

- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 45–55.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 99–101. Birmingham: Kynoch Press.
- KITAIGORODSKY, A. I. (1973). *Molecular Crystals and Molecules, Physical Chemistry*, Vol. 29, edited by E. M. LOEBL. New York: Academic Press.
- KOCH, M. H. J. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 67–70.
- PETTIT, G. R., ODE, R. H., HERALD, C. L., VON DREELE, R. B. & MICHEL, C. (1976). *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 4677–4678.
- ROLLETT, J. S. & CARRUTHERS, R. S. (1974). Private communication.
- SMITS, D. W. & WIEBENGA, E. H. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 531–539.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151–152.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1052–1057

Structure Cristalline de Complexes Moléculaires en Série Naphtoquinonique. I. Structure du Complexe 1 : 1 entre la Naphtoquinone-1,4 et l'Hydroquinone

PAR A. THOZET

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 600, Université Claude Bernard Lyon I, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

ET J. GAULTIER

Laboratoire de Cristallographie et Physique Cristalline, Associée au CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France

(Reçu le 28 juin 1976, accepté le 21 septembre 1976)

The crystal of the molecular complex between hydroquinone and 1,4-naphthoquinone is orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, with $a = 6.145$ (2), $b = 26.820$ (4), $c = 7.768$ (2) Å, $Z = 4$. The structure has been determined by direct methods and refined to $R = 0.047$ for the 1376 reflexions recorded with an automatic single-crystal diffractometer. The molecular structure of each component shows no difference from that found in the pure complex product. The structure appears in the form of 'molecular sheets' parallel to the (010) plane and linked by van der Waals bonds. In a sheet along the [001] direction, there are alternate hydroquinone and naphthoquinone molecules bound to each other. The molecules are almost parallel. The C=O group of naphthoquinone is over the phenyl ring of hydroquinone and the OH group of hydroquinone is over the primary ring of naphthoquinone (distance of about 3.2 Å). There are very strong interactions between these two molecules and hydrogen bonds between these columns along the [201] direction. Each molecule of one species is bound to two molecules of the other species ($O \cdots O = 2.73$ Å).

Introduction

Les quinones forment des complexes moléculaires avec des espèces chimiques diverses comme les phénols. Si les nombreux complexes de la *para*-benzoquinone ont fait l'objet d'études approfondies, en revanche peu de complexes de la naphthoquinone-1,4 ont été préparés; quelques uns ont été obtenus à l'état solide, parmi ceux-ci le complexe naphthoquinone–hydroquinone connu depuis longtemps (Urban, 1907; Anderson, 1937).

Actuellement une attention particulière est prêtée à la complexation des naphthoquinones car elle intervient dans divers processus biologiques importants, par exemple l'antiactivité vitaminique K (Bravic, 1975). L'étude rapportée ici est la première d'une série dont l'objet est la caractérisation de l'interaction (sa géométrie, son énergie, sa nature) par des techniques

radiocristallographiques, calorimétriques, spectroscopiques. L'étude d'une semi-conduction est possible.

Partie expérimentale

Les cristaux utilisés dans cette étude ont été obtenus selon la méthode de Madinaveita (1929). Nous avons dissous la naphthoquinone et l'hydroquinone en quantité équimoléculaire dans la plus petite quantité possible d'éther sulfurique. Nous avons ajouté de l'éther de pétrole et la solution laissée au réfrigérateur a donné des cristaux à l'éclat métallique, de couleur vert foncé en réflexion et rouge en transmission.

La fusion de ces cristaux est observée à 123°C par ATD et contrôlée au microscope polarisant équipé d'une platine chauffante.

Les mesures d'intensité ont été effectuées avec un diffractomètre automatique trois cercles Siemens (Institut Laue-Langevin, Grenoble) en utilisant le rayonnement Cu $K\alpha$. Les réflexions ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée ($\mu = 8,4 \text{ cm}^{-1}$). A partir des données angulaires de 14 réflexions, les paramètres cristallins ont été affinés.

