

## Liaison Hydrogène et Cétoénolisation en Série Barbiturique à l'Etat Cristallin. II. Structure Cristalline par Diffraction des Neutrons de l'Acide Diéthyl-1,3 Thio-2 Barbiturique

PAR JEAN-PIERRE BIDEAU ET GEORGES BRAVIC

*Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, associé au CNRS, Université de Bordeaux I,  
351 cours de la Libération, 33405 Talence, France*

ET ALAIN FILHOL

*Institut Laue–Langevin, avenue des Martyrs, 38042 Grenoble CEDEX, France*

(Reçu le 16 mai 1977, accepté le 16 juin 1977)

The crystal structure of 1,3-diethyl-2-thiobarbituric acid has been determined by neutron diffraction. Some details of the exact nature of the strong hydrogen bond which occurs between the oxygen atoms of two carbonyl groups have been obtained from  $X-N$  Fourier maps.

### Introduction

La structure de l'acide diéthyl-1,3 thio-2 barbiturique était déjà bien connue grâce à la diffraction des rayons X (Bideau, Huong & Toure, 1976) et seul l'atome d'hydrogène d'une liaison hydrogène très forte du type  $O-H\cdots O$  n'avait pu être localisée. La diffraction des neutrons a permis de compléter ces résultats. Nous avons pu ainsi montrer que la liaison  $O-H\cdots O$  étudiée n'est pas symétrique bien que la distance entre les deux atomes d'oxygène soit très courte (2,47 Å) et que l'angle  $O-H\cdots O$  soit très voisin de  $180^\circ$ .

indépendantes avec  $I \geq 3\sigma(I)$  ont pu être collectées ( $\theta$  Bragg  $\leq 50^\circ$ ) en pas à pas  $\theta/2\theta$  avec 41 points par réflexions et un domaine angulaire de mesure variable, déduit de la courbe de résolution expérimentale. Les réflexions, dont l'intensité, estimée à partir d'une mesure préalable rapide en trois points, était très faible ou nulle, n'ont pas été mesurées. La vitesse moyenne des mesures était de 90 réflexions non nulles par jour.

Le coefficient d'absorption calculé est  $\mu = 1,98 \text{ cm}^{-1}$ . La réduction des données et la correction d'absorption ont été respectivement effectuées à l'aide des programmes *COLL 5* (Lehmann & Larsen, 1974) et *DATAPH* (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965).

### Partie expérimentale

Les intensités de diffraction de Bragg des neutrons ont été collectées, à température ambiante, sur le diffractomètre D8 (Filhol, Thomas & Vicat, 1974) de l'Institut Laue–Langevin à partir d'un monocristal du composé hydrogéné de dimensions approximatives  $0,5 \times 0,8 \times 1,4 \text{ mm}$  (volume:  $0,48 \text{ mm}^3$ ) dont l'axe  $c$  était orienté selon l'axe  $\varphi$  du diffractomètre. Le composé deutérié n'avait pu être cristallisé de façon satisfaisante.

Les paramètres de maille qui ont été utilisés sont ceux déterminés par diffraction des rayons X (Bideau *et al.*, 1976):  $a = 21,0787(4)$ ,  $b = 9,4437(2)$ ,  $c = 4,8749(1)$  Å, groupe spatial  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ .

Le faisceau de neutrons monochromatique incident de longueur d'onde  $\lambda = 1,095$  Å [monochromateur Cu(200) en transmission] avait une divergence de  $30'$  et un flux d'environ  $10^7 \text{ n cm}^{-2}$  au niveau de l'échantillon. Malgré le très petit volume du cristal, 983 réflexions

### Affinement de la structure

Un premier affinement a été effectué sans tenir compte de la correction d'absorption. Après introduction de cette dernière, les résultats obtenus n'ont pas été significativement différents. La taille du cristal, particulièrement réduite pour une étude aux neutrons permet, sans aucun doute, de négliger l'absorption.

Les coordonnées cristallographiques sont consignées dans le Tableau 1. Les écarts quadratiques moyens ont été indiqués entre parenthèses. Le facteur  $R$  final est égal à 0,043.\*

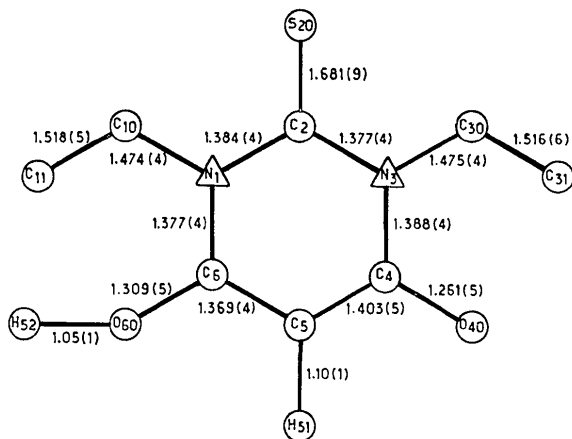
\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32837: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées cristallographiques ( $\times 10^4$ )

	x	y	z
N(1)	3889 (1)	3180 (2)	7198 (5)
C(2)	3733 (1)	4497 (3)	8249 (6)
S(20)	3158 (4)	4685 (10)	10605 (18)
N(3)	4081 (1)	5624 (2)	7279 (5)
C(4)	4545 (2)	5508 (3)	5270 (7)
O(40)	4811 (2)	6636 (4)	4497 (11)
C(5)	4680 (2)	4156 (3)	4235 (7)
C(6)	4343 (1)	3019 (3)	5191 (7)
O(60)	4417 (2)	1719 (4)	4298 (10)
C(10)	3537 (2)	1921 (4)	8137 (8)
C(11)	2944 (2)	1674 (4)	6435 (9)
C(30)	3931 (2)	7061 (4)	8271 (7)
C(31)	3428 (2)	7771 (4)	6523 (11)
H(51)	5032 (4)	4028 (8)	2607 (20)
H(52)	4755 (4)	1656 (8)	2732 (20)
H(101)	3421 (5)	2099 (10)	10240 (18)
H(102)	3858 (4)	1027 (8)	7930 (24)
H(111)	2666 (5)	822 (10)	7317 (32)
H(112)	2653 (5)	2598 (10)	6377 (30)
H(113)	3060 (6)	1371 (20)	4376 (20)
H(301)	3773 (5)	6940 (9)	10369 (20)
H(302)	4371 (4)	7665 (9)	8202 (20)
H(311)	3010 (5)	7123 (10)	6394 (40)
H(312)	3303 (7)	8759 (10)	7444 (40)
H(313)	3597 (8)	7954 (20)	4526 (30)

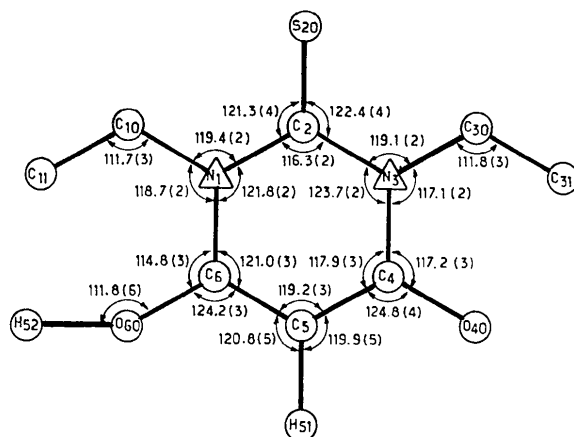
### Stéreo-chimie de la molécule

Les résultats sont comparables à ceux obtenus par diffraction des rayons X (Bideau *et al.*, 1976). Les distances et les angles interatomiques sont indiqués dans les Figs. 1 et 2 respectivement.



C(10) — H(101) = 1.07 (1)	C(30) — H(301) = 1.08 (1)
C(10) — H(102) = 1.08 (1)	C(30) — H(302) = 1.09 (1)
C(11) — H(111) = 1.09 (1)	C(31) — H(311) = 1.07 (1)
C(11) — H(112) = 1.07 (1)	C(31) — H(312) = 1.07 (1)
C(11) — H(113) = 1.08 (1)	C(31) — H(313) = 1.06 (1)

Fig. 1. Distances interatomiques (Å).

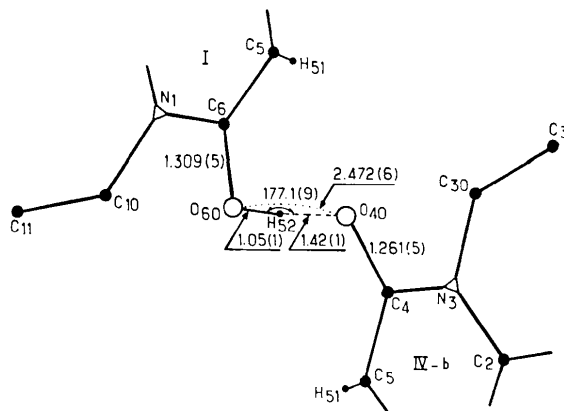


N(1) — C(10) — H(101) = 106.6 (6)	N(3) — C(30) — H(301) = 106.4 (6)
N(1) — C(10) — H(102) = 107.0 (6)	N(3) — C(30) — H(302) = 107.0 (6)
C(11) — C(10) — H(101) = 111.3 (6)	C(31) — C(30) — H(301) = 110.8 (6)
C(11) — C(10) — H(102) = 109.9 (6)	C(31) — C(30) — H(302) = 110.6 (6)
H(101) — C(10) — H(102) = 110.2 (8)	H(301) — C(30) — H(302) = 110.0 (8)
C(10) — C(11) — H(111) = 110.1 (7)	C(30) — C(31) — H(311) = 110.8 (8)
C(10) — C(11) — H(112) = 111.3 (7)	C(30) — C(31) — H(312) = 108.3 (9)
C(10) — C(11) — H(113) = 111.1 (8)	C(30) — C(31) — H(313) = 111.6 (9)
H(111) — C(11) — H(112) = 107.6 (1)	H(311) — C(31) — H(312) = 109.5 (1)
H(111) — C(11) — H(113) = 107.1 (1)	H(311) — C(31) — H(313) = 107.3 (1)
H(112) — C(11) — H(113) = 109.3 (1)	H(312) — C(31) — H(313) = 109.3 (1)

Fig. 2. Angles interatomiques ( $^{\circ}$ ).

### Liaison hydrogène O—H...O

Il s'agit d'une liaison intermoléculaire très forte mettant en jeu les atomes d'oxygène O(40) et O(60) appartenant à deux groupements carbonyles distincts (Fig. 3). Elle est obtenue grâce à un changement du mode d'hybridation de l'atome de carbone C(5) suivi d'une migration de l'atome d'hydrogène H(52) entre les deux

Fig. 3. Projection des molécules (I) et (IV - b) suivant [001]. [Pour la nomenclature, voir Bideau *et al.* (1976).]

atomes d'oxygène O(40) et O(60) (Bideau *et al.*, 1976). On notera sur la Fig. 3 l'alignement presque parfait des atomes O(60), H(52) et O(40).

### Discussion

D'après les résultats obtenus par diffraction des rayons X (Bideau *et al.*, 1976), on avait émis l'hypothèse qu'il s'agissait d'une liaison  $O\cdots H\cdots O$  symétrique ou pratiquement symétrique. En effet, la distance  $O(40)\cdots O(60)$  [2,472 (6) Å] est particulièrement courte et est très proche des valeurs observées pour les liaisons hydrogène symétriques (Manojlović & Speakman, 1968).

De plus, la symétrie interne de la molécule fait jouer un rôle, *a priori*, identique à ces deux atomes d'oxygène vis à vis de l'atome d'hydrogène H(52). Enfin l'atome H(52) est le seul dont la position n'a pu être précisée à partir des résultats de la diffraction des rayons X.

En fait, l'étude de ce composé par diffraction des neutrons montre qu'il s'agit d'une liaison hydrogène

forte pratiquement linéaire mais dissymétrique  $O(60)-H(52)\cdots O(40)$  (Fig. 3). Elle est donc du même type que celles décrites par Cotrait (1972) et Speakman & Mills (1961).

Ceci constitue, à notre connaissance, la première observation directe sur l'état cristallin de l'énolisation, en série barbiturique, d'un groupement carbonyle adjacent au carbone C(5) (Bideau *et al.*, 1976)

L'atome d'hydrogène H(52) est le seul atome de la structure qui n'ait pas été déterminé par la diffraction des rayons X. On peut donc supposer que la liaison hydrogène forte  $O-H\cdots O$  perturbe fortement la densité électronique autour de ce dernier. L'agitation thermique du proton est également affectée par une telle liaison comme le montre le tracé *ORTEP* (Johnson, 1965) de la structure (Fig. 4) obtenu à partir des données de diffraction neutronique. En effet, le plus grand axe de l'ellipsoïde est approximativement dans le sens de la liaison  $O(60)-H(52)\cdots O(40)$ . Nous avons tenté de tracer des cartes de Fourier  $X-N$  avec les données obtenues à température ambiante. Bien que les conditions optimales (mesures précises au rayons X et structure centrosymétrique) ne soient pas réunies, on observe un résidu significatif de densité électronique entre les atomes O(40) et H(52) (Fig. 5). Cette délocalisation du nuage électronique le long de la liaison hydrogène explique l'impossibilité de situer la position de H(52) à partir des seules données de diffraction X. Elle marque, en outre, l'originalité de cette liaison hydrogène, conjuguée aux liaisons adjacentes, par opposition aux observations classiques antérieures où aucun résidu de densité n'est associé à l'accepteur (Thomas, Tellgren & Almlöf, 1975).

Nous remercions vivement Sax Mason pour l'aide efficace qu'il nous a apportée lors des mesures sur le diffractomètre D8 de l'Institut Laue-Langevin.

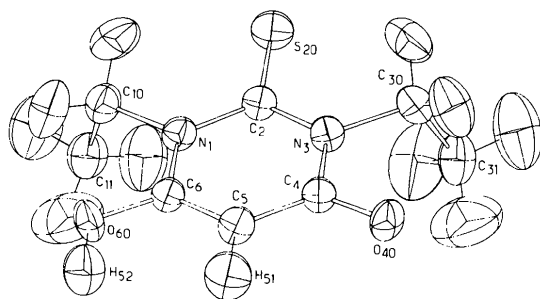


Fig. 4. Tracé *ORTEP* (Johnson, 1965).

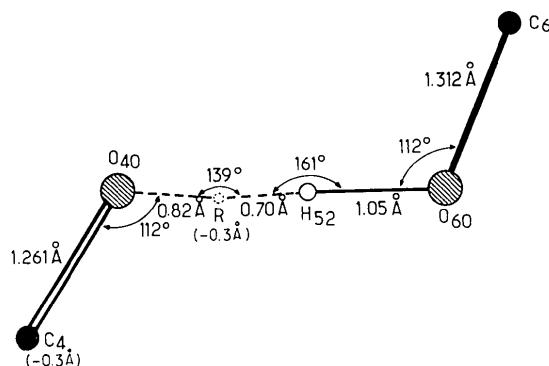


Fig. 5. Projection de la liaison hydrogène  $O(60)-H(52)\cdots O(40)$  sur le plan des atomes C(6), O(60), O(40). *R* désigne le résidu de densité électronique. Les chiffres entre parenthèses sont les écarts au plan.

### Références

- BIDEAU, J. P., HUONG, P. V. & TOURE, S. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 481-488.  
 COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035-1038.  
 COTRAIT, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 781-785.  
 FILHOL, A., THOMAS, M. & VICAT, J. (1974). Rapport interne 74T223T, Institut Laue-Langevin.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580-584.  
 MANOJLOVIĆ, L. & SPEAKMAN, L. C. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 323-330.  
 SPEAKMAN, J. C. & MILLS, N. M. (1961). *J. Chem. Soc.* pp. 1164-1170.  
 THOMAS, J. O., TELