

A la lecture de ces résultats, il est facile de voir que les atomes de cette molécule sont approximativement coplanaires à l'exception de O(15) et C(19). La preuve en est que l'angle de ces deux plans est petit:  $\varphi = 11,09^\circ$ .

### Cohésion cristalline

Les molécules de propranolol sont réparties dans des couches orientées sensiblement suivant la direction (101). On note que les molécules appartenant à deux couches voisines sont antiparallèles.

La cohésion cristalline est assurée d'une part par une série de liaisons hydrogène dans laquelle l'ion  $\text{Cl}^-$  joue un rôle prépondérant, constituant une hélice autour d'un axe  $2_1$  et d'autre part par des contacts type van der Waals (Tableaux 5 et 6) [projection (001) et projection (010)] (Figs. 2 et 3).

Ces liaisons interviennent à deux niveaux:

- Au sein d'une même couche moléculaire, ce sont des contacts de van der Waals qui assurent la cohésion:

dans la direction **a**: C(19,I)-C(6,II) et C(19,I)-C(7,II)

dans la direction **c**: C(4,I)-C(8,III) et C(3,I)-O(11,III).

- Entre les couches moléculaires, on rencontre deux types de liaisons.

Les ions  $\text{Cl}^-$  qui se répartissent dans la maille entre les couches moléculaires [projection (001)] assureront le lien entre celles-ci Cl(90,I)-O(15,I); Cl(90,I)-N(16,I); Cl(90,I)-N(16,IV).

A ces liaisons hydrogène, il faut ajouter les autres liaisons du type van der Waals.

Le noyau naphthyle de la molécule I s'intercale entre celui de la molécule V et celui de la molécule VI: C(6,I)-C(1,V); C(7,I)-C(9,V); C(5,I)-C(3,VI).

Il y a, d'autre part, un couplage assez étroit entre la molécule I et VII: C(1,I)-C(17,VII); C(9,I)-C(17,VII); O(15,I)-C(14,VII); O(15,I)-C(12,VII). Enfin, soulignons la position intéressante du groupe propyle terminal: il se situe entre deux noyaux naphthyle: C(19,I)-C(6,II); C(17,I)-C(1,VIII).

### Conclusions

La structure que nous venons de rapporter est différente de la forme précédemment décrite. Cette remarque est peut-être à retenir pour comprendre les relations activité-structure dans cette série des dérivés adrénolytiques et adrénérgiques  $\beta$  bloquants dont nous poursuivons l'étude.

### Références

- BARRANS, Y., COTRAIT, M. & DANGOUMAU, J. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1264-1272.  
 GERMAIN, P., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 274-285.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* 12, 600-604.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175-3178.

*Acta Cryst.* (1975). B31, 1942

## Structure Cristalline du Chlorhydrate de Dichloroisoprotérénol, (Dichloro-3',4' Phényl)-1 Isopropylamino-2 Ethanol.HCl

PAR M. GADRET, M. GOURSOLLE, J. M. LEGER ET J. C. COLLETER

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, Université de Bordeaux II, rue Leyteire, 33000 Bordeaux, France, et Laboratoire de Cristallographie associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

(Reçu le 6 janvier 1975, accepté le 24 février 1975)

The crystal structure of dichloroisoproterenol hydrochloride, 1-(3',4'-dichlorophenyl)-2-isopropylaminoethanol.HCl, has been solved by direct methods with the *MULTAN* program. Crystal data are: space group *Pbca*,  $Z=8$ ,  $a=25.02$  (2),  $b=12.90$  (8),  $c=8.56$  (5) Å. The final *R* value is 0.051. The  $\text{Cl}^-$  anion is responsible for crystalline cohesion.

### Introduction

Dans le cadre de notre étude sur la structure des dérivés adrénolytiques  $\beta$  bloquants (Colleter, Gadret,

Goursolle & Leger, 1974), nous rapportons ici la structure cristalline du chlorhydrate de dichloroisoprotérénol, (dichloro-3',4' phényl)-1 isopropylamino-2 éthanol.HCl (Fig. 1).

Tableau 1. Paramètres atomiques

Sauf les  $B_{150}$ , les paramètres sont multipliés par  $10^4$ .

