

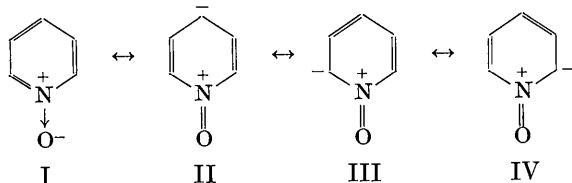
La liaison N=O des esters nitreux $R-O-N=O$ semble plus proche d'une liaison double (1,22 Å).

En définitive nous adoptons:

$$\begin{aligned} d_{N=O} &= 1,21 \text{ \AA} , \\ S_{N-O} &= 1,44 \text{ \AA} . \end{aligned}$$

La distance NO dans le pyridinoxyde (1,375 Å), indiquerait un certain caractère de double liaison covalente, donc un caractère ionique moins prononcé par rapport à celui du dérivé aliphatique $(CH_3)_3N^+O^-$.

Les formules mésomères II-IV rendent compte du raccourcissement observé.



Suivant le procédé habituel, nous pouvons avoir une idée du pourcentage de double liaison en considérant le rapport:

$$\begin{aligned} (S_{NO} - d_{NO \text{ pyridinoxyde}}) / (S_{NO} - d_{NO}) \\ = (1,44 - 1,37) / (1,44 - 1,21) = 0,27 . \end{aligned}$$

Ces résultats peuvent être comparés avec ceux obtenus par d'autres méthodes (Tsoucaris, 1960):

Spectres infrarouge. Les données de la bibliographie relatives à plusieurs molécules comportant la liaison N-O ont permis le tracé d'une courbe reliant la dis-

tance N-O à la longueur d'onde de la bande d'absorption correspondante. En reportant sur cette courbe la longueur d'onde de la bande relative au chlorhydrate de pyridinoxyde, nous avons déduit la distance N-O: 1,35₅ Å. La différence avec la valeur trouvée par analyse aux rayons X (1,37 Å) est inférieure aux erreurs expérimentales.

Moments dipolaires. L'étude comparative d'une série d'aminoxydes aliphatiques et aromatiques a conduit à un pourcentage de double liaison de 20% environ.

Calculs de chimie théorique. L'application de la méthode des orbitales moléculaires a donné un indice de double liaison de 0,35. Compte tenu du fait que la détermination du pourcentage de double liaison à partir de chacune des grandeurs envisagées est quelque peu arbitraire, nous pouvons conclure que les quatre méthodes utilisées conduisent au même ordre de grandeur du résultat: 30% environ.

Références

- GAY, R. (1954). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **77**, 1330.
 JERSLEV, B. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 21.
 MEYERS, E. A. & LIPSCOMB, W. N. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 583.
 PAULING, L. (1949). *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux*. Paris: Presses Universitaires de France.
 RERAT, C. (1959). Thèse, Paris.
 SHOMAKER, V. & STEVENSON, D. P. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 37.
 SUTTON, L. E. & ALLEN, P. W. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 46
 TSOUCARIS, G. (1960). *J. Chim. Phys.* (Sous presse.)

Acta Cryst. (1961). **14**, 917

Étude de la Structure de Quelques Composés de l'Ammonium Quaternaire. III. Liaison Hydrogène $N \cdots H \cdots Cl$ et $O \cdots H \cdots Cl$

PAR G. TSOUCARIS

Laboratoire de Cristallographie Appliquée, Centre National de la Recherche Scientifique, Bellevue, (Seine et Oise), France

(Reçu le 25 octobre 1960 et revu le 12 décembre 1960)

Some correlations relative to the quaternary ammonium compounds are reported:

The ionic coordination number of N is equal to the number of H atoms surrounding it.

The N-Cl distance decreases with decreasing coordination number.

The infrared absorption frequency of $N \cdots H \cdots Cl$ bond decreases with decreasing coordination number.

Experimental data reveal the presence of strong H bonds, $N \cdots H \cdots Cl$ and $O \cdots H \cdots Cl$ in some amine and aminoxyde salts.

Le remplacement successif des atomes d'hydrogène du NH_4Cl par des radicaux organiques conduit aux chlorhydrates d'amines primaires $(RNH_3)^+Cl^-$, secondaires $(R_2NH_2)^+Cl^-$ et tertiaires $(R_3NH)^+Cl^-$. D'autre part l'oxydation des amines tertiaires conduit aux amin-

oxydes $R_3N \rightarrow O$; ces composés sont des bases faibles, mais forment des chlorhydrates $(R_3NOH)^+Cl^-$ stables, qu'on peut considérer comme des dérivés de l'ammonium quaternaire.

Dans ce travail nous avons voulu confronter les

Tableau 1. *Résultats expérimentaux*

Substances	Coordinnence de l'ion Cl ⁻	d_{N-Cl} ou d_{O-Cl} (Å)			$\nu_{N...H...Cl}$
					ou $\nu_{O...H...Cl}$ (cm. ⁻¹) (10), (11)
NH ₄ ⁺ Cl					
Type CsCl	8	3,35	(1)		
Type NaCl	6	3,26	(2)		
(RNH ₃) ⁺ Cl ⁻	3			3000-3300	
Phényléthylamine		3,17	3,17	3,25	(3)
Cyclosérine		3,14	3,17	3,24	(4)
Cyclohexylamine		3,14	3,20	3,25	(5)
Aniline		3,16	3,16	3,18	(6)
Géranylamine		3,17	3,24	3,24	(7)
(R ₂ NH ₂) ⁺ Cl ⁻	2			2650-2800	
Pipéridine		3,14	3,14	(8)	
(R ₃ NH) ⁺ Cl ⁻	1			2300-2500	
Pyridine		2,95	(12)		
Isoquinoléine			(9)		
(R ₃ NOH) ⁺ Cl ⁻	1			2700-2800	
Triméthylaminoxyde		2,94	(8)	2100	
Pyridinoxyde		2,84	(3)		
(1) Levy (1953)	(5) Shimada (1955)			(9) Genet (1960)	
(2) Wyckoff (1948)	(6) Brown (1949)			(10) Bellamy (1958)	
(3) Tsoucaris (1959)	(7) Jeffrey (1945)			(11) Henry & Tsoucaris (1960)	
(4) Pepinsky (1957)	(8) Rerat, C. (1959)			(12) Rerat, B. (1959)	

valeurs des distances N-Cl et O-Cl dans les composés de l'ammonium quaternaire déterminées par analyse aux rayons X, avec celles des fréquences de vibration relatives aux liaisons N...H...Cl et O...H...Cl. Nous avons enregistré les spectres infrarouges d'un grand nombre de ces composés dans la région de 2-15 μ ; un certain nombre d'arguments développés ultérieurement nous ont permis d'identifier les bandes d'absorption attribuées à N...H...Cl et O...H...Cl. Les résultats expérimentaux sont consignés dans le Tableau 1.

Ce tableau nous permet de faire les remarques suivantes:

(1) La coordinnence du chlore et de l'azote est égale au nombre d'hydrogènes attachés à l'azote ou l'oxygène (sauf pour le NH₄Cl où la symétrie cubique est en relation avec la possibilité de libre rotation ou de vibration dans de larges limites de l'ion NH₄⁺).

(2) La distance N-Cl diminue régulièrement avec la coordinnence.

Ce fait peut-être rapproché de la règle de Goldschmidt, à savoir que le rayon ionique d'un élément diminue avec la coordinnence. Il faut néanmoins souligner qu'il s'agit d'une analogie car cette règle concerne des ions supposés sphériques, alors que dans les composés que nous avons étudiés, nous considérons des distances interatomiques (N-Cl et O-Cl). La différence entre la valeur de la distance observée N-Cl ou O-Cl et la somme des rayons de Van der Waals est attribuée à une liaison hydrogène dont la force augmente régulièrement lorsque la coordinnence diminue.

Les dérivés de coordinnence 1 (amines tertiaires et aminoxydes) possèdent des liaisons particulièrement puissantes. Les données qui figurent dans le Tableau 2 montrent que le raccourcissement par rapport à la

Tableau 2

	Chlorhydrate de pyridine	Chlorhydrate de pyridinoxyde	Ni-diméthyl-glyoxime
Somme des rayons de Van der Waals	3,30	3,20	2,80
d (observée)	2,95	2,84	2,45
Δ	0,35	0,36	0,35
ν_{NH} ou ν_{OH} libre	3450	3650	3650
ν (observée)	2400	2100	1850
Δ	1050	1550	1800

somme des rayons de Van der Waals est aussi important dans le chlorhydrate de pyridinoxyde que dans la Ni-diméthyl-glyoxime qui possède une des plus fortes liaisons hydrogène connues.

(3) Les fréquences d'absorption infrarouge relatives à la liaison N...H...Cl diminuent régulièrement avec la coordinnence.

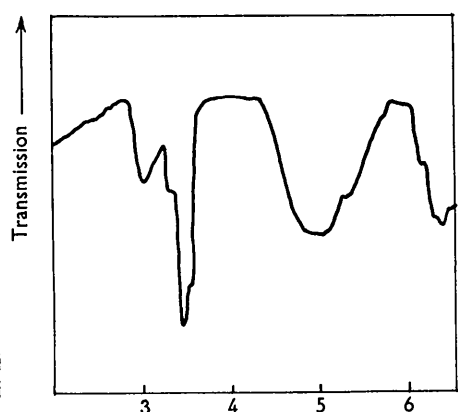
Les sels d'ammonium quaternaire étudiés présentent plusieurs bandes d'absorption dans la région de 2000-3200 cm.⁻¹ qui peuvent être très probablement attribuées à une liaison hydrogène N...H...Cl ou O...H...Cl; plusieurs arguments sont en faveur d'une telle interprétation:

(a) Les fréquences observées varient relativement peu lorsqu'on remplace le chlore par un autre halogène (Tableau 3).

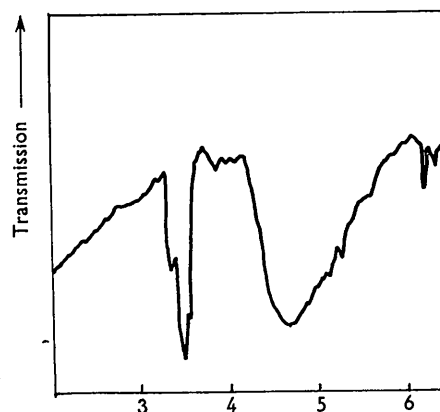
(b) Les fréquences observées pour les sels d'une série d'amines ou d'aminooxydes de formules chimiques voisines, avec le même hydralogénure, varient dans des limites relativement étroites (Tableau 3).

(c) Les bandes d'absorption sont, en général, élargies et parfois multiples, fait caractéristique de la liaison hydrogène (Fig. 1 et 2).

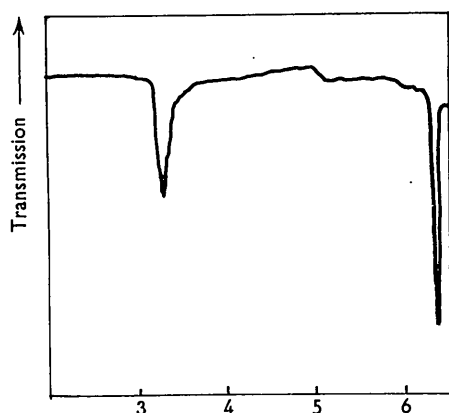
(d) Le parallélisme entre la variation des distances interatomiques et la fréquence d'absorption est aisément



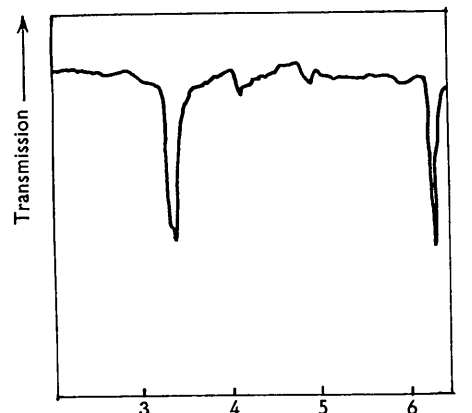
(b)



(b)



(a)

Longueur d'onde en μ 

(a)

Longueur d'onde en μ

Fig. 1. Spectres infrarouges de: (a) Pyridinoxyde cristallisé et (b) Chlorhydrate de pyridinoxyde en suspension dans le nujol.

ment compréhensible (Pimentel, 1960): appelons, en effet, R la distance N-Cl, et r , la distance N-H. Si l'on suppose que R diminue, l'interaction entre N et Cl augmente et l'hydrogène tend à jouer un rôle plus symétrique entre ces deux atomes: r augmente, et, par conséquent la fréquence de vibration NH diminue. Nous notons que les valeurs des fréquences observées pour les composés de coordinence 1 (2000-2500) sont très inférieures à celles relatives à NH et OH libres (3450 et 3650 respectivement); ce fait confirme la présence d'une forte liaison hydrogène dans ces composés.

Tableau 3. $\nu_{O \cdots H \cdots X}$ (cm.⁻¹)

	FH	ClH	BrH
Pyridinoxyde	—	2100	2350
Quinoloinoxyde	—	2000	2200-2400
Isoquinoloinoxyde	2350	2100	2250-2400

Les valeurs des fréquences relatives aux bromures d'amines tertiaires et d'aminoxydes in-

Fig. 2. Spectres infrarouges de: (a) Quinoloinoxyde cristallisé et (b) Chlorhydrate de quinoloinoxyde en suspension dans le nujol.

diqueraient également la présence d'une forte liaison $N \cdots H \cdots Br$ et $O \cdots H \cdots Br$.

Références

- BELLAMY, L. J. (1958). *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. New York: Wiley.
 BROWN, C. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 228.
 GENET, F. (1960). *Acta Cryst.* (Sous presse.)
 HENRY, L. & TSOUCARIS, G. (1960). *J. Chim. Phys.* (Sous presse.)
 JEFFREY, G. A. (1945). *Proc. Roy. Soc. A*, **183**, 388.
 LEVY, H. A. & PETERSON, S. W. (1953). *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 1536.
 PEPINSKY, R. & TURLEY, J. W. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 480.
 PIMENTEL, G. & MACCLELLAN, A. L. (1960). *The Hydrogen Bond*. London: Freeman.
 RERAT, B. (1959). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **249**, 555.
 RERAT, C. (1959). Thèse, Paris.
 SHIMADA, A., OKAYA, Y. & NAKAMURA, M. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 819.
 TSOUCARIS, G. (1959). Thèse, Paris.
 WYCKOFF, R. (1948). *Crystal Structures*. New York: Interscience Publ.