

Table 6. *Hydrogen-bond distances and angles*

<i>D</i> — <i>H</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>H</i> ... <i>A</i>	∠ <i>H</i> — <i>D</i> ... <i>A</i>
N(1)—H(1)...Cl	3.25 Å	2.38 Å	12°
N(1)—H(2)...Cl <sup>a</sup>	3.23	2.23	10
N(1)—H(3)...Cl <sup>d</sup>	3.22	2.44	21
O(2)—H(4)...Cl <sup>e</sup>	3.03	2.09	23
C(2)—H(5)...O(1) <sup>a</sup>	3.20	2.27	26
N(1')—H(1')...Cl'	3.29	2.45	12
N(1')—H(2')...Cl' <sup>b</sup>	3.20	2.16	9
N(1')—H(3')...Cl' <sup>c</sup>	3.20	2.25	20
O(2')—H(4')...Cl' <sup>f</sup>	2.98	2.06	24
C(2')—H(5')...O(1') <sup>b</sup>	3.19	2.24	25

Symmetry code

(a)	<i>x</i> , <i>y</i> , 1 + <i>z</i>	(d)	$\frac{1}{2} + x - 1$ , $\frac{1}{2} - y$ , <i>z</i>
(b)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i> - 1	(e)	<i>x</i> , $\frac{1}{2} + y$ , - <i>z</i>
(c)	$\frac{1}{2} + x$ , - <i>y</i> , - <i>z</i>	(f)	<i>x</i> , $\frac{1}{2} + y - 1$ , 1 - <i>z</i>

C<sup>α</sup> hydrogen and the carboxyl O(1) translated along **c**, the distances being 3.20 and 3.19 Å for L and D molecules respectively. The hydrogen-bond lengths and angles show that they are clearly C—H...O interactions (Sutor, 1962). In PA.HCl there is a similar interaction (3.26 Å) which has, however, not been termed a

C—H...O bond. In the crystal structure of glycyl-DL-phenylalanine (Marsh, Ramkumar & Venkatesan, 1976) a similar C—H...O interaction is observed.

## References

- AL-KARAGHOULI, A. R. & KOETZLE, T. F. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2461–2465.
- BERGMAN, E. D., SICHER, S. & VOLCANI, B. E. (1953). *Biochem. J.* 54, 1–13.
- CODY, V., DUAX, W. L. & HAUPTMAN, H. (1973). *Int. J. Pept. Protein Res.* 5, 297–308.
- GANTZEL, P. K., SPARKS, R. A. & TRUEBLOOD, K. N. (1961). Program UCLALS1. Univ. of California.
- GURSKAYA, G. V. (1965). *Sov. Phys. Crystallogr.* 9, 709–714.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1737–1752.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- LAKSHMINARAYANAN, A. V., SASISEKHARAN, V. & RAMACHANDRAN, G. N. (1967). *Conformation of Biopolymers*, edited by G. N. RAMACHANDRAN, pp. 61–82. London: Academic Press.
- MARSH, R. E., RAMKUMAR, S. & VENKATESAN, K. (1976). *Acta Cryst.* B32, 66–70.
- SUTOR, D. J. (1962). *Nature (London)*, 195, 68–69.

*Acta Cryst.* (1978). B34, 1212–1218

### Structure Cristalline de Complexes Moléculaires en Série Naphtoquinonique. III. Structure et Caractéristiques Thermodynamiques du Complexe 2 : 1 entre la Naphtoquinone-1,4 et la Napthohydroquinone-1,4

PAR ANNIE ARTIGA, JACQUES GAULTIER, CHRISTIAN HAUW ET NGUYEN-BA-CHANH

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

(Reçu le 19 septembre 1977, accepté le 19 octobre 1977)

The crystal of the 2:1 molecular complex between 1,4-naphthoquinone and 1,4-naphthohydroquinone is triclinic, space group  $P\bar{1}$ , with  $a = 12.745$  (6),  $b = 9.087$  (4),  $c = 11.107$  (4) Å,  $\alpha = 117.10$  (3),  $\beta = 77.16$  (3),  $\gamma = 97.03$  (3)°,  $Z = 2$ . The structure was determined by Patterson and multiresolution methods and refined to  $R = 0.053$  for the 3239 reflexions recorded with a three-circle automatic diffractometer. The structure shows that the molecules are stacked in a planar manner to form an infinite column of triads along the *c* axis. Within a triad the spacings between two consecutive molecules are of the order of 3.40 Å and the overlap is important. Between the triads, there is a gap of 3.50 Å. Each naphthohydroquinone molecule is associated with two naphthoquinone molecules by hydrogen bonding (2.77 Å). By a calorimetric study the heat of formation, the entropy and Gibbs free energy were determined, and the molecular interactions were estimated. Comparison with quinhydrone shows that the naphthoquinone–naphthohydroquinone complex is a weak complex.