Données cristallographiques

Orthorhombique, $P2_12_12_1$; $a = 6,145$ (2), $b = 26,820$ (4), $c = 7,768$ (2) Å; $V = 1280$ Å³; $D_x^* = 1,392$ g cm⁻³; $Z = 4$; $F(000) = 560$; nombre de réflexions 1376; angle θ maximum 70°.

La structure a été déterminée par méthode directe au moyen du programme *MULTAN* (Germain, Main &

* Pour une molécule de naphtoquinone et une molécule d'hydroquinone dans l'unité asymétrique.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^3$ pour les atomes hydrogène; $\times 10^4$ pour les autres atomes) et écarts types

Molécule de	x	y	z
naphtoquinone-1,4			
C(1)	2348 (7)	1320 (2)	241 (5)
C(2)	2814 (7)	1833 (1)	803 (5)
C(3)	4598 (7)	1941 (1)	1701 (6)
C(4)	6226 (3)	1558 (1)	2152 (5)
C(5)	7211 (7)	654 (1)	2076 (6)
C(6)	6743 (8)	167 (2)	1646 (7)
C(7)	4841 (8)	52 (1)	773 (7)
C(8)	3430 (7)	428 (2)	299 (6)
C(9)	3874 (6)	918 (1)	740 (5)
C(10)	5775 (6)	1034 (1)	1641 (5)
O(1)	710 (5)	1228 (1)	-620 (4)
O(4)	7893 (5)	1681 (1)	2914 (4)
H(2)	184 (8)	214 (2)	48 (6)
H(3)	482 (8)	230 (2)	211 (6)
H(5)	856 (8)	70 (2)	264 (6)
H(6)	781 (9)	-12 (2)	213 (7)
H(7)	457 (9)	-29 (2)	57 (7)
H(8)	224 (9)	38 (2)	-37 (7)
Molécule d'hydroquinone			
C(21)	2800 (6)	1355 (1)	-4652 (5)
C(22)	2820 (7)	1856 (1)	-4214 (5)
C(23)	4505 (7)	2047 (1)	-3217 (6)
C(24)	6160 (6)	1738 (1)	-2651 (5)
C(25)	6153 (6)	1235 (1)	-3105 (5)
C(26)	4478 (7)	1046 (1)	-4096 (6)
O(21)	1194 (5)	1146 (1)	-5643 (4)
O(24)	7767 (5)	1937 (1)	-1634 (4)
H(21)	17 (8)	143 (2)	-590 (6)
H(22)	154 (8)	210 (2)	-463 (6)
H(23)	438 (8)	239 (2)	-285 (6)
H(24)	876 (8)	164 (2)	-140 (6)
H(25)	736 (8)	102 (2)	-261 (6)
H(26)	440 (8)	73 (2)	-441 (6)

Woolfson, 1971). Les phases de 439 facteurs de structures normalisés, de valeur supérieure à 0,91, ont été obtenues à partir de la séquence de départ: $224 \pi/4$, $234 \pi/4$, $356 \pi/4$, $3,16,4 \pi/4$, $0,25,3 \pi/2$.

La série de Fourier correspondante a montré des maxima que nous avons reconnus comme les atomes de carbone et d'oxygène des deux molécules du motif cristallin.

Les coordonnées atomiques, les facteurs de température ont été précisés par méthode de moindres carrés (Ahmed, Hall, Pippy & Saunderson, 1966) utilisant l'approximation des blocs diagonaux. Le schéma de pondération, utilisé pour minimiser la fonction $\sum w(F_o - F_c)^2$ est le suivant: $\sqrt{w} = 1$ si $|F_o| < |F_o(\text{max})|/3$; $\sqrt{w} = |F_o(\text{max})|/3|F_o|$ si $|F_o| > |F_o(\text{max})|/3$.

Les atomes d'hydrogène ont été introduits dans les derniers cycles d'affinement en supposant leur agitation thermique isotrope ($B = 3,32$ Å²). Le facteur R final est égal à 4,47.*

Tous les calculs ont été effectués à l'aide des ordinateurs IBM 370 du CIRCE (Orsay).

Le Tableau 1 donne les coordonnées atomiques, le Tableau 2 les facteurs de température anisotrope $T_i = \exp[-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{23}kl + B_{13}hl + B_{12}hk)]$.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32157: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) avec écarts types

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
Molécule de naphtoquinone-1,4						
C(1)	151 (10)	13 (1)	118 (8)	0 (3)	-24 (16)	0 (5)
C(2)	193 (11)	10 (1)	139 (8)	5 (3)	-16 (18)	20 (4)
C(3)	218 (12)	8 (1)	144 (8)	2 (3)	-32 (18)	4 (4)
C(4)	169 (10)	9 (1)	131 (7)	-2 (3)	-44 (16)	-4 (4)
C(5)	202 (11)	10 (1)	211 (10)	-7 (3)	-125 (20)	11 (5)
C(6)	269 (14)	10 (1)	266 (12)	-12 (3)	-88 (24)	21 (5)
C(7)	288 (14)	9 (1)	260 (12)	-26 (3)	22 (25)	-7 (5)
C(8)	221 (12)	12 (1)	190 (10)	-21 (3)	-43 (20)	-20 (5)
C(9)	152 (10)	10 (1)	126 (7)	-5 (3)	-2 (16)	-1 (4)
C(10)	167 (10)	8 (1)	130 (7)	-1 (3)	-23 (16)	2 (4)
O(1)	182 (8)	17 (1)	213 (7)	-9 (3)	-157 (14)	-10 (4)
O(4)	206 (8)	10 (1)	200 (6)	-3 (3)	-158 (14)	-16 (3)
Molécule d'hydroquinone						
C(21)	141 (9)	11 (1)	118 (7)	6 (3)	-32 (16)	-4 (4)
C(22)	163 (10)	11 (1)	135 (7)	10 (3)	-31 (17)	13 (4)
C(23)	206 (11)	9 (1)	153 (8)	1 (3)	-21 (18)	7 (4)
C(24)	158 (10)	10 (1)	140 (8)	0 (3)	-38 (16)	-6 (4)
C(25)	155 (10)	9 (1)	152 (8)	7 (3)	-54 (17)	9 (4)
C(26)	177 (10)	9 (1)	155 (8)	-0 (3)	-52 (17)	2 (4)
O(21)	203 (8)	13 (1)	209 (6)	-5 (3)	-164 (15)	-11 (3)
O(24)	213 (8)	12 (1)	213 (7)	-13 (3)	-144 (15)	-21 (3)

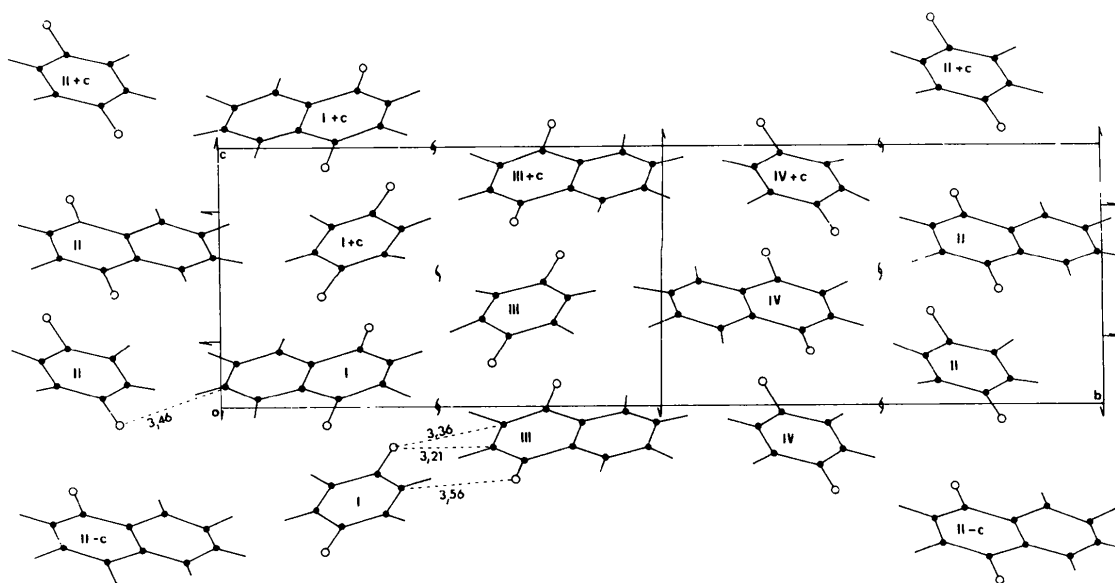


Fig. 1. Projection de la structure suivant a.

