bromo-3 naphtoquinone-1,2	162°	3,17 Å
Chloro-3 naphtoquinone-1,2	160	3,22

Il faut remarquer cependant, que la présence d'un groupement NH_2 (en position 4) ne donne pas lieu à une telle organisation, contrairement à ce que nous observons en série naphtoquinonique-1,4. C'est du moins ce que montrent les trois formes de bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1,2 [dérivé anhydre, dérivé cristallisé avec une molécule d'eau ou de méthanol (Chasseau & Braire, 1971a, b; Chasseau, Gaultier & Hauw, 1970)].

Anthraquinones-1,4 et 9,10

Les organisations cristallines des cinq composés sont caractérisées par des superpositions de bandes molé-

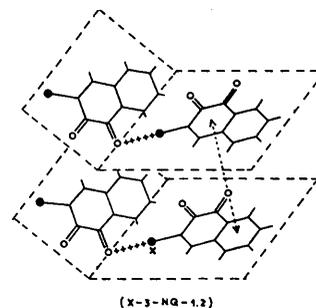


Fig. 1. Arrangement $C-X \cdots O$ dans les halogéno-3-naphtoquinones-1,2.

culaires et ne présentent jamais d'alignement C-X...O. Il s'agit de dibromo-2,3 anthraquinone-1,4 (Gaultier, Geoffre & Hauw, 1967), bromo-1 anthraquinone-9,10 (Bailey, 1958), dibromo-1,5 anthraquinone-9,10 (Klimasenko *et al.*, 1969), dichloro-1,5 anthraquinone-9,10 (Bailey, 1958), dibromo-1,5 anthraquinone-9,10 (Chetkina & Gol'der, 1967), diodo-1,5 anthraquinone-9,10 (Chetkina & Gol'der, 1967).

Elles présentent par contre, des relations de type C-X...X (Br...Br \approx 3,65 Å I...I \approx 3,80 Å).

Il apparaît donc que la conformation moléculaire bicyclique est particulièrement favorable à la création de l'arrangement C-X...O, bien plus que la conformation monocyclique. La conformation tricyclique semble bien incompatible avec un tel arrangement.

(c) Les observations sur de nombreux dérivés homologues permettent de comparer la capacité des atomes de brome et de chlore à s'engager avec l'oxygène d'un groupement carbonyle dans l'organisation C-X...O.

Dibromo-2,5 benzoquinone-1,4	C-X...O 166°	O...Br 3,16 Å
Dichloro-2,5 benzoquinone-1,4	C-Cl...O 164	O...Cl 3,10
Dibromo-2,3 naphtoquinone-1,4	C-Br...O 168	O...Br 3,15
Dichloro-2,3 naphtoquinone-1,4	C-Cl...O 169	O...Cl 3,28
Bromo-2 amino-3 naphtoquinone-1,4	C-Br...O 167	O...Br 3,20
Chloro-2 amino-3 naphtoquinone-1,4	C-Cl...O 145	O...Cl 3,56
Bromo-3 naphtoquinone-1,2	C-Br...O 162	O...Br 3,17
Chloro-3 naphtoquinone-1,2	C-Cl...O 160	O...Cl 3,22

Pour chacun de ces couples, les valeurs angulaires sont très voisines bien que l'on observe en général une valeur légèrement plus élevée pour le dérivé bromé; le couple d'amino-3 naphtoquinone-1,4 fait exception par la valeur très faible observée dans le dérivé chloré. La comparaison des distances est plus déterminante et permet de distinguer nettement dérivés bromés et dérivés chlorés. La distance O...Br est, dans tous les cas, très inférieure à 3,35 Å alors que O...Cl est une fois seulement inférieure à 3,20 Å (somme des rayons

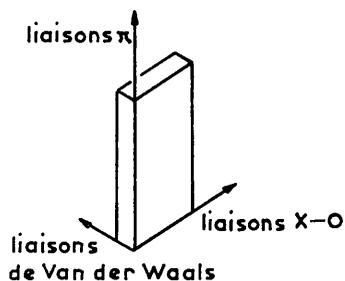


Fig. 2. Forme cristalline des naphtoquinones.

de van der Waals). Les valeurs 3,56 Å (Chloro-2 amino-3 naphtoquinone-1,4) ou 3,85 Å (Chloro-2 hydroxy-3 naphtoquinone), ne faisant qu'accentuer cette différence entre atomes de brome et de chlore.

On peut en conclure que le brome est plus apte que le chlore à créer un arrangement C-X...O bien défini (valeur à peu près constante de l'angle C-Br...O) et rigide (distances O...Br relativement inférieures aux distances O...Cl).

Le seul dérivé iodé analysé appartient aux anthraquinones-9,10 qui ne présentent pas d'organisation C-X...O. On peut penser toutefois que l'atome d'iode, au moins pour des molécules de faible encombrement, telles que benzoquinones ou naphtoquinones, pourrait participer à des interactions de même type que C-Br...O ou C-Cl...O. C'est ce point de vue que nous avons adopté lors de l'étude infra-rouge. Quant au comportement de l'atome de fluor, la question reste posée.*

(d) Nous avons également recherché les éventuelles modifications de la longueur des liaisons C=O et C-X participant à l'organisation décrite ci-dessus.

Les structures des dérivés halogénés de la benzoquinone-1,4 déterminées pourtant avec une bonne précision [$\sigma(\text{C}=\text{O}) \approx \sigma(\text{C}-\text{Cl}) \approx 0,004$ Å; $R \approx 0,03$] n'ont pas permis de mettre en évidence une modification significative des longueurs C=O et C-X.

	C=O	C-Cl	C=O	C-Cl
Dichloro-2,3 benzoquinone-1,4	1,222 Å	1,715 Å	-	-
Dichloro-2,5 benzoquinone-1,4	1,222	1,717	-	-
Chloro-2 benzoquinone-1,4	-	-	1,226 Å	1,717 Å
Dichloro-2,6 benzoquinone-1,4	-	-	1,217	1,727

Un calcul de la dispersion des longueurs a conduit à des valeurs très faibles: 0,005 Å pour C-Cl dont la valeur moyenne est 1,719 Å, 0,004 Å pour C=O dont la valeur moyenne est de 1,223 Å.

Les observations en séries naphtoquinoniques-1,4 et 1,2, bien que moins précises que les précédentes, sont sensiblement de même nature. Les longueurs C=O se répartissent autour de 1,20 Å avec une faible dispersion, que le groupement soit lié ou libre. Les longueurs C-X correspondantes peuvent différer de 0,07 Å mais cette valeur ne paraît pas significative compte tenu de la précision avec laquelle les structures ont été déterminées.

(e) Enfin, l'étude des formes cristallines de dérivés mettant en présence des groupements C-X et C=O permet de conclure à l'existence de liaisons intermoléculaires relativement fortes.

* Depris la rédaction de cet article les auteurs ont déterminé la structure du dérivé iodo-3 naphtoquinone-1,4, qui présente une liaison forte C-I...O (168° et 3,21 Å) et celle du dérivé difluoro-2,3 naphtoquinone-1,4 sans liaison de ce type (à paraître).

La théorie de Hartman & Perdok (1952) fait correspondre les directions principales de croissance du cristal à la formation de liaisons: les 'periodic bonding chains', favorisent d'autant mieux la croissance du cristal qu'elles sont énergétiques. Si nous nous limitons à l'exemple de la série naphtoquinonique, nous constatons que dans tous les cas:

- la direction d'allongement du cristal est celle des empilements, c'est-à-dire, d'un ensemble fortement énergétique de liaisons (de type π , de Coulomb, de polarisation ...)
- la direction de moyen allongement est celle des alignements $C-X \cdots O$
- la direction 'd'aplatissement' ne correspond à aucune liaison caractérisée (Fig. 2).

Etude spectroscopique: Une liaison à caractère systématique

Pour compléter ces observations et démontrer qu'une telle organisation traduisait une liaison intermoléculaire effective, nous avons étudié par spectroscopie infrarouge ses manifestations au niveau des bandes d'absorption du vibrateur $C=O$ (vers $1600-1750 \text{ cm}^{-1}$). Le vibrateur $C=O$ a été très étudié en série quinonique (Deschamps, 1958). Il a également fait l'objet de nombreux travaux sur les phénomènes de complexion où sa participation se caractérise par l'apparition d'une bande nouvelle (Dasch, 1959; Pullin *et al.*, 1958). Pour ces raisons, il a été choisi, de préférence au vibrateur $C-X$.

Principe de l'expérience

L'étude spectroscopique a porté sur les produits cristallisés et en solution. Comme ces produits sont peu solubles dans les solvants non polaires usuels, l'analyse des interactions de type $[A] \cdots [A]$ entre molécules de quinones est délicate.

Pour résoudre cette difficulté, nous avons eu recours à un artifice consistant à ajouter à la solution de quinone des molécules de brome ou d'iode. Celles-ci

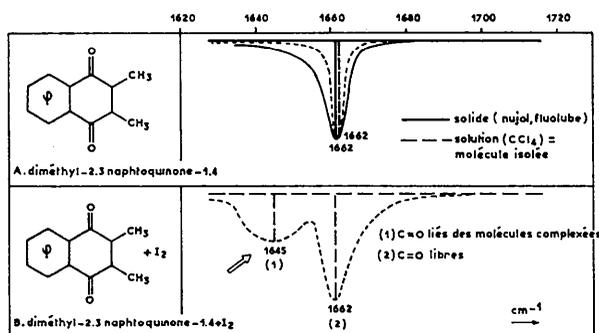


Fig. 3. Spectre A: Les spectres à l'état solide et en solution sont très semblables et montrent une seule bande $\nu_{C=O}$ libres. Spectre B: Addition d'iode. $\nu_{C=O}$ libres ne sont pas modifiés. Apparition d'une bande de plus basse fréquence $\nu_{C=O}$ correspondant à l'interaction $C=O \cdots I-I$.

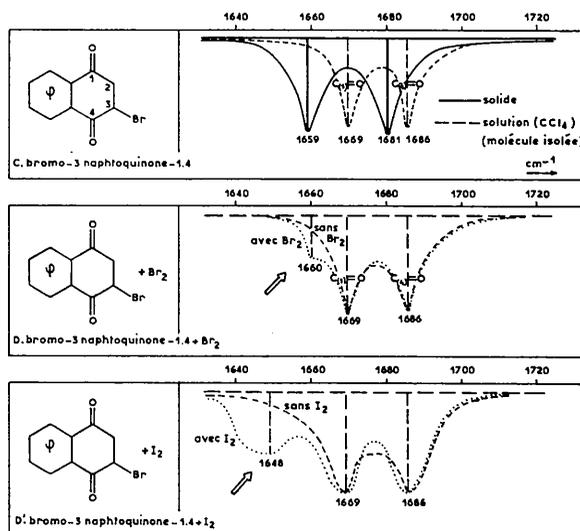


Fig. 4. Spectre C: Le spectre à l'état solide diffère de celui en solution par des fréquences plus basses ($\Delta\nu = -5$ et -10 cm^{-1}). (L'attribution des bandes est due à Deschamps (1958). La fréquence la plus élevée correspond au groupement $C=O$ pour lequel l'halogène est en position α : il s'agit ici de $C(4)=O$.) La structure cristalline suggère que le déplacement le plus important peut être rapporté à l'interaction $C_1=O \cdots Br$. Spectres D et D': Addition de brome et d'iode. $\nu_{C(1)=O}$ et $\nu_{C(4)=O}$ libres ne sont pas modifiés. Apparition d'une bande nouvelle de plus basse fréquence sur le flanc de la band $C(1)=O$.

sont particulièrement aptes à se complexer au niveau des groupements carbonyles. On crée ainsi des interactions de type $[A] \cdots [X_2]$ plus faciles à mettre en évidence par spectroscopie, car la concentration $[X_2]$ peut être forte. Cette procédure, suggérée par l'identité des organisations $X-X \cdots O$ (Hassel *et al.*, 1962) et $C-X \cdots O$, permettra également de comparer la nature des interactions correspondantes.

Expérimentation en série naphtoquinonique-1,4

(a) La diméthyl-2,3 naphtoquinone-1,4 a été choisie comme composé de référence en raison des propriétés de ses structures moléculaire et cristalline qui confèrent une grande identité aux deux groupements carbonyles (Breton-Lacombe, 1967) (Fig. 3).

(b) Exemple de la bromo-3 naphtoquinone-1,4. Les spectres sont compliqués par l'effet de substituants en position α d'un groupement $C=O$ (Fig. 4).

L'examen des valeurs portées sur les spectres montre que les abaissements de fréquence sont du même ordre selon que l'on passe de la molécule halogénée isolée à la molécule dans le cristal, ou que l'on passe de la molécule isolée à la molécule complexée avec X_2 : les liaisons $C=O \cdots X-C$ qui s'établissent dans l'autocomplexe sont donc équivalentes aux liaisons $C=O \cdots X-X$.

L'abaissement des fréquences, plus marqué pour l'iode que pour le brome, pourrait indiquer une interaction plus énergétique dans le premier cas.

Généralisation

Les expériences réalisées jusqu'à présent avec les dérivés halogénés de la naphthoquinone-1,2 et de anthraquinone-1,4 confirment dans tous les cas les conclusions précédentes.

(a) Naphthoquinones-1,2

L'addition de brome ou d'iode à la bromo-3 naphthoquinone-1,2 conduit à des phénomènes rigoureusement identiques à ceux donnés par la bromo-3 naphthoquinone-1,4.

L'exemple du dérivé chloré permet de suivre les déplacements de la bande du groupement C=O 'lié' en fonction de la nature du partenaire halogéné: 1675 (Cl), 1670 (Br), 1665 cm^{-1} (I). Cette évolution pourrait rendre compte de l'énergie croissante de l'interaction comme le suggère l'analyse radiocristallographique, lorsque l'on passe du chlore, au brome, et à l'iode (Fig. 5).

(b) Anthraquinones-1,4

Bien que l'état cristallin ne présente pas d'organisation propre à créer des liaisons de type $\text{O} \cdots \text{X}$, les observations en solution sont les mêmes qu'en série naphthoquinonique.

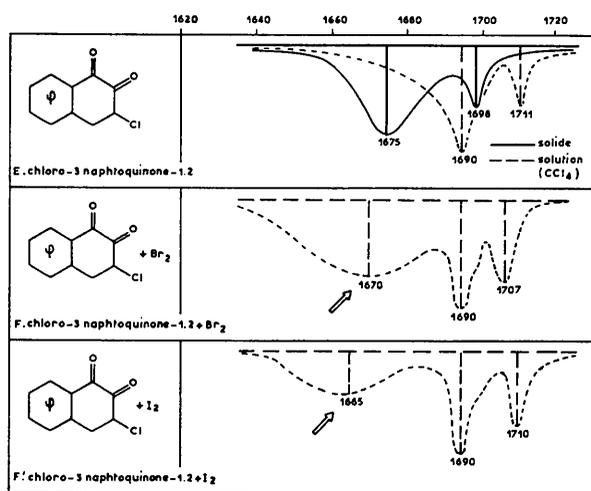


Fig. 5. Spectre E: Les spectres à l'état solide et en solution. Spectre F et F': Addition de brome et d'iode.

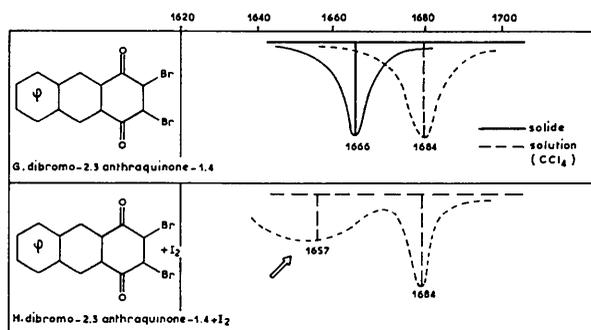


Fig. 6. Spectre G: Les spectres à l'état solide et en solution. Spectre H: Addition d'iode.

La dibromo-anthraquinone-1,4, par exemple, montre une seule bande $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ à l'état solide ou en solution (Fig. 6). L'addition d'iode (spectre H) ne modifie pas la fréquence des groupements C=O 'libres'. Cependant, une bande apparaît à 1657 cm^{-1} qui atteste de la formation du complexe 'dibromo anthraquinone . . . iode' dans la solution.

Discussion et conclusion

(a) Nature de la liaison oxygène-halogène

La contribution relative des forces électrostatiques et de transfert de charge à l'énergie de formation et aux moments dipolaires de complexes donneur-accepteur a donné lieu à maints travaux et discussions remettant parfois en cause le concept même de transfert de charge.

Il semble, en effet, qu'une trop grande importance ait pu être accordée indistinctement aux forces de transfert de charge. Dans un article récent Mulliken & Pearson (1969) développait le point de vue suivant:

- La stabilité des complexes ($\pi-\pi$), ($\pi-\sigma$) peut être attribuée aux forces électrostatiques (Coulomb, polarisation). La contribution des forces de transfert de charge n'en est pas négligeable pour autant.

- La stabilité des complexes forts ($n-\sigma \dots$), en revanche, est le fait de forces de transfert de charge prépondérantes. Celles-ci rendent compte des valeurs élevées des énergies de stabilisation ou des moments dipolaires.

Les associations de molécules d'halogène et de molécules comportant un groupement C=O appartiennent à cette catégorie de complexes forts de type ($n-\sigma$). Aussi, Hassel *et al.* (1959, 1962) ont-ils défini la liaison $\text{O} \cdots \text{X}$ qui les caractérise comme une liaison par transfert de charge.

La complexion qui nous intéresse met en jeu les mêmes atomes, oxygène et halogène. Elle coexiste, dans le cas des naphthoquinones, en particulier, avec des complexions de type ($\pi-\pi$) correspondant à l'empilement des molécules parallèles entre elles. Cependant, les observations radiocristallographiques sur la géométrie des enchaînements $\text{C}=\text{O} \cdots \text{X}-\text{C}$ et $\text{C}=\text{O} \cdots \text{X}-\text{X}$ ou les observations spectroscopiques sur les fréquences d'absorption des groupements C=O liés à X-C ou X-X sont absolument identiques. Nous pensons par conséquent, que les liaisons $\text{C}-\text{X} \cdots \text{O}$ et $\text{X}-\text{X} \cdots \text{O}$ sont bien de même nature: essentiellement un transfert de charge.

Ce transfert s'affaiblit quand la distance $\text{O} \cdots \text{X}$ s'accroît en même temps que l'alignement $\text{C}-\text{X} \cdots \text{O}$ est moins rigoureux. Si la distance est grande, comme c'est le cas pour certains dérivés chlorés, la géométrie caractéristique de la liaison est malgré cela à peu près conservée, laissant à penser qu'un certain caractère de transfert de charge subsiste encore.

(b) Fixation de la géométrie

L'orientation relative des groupes C=O et C-X nous paraît être le caractère le plus remarquable de la liaison

O...X, l'angle (C-X...O) étant voisin de 180° alors que l'angle (C=O...X) est quelconque.

Pour expliquer ces caractères, directif au niveau de l'halogène, non directif au niveau de l'oxygène,* il a été fait appel aux modes d'hybridation des atomes d'halogène et d'oxygène (Hauw, 1967). L'explication proposée, satisfaisante pour l'enchaînement C-X...O, ne l'était plus dans le cas de C=O...X. Elle a donc été abandonnée provisoirement au profit de l'hypothèse suivante que nous élaborons actuellement du point de vue théorique et qui rend compte plus complètement des résultats expérimentaux.

L'atome d'oxygène du groupement C=O a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6$. Il est porteur d'un excès de charge négative qui devrait occuper les niveaux $3s 3p$. Dans ces conditions les orbitales de l'atome d'oxygène pourraient être de la forme:

$$\psi = a\psi_{2s} + (b\psi_{2p_x} + c\psi_{2p_y} + d\psi_{2p_z}) + e\psi_{3s} \\ + (f\psi_{3p_x} + g\psi_{3p_y} + h\psi_{3p_z}).$$

Les orbitales $3s$ et $3p$ doivent avoir en première approximation un caractère *non directif* en raison d'un couplage assez faible avec les orbitales $2s$ et $2p$ qui forment la liaison C=O. Ainsi l'atome d'oxygène serait donneur dans 'tout l'espace'.

L'atome d'halogène, dans le groupement C-X, a la configuration $ns^2 np^6$ et ses orbitales atomiques, intervenant dans la liaison X...O, sont donc partiellement utilisées, contrairement à celles de l'oxygène. Ce qui explique le caractère fortement orienté de la liaison X...O par la préexistence de la liaison C-X.

(c) Empêchement ou gêne à l'établissement de la liaison O...X

Dans les cristaux de structure connue des quinones halogénées, la liaison O...X s'établit presque toujours entre molécules de naphtoquinone, souvent entre celles de benzoquinone, jamais entre celles d'antraquinone.

Sa formation systématique en solution, que la quinone soit mono, bi ou tricyclique, montre qu'elle ne traduit pas une 'qualité' moléculaire et que toutes les molécules de quinones halogénées manifestent une aptitude certaine à se lier latéralement. L'absence de liaisons O...X dans quelques cristaux pourrait dépendre des trois facteurs:

- la conformation moléculaire: la forme bicyclique est privilégiée
- la présence de liaisons hydrogène concurrentielles: si la liaison O...X subsiste dans la bromo-3 amino-2 naphtoquinone-1,4, elle s'atténue considérablement dans la chloro-3 amino-2 naphtoquinone-1,4 et n'existe plus dans la bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1,2
- le caractère faiblement accepteur de l'halogène: c'est essentiellement le cas du chlore.

(d) Liaison hydrogène et liaison O...X

Il est possible de rapprocher ce modèle de liaison O...X de celui que Sokolov (1965) a proposé pour la liaison hydrogène. Ils sont comparables:

- par leur nature: essentiellement un transfert de charge de type donneur (l'oxygène) - accepteur (l'hydrogène ou l'halogène)
- par leur géométrie: d'une part, l'alignement systématique des enchaînements A-H...O ou C-X...O, l'oxygène jouant le rôle de donneur dans une direction quelconque, d'autre part, la distance donneur-accepteur très souvent inférieure à la somme des rayons de van der Waals des deux atomes.

Les auteurs remercient M le Dr Pham Van Huong, Maître de Recherche au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, pour l'aide qu'il a bien voulu leur apporter en spectroscopie d'absorption infra-rouge.

Références

- BAILEY, M. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 103.
 BRETON-LACOMBE, M. (1967). *Acta Cryst.* **6**, 1031.
 CHASSEAU, D. & BRAVIC, G. (1971a). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **272**, 1215.
 CHASSEAU, D. & BRAVIC, G. (1971b). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **272**, 377.
 CHASSEAU, D., GAULTIER, J. & HAUW, C. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **270**, 1452.
 CHETKINA, L. & GOL'DER, G. A. (1967). *Soviet Physics, Cryst.* **12**, 349.
 CHU, S. S. C., JEFFREY, G. A. & SAKURAI, T. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 661.
 COURSEILLE, C., GAULTIER, J., HAUW, C. & SCHVOERER, M. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **270**, 687.
 DASCH, L. (1959). *Spectrochim. Acta*, 726.
 DESCHAMPS, J. (1958). Thèses Bordeaux.
 GAULTIER, J., GAY, R. & HAUW, C. (1969). *Thérapie*, **24**, 643, 656.
 GAULTIER, J., GEOFFRE, S. & HAUW, C. (1967). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **264**, 697.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965a). *Acta Cryst.* **18**, 604.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965b). *Acta Cryst.* **19**, 580.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965c). *Acta Cryst.* **19**, 585.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 620.
 GAULTIER, J., HAUW, C. & BRETON-LACOMBE, M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 231.
 HARTMAN, R. & PERDOK, W. (1952). *Proc. Akad. Amsterdam*, **B55**, 134.
 HASSEL, O., GROTH, P. & ROMMING, C. (1962). *Acta Chem. Scand.* **16**, 2311.
 HASSEL, O. & RØMMING, C. (1962). *Quart. Rev.* **16**, 1.
 HASSEL, O. & STRØMME, K. O. (1959). *Acta Chem. Scand.* **13**, 275.
 HAUW, C. (1967). Thèses Bordeaux.
 KLIMASENKO, N. L., GOL'DER, G. A. & ZHDANOV, G. S. (1969). *Soviet Physics, Cryst.* **14**, 207.
 MÉTRAS, J.-C. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 153.
 MULLIKEN, R. S. & PERSON, W. B. (1969). *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3409.
 PULLIN, A. & POLLACK, J. (1958). *Trans. Faraday Soc.* **54**, 11.
 REES, B. (1969). Thèses Strasbourg.
 SOKOLOV, N. D. (1965). *An. Chim.* **10**, 497.

* Souvent observé également dans le cas de groupements C=O participant à des liaisons hydrogène.