#### Introduction

Les naphtoquinones interviennent dans divers processus biologiques, notamment la coagulation sanguine,

où les associations avec le substrat jouent un rôle essentiel.

D'une manière générale, les interactions que peuvent contracter les molécules de naphtoquinone sont mal

connues. Les études radiocristallographiques nombreuses dont elles font l'objet, ont permis de montrer que, outre les liaisons hydrogène ou halogène, des interactions de type donneur-accepteur, interactions de superposition (Gaultier, Hauw & Breton-Lacombe, 1969) à géométrie labile, de faible énergie, sont caractéristiques de ces matériaux.

Les complexes cristallisés de la naphtoquinone avec les molécules aromatiques constituent un matériau intéressant pour aborder ce problème. L'étude rapportée ici est celle du complexe naphtoquinone-naphtoquinone de stoechiométrie 2 : 1 pour lequel ont été développées deux sortes d'analyse, structurale et thermodynamique, visant à décrire ces interactions aussi complètement que possible.

La comparaison avec le complexe fort qu'est la quinhydrone, bien connu des points de vue cristallographique et thermodynamique, permet d'apprécier la qualité d'accepteur de la naphtoquinone-1,4 vis à vis de la benzoquinone.

### Partie expérimentale

(1) Le complexe naphtoquinone-naphtoquinone est obtenu à partir de naphtoquinone-1,4 recristallisée dans l'éthanol et de naphtoquinone préparée selon la méthode de Fieser (1939).

Par lente évaporation d'une solution d'un mélange équimolaire dans l'éthanol, se déposent des cristaux de couleur violette ayant l'aspect de longs prismes allongés. L'existence simultanée de cristaux blancs de naphtoquinone et de cristaux jaunes de naphtoquinone révèle que seulement une faible partie de naphtoquinone se complexe avec la naphtoquinone.

(2) Les paramètres de la maille élémentaire triclinique, affinés par méthode de moindres carrés appliquée à 14 réflexions indépendantes repérées au diffractomètre, sont les suivants:

$$a = 12,745 (6); b = 9,087 (4); c = 11,107 (4) \text{ \AA}; \alpha = 117,10 (3); \beta = 77,16 (3); \gamma = 97,03 (3)^\circ; V = 1116 \text{ \AA}^3; \text{groupe spatial } P\bar{1}.$$

La densité calculée ( $1,417 \text{ g cm}^{-3}$ ) en bon accord avec la densité mesurée ( $1,41 \text{ g cm}^{-3}$ ) correspond à la présence d'une molécule de naphtoquinone et de deux molécules de naphtoquinone dans l'unité asymétrique. La formule moléculaire est  $(C_{10}H_8O_2)_2 \cdot (C_{10}H_8O_2)$ , la masse moléculaire 476,  $F(000) = 248 \text{ e}$ ,  $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 8,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1,54178 \text{ \AA}$ .

Les intensités de 4161 réflexions indépendantes ont été mesurées, l'angle limite de Bragg ayant été fixé à  $70^\circ$ ; 3239 réflexions sont différentes de zéro. La réflexion  $\bar{2}46$ , choisie comme réflexion témoin, a été mesurée toutes les 50 réflexions; son intensité est restée sensiblement constante pendant la durée de la mesure.

Tableau 1. Coordonnées des atomes de carbone, oxygène ( $\times 10^4$ ) et hydrogène ( $\times 10^3$ ) et coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène

	x	y	z		x	y	z	B ( $\text{\AA}^2$ )
C(1)	3451 (2)	1516 (3)	-898 (2)	C(49)	3101 (2)	3495 (3)	6020 (2)	
C(2)	2654 (2)	321 (3)	-668 (3)	C(50)	1997 (2)	3266 (3)	6394 (2)	
C(3)	1614 (2)	622 (3)	-280 (3)	O(11)	4402 (1)	1172 (2)	-1316 (2)	
C(4)	1192 (2)	2196 (3)	-33 (2)	O(17)	225 (1)	2419 (2)	269 (2)	
C(5)	1632 (2)	5001 (3)	74 (2)	O(31)	4694 (1)	1815 (2)	1998 (2)	
C(6)	2362 (2)	6171 (3)	-90 (3)	O(32)	265 (1)	1607 (2)	3511 (2)	
C(7)	3451 (2)	5845 (3)	-510 (3)	O(51)	4810 (1)	2301 (2)	5283 (2)	
C(8)	3802 (2)	4329 (3)	-783 (2)	O(52)	592 (1)	1419 (2)	6648 (2)	
C(9)	3073 (2)	3134 (3)	-617 (2)	H(2)	294 (2)	-61 (3)	-78 (3)	5,8
C(10)	1975 (2)	3465 (3)	-195 (2)	H(3)	107 (2)	-20 (3)	-17 (3)	5,5
C(21)	3601 (2)	1701 (3)	2371 (2)	H(5)	85 (2)	525 (3)	37 (3)	5,4
C(22)	3079 (2)	326 (3)	2412 (2)	H(6)	214 (2)	732 (3)	14 (3)	5,3
C(23)	1953 (2)	262 (3)	2797 (2)	H(7)	397 (2)	674 (3)	-61 (3)	5,2
C(24)	1360 (2)	1602 (3)	3135 (2)	H(8)	458 (2)	414 (3)	-104 (3)	5,4
C(25)	1290 (2)	4486 (3)	3481 (2)	H(22)	350 (2)	-58 (3)	222 (3)	6,2
C(26)	1806 (2)	5887 (3)	3456 (2)	H(23)	162 (2)	-80 (3)	279 (3)	4,5
C(27)	2927 (2)	5950 (3)	3082 (3)	H(25)	52 (2)	440 (3)	376 (2)	4,7
C(28)	3519 (2)	4604 (3)	2736 (2)	H(26)	138 (2)	687 (3)	373 (3)	5,8
C(29)	3011 (2)	3135 (3)	2732 (2)	H(27)	327 (2)	690 (3)	308 (3)	4,9
C(30)	1876 (2)	3074 (3)	3119 (2)	H(28)	432 (2)	470 (3)	253 (3)	5,4
C(41)	3843 (2)	2138 (3)	5605 (2)	H(42)	388 (2)	-25 (4)	536 (3)	6,4
C(42)	3366 (2)	570 (3)	5599 (3)	H(43)	204 (2)	-70 (3)	590 (5)	5,2
C(43)	2319 (2)	353 (3)	5940 (3)	H(45)	56 (2)	438 (3)	712 (2)	5,1
C(44)	1556 (2)	1670 (3)	6347 (2)	H(46)	125 (2)	707 (3)	720 (3)	5,4
C(45)	1312 (2)	4569 (3)	6814 (2)	H(47)	312 (2)	735 (3)	648 (2)	4,8
C(46)	1721 (2)	6053 (3)	6835 (3)	H(48)	428 (2)	521 (3)	582 (3)	5,3
C(47)	2815 (2)	6274 (3)	6455 (2)	H(31)	510 (2)	13 (4)	209 (3)	8,5
C(48)	3505 (2)	5006 (3)	6067 (2)	H(32)	-11 (2)	34 (3)	340 (3)	6,6

Aucune correction d'absorption n'a été faite compte tenu des faibles dimensions du cristal. Les facteurs de diffusion utilisés pour les atomes de carbone et d'oxygène sont extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962); pour les atomes d'hydrogène les facteurs sont ceux donnés par Stewart, Davidson & Simpson (1965).

(3) La structure a été déterminée en utilisant conjointement les méthodes de Patterson et de multi-solution. La fonction de Patterson a permis de mettre en évidence l'orientation des trois noyaux bicycliques et leur position respective dans la maille. L'application de la formule de la tangente à partir d'une cinquantaine de réflexions fortes, pour lesquelles la contribution des noyaux était supérieure à la moitié de l'intensité observée, a permis de déterminer le signe de 232 réflexions avec une bonne probabilité. Les sections de Fourier correspondantes ont révélé les atomes de carbone et d'oxygène. Le calcul des facteurs de structure avec ces trente atomes conduit à la valeur 0,41 du facteur de reliabilité.

Le coefficient moyen d'agitation thermique obtenu par la méthode de Wilson est  $3,5 \text{ \AA}^2$ . L'affinement par méthode de moindres carrés, utilisant l'approximation diagonale, des paramètres de position et d'agitation thermique isotropes puis anisotropes conduit à  $R = 0,09$ .

Les atomes d'hydrogène ont été localisés sans difficulté sur séries différences à l'exception des deux hydrogènes des groupements hydroxyles. Leur coefficient de Debye a été fixé à la valeur de  $5 \text{ \AA}^2$ . La valeur finale du facteur de reliabilité est 0,053. Les paramètres atomiques sont reportés dans le Tableau 1.\*

## Description de la structure

### 1. Structure moléculaire

La comparaison des longueurs et angles de liaisons, montre qu'à la précision de la mesure, les deux molécules indépendantes de naphtoquinone, notées *A* et *C*, sont identiques (Fig. 1). Les écarts types des liaisons C—C, C—O et C—H sont respectivement de 0,004, 0,003 et 0,03 Å; ils sont de  $0,3^\circ$  pour les angles.

La distance C(2)—C(3) de 1,32 Å caractérise une double liaison C=C très localisée. Les liaisons contiguës aux carbonyles sont équivalentes et leurs longueurs sont proches de celles des liaisons simples des systèmes conjugués. Elles font entre elles un angle de faible valeur ( $118^\circ$ ); en revanche avec la double liaison l'angle est nettement supérieur à  $120^\circ$ . Les liaisons

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33145: 23 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.