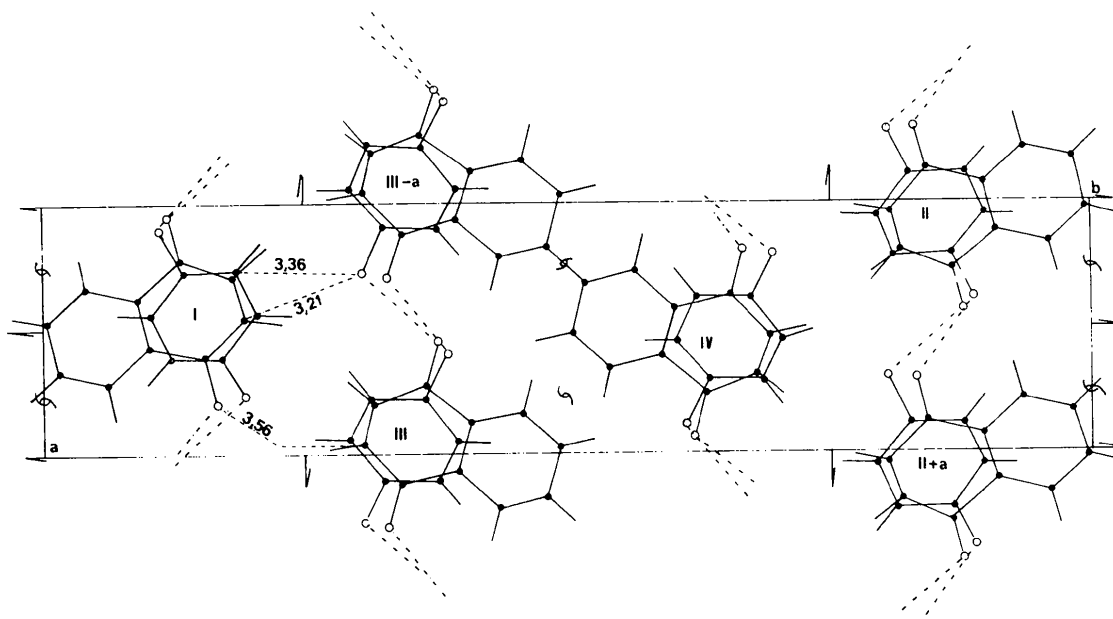


Fig. 2. Projection de la structure suivant c.

La Fig. 1 donne la projection de la structure selon la direction [100], la Fig. 2 selon [001].

Description de la structure

Géométrie des molécules

(i) *Molécule d'hydroquinone.* La molécule d'hydroquinone est régulière. Les Tableaux 3 et 4 donnent les

valeurs des longueurs de liaison et des angles de valence, leurs écarts aux valeurs théoriques ne sont pas significatifs [$\bar{l}(C-O) = 1,39 \text{ \AA}$; $\bar{l}(C-O) = 1,37 \text{ \AA}$]. L'équation du plan moyen du cycle benzénique calculée par méthode de moindres carrés (Blow, 1960) s'écrit:

$$0,5191X + 0,2084Y - 0,8289Z = 4,6492;$$

ce cycle peut être considéré comme plan, aucune valeur n'étant supérieure à $0,006 \text{ \AA}$ ($\chi^2 = 3,8$, Tableau 5). L'atome d'oxygène O(24) s'écarte de façon signifi-

cative (0,04 Å); cette déformation est provoquée par l'empilement moléculaire.

La molécule d'hydroquinone n'est pas différente de celle observée dans le cristal d'hydroquinone (Maartman-Moe, 1966) et dans le complexe benzoquinone-hydroquinone (Sakurai, 1965, 1968); on note en particulier la même dissymétrie des angles de liaisons C—C—OH (Fig. 3) qui rend compte des liaisons hydrogènes intermoléculaires.