	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
C(1)	424 (2)	7833 (3)	3082 (5)	20 (1)	65 (3)	140 (6)	23 (3)	-9 (4)	-12 (7)
C(2)	327 (2)	6811 (3)	3430 (5)	16 (1)	73 (3)	136 (6)	10 (2)	-2 (3)	11 (7)
C(3)	692 (2)	6050 (3)	3028 (5)	18 (1)	53 (2)	134 (6)	1 (2)	-2 (3)	4 (6)
C(4)	1156 (2)	6311 (3)	2248 (4)	16 (1)	55 (2)	109 (5)	5 (2)	-10 (3)	-10 (6)
C(5)	1243 (2)	7340 (3)	1843 (5)	18 (1)	60 (3)	150 (6)	-4 (2)	2 (4)	-8 (7)
C(6)	878 (2)	8099 (3)	2263 (5)	25 (1)	47 (2)	154 (7)	4 (3)	-14 (4)	-4 (7)
C(7)	1559 (2)	5491 (3)	1796 (5)	19 (1)	58 (3)	113 (5)	12 (2)	4 (3)	-4 (6)
C(8)	1486 (2)	5219 (3)	97 (5)	19 (1)	60 (3)	112 (5)	14 (2)	-10 (3)	-4 (6)
N(9)	1898 (1)	4468 (2)	-500 (4)	18 (1)	47 (2)	114 (4)	1 (2)	-3 (3)	-7 (5)
Cl(10)	-3 (1)	8809 (1)	3686 (2)	33 (0)	96 (1)	248 (3)	59 (1)	18 (2)	-18 (3)
C(11)	1778 (2)	3320 (3)	-348 (5)	30 (1)	56 (3)	130 (6)	-9 (3)	33 (4)	10 (7)
C(12)	1291 (2)	3061 (4)	-1335 (8)	23 (1)	87 (4)	378 (15)	-30 (3)	52 (7)	-125 (13)
C(13)	2265 (2)	2738 (4)	-881 (7)	28 (1)	55 (3)	263 (10)	13 (3)	-15 (6)	-38 (10)
O(14)	1526 (1)	4588 (2)	2685 (4)	29 (1)	70 (2)	140 (5)	24 (2)	-4 (3)	12 (5)
Cl(20)	-247 (1)	6447 (1)	4417 (2)	20 (0)	125 (1)	267 (3)	14 (1)	42 (1)	57 (3)
Cl(90)	3032 (0)	4910 (1)	999 (1)	20 (0)	88 (1)	107 (1)	6 (1)	-10 (1)	-31 (2)

## Partie expérimentale

Ce composé cristallise sous forme de prismes orthorhombiques à partir d'une solution saturée dans le méthanol chlorhydrique.

Les diagrammes de Bragg et Weissenberg nous ont permis de déterminer le groupe de symétrie et les valeurs approchées des paramètres cristallins que nous avons précisées lors des mesures au diffractomètre.

## Données cristallographiques

Système orthorhombique: groupe spatial  $Pbca$ .  $a=25,02$  (2),  $b=12,90$  (8),  $c=8,56$  (5) Å;  $V=2766,36$  Å<sup>3</sup>,  $Z=8$ ,  $D_m=1,370$ ,  $D_c=1,367$  g cm<sup>-3</sup>. Nombre de réflexions 2614 dont 1659 observées. Les intensités ont été mesurées par la méthode des cinq points sur un diffractomètre automatique Siemens équipé d'un compteur à scintillations, en balayage  $\theta-2\theta$  et en utilisant le rayonnement Cu  $K\alpha$ .

## Détermination de la structure

Nous avons utilisé les facteurs de diffusion classiques sauf pour l'hydrogène où les valeurs de Stewart, Davidson & Simpson (1965) ont été retenues. Tous les

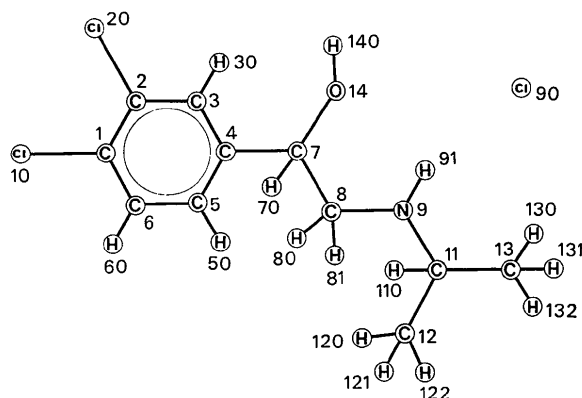


Fig. 1. Chlorhydrate de dichloroisoprotérénol.

Tableau 1 (suite)

	$x$	$y$	$z$	$B_{150}$
H(30)	600 (16)	5353 (31)	3268 (48)	4,7
H(50)	1564 (15)	7553 (33)	1284 (46)	5,0
H(60)	970 (16)	8784 (30)	2012 (46)	4,4
H(70)	1941 (14)	5675 (27)	2119 (41)	3,2
H(80)	1113 (16)	4920 (28)	-28 (50)	4,9
H(81)	1485 (16)	5837 (32)	-553 (50)	5,2
H(91)	2217 (16)	4600 (29)	-40 (48)	4,5
H(110)	1672 (18)	3192 (33)	773 (53)	6,3
H(140)	1666 (18)	4859 (34)	3727 (53)	6,6
H(120)	1012 (20)	3432 (36)	-1199 (56)	7,2
H(121)	1228 (18)	2389 (35)	-1423 (50)	6,0
H(122)	1366 (20)	3339 (33)	-2445 (60)	6,9
H(130)	2229 (18)	2108 (31)	-698 (49)	5,7
H(131)	2585 (16)	2977 (29)	-345 (45)	4,8
H(132)	2333 (17)	2895 (31)	-2011 (51)	5,9

calculs nécessaires à la résolution de cette structure ont été effectués sur ordinateur IRIS 80 de la C.I.I. La présence de trois chlorures dans cette molécule rendait difficile l'utilisation de la méthode de l'atome lourd.

Par contre, les méthodes directes, grâce au programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970) nous ont conduit au résultat.

Le processus de convergence a été effectué avec 152 réflexions ( $E > 1,80$ ).

Les signes de trois réflexions ont été donnés par la relation  $\sum_1$ . Un seul symbole a été nécessaire. Des deux solutions possibles, une seule présentait d'excellentes figures de mérite:  $\psi_0=166,88$ ,  $RESID=14,42$ ,  $ABSFOM=1,198$ .

Des sections de Fourier à partir des  $E$  retenus ont montré la totalité des atomes. Le calcul de  $F_c$  qui a suivi donnait un  $R$  de 0,34.

L'affinement de la structure, par la méthode des moindres carrés, a été conduit de la façon suivante:

- Affinement avec agitation thermique isotrope sur les atomes Cl, O, N, C: (cinq cycles)  $R=0,150$ , après localisation des atomes d'hydrogène sauf ceux des méthyles terminaux, par fonction différence de Cochran, puis affinement avec agitation thermique anisotrope sur les atomes Cl, O, N, C, les atomes

d'hydrogène étant bloqués; (cinq cycles)  $R=0,0615$ ; ensuite recherche et mise en place des derniers atomes d'hydrogène, et dernier affinement avec agitation thermique anisotrope sur les Cl, O, N, C et isotrope sur les H, (deux cycles)  $R=0,0510$ .\*

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

C(1)—C(2)	1,374 (6)	C(6)—H(60)	0,937 (39)
C(2)—C(3)	1,385 (6)	C(7)—H(70)	1,024 (34)
C(3)—C(4)	1,380 (6)	C(8)—H(80)	1,016 (41)
C(4)—C(5)	1,389 (6)	C(8)—H(81)	0,973 (42)
C(5)—C(6)	1,387 (6)	O(14)—H(140)	1,021 (46)
C(6)—C(1)	1,379 (6)	N(9)—H(91)	0,907 (40)
C(2)—Cl(20)	1,731 (4)	C(11)—H(110)	1,010 (46)
C(1)—Cl(10)	1,732 (5)	N(9)—Cl(90)	3,167 (3)
C(4)—C(7)	1,512 (6)	H(91)—Cl(90)	2,261 (40)
C(7)—C(8)	1,509 (6)	C(12)—H(120)	0,854 (49)
C(7)—O(14)	1,394 (5)	C(12)—H(121)	0,884 (46)
C(8)—N(9)	1,504 (5)	C(12)—H(122)	1,033 (51)
N(9)—C(11)	1,517 (5)	C(13)—H(130)	0,833 (41)
C(11)—C(12)	1,520 (8)	C(13)—H(131)	0,974 (40)
C(11)—C(13)	1,503 (7)	C(13)—H(132)	1,004 (44)
C(3)—H(30)	0,952 (40)	O(14)—H(30)	2,566 (40)
C(5)—H(50)	0,975 (38)	H(140)—H(30)	2,770 (60)

### Résultats

Le Tableau 1 comporte les paramètres atomiques. A partir de ces coordonnées, nous avons calculé les distances et les angles interatomiques dans une molécule (Tableaux 2 et 3). Ces résultats conduisent aux remarques suivantes:

— La présence des deux chlores sur le cycle n'apporte pas de modifications importantes de sa configuration.

Les deux distances C—Cl sont identiques; les angles de valence sont conformes à ceux d'un cycle benzénique. A noter que la distance C(1)—C(2) est plus courte, la valeur moyenne des distances C—C du cycle étant de 1,38 (2) Å. Remarquons également une certaine dissymétrie dans les angles de valence autour des C(1) et C(2).

L'angle Cl(10)—C(1)—C(2) est supérieur à l'angle Cl(10)—C(1)—C(6); on retrouve la même différence entre les angles C(1)—C(2)—Cl(20) et Cl(20)—C(2)—C(3). D'autre part, la distance Cl(10)—Cl(20): 3,17 (2) égale à la somme des rayons de van der Waals, est conforme aux distances Cl—Cl rencontrées dans de nombreux composés dichlorés en *ortho* (Lopez de Lerma, Martínez-Carrera & García Blanco, 1973).

— Quant aux distances et aux angles de la chaîne alkylaminée, ils ne présentent aucun caractère particulier, excepté l'angle C(8)—N(9)—C(11) qui montre une hybridation  $sp^2$  pour l'azote. Le programme de Schomaker, Waser, Marsh & Bergman (1959) nous a permis de déterminer les plans moyens suivants:

Tableau 3. Angles interatomiques (°)

C(2)—C(1)—C(6)	119,761 (33)
Cl(10)—C(1)—C(6)	118,618 (28)
Cl(10)—C(1)—C(2)	121,604 (28)
C(1)—C(2)—C(3)	120,600 (33)
C(1)—C(2)—Cl(20)	120,887 (28)
Cl(20)—C(2)—C(3)	118,499 (27)
C(2)—C(3)—H(30)	117,175 (208)
C(2)—C(3)—C(4)	120,143 (31)
H(30)—C(3)—C(4)	122,618 (208)
C(3)—C(4)—C(5)	119,094 (30)
C(3)—C(4)—C(7)	120,895 (29)
C(7)—C(4)—C(5)	119,990 (29)
C(4)—C(5)—C(6)	120,505 (32)
C(4)—C(5)—H(50)	121,453 (201)
H(50)—C(5)—C(6)	118,023 (201)
C(5)—C(6)—C(1)	119,815 (33)
C(5)—C(6)—H(60)	116,538 (204)
H(60)—C(6)—C(1)	123,548 (204)
C(4)—C(7)—C(8)	109,232 (27)
C(4)—C(7)—H(70)	113,115 (168)
H(70)—C(7)—C(8)	115,285 (168)
C(4)—C(7)—O(14)	113,917 (28)
O(14)—C(7)—C(8)	108,971 (27)
O(14)—C(7)—H(70)	95,819 (167)
C(7)—C(8)—N(9)	113,266 (26)
C(7)—C(8)—H(80)	107,489 (196)
N(9)—C(8)—H(80)	110,386 (196)
C(8)—N(9)—C(11)	117,749 (25)
C(8)—N(9)—H(91)	109,541 (212)
H(91)—N(9)—C(11)	108,667 (212)
N(9)—C(11)—C(12)	108,972 (33)
N(9)—C(11)—C(13)	107,619 (30)
C(12)—C(11)—C(13)	111,729 (36)
N(9)—H(91)—Cl(90)	177,300 (296)
C(12)—C(11)—H(110)	106,320 (217)
H(110)—C(11)—C(13)	114,876 (216)
C(7)—O(14)—H(140)	99,851 (214)
C(11)—C(12)—H(120)	117,080 (274)
C(11)—C(12)—H(121)	113,964 (244)
C(11)—C(12)—H(122)	106,892 (231)
H(120)—C(12)—H(121)	114,508 (365)
H(120)—C(12)—H(122)	94,504 (355)
H(121)—C(12)—H(122)	107,158 (334)
C(11)—C(13)—H(130)	110,124 (246)
C(11)—C(13)—H(131)	111,424 (194)
C(11)—C(13)—H(132)	109,219 (209)
H(130)—C(13)—H(131)	108,054 (311)
H(130)—C(13)—H(132)	113,393 (321)
H(131)—C(13)—H(132)	104,528 (283)
C(7)—C(8)—H(81)	111,186 (211)
N(9)—C(8)—H(81)	109,693 (211)
H(80)—C(8)—H(81)	104,435 (287)
N(9)—C(11)—H(110)	107,127 (216)

plan I constitué par les atomes du noyau C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6) [Tableau 4(a)];

plan II constitué par les atomes: C(8), N(9), C(11), C(13) [Tableau 4(b)].

Remarquons que si le Cl(20) est pratiquement dans le plan I, le Cl(10) s'écarte lui de 0,12 Å. L'angle dièdre de ces deux plans est petit:  $\varphi=8,61^\circ$ .

### Cohésion cristalline

Dans chaque quart de maille, on trouve des molécules parallèles entre elles, orientées suivant la direction [102] [projection (010)]. Ces molécules s'associent pour

\* La liste des facteurs de structure, a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30971: 25 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

former une couche moléculaire [projection (001) et (010)] (Figs. 2 et 3) sensiblement parallèle au plan (100). Le cristal peut être considéré alors comme l'assemblage de plusieurs de ces couches moléculaires. La cohésion cristalline est assurée par deux types de liaisons (Tableaux 5 et 6).

– Au sein de chaque couche, ce sont essentiellement des contacts de van der Waals qui lient les molécules entre elles: C(2, I)–C(6, V); C(6, I)–C(8, V); Cl(20, I)–C(1, V); O(14, I)–C(12, IV). Quant à la cohésion entre les couches, elle met en jeu les deux types de liaisons.

– Dans la direction  $[h00]$  ce sont là encore des contacts de van der Waals: Cl(10, I)–C(3, II); Cl(20, I)–C(12, II); Cl(10, I)–Cl(10, VII); C(12, I)–Cl(20, VI).

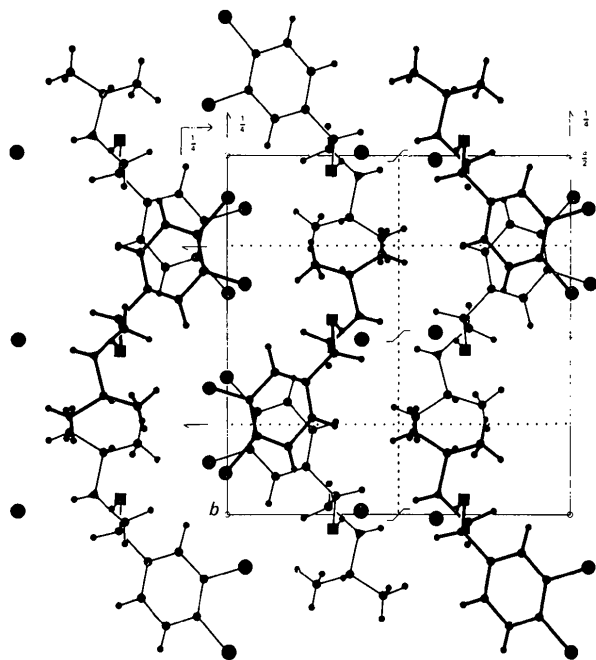


Fig. 2. Projection (001).

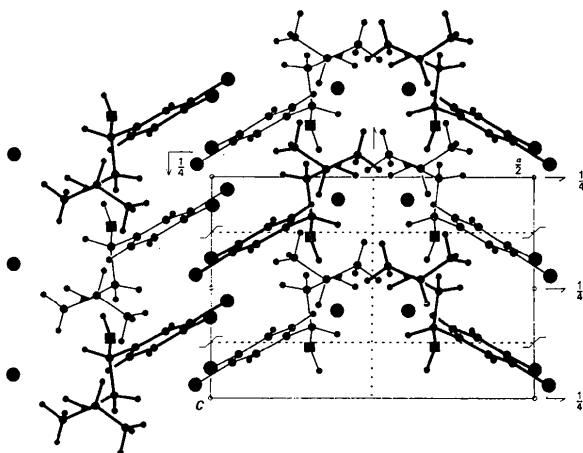


Fig. 3. Projection (010).

Tableau 4. *Plans moyens*

(a) Plan I:  $0,4776x + 0,1311y + 0,8688z = 4,1090$

Déviations (Å)		Autres atomes	
Atomes définissant le plan			
C(1)	0,0175	C(7)	0,0192
C(2)	-0,0117	C(8)	-1,3797
C(3)	-0,0047	N(9)	-1,4582
C(4)	0,0132	Cl(10)	0,1217
C(5)	-0,0108	C(11)	-1,6813
C(6)	-0,0059	C(12)	-3,0412
		C(13)	-1,5938
		O(14)	0,4958
		Cl(90)	1,0876
		Cl(20)	-0,0265

(b) Plan II:  $0,4086x + 0,0047y + 0,9127z = 1,5957$

Déviations (Å)		Autres atomes	
Atomes définissant le plan			
C(8)	0,0291	C(1)	1,2956
N(9)	-0,0205	C(2)	1,4625
C(11)	-0,0300	C(3)	1,5157
C(13)	0,0484	C(4)	1,3816
		C(5)	1,1593
		C(6)	1,1193
		C(7)	1,4350
		Cl(10)	1,3366
		C(12)	-1,3007
		O(14)	2,0971
		Cl(90)	2,3137
		Cl(20)	1,6436

– Par contre dans la direction opposée  $[h00]$  ce sont les liaisons hydrogène qui interviennent: O(14, I)–Cl(90, III); Cl(90, I)–N(9, III).

Il semble donc qu'une des faces des couches moléculaires possède un caractère électrophile et que l'autre en soit totalement dépourvu. Remarquons que chaque anion chlorure (90) échange deux liaisons hydrogène. Enfin notons la position particulière du

Tableau 5. *Liaisons hydrogène (Å)*

Code de symétrie

I	x	y	z
II	$\bar{x}$	$y + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - z$
III	$\frac{1}{2} - x$	$1 - y$	$\frac{1}{2} + z$
IV	x	$\frac{1}{2} - y$	$\frac{1}{2} + z$
V	x	$1,5 - y$	$\frac{1}{2} + z$
VI	$\bar{x}$	$1 - y$	$\bar{z}$
VII	$\bar{x}$	$2 - y$	$\bar{z}$

N(9, I)·····Cl(90, I)	3,16 (7)
O(14, I)·····N(9, I)	2,88 (7)
O(14, I)·····Cl(90, III)	3,11 (4)
Cl(90, I)·····N(9, III)	3,11 (0)
H(140, I)·····Cl(90, III)	2,10 (8)

Tableau 6. *Liaisons de type van der Waals inférieures à 4 Å*

Cl(10, I)·····C(3, II)	3,67 (4)	C(6, I)·····C(8, V)	3,59 (3)
Cl(20, I)·····C(12, II)	3,72 (4)	Cl(20, I)·····C(1, V)	3,67 (9)
O(14, I)·····C(12, IV)	3,57 (0)	C(12, I)·····Cl(20, VI)	3,76 (8)
C(2, I)·····C(6, V)	3,56 (3)	Cl(10, I)·····Cl(10, VII)	3,81 (0)

Cl(20,I) qui se trouve à égale distance des deux C(12, VI) et C(12, II).

### Conclusion

La structure cristalline du dichloroisoprotérénol se différencie nettement des composés de cette série des  $\beta$  bloquants (Gadret, Goursolle, Leger & Colleter, 1975). La différence essentielle réside dans la cristallisation dans un groupe orthorhombique. Par contre au niveau de la molécule elle-même, on retrouve sensiblement les mêmes caractéristiques en particulier pour la chaîne alkylaminée.

### Références

- COLLETER, J. C., GADRET, M., GOURSOLLE, M. & LEGER, J. M. (1974). Premier Congrès des Sociétés de Pharmacie, Nantes.
- GADRET, M., GOURSOLLE, M., LEGER, J. M. & COLLETER, J. C. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1938–1942.
- GERMAIN, P., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 274–285.
- LOPEZ DE LERMA, J., MARTÍNEZ-CARRERA, S. & GARCÍA BLANCO, S. (1973). *Acta Cryst.* B29, 537–541.
- SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* 12, 600–604.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3178.

*Acta Cryst.* (1975). B31, 1946

## Hydrogen Bond Studies. XCVI.\* X–N Maps and *ab initio* MO-LCAO-SCF Calculations of the Difference Electron Density in Non-Centrosymmetric Lithium Formate Monohydrate, LiHCOO·H<sub>2</sub>O

BY JOHN O. THOMAS, ROLAND TELLGREN AND JAN ALMLÖF

*Institute of Chemistry, Uppsala University, Box 531, S-751 21 Uppsala, Sweden*

(Received 8 November 1974; accepted 18 February 1975)

Accurate X-ray and neutron diffraction data have been combined to study the electron distribution in non-centrosymmetric lithium formate monohydrate, LiHCOO·H<sub>2</sub>O. *Ab initio* MO-LCAO-SCF calculations of the difference electron density have also been made using a Gaussian basis set in which an arrangement of point charges has been taken to simulate the effect of the crystal field. Both techniques indicate a significant dissimilarity in the electron density distributions associated with the two O–H bonds of the water molecule. It also emerges from the *ab initio* calculations that the inclusion of the polarizing effect of the crystal environment is essential if agreement with experimental observation is to be achieved.

### Introduction

This is the first of a series of systematic X–N difference electron density studies of the water molecule in simple hydrates, the general purpose being to examine the (difference) electron distribution associated with the water molecule in different hydrogen-bond environments. In the non-centrosymmetric structure lithium formate monohydrate, LiHCOO·H<sub>2</sub>O, previous investigations have provided irrefutable evidence that the environments at the two hydrogen atoms of the water molecule are significantly different. An accurate neutron diffraction study (Tellgren, Ramanujam & Liminga, 1974) indicates that the hydrogen atoms are involved in hydrogen bonds of greatly differing strengths; the O(W)···O distances are 2.71 and 2.90 Å, the corresponding H···O distances are 1.74 and 1.95 Å (Figs. 1 and 2). This difference is also evidenced by the widely differing stretching frequencies ( $\nu_{\text{OH}}$ )

and quadrupole coupling constants ( $e^2qQ/h$ ) observed in a combined infrared and deuteron magnetic resonance study made recently at this Institute (Berglund, Lindgren & Tegenfeldt, 1974).

A recent paper (Coppens, 1974) reviews earlier X–N difference electron-density studies, and concludes that results can be obtained which compare favourably with those from sophisticated theoretical calculations. This is further borne out in a comparative X–N and theoretical study of  $\alpha$ -glycine (Almlöf, Kvik & Thomas, 1973) made at this Institute. It also emerged from the Coppens survey that all previous X–N studies of *non-centrosymmetric* structures have involved an inadequate treatment of the phase problem, leading to a systematic underestimate of the difference density. In this paper the phase problem has been treated after the manner suggested by Coppens (1974); the effect of neglecting the phase problem is also demonstrated.

For comparison *ab initio* MO-LCAO-SCF calculations have been made for the formate ion and water molecule in LiHCOO·H<sub>2</sub>O. Here, the electron density

\* Part XCV: *Acta Univ. Upsal.* (1974). No. 322.