

le cas de la superposition I-(II-a) qui est du type graphitique.

Deux atomes d'hydrogène des groupements méthyle de la molécule I sont au contact de la molécule (II-a). H(21) du méthyle 2 est au contact de H(5) du cycle benzénique de la molécule (II-a) et H(32) du méthyle 3 au contact des carbones C(7), C(8), C(9) de la molécule (II-a).

Contacts lateraux A

Les molécules homologues par la translation **b** sont coplanaires. En général la coplanarité s'explique par des couples de liaisons intermoléculaires fortes du type liaison hydrogène qui apportent une possibilité de résonance entre les molécules ainsi liées. Il n'y a cependant entre ces molécules aucune liaison intermoléculaire forte:

C(5, I) ··· O(1, I+b)	3,59 Å
H(5, I) ··· O(1, I+b)	2,88
C(6, I) ··· O(1, I+b)	3,66
C(5, I) ··· C(13, I+b)	3,99
H(5, I) ··· C(13, I+b)	2,98
H(5, I) ··· H(22, I+b)	2,38
O(4, I) ··· C(13, I+b)	3,54
O(4, I) ··· H(22, I+b)	3,16

A part H(5, I) ··· H(22, I+b) aucune de ces distances ne correspond à un contact de van der Waals. On remarquera cependant que les vecteurs H(5, I) ··· O(1, I+b) et O(4, I) ··· H(22, I+b) font respectivement

avec les liaisons C(1, I+b)-O(1, I+b) et C(2, I+b)-C(13, I+b) des angles très voisins de 120°: ces liaisons 'dirigées' pourraient être considérées comme des liaisons très faibles de type hydrogène.

Contacts lateraux B, C, D, E

Ces contacts s'établissent entre molécules parallèles non coplanaires.

A part quelques contacts H ··· H toutes les distances sont supérieures à celles que l'on attendrait de contacts de van der Waals.

Cette structure nous semble remarquable, car, bien qu'il n'y ait que très peu de contacts de van der Waals, les distances intermoléculaires inférieures à 4 Å y sont très nombreuses: ceci explique à la fois la faible densité du cristal (1,21), sa faible compacité (K de Kitaïgorodskij = 0,645) et son point de fusion (126°C).

Elle est également remarquable par la disposition des molécules, toutes perpendiculaires au plan (010) et de ce fait toutes parallèles entre elles.

Références

- ELLER, G. VON (1965). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **78**, 157.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965a). *Acta Cryst.* **19**, 585.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965b). *Acta Cryst.* **19**, 919.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1966a). *Acta Cryst.* **20**, 620.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1966b). *Acta Cryst.* **21**, 694.
 MILLS, O. S. & ROLLETT, J. S. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 117. Oxford: Pergamon Press.

Acta Cryst. (1967). **23**, 1031

Structures Cristallines des Dérivés 2 et 2,3 de la Naphtoquinone-1,4

VIII. Structure de la Dibromo-2,3-naphtoquinone-1,4

PAR M. BRETON-LACOMBE

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

(Reçu le 11 mai 1967)

Crystals of 2,3-dibromo-1,4-naphthoquinone, $C_{10}O_2Br_2H_4$, are orthorhombic, space group $Pca2_1$, with 4 molecules in a unit cell of dimensions $a=15.17$, $b=3.97$, $c=15.83$ Å. The structure has been refined by the least-squares method. C-Br ··· O bonding stabilizes the structure.

La dibromo-2,3-naphtoquinone-1,4 a été cristallisée par évaporation lente d'une solution dans l'acide acétique. Les cristaux obtenus sont prismatiques, de forme allongée. Le groupe spatial et les dimensions de la maille ont été obtenus respectivement sur diagramme de De Jong et de Bragg avec la radiation $Cu K\alpha$, l'axe de rotation étant choisi suivant la direction d'allongement b du cristal.

Données expérimentales

Dibromo-2,3-naphtoquinone-1,4: $C_{10}O_2Br_2H_4$ (P.F. = 220°)

Système orthorhombique:

$$\begin{aligned} a &= 15,17 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ b &= 3,97 \pm 0,02 \\ c &= 15,83 \pm 0,03 \end{aligned}$$

Groupe spatial $Pca2_1$

Nombre de molécules par maille: 4

Densité théorique: 2,20 g.cm⁻³

Densité mesurée: 2,20

Les densités des 621 taches indépendantes correspondent aux quatre plans réciproques contenus dans la sphère de résolution et portant les réflexions $h0l$,