C=O, de longueur moyenne 1,22 Å, sont équivalentes, et ceci bien que seulement un des atomes d'oxygène de chaque molécule O(11) et O(52) soit engagé dans une liaison hydrogène. Le cycle phényle des naphtoquinones est régulier. Les longueurs et angles de liaisons sont voisins de ceux observés dans la molécule de benzène. Toutefois, nous notons un léger raccourcissement des longueurs de liaisons C(5)—C(6), C(6)—C(7), C(7)—C(8).

Les noyaux carbonés n'ont pas la symétrie plane de la molécule libre. La déformation est toutefois moins importante pour la molécule *C*. En revanche, les cycles phényles peuvent être considérés comme plans: aucun des atomes de chaque cycle ne s'écarte de plus de 0,010 Å (Tableau 2) du plan moyen correspondant dont l'équation, dans le référentiel orthonormé (*a*, *c\** × *a*, *c\**), s'écrit: naphtoquinone *A*:  $0,2942X - 0,0670Y + 0,9534Z = 0,2204$ ; naphtoquinone *C*:

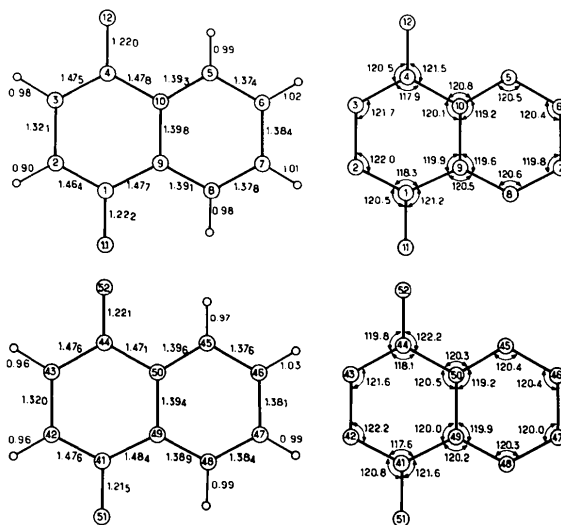


Fig. 1. Longueurs (Å) et angles ( $^\circ$ ) de liaisons des molécules de naphtoquinone indépendantes.

Tableau 2. *Écarts (Å) des atomes au plan du cycle phényle et au plan du noyau aromatique*

	Naphtoquinone		Naphtohydroquinone		
	<i>A</i>	<i>C</i>			
C(5)	0,002	C(45)	0,007	C(21)	-0,009
C(6)	-0,002	C(46)	-0,001	C(22)	0,005
C(7)	0,004	C(47)	-0,009	C(23)	0,010
C(8)	-0,005	C(48)	0,010	C(24)	-0,004
C(9)	0,004	C(49)	-0,002	C(25)	0,001
C(10)	-0,003	C(50)	-0,005	C(26)	-0,001
C(1)	0,007	C(41)	0,019	C(27)	0,004
C(2)	0,056	C(42)	0,028	C(28)	0,009
C(3)	0,038	C(43)	0,011	C(29)	-0,007
C(14)	-0,012	C(44)	-0,021	C(30)	-0,004
O(11)	-0,035	O(51)	0,031	O(31)	-0,019
O(12)	-0,084	O(52)	-0,044	O(32)	-0,005

$0,2997X - 0,1030Y + 0,9484Z = 7,0331$ . La liaison C(2)–C(3), les deux liaisons carbonyles sont situées nettement hors des plans particulièrement celles de la molécule A:  $\delta O(12) = 0,08$ ;  $\delta C(2) = 0,06$  Å. Ce type de déformation qui affecte la plupart des molécules de quinones trouve son explication dans l'organisation des molécules sous forme d'empilements (Bechtel, Chasseau, Gaultier & Hauw, 1976).

La conformation de la molécule de naphtoquinone du complexe n'est apparemment pas différente de celle de la molécule non complexée (Gaultier & Hauw, 1965). Toutefois, la précision de ces résultats est faible, et la comparaison des structures moléculaires ne peut être approfondie. Il est à noter que la molécule de naphtoquinone du complexe naphtoquinone–hydroquinone (Thozet & Gaultier, 1977) est différente des précédentes: les liaisons C(2)–C(3) et carbonyles présentent un caractère moindre de double liaison [C(2)–C(3) 1,34; C=O 1,23 Å]; quant aux atomes de l'enchaînement quinonique, ils s'écartent d'une manière plus prononcée que dans le complexe naphtoquinone–naphtohydroquinone [ $\delta C(2) = 0,11$  Å].

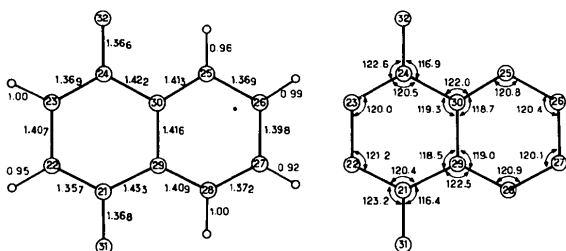


Fig. 2. Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons de la molécule de naphtohydroquinone.

La molécule de naphtohydroquinone conserve sensiblement la symétrie *mm* de la molécule libre (Fig. 2). Le plan moyen du noyau carboné a pour équation:  $0,2810X - 0,0924Y + 0,9552Z = 3,6717$ . Seul l'atome d'oxygène O(31) montre un écart non négligeable ( $\delta \approx 0,02$  Å) (Tableau 2). La conformation est semblable à celle observée dans le cristal de naphtohydroquinone (Gaultier & Hauw, 1967).

La présence de deux groupements hydroxyles en position 1,4 ne perturbe que localement les liaisons du noyau naphthalène (Abrahams & Robertson, 1949) entraînant une rupture de symétrie des longueurs des liaisons C(21)–C(29) et C(28)–C(29) ( $\delta = 0,017$  Å). La dissymétrie des angles de liaisons C–C–OH est à rapprocher de l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires.

## 2. Organisation structurale

L'examen de la structure montre que les molécules, forment des colonnes très irrégulières de direction *c* (Fig. 3). Ces colonnes sont divisées en triades, les molécules de naphtohydroquinone et de naphtoquinone se répartissant de la manière suivante:



Les plans moyens des noyaux carbonés font entre eux des angles de faible valeur: NQA, NHQ 2,0; NQC, NHQ 1,1; NQA, NQC 2,2°. Ils sont fortement inclinés sur l'axe *Oz*, les normales faisant avec *Oz* des angles de 20,4; 18,0; 18,3°.

Dans une triade, il existe deux types de superposition (Fig. 4a,b). Les molécules de naphtoquinone C et naphtohydroquinone B se recouvrent largement: la liaison C(22)–C(23) est superposée au cycle quinoni-

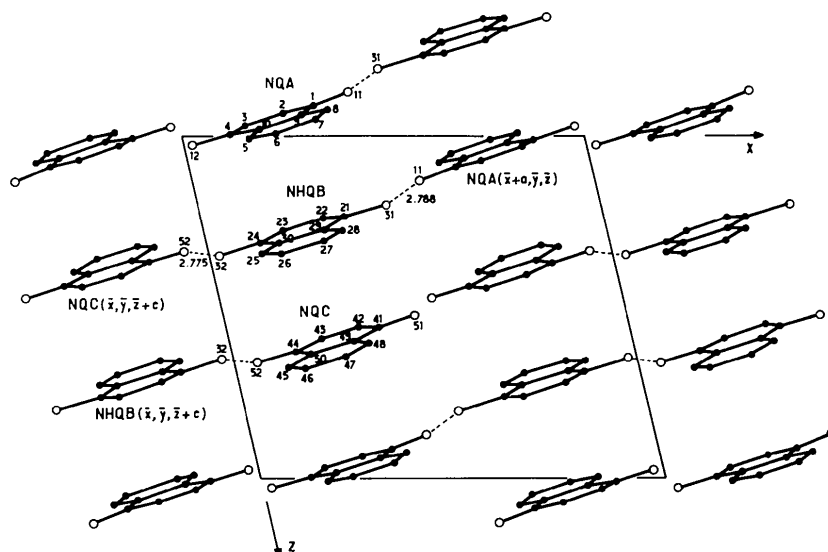


Fig. 3. Projection de la structure suivant *b*.

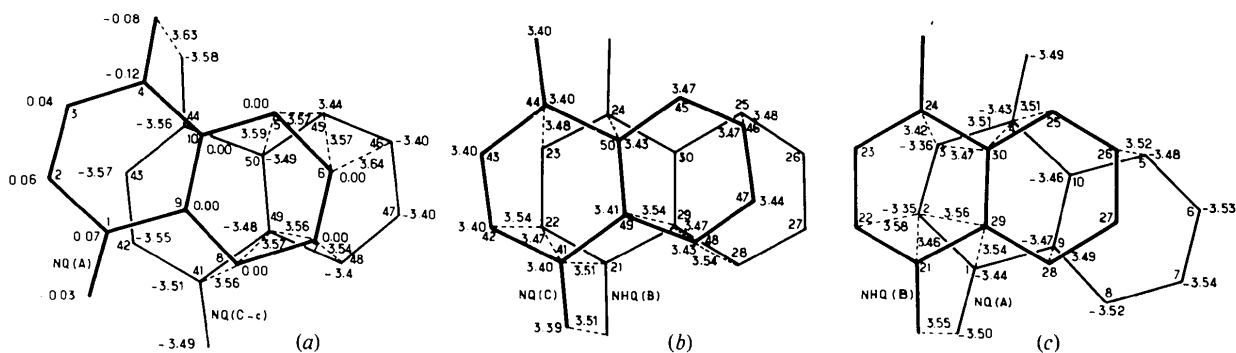


Fig. 4. Projection sur le plan de la molécule de naphthoquinone des molécules voisines. Distances entre les atomes et le plan de la molécule de naphthoquinone, et distances les plus courtes entre les atomes des molécules voisines (Å).

que de *C* suivant la diagonale C(41)—C(44); la distance entre plans est de l'ordre de 3,42 Å, l'angle des liaisons est voisin de 6°. Le recouvrement des molécules de naphthoquinone *A* et de naphthohydroquinone *B* est semblable: la double liaison C(2)=C(3) est superposée au cycle phénol à la distance courte de 3,35 Å, la liaison C(9)—C(10) est superposée au cycle benzéni-

que à 3,46 Å. Dans ce cas la double liaison C(2)=C(3) fait un angle important 14°, avec la diagonale C(24)—C(21) du cycle phénol. Entre triades consécutives le recouvrement est de faible qualité (Fig. 4c). Il fait intervenir les molécules de naphthoquinone *A* et *C*; la liaison C(49)—C(50), superposée au cycle phényle de la naphthoquinone *A* à 3,49 Å, fait un angle de 20° avec son homologue C(9)—C(10).

Les distances de van der Waals sont pour la plupart supérieures à 1,40 Å; les plus courtes sont rapportées Fig. 4.

Cette organisation traduit l'existence de liaisons de type *D*—*A*. Elle n'est pas différente de celle des complexes  $\pi$ — $\pi^*$  habituels, par exemple le complexe hexaméthylbenzène—chloranile (Harding & Wallwork, 1955) dans lequel on note également la superposition d'une double liaison C=C à un plan benzénique. Il convient de rappeler que dans le cristal de naphthoquinone (Gaultier & Hauw, 1965) le recouvrement est différent: les molécules superposées alternativement à 3,48 et 3,50 Å ont leur cycle benzénique pris entre les groupes C=O des molécules homologues centrosymétriques.

Les colonnes sont associées par liaisons hydrogène. Chaque molécule de naphthohydroquinone engage deux liaisons avec deux molécules de naphthoquinone indépendantes; leur intensité est habituelle pour ce type de molécule ( $O \cdots O = 2,77$  Å). Il est à noter cependant que chaque naphthoquinone n'établissant qu'une seule liaison, nous n'avons pas de chaîne continue de molécules (Fig. 5).

#### Discussion: stabilité et force du complexe

Des informations sur la stabilité du complexe naphthoquinone—naphthohydroquinone peuvent être obtenues par analyse structurale, mais également par étude thermique et thermodynamique. Une étude comparative de complexes quinoniques, nous permet d'appréhender la force relative de ces composés.

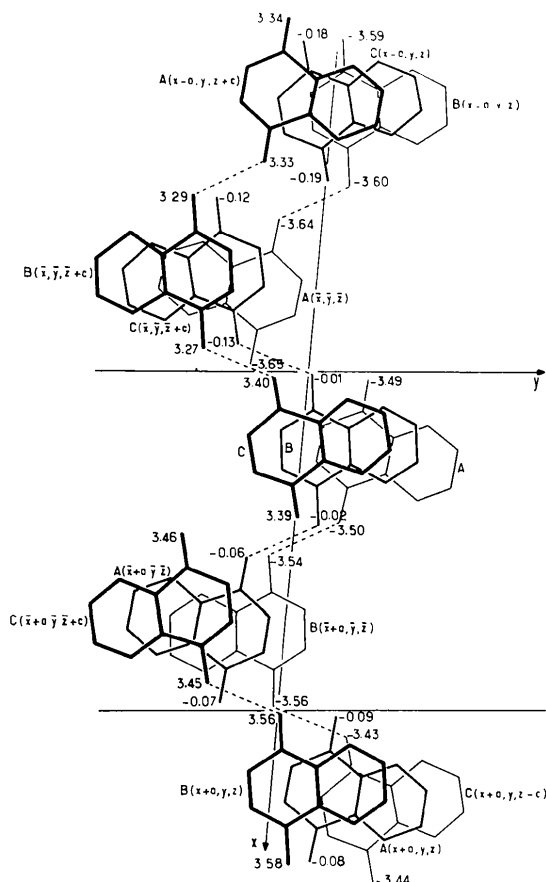


Fig. 5. Projection sur le plan de la molécule de naphthoquinone des molécules liées par liaison hydrogène.

### Evolution avec la température

Par diffraction des rayons X à température programmée (technique de Guinier Lenné), nous observons une modification du complexe 2:1 naphtoquinone–naphto-hydroquinone qui se traduit à 140°C par la disparition du système de raies initial et l'apparition d'un système nouveau.