(ii) *Molécule de naphtoquinone*. Les atomes du cycle phényle sont sensiblement coplanaires, aucun d'entre eux ne s'écarte de plus de 0,010 Å du plan d'équation:

$$0,4827X + 0,1180Y - 0,8678Z = 0,9411.$$

Tableau 3. Longueurs des liaisons (Å) et écarts types

Molécule de naphtoquinone

C(1)—C(2)	1,472 (6)	C(10)—C(5)	1,390 (5)
C(1)—C(9)	1,480 (6)	C(1)—O(1)	1,234 (6)
C(2)—C(3)	1,341 (6)	C(4)—O(4)	1,229 (5)
C(3)—C(4)	1,476 (5)	C(2)—H(2)	1,10 (5)
C(4)—C(10)	1,485 (5)	C(3)—H(3)	1,03 (4)
C(5)—C(6)	1,380 (6)	C(5)—H(5)	0,96 (5)
C(6)—C(7)	1,385 (7)	C(6)—H(6)	1,07 (5)
C(7)—C(8)	1,381 (6)	C(7)—H(7)	0,94 (5)
C(8)—C(9)	1,387 (6)	C(8)—H(8)	0,90 (5)
C(9)—C(10)	1,396 (6)		

Molécule d'hydroquinone

C(21)—C(22)	1,386 (5)	C(24)—O(24)	1,373 (5)
C(22)—C(23)	1,390 (6)	C(22)—H(22)	1,06 (5)
C(23)—C(24)	1,383 (6)	C(23)—H(23)	0,96 (4)
C(24)—C(25)	1,394 (5)	C(25)—H(25)	1,02 (5)
C(25)—C(26)	1,383 (5)	C(26)—H(26)	0,89 (5)
C(26)—C(21)	1,393 (5)	O(21)—H(21)	1,02 (5)
C(21)—O(21)	1,372 (5)	O(24)—H(24)	1,03 (5)

Il n'en est pas de même pour les atomes de l'enchaînement quinonique qui sont tous hors du plan. La perturbation affecte particulièrement les atomes de carbone C(3) et d'oxygène O(1). Ce résultat ne surprend pas et confirme bien les observations antérieures selon lesquelles l'enchaînement est facilement déformé par interactions atomiques.

Longueurs et angles de liaisons rendent compte de la symétrie axiale de la molécule libre. Les longueurs sont celles attendues dans un tel système conjugué; on note toutefois, le caractère double liaison très accusée de la liaison C(2)—C(3). La conformation de la molécule de naphtoquinone complexée n'est donc pas différente de celle de la molécule non complexée (Gaultier, 1966).

Tableau 5. Ecarts des atomes par rapport aux plans des cycles benzéniques et phényles

Hydroquinone: écarts (Å) des atomes au plan du cycle benzénique

C(21)	-0,003	O(21)	0,006
C(22)	0,000	O(24)	-0,040
C(23)	0,003	H(22)	-0,008
C(24)	-0,005	H(23)	-0,080
C(25)	0,003	H(25)	-0,050
C(26)	0,001	H(26)	0,003

Naphtoquinone: écarts (Å) des atomes au plan du cycle phényle

C(1)	0,011	C(10)	-0,007
C(2)	-0,068	O(1)	0,076
C(3)	-0,110	O(4)	0,032
C(4)	-0,052	H(2)	-0,069
C(5)	-0,006	H(3)	-0,206
C(6)	0,003	H(5)	0,049
C(7)	-0,010	H(6)	-0,097
C(8)	0,009	H(7)	-0,062
C(9)	-0,000	H(8)	0,089