Tableau 1. Coordonnées atomiques finales et déviations standard

	x/a	$10^4\sigma(x)$	y/b	$10^4\sigma(y)$	z/c	$10^4\sigma(z)$
C(1)	-0,1652	10	-0,3584	53	0,0814	11
C(2)	-0,0813	10	-0,1872	56	0,0523	12
C(3)	-0,0142	12	-0,1016	63	0,1033	12
C(4)	-0,0172	12	-0,1583	64	0,1952	13
C(5)	-0,0993	11	-0,3303	68	0,2277	11
C(6)	-0,1062	16	-0,3993	70	0,3158	12
C(7)	-0,1808	18	-0,5353	85	0,3499	18
C(8)	-0,2535	18	-0,6150	67	0,2957	18
C(9)	-0,2445	13	-0,5532	64	0,2107	14
C(10)	-0,1689	11	-0,4162	61	0,1721	12
O(1)	-0,2232	9	-0,4254	62	0,0356	11
O(4)	0,0439	8	-0,0837	43	0,2390	12
Br(2)	-0,0783	1	-0,1259	7	-0,0675	2
Br(3)	-0,0783	1	-0,1259	7	-0,0675	2

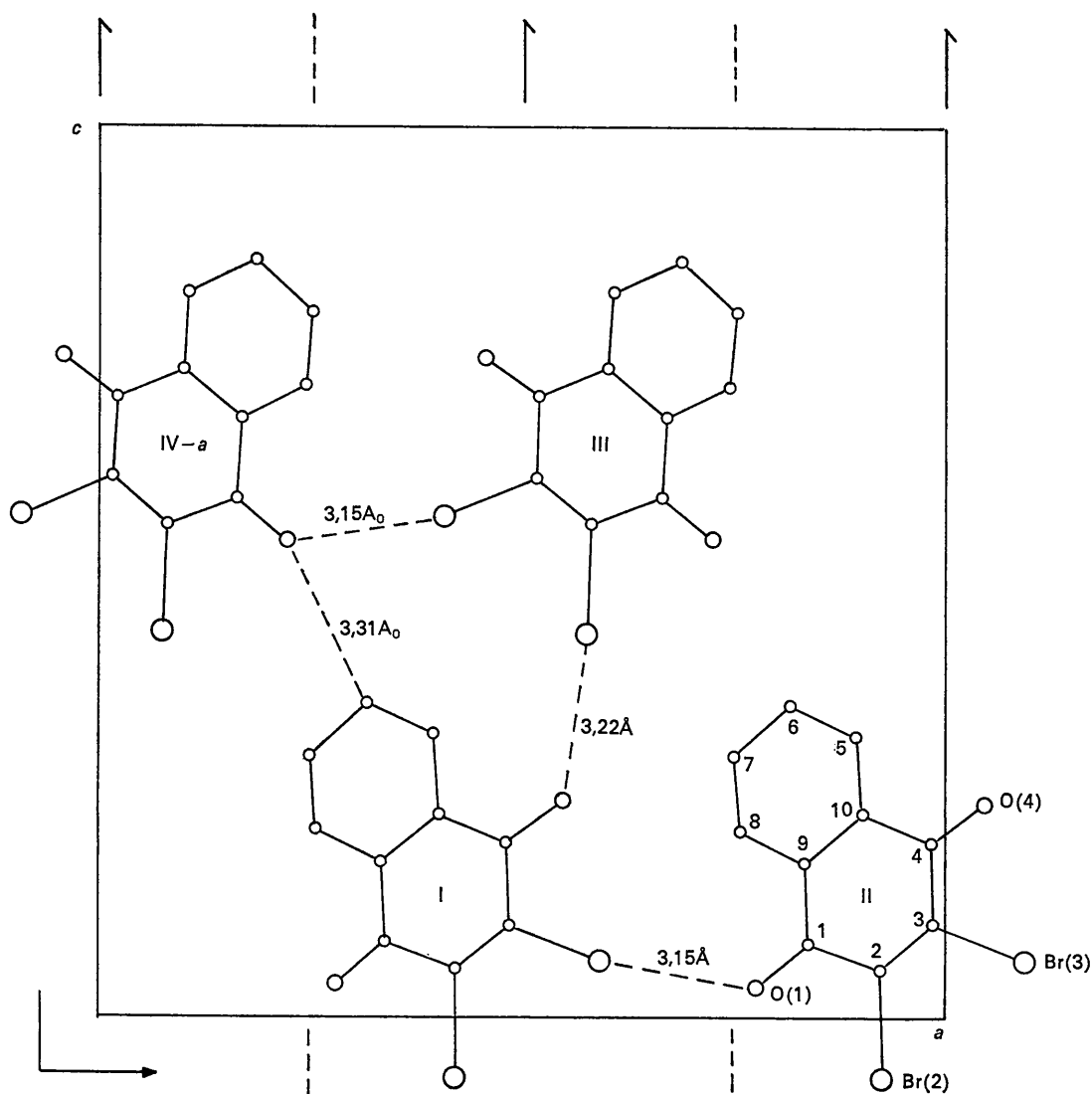


Fig. 1. Projection (010).