Par ailleurs ayant étudié de façon analogue le comportement thermique de la naphtoquinone et de la naphthohydroquinone, nous notons pour la naphtoquinone, après fusion à 123°C, l'apparition de produits nouveaux cristallisés dont la naphthohydroquinone.

A 140°C, les spectres correspondants au complexe 2:1 naphtoquinone–napthohydroquinone et à la naphtoquinone sont identiques: cette observation établit qu'à 140°C, il y a dissociation du complexe.

Ce phénomène de dissociation est observé également par analyse thermique différentielle et par analyse calorimétrique. Cependant, les conditions expérimentales de montée de température étant différentes, nous observons deux phénomènes endothermiques compétitifs, la dissociation à 140°C et la fusion à 158°C. La quantité de complexe dissocié est d'autant plus importante que la vitesse de montée de température est plus lente.

Ces observations pourraient témoigner de la qualité médiocre du complexe.

### Etude thermodynamique

L'enthalpie de formation (chaleur de complexation) est la quantité de chaleur nécessaire à la formation à l'état solide du complexe à partir des constituants initiaux eux-mêmes à l'état solide. Pour accéder à cette grandeur, nous mesurons à l'aide d'un microcalorimètre le flux métrique différentiel à basse température, les chaleurs de dissolution du complexe et du mélange des constituants dans des conditions expérimentales identiques (Artiga, Gaultier, Haget & Nguyen-Ba-Chanh, 1977):

$$(Q_{\text{complexation en phase solide}}^T = Q_{\text{dissolution mélange}}^T - Q_{\text{dissolution complexe}}^T).$$

Cette chaleur de complexation est peu élevée  $\Delta H_{\text{complexation}}^{300\text{ K}} = -2050$  cal pour entité moléculaire.\* Elle reflète la stabilité relative du complexe, par rapport aux produits de départ.

Les courbes de variation de  $C_p$  de la naphtoquinone, la naphthohydroquinone et du complexe 2:1 naphtoquinone–naphthohydroquinone ont été enregistrées de 4 à 300 K à l'aide d'un calorimètre différentiel dynamique à puissance compensée CPC 600. L'exploitation de ces courbes, après extrapolation, nous permet d'accéder à  $\Delta S^T$  et  $\Delta G^T$ .  $\Delta S_{\text{complexation}}^{300\text{ K}} = -1,83$  cal K<sup>-1</sup>,  $\Delta G_{\text{complexation}}^{300\text{ K}} = -1495$  cal mol<sup>-1</sup>.

\* Une entité moléculaire correspond à deux molécules de naphtoquinone-1,4 et une molécule de naphthohydroquinone.

Ces caractéristiques thermodynamiques de formation du complexe naphtoquinone–naphthohydroquinone traduisent l'existence d'un complexe faible.

### Force relative du complexe

La force des complexes 2:1 naphtoquinone–naphthohydroquinone et 1:1 benzoquinone–hydroquinone peut être appréciée à travers les caractéristiques structurales et thermodynamiques de ces deux complexes.

(i) La structure cristalline triclinique de la quinhydrone (Sakurai, 1965) est semblable à celle du complexe naphtoquinone–naphthohydroquinone par l'existence d'interactions de superposition et de liaisons hydrogène. Toutefois des différences essentielles sont à noter.

Les molécules de quinone et d'hydroquinone s'empilent alternativement pour former des colonnes strictement régulières où il n'existe qu'un seul type de recouvrement, une seule distance interplanaire. Les groupements carbonyles de la benzoquinone sont superposés à la diagonale du cycle phényle des molécules d'hydroquinone à une distance très courte, 3,23 Å. Les groupements C–OH sont superposés au cycle primaire des molécules de quinone, l'atome d'oxygène étant à 3,07 Å du cycle. De même, nous relevons des distances interatomiques très courtes pouvant être de 3,20 Å entre atomes de carbone.

Les molécules d'hydroquinone et les molécules de quinone établissent chacune, deux liaisons hydrogène formant ainsi des chaînes moléculaires continues (p.b.c. 'periodic bond chain') (Hartmann & Perdok, 1952). Ces liaisons relativement fortes (2,73 Å) assurent au cristal une forte cohésion dans la direction d'association.

La quinhydrone apparaît donc comme un complexe fort, en comparaison du complexe 2:1 naphtoquinone–naphthohydroquinone. On peut remarquer que le complexe naphtoquinone–hydroquinone (Thozet & Gaultier, 1977) très semblable à la quinhydrone (même stoechiométrie, même type d'enchaînements moléculaires par liaison hydrogène, mêmes interactions de superposition mais moins énergétiques), apparaît comme un complexe plus faible que la quinhydrone mais plus fort que le complexe naphtoquinone–naphthohydroquinone.

(ii) De nombreuses études physicochimiques ont été faites sur le complexe quinhydrone, notamment par Suzuki & Seki (1953). La chaleur, l'entropie, l'énergie libre de complexation sont respectivement à 297 K:  $-5390$  cal pour entité moléculaire,\*  $-6,28$  cal K<sup>-1</sup> pour entité moléculaire,  $-3676$  cal pour entité moléculaire. Ces valeurs sont très supérieures à celles déterminées pour le complexe naphtoquinone–naphthohydroquinone.

\* Une entité moléculaire correspond à une molécule de benzoquinone + une molécule d'hydroquinone.

On peut aussi apprécier la force relative des complexes par comparaison des énergies de destruction de réseau (Artiga, Gaultier, Haget & Nguyen-Ba-Chanh, 1977). Elles sont déduites avec une bonne approximation des chaleurs de dissolution et d'informations complémentaires concernant la quinhydrone (Suzuki & Seki, 1953). Ramenées à l'unité de volume, elles expriment la densité d'énergie d'interactions et par conséquent, rendent compte valablement de la cohésion du complexe cristallisé.

Elles sont respectivement: 101 cal Å<sup>-3</sup> pour le complexe 2:1 naphthoquinone–naphthohydroquinone, 126 cal Å<sup>-3</sup> pour le complexe 1:1 naphthoquinone–hydroquinone, 180 cal Å<sup>-3</sup> pour le complexe 1:1 benzoquinone–hydroquinone.

Ces résultats confirment les conclusions de l'analyse radiocristallographie: la naphthoquinone-1,4 forme avec les molécules aromatiques des complexes faibles, plus faibles que la benzoquinone.

#### Références

ABRAHAMS, S. C. & ROBERTSON, J. M. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 233–244.

ARTIGA, A., GAULTIER, J., HAGET, Y. & NGUYEN-BA-CHANH (1977). *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* A paraître.

BECHTEL, F., CHASSEAU, D., GAULTIER, J. & HAUW, C. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1738–1748.

FIESER, L. F. (1939). *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3216–3223.

GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 179–183.

GAULTIER, J. & HAUW, C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 1016–1024.

GAULTIER, J., HAUW, C. & BRETON-LACOMBE, M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 231–236.

HARDING, T. T. & WALLWORK, S. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 787–794.

HARTMANN, R. & PERDOK, W. G. (1952). *K. Ned. Akad. Wet. Proc.* **B55**, 134–139.

*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.

SAKURAI, T. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 320–330.

STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

SUZUKI, K. & SEKI, S. (1953). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **26**, 372–380.

THOZET, A. & GAULTIER, J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1052–1057.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 1218–1220

## The Crystal Structure of Guanidinium Hydrogen Oxalate Monohydrate

BY J. M. ADAMS

*Edward Davies Chemical Laboratories, University College of Wales, Aberystwyth SY23 1NE, Wales*

(Received 20 September 1977; accepted 22 October 1977)

C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O crystallizes in space group *P2*<sub>1</sub>/*c* with *a* = 6.70 (1), *b* = 10.55 (1), *c* = 10.21 (2) Å, β = 103.8 (1)°, *Z* = 4, *d*<sub>0</sub> = 1.60, *d*<sub>c</sub> = 1.58 g cm<sup>-3</sup> and λ(Cu Kα) = 1.5418 Å. There are infinite two-dimensional hydrogen-bonded sheets ~3.2 Å apart parallel to (101) which are held together by less dense hydrogen bonding from water molecules within the sheets to oxalate ions of the next sheet. All the H atoms are involved in hydrogen bonding. One of the oxalate O atoms accepts three hydrogen bonds.

### Introduction

This structural investigation was undertaken as part of a study of hydrogen bonding in simple guanidinium salts. Often in these compounds there is multiple hydrogen bonding where O atoms may accept up to four hydrogen bonds (Adams & Ramdas, 1976).

### Experimental

Colourless needle-shaped crystals were obtained by crystallization from an aqueous solution containing the correct proportions of oxalic acid and guanidinium carbonate. The density was determined by flotation. Oscillation and Weissenberg photographs were used to

determine the cell parameters and space group. The crystal needle axis was shown to be coincident with *a*; the major faces observable were (011), (01 $\bar{1}$ ), (0 $\bar{1}$ 1) and (0 $\bar{1}\bar{1}$ ). Film packs (0–4*kl* and *h0l*–*h5l*) were used to collect intensities. The films were examined by the SRC Microdensitometer Service, Harwell, and the intensities corrected for Lorentz–polarization effects and put on a common scale. No correction for absorption was made (crystals were ~0.25 × 0.08 × 0.08 mm).

### Structure determination

All reflections that had been too weak to be observed by the microdensitometer were given intensities of 0.75 of the minimum observed value. A Wilson plot gave a