Tableau 4. Angles de liaison et écarts types

Molécule de naphtoquinone

C(9)—C(1)—C(2)	118,7 (3)	C(2)—C(1)—O(1)	120,5 (4)
C(1)—C(2)—C(3)	121,2 (4)	C(9)—C(1)—O(1)	120,9 (4)
C(2)—C(3)—C(4)	122,1 (4)	C(1)—C(2)—H(2)	122 (3)
C(3)—C(4)—C(10)	117,9 (3)	C(3)—C(2)—H(2)	117 (3)
C(4)—C(10)—C(5)	120,7 (4)	C(2)—C(3)—H(3)	118 (3)
C(4)—C(10)—C(9)	120,0 (3)	C(4)—C(3)—H(3)	120 (3)
C(10)—C(5)—C(6)	120,3 (4)	C(10)—C(5)—H(5)	125 (3)
C(5)—C(6)—C(7)	120,2 (4)	C(6)—C(5)—H(5)	114 (3)
C(6)—C(7)—C(8)	120,1 (5)	C(5)—C(6)—H(6)	117 (3)
C(7)—C(8)—C(9)	120,0 (4)	C(7)—C(6)—H(6)	122 (3)
C(8)—C(9)—C(10)	120,1 (4)	C(6)—C(7)—H(7)	116 (3)
C(9)—C(10)—C(5)	119,3 (4)	C(8)—C(7)—H(7)	123 (3)
C(3)—C(4)—O(4)	119,5 (4)	C(7)—C(8)—H(8)	124 (3)
C(10)—C(4)—O(4)	122,6 (3)	C(9)—C(8)—H(8)	115 (3)

Molécule d'hydroquinone

C(26)—C(21)—C(22)	119,7 (3)
C(21)—C(22)—C(23)	120,0 (4)
C(22)—C(23)—C(24)	120,3 (4)
C(23)—C(24)—C(25)	119,8 (4)
C(24)—C(25)—C(26)	119,9 (4)
C(25)—C(26)—C(21)	120,3 (4)
C(22)—C(21)—O(21)	122,8 (4)
C(26)—C(21)—O(21)	117,6 (3)
C(23)—C(24)—O(24)	118,7 (4)
C(25)—C(24)—O(24)	121,5 (4)
C(21)—C(22)—H(22)	120 (3)
C(23)—C(22)—H(22)	120 (3)
C(22)—C(23)—H(23)	117 (3)
C(24)—C(23)—H(23)	122 (3)
C(24)—C(25)—H(25)	117 (3)
C(26)—C(25)—H(25)	123 (3)
C(25)—C(26)—H(26)	123 (3)
C(21)—C(26)—H(26)	117 (3)

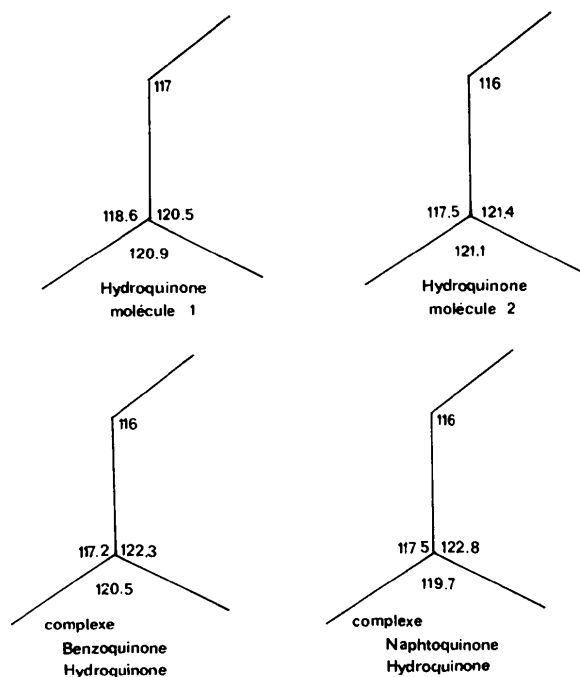


Fig. 3. Angle des liaisons entre l'atome C(21) de la molécule d'hydroquinone et ses voisins. On donne les différents exemples considérés.

Organisation structurale

(i) *Interactions de superposition.* Les Figs. 1 et 2 montrent les projections de la structure parallèlement à [100] et [001]. Les molécules s'empilent alternativement pour former des colonnes de direction *c*. Dans celles-ci les molécules d'hydroquinone ne sont pas parallèles aux molécules de naphthoquinone: l'angle n'est pas négligeable, de l'ordre de 6°. L'angle du plan de l'hydroquinone avec la direction *c* est de 52°, celui du plan de la molécule d'hydroquinone. On peut lire sur la 60°.

La Fig. 4 représente la projection de deux molécules de naphthoquinone déduites par la translation *c* sur le plan de la molécule d'hydroquinone. On peut lire sur la Fig. 4(a) les distances des atomes des cycles naphthoquinoniques au plan de référence, sur la Fig. 4(b) les distances interatomiques les plus courtes.

Chaque molécule d'hydroquinone a son cycle phényle superposé aux groupements carboxyles des molécules de naphthoquinone I et I - *c*, les recouvrements sont semblables: les atomes de carbone C(1,I) et C(4,I - *c*) sont distants de 3,32 et de 3,26 Å, les atomes d'oxygène O(4,I) et O(4,I - *c*) de 3,34 et de 3,37 Å. Ces valeurs sont voisines et montrent que le groupement C=O a tendance à s'éloigner du plan phényle de la molécule superposée de manière à réaliser au mieux l'interaction.

De même chaque molécule de naphthoquinone voit son cycle primaire superposé aux groupements C—OH

des molécules d'hydroquinone I et I - *c*. Dans les deux cas, les distances varient entre 3,05 et 3,38 Å.

Ce mode d'organisation fait que les distances séparant les atomes d'oxygène des atomes de carbone des molécules superposées sont longues, toutes supérieures à la distance de van der Waals; en revanche, certaines distances entre atomes de carbone sont très courtes: C(3)—C(22) = 3,36; C(4)—C(27) = 3,30 Å.

Cet arrangement alternant de molécules à caractère donneur et molécules à caractère accepteur se retrouve dans les structures monocliniques et tricliniques de la quinhydrone, complexe entre la *p*-benzoquinone et l'hydroquinone (Sakurai, 1965, 1968) avec dans ce cas

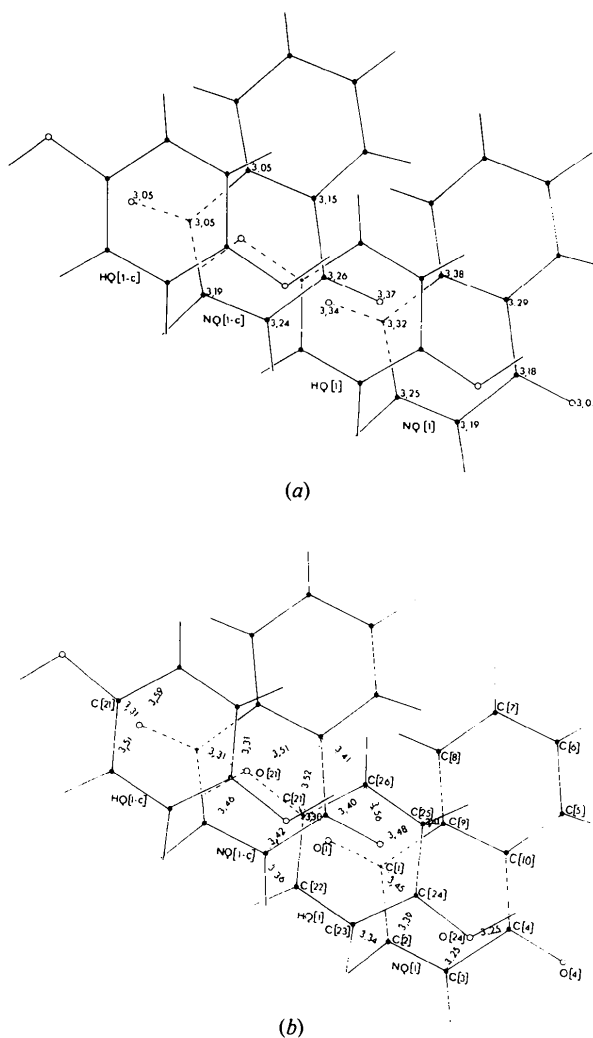


Fig. 4. Projection sur le plan de la molécule d'hydroquinone des molécules voisines. (a) Distances entre les atomes et le plan de la molécule d'hydroquinone. (b) Distances entre les atomes des molécules voisines.