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés

Table with 10 columns: H, K, L, O, F, C, A, B, and two unlabeled columns. It contains numerical data for various categories, with some cells containing codes like 'H 0 0 2' or 'F 80.60'.

Tableau 2 (suite)

7	2	3	92.63	87.32	90.29	-1.63	4	3	3	21.68	26.18	26.04	4.24
7	2	5	75.48	74.10	75.06	-15.40	4	3	4	6.78	4.68	-4.05	0.77
7	2	6	44.51	48.12	-47.34	15.33	4	3	5	28.42	28.55	22.04	-17.76
7	2	7	27.95	26.56	26.35	-20.12	4	3	6	22.47	18.66	-11.23	-12.48
7	2	8	43.50	45.93	-46.54	9.49	4	3	7	23.25	22.54	0.51	-22.71
8	2	0	8.37	1.36	-1.41	0.00	4	3	8	17.91	16.86	-9.54	14.05
8	2	1	25.13	29.06	7.78	-8.22	5	3	1	46.17	46.57	31.80	-37.15
8	2	2	8.53	2.99	1.27	-24.72	4	3	10	14.18	11.47	-11.33	2.31
8	2	3	26.22	26.12	26.05	-7.12	5	3	0	22.13	18.47	-18.61	0.00
8	2	4	8.91	1.01	0.85	-0.83	5	3	1	46.17	46.57	31.80	-37.15
8	2	5	20.00	21.38	20.27	0.98	5	3	2	44.17	41.79	-41.21	8.68
8	2	6	9.37	6.96	-6.49	-3.10	5	3	3	79.14	73.81	74.29	-3.73
8	2	7	21.56	20.83	12.89	-8.83	5	3	4	7.24	9.32	9.17	-2.04
9	2	0	86.34	85.88	88.81	17.26	5	3	5	68.77	67.72	68.13	4.04
9	2	1	76.88	77.83	80.41	-3.34	5	3	6	22.25	17.83	17.71	2.99
9	2	2	19.55	20.63	-6.14	20.43	5	3	7	26.87	23.71	19.00	14.43
9	2	3	27.54	28.11	8.84	27.69	5	3	8	23.25	20.29	20.06	-4.00
9	2	4	13.03	4.43	-1.74	9.59	6	3	0	28.13	25.46	-17.65	18.62
9	2	5	17.41	16.54	-13.82	-10.09	6	3	1	35.15	36.13	36.81	-0.00
9	2	6	64.50	63.34	-64.51	0.00	6	3	1	11.81	4.98	-7.65	6.53
10	2	0	13.03	13.33	13.78	0.00	6	3	2	39.49	37.67	36.72	-8.80
10	2	1	19.93	18.33	-1.09	-7.05	6	3	3	8.15	8.21	8.25	0.58
10	2	2	28.08	26.07	26.02	-18.93	6	3	4	14.71	14.92	-8.14	-12.64
10	2	3	39.15	36.53	-31.90	18.37	6	3	5	7.93	5.20	5.20	-0.62
10	2	4	31.11	35.08	11.10	-34.20	6	3	6	8.31	10.47	-0.16	-10.95
10	2	5	28.04	25.95	26.14	-8.10	6	3	7	30.80	32.78	-32.36	6.60
10	2	6	41.63	39.44	38.89	-9.88	6	3	8	37.21	36.98	39.77	0.00
10	2	7	22.95	21.95	-11.02	-17.21	7	3	0	17.41	16.98	-16.43	-7.05
1	3	1	7.00	17.74	-14.47	-16.39	7	3	1	29.96	28.23	26.10	-11.31
1	3	2	41.92	47.04	-44.48	-16.39	7	3	2	30.88	30.23	30.21	3.89
1	3	3	78.83	78.98	-74.77	13.20	7	3	3	54.09	56.62	56.65	1.15
1	3	4	24.08	22.60	16.81	-15.37	7	3	4	29.20	30.23	4.60	30.11
1	3	5	24.08	22.78	22.38	-15.37	7	3	5	4.27	30.23	4.60	30.11
1	3	6	45.98	42.21	41.81	-9.78	7	3	6	45.29	46.02	46.34	1.93
1	3	7	66.87	64.43	-64.76	-7.76	7	3	7	27.83	29.42	-24.59	16.68
1	3	8	24.08	24.51	23.73	-6.85	7	3	8	17.41	17.36	17.19	3.28
2	3	0	39.12	40.32	39.84	-9.37	7	3	9	25.16	25.15	25.15	0.24
2	3	1	29.73	31.19	-31.43	-0.00	8	3	0	26.45	25.50	25.70	0.00
2	3	2	17.80	29.38	21.25	20.62	8	3	1	24.17	23.17	-16.68	-16.72
2	3	3	31.41	31.07	29.30	11.05	8	3	2	14.86	13.95	-9.23	-10.54
2	3	4	11.05	11.41	4.76	10.47	8	3	3	8.31	6.65	-8.19	-8.46
2	3	5	31.99	32.62	31.64	-8.16	8	3	4	19.97	20.65	-15.38	14.02
2	3	6	22.41	22.92	21.34	8.82	9	3	0	17.83	16.25	-15.42	-5.51
2	3	7	18.13	18.11	-5.27	-17.47	9	3	1	65.32	65.83	65.83	0.00
2	3	8	33.92	32.17	-24.97	-20.67	9	3	2	22.57	23.37	-7.02	22.48
2	3	9	8.39	5.58	1.62	-5.36	9	3	3	32.33	33.57	32.90	7.87
2	3	10	67.21	65.07	-65.17	2.17	9	3	4	8.37	8.28	-2.47	-4.71
3	3	0	81.51	94.36	-95.09	0.00	9	3	5	14.94	12.86	8.91	9.41
3	3	1	67.21	78	4.84	-6.17	9	3	6	39.80	12.07	-12.15	-0.50
3	3	2	51.46	53.75	-53.60	-8.37	10	3	0	15.97	10.00	-10.08	0.00
3	3	3	7.32	4.36	1.44	-4.15	10	3	1	20.28	19.49	-15.82	-11.63
3	3	4	13.57	20.36	4.66	-19.98							
3	3	5	12.50	8.51	3.31	5.81							
3	3	6	48.49	45.92	45.85	-6.29							
3	3	7	14.60	17.28	-12.23	12.40							
3	3	8	76.93	72.88	-73.63	-1.38							
3	3	9	8.37	7.64	5.55	-5.33							
3	3	10	67.21	26.18	26.36	-1.07							
4	3	0	5.71	2.90	2.92	-0.00							
4	3	1	35.76	38.03	18.54	33.54							
4	3	2	25.00	29.43	20.64	-15.18							

h11, h21, h31. Elles ont été mesurées par comparaison avec une échelle étalon.

Les facteurs de diffusion atomique employés ont été calculés à partir des coefficients de Brusentsev (1963).

Détermination de la structure

La méthode de l'atome lourd permet de calculer une carte de la projection (010) de la structure, où apparaît la molécule entière (Fig.1). Le facteur de reliabilité calculé en comparant les valeurs des F_o aux seules contributions des atomes de brome donne un facteur de reliabilité $R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o| = 0,32$.

Étant donné le faible nombre des taches $0kl$, la projection (100) ne nous a permis que de fixer les coordonnées y des atomes de brome (Fig.2). Supposant la molécule plane, nous avons calculé les positions des autres atomes de la molécule.

Tableau 3. Facteurs thermiques anisotropes

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{13}
C(1)	0,00243	0,02332	0,00216	0,00298	0,00079	0,00012
C(2)	0,00234	0,02323	0,00229	0,00387	0,00084	0,00011
C(3)	0,00227	0,02340	0,00239	0,00366	0,00081	0,00017
C(4)	0,00230	0,02404	0,00233	0,00398	0,00089	0,00010
C(5)	0,00168	0,03648	0,00146	0,00286	0,00017	0,00292
C(6)	0,00504	0,03860	0,00120	0,00367	0,00042	0,00252
C(7)	0,00435	0,05192	0,00438	-0,00983	0,00020	0,00487
C(8)	0,00368	0,05386	0,00338	-0,00738	0,00031	0,00297
C(9)	0,00232	0,02425	0,00225	0,00369	0,00087	0,00011
C(10)	0,00186	0,03486	0,00163	0,00267	0,00037	0,00030
O(1)	0,00248	0,13315	0,00423	-0,00809	-0,00035	-0,00031
O(4)	0,00223	0,05852	0,00341	-0,00423	-0,00050	0,00175
Br(2)	0,00398	0,05472	0,00237	-0,00054	-0,00012	0,00281
Br(3)	0,00220	0,05097	0,00442	-0,00130	0,00036	0,00150

Une pondération suivant la règle de Mills & Rollett (1961) est introduite. Un affinement tridimensionnel par méthode des moindres carrés sur ordinateur IBM 7094 est ensuite entreprise. Une première série de cycles d'affinement avec coefficient d'agitation thermique moyenne des atomes a conduit à $R=0,09$. Puis nous avons introduit les coefficients B_{ij} d'agitation anisotrope. Le facteur de reliabilité final est $R=0,07$ pour les 621 taches indépendantes observées.

Description de la structure

Geométrie de la molécule

Les angles et distances intramoléculeaires sont données dans la Fig.3. Les distances et angles de liaison interatomiques sont donnés dans le Tableau 4.

Tableau 4. Distances et angles de liaison interatomiques

Distances		Angles	
C(1)-C(2)	1,51 Å	O(1)-C(1)-C(2)	123°
C(3)-C(4)	1,47	O(4)-C(4)-C(3)	121
C(2)-C(3)	1,34	C(1)-C(2)-(Br2)	112
C(4)-C(10)	1,51	C(4)-C(3)-(Br3)	116
C(1)-C(9)	1,46	(Br2)-C(2)-C(3)	123
C(9)-C(10)	1,42	(Br3)-C(3)-C(2)	122
C(5)-C(10)	1,42	C(1)-C(2)-C(3)	124
C(8)-C(9)	1,41	C(2)-C(3)-C(4)	122
C(5)-C(6)	1,36	C(3)-C(4)-C(10)	116
C(7)-C(8)	1,37	C(2)-C(1)-C(9)	114
C(6)-C(7)	1,43	O(4)-C(4)-C(10)	123
C(4)-O(4)	1,19	O(1)-C(1)-C(9)	123
C(1)-O(1)	1,17	C(4)-C(10)-C(9)	121
C(3)-Br(3)	1,88	C(1)-C(9)-C(10)	123
C(2)-Br(2)	1,91	C(9)-C(10)-C(5)	120
		C(10)-C(9)-C(8)	117
		C(10)-C(5)-C(6)	121
		C(7)-C(8)-C(9)	123
		C(5)-C(6)-C(7)	119
		C(6)-C(7)-C(8)	118

Planéité: Le plan moyen calculé avec les dix atomes du noyau est dans le système orthonormé XYZ' .

$$0,4013X - 0,9063Y - 0,1350Z' - 0,0765 = 0$$

Écart des atomes à ce plan:

C(1)	+0,03 ₃	C(8)	-0,02 ₄
C(2)	-0,00 ₉	C(9)	+0,02 ₄

C(3)	-0,01 ₈	C(10)	+0,02 ₈
C(4)	-0,02 ₈	O(1)	+0,01 ₉
C(5)	+0,03 ₉	O(4)	-0,01 ₈
C(6)	+0,00 ₁	Br(2)	+0,04 ₄
C(7)	-0,03 ₈	Br(3)	+0,01 ₃

Le caractère double liaison de C(2)-C(3) doit s'accompagner d'un caractère simple liaison accusé de C(1)-C(2) et C(3)-C(4): ceci est conforme aux longueurs de liaison observées. Les liaisons C-O (1,18 Å) peuvent être considérées comme purement cétoniques. Les liaisons C-Br (1,89₅ Å) un peu courtes, manifestent un degré notable de conjugaison avec le cycle.

Le resserrement des angles 1 et 4 (115°) des carbones liés à l'oxygène, et l'élargissement des angles 2 et 3 (123°) des carbones liés à l'halogène se rencontrent fréquemment dans la littérature (Chu, Jeffrey & Sakurai, 1962; Gaultier & Hauw, 1965).

Organisation de la structure

Comme dans toutes les structures des composés de la naphtoquinone-1,4 la structure de la dibromo-2,3-naphtoquinone-1,4 se présente sous la forme d'un assemblage compact de piles moléculaires parallèles à [010], chaque pile étant entourée de six autres et les contacts entre piles étant identiques deux à deux.

Étude d'une pile

Les plans moyens des molécules parallèles sont équidistants de 3,59₆ Å. Les molécules sont inclinées de 66°

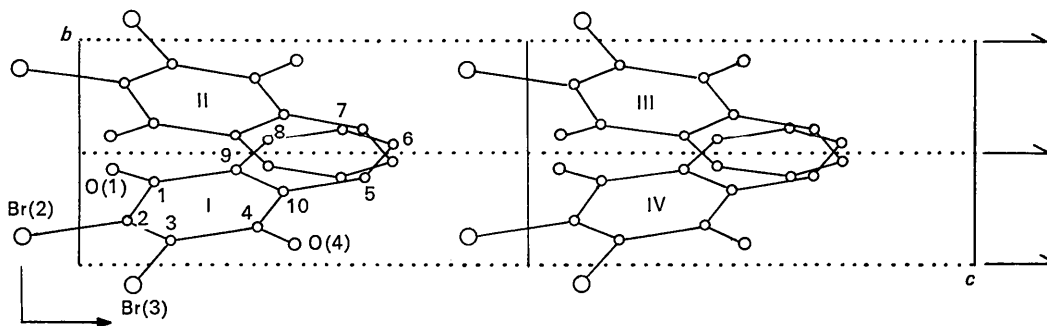


Fig. 2. Projection (100).

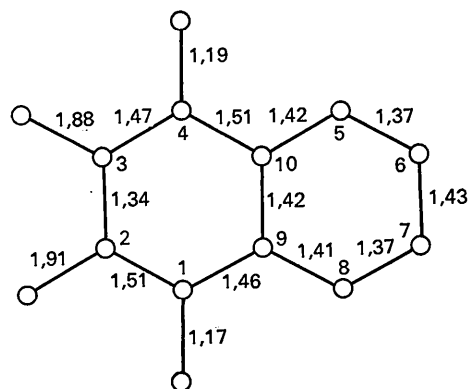
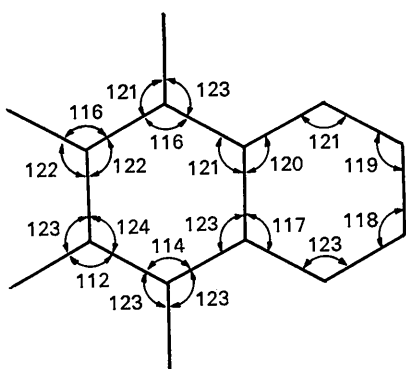


Fig. 3. Angles et distances intramoléculaires.

sur l'axe de la pile et se déduisent les unes des autres par la translation b . Leur superposition (Fig. 4) est du type graphitique. Les assemblages de ce type ne sont pas très compacts et ne peuvent s'expliquer sans faire intervenir la contribution des orbitales π des atomes superposés. Distances intermoléculaires les plus courtes:

C(1, I)...	C(2, I+b)	3,56 Å
C(3, I)...	Br(3, I+b)	3,64
C(6, I)...	C(5, I+b)	3,65
C(8, I)...	C(9, I+b)	3,66
C(10, I)...	C(4, I+b)	3,55

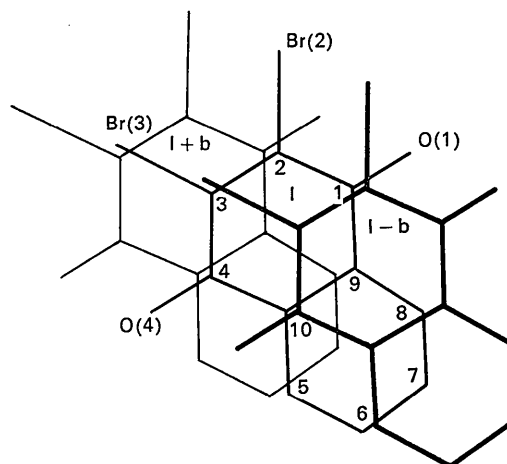


Fig. 4. Empilement moléculaire.

Br(2,I) ... Br(2,I+b) 3,97
 Br(3,I) ... Br(3,I+b) 3,97

Les atomes de brome des molécules parallèles sont au contact.

Contacts lateraux (Figs. 1, 5, 6)

Distances intermoléculaires les plus courtes:

Br(3,I) ... O(1,II),
 O(1,I) ... Br(3,II-a) 3,15 Å

C(7,I) ... O(4,II-a-b),
 O(4,I) ... C(7,II-b) 3,42
 C(8,I) ... O(4,II-a-b),
 O(4,I) ... C(8,II-b) 3,55
 Br(3,I) ... C(1,II),
 C(1,I) ... Br(3,II-a) 3,88
 O(1,I) ... Br(3,II-a-b),
 Br(3,I) ... O(1,II-b) 3,89
 Br(3,I) ... C(8,II),
 C(8,II-a) ... Br(3,I) 3,91

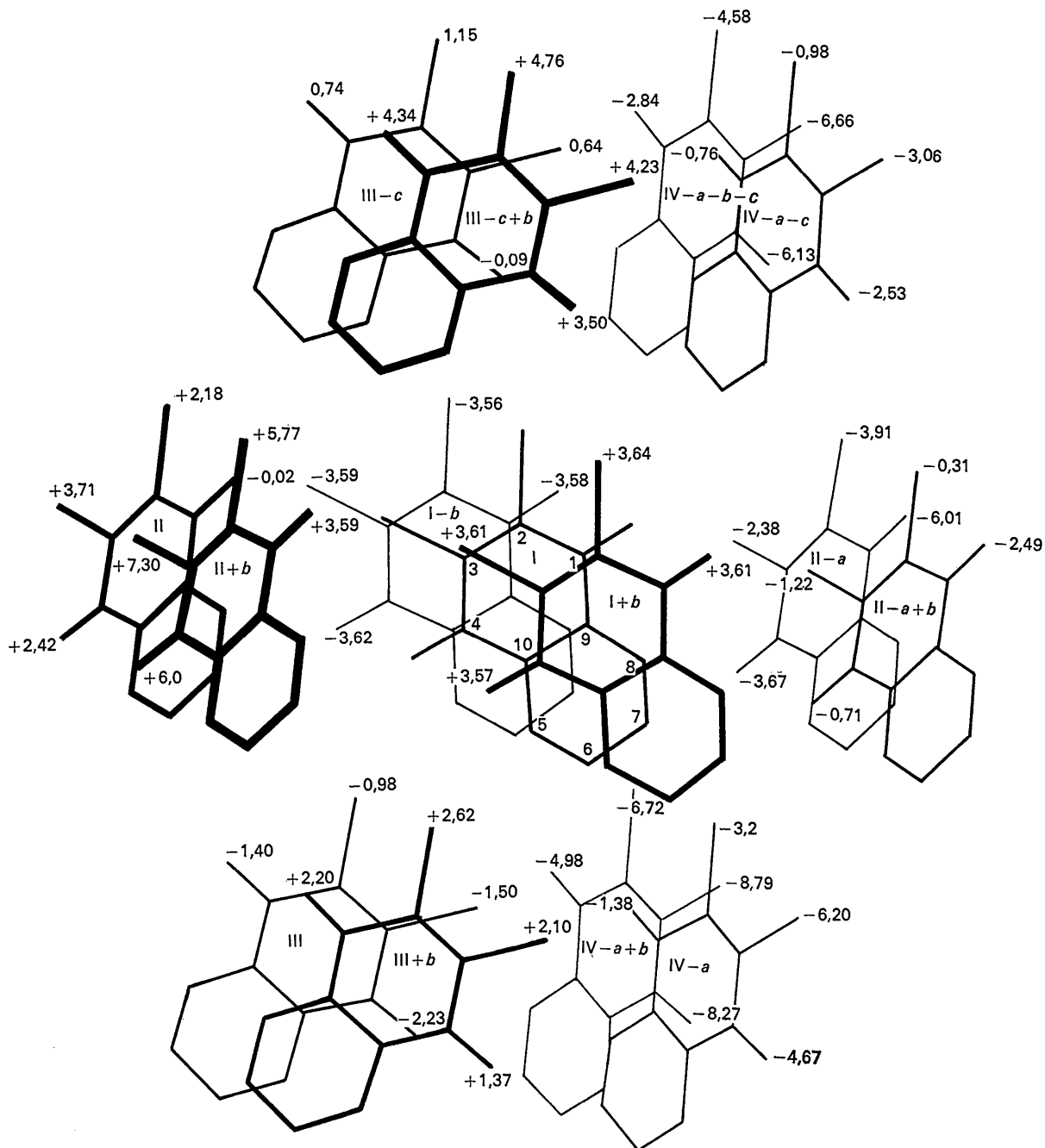


Fig. 5. Environnement de la molécule I et cotes des atomes rapportées au plan moyen de la molécule I.

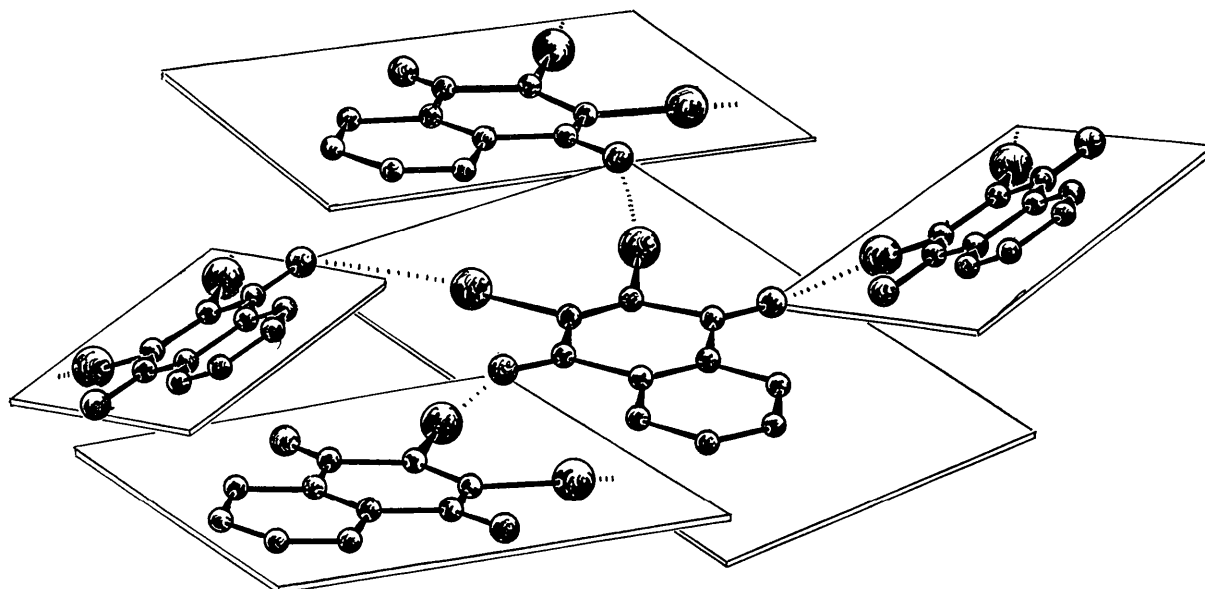
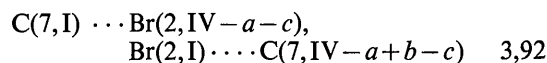
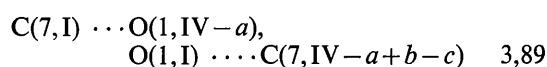
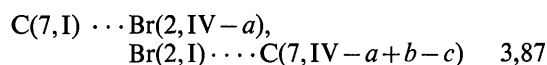
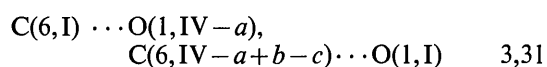
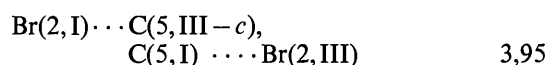
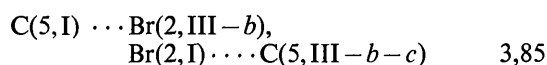
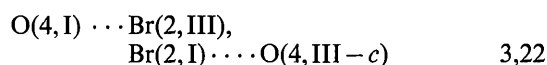
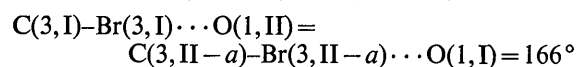
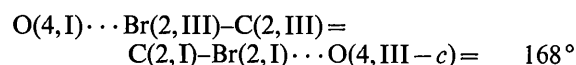


Fig. 6. Enchainements moléculaires.



Les liaisons intermoléculaires les plus intéressantes sont celles qui se manifestent entre atomes de brome et d'oxygène: les distances sont plus courtes que la somme des rayons de van der Waals.

La linéarité C-Br...O est presque parfaite. Elle peut être caractérisée par l'angle que forment les directions C-Br et Br...O qui reste toujours très voisin de π .



Les vecteurs O...Br font avec l'axe covalent C-O des angles voisins de 130° . Ainsi, les bromes et les oxygènes de chaque molécule établissent des liaisons par transfert de charge avec les molécules voisines, et chaque molécule participe à quatre de ces liaisons.

Signalons également la distance C(6, I)...O(1, IV - a) = 3,31 Å l'hydrogène H(6, I) établit une liaison à caractère hydrogène partiel avec l'atome O(1, IV - a). H(6, I)...O(1, IV - a)-C(1, IV - a) = 164° . Ces liaisons dirigées assurent au cristal une forte cohésion qui explique en particulier son point de fusion relativement élevé ($F=220^\circ$).

Références

- BRUSENTSEV, F. A. (1963). *Soviet Phys. Cryst.* **8**, 263.
 GAULTIER, J. & HAUW, C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 604.
 CHU, S. S. C., JEFFREY, G. A. & SAKURAI, T. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 661.
 MILLS, O. S. & ROLLETT, J. S. (1962). *Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis*, p.117. Oxford: Pergamon Press.