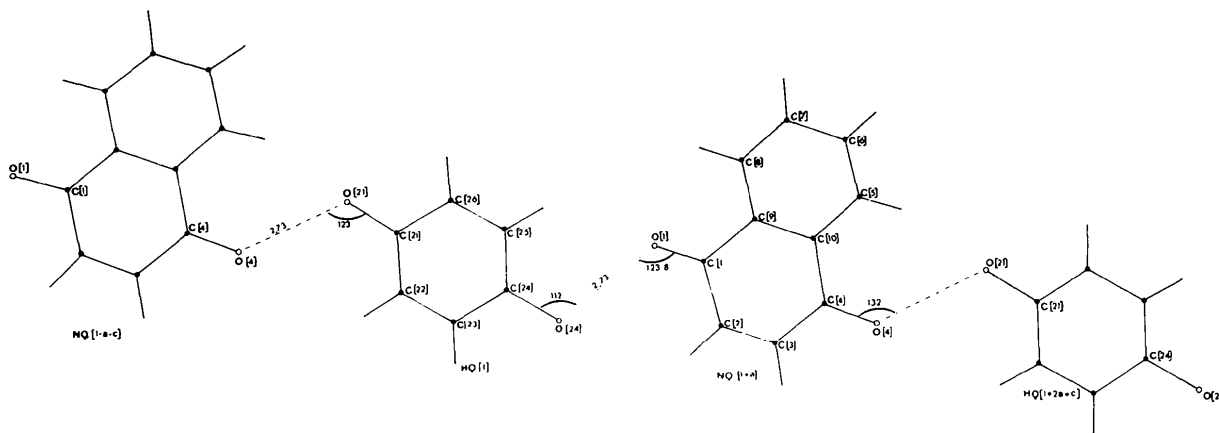


Fig. 5. Projection sur le plan de la molécule d'hydroquinone de la chaîne de molécules liées par liaison hydrogène.

des distances entre groupements carbonyle ou carbohydroxyle et cycles légèrement inférieures à celles rapportées ici. Il traduit l'existence d'interactions fortes entre molécules superposées de quinone et d'hydroquinone.

(ii) *Les liaisons hydrogène.* Les colonnes définies précédemment sont associées dans la direction [010] par des liaisons hydrogène. Celles-ci sont établies entre les deux types de molécules suivant le schéma $NQ(I - a - c) \cdots HQ(I) \cdots NQ(I + a) \cdots HQ(I + 2a + a) \cdots$ (Fig. 5) et forment donc des p.b.c. (Hartmann & Perdok, 1952) dont la direction moyenne est [201]. Ces liaisons d'énergie notable (2,73 Å) au nombre de deux par molécule assurent au cristal une forte cohésion dans la direction considérée.

Il n'existe pas d'autres liaisons bien caractérisées. La structure peut donc être décrite comme un empilement de 'feuillets' moléculaires parallèle au plan (010) établissant entre des liaisons de van der Waals. L'examen des cristaux montre effectivement l'existence d'un plan de clivage dans cette direction.

Nous remercions vivement M S. Lecocq, Ingénieur CNRS, pour sa participation technique à ce travail.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & SAUNDERSON, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2nd ed. Utrecht: Oosthoek.
- ANDERSON, J. S. (1937). *Nature, Lond.* **140**, 583–584.
- BLOW, C. M. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 168.
- BRAVIC, G. (1975). Thèse, Bordeaux.
- GAULTIER, J. (1966). Thèse, Bordeaux.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HARTMANN, R. & PERDOK, W. G. (1952). *Proc. Akad. Amsterdam*, **B55**, 134–139.
- MAARTMAN-MOE, K. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 979–982.
- MADINAVEITA, A. (1929). *An. Soc. Esp. Fis. Quim.* **27**, 647–658.
- SAKURAI, T. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 320–330.
- SAKURAI, T. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 403–412.
- URBAN, G. (1907). *Mh. Chem.* **28**, 299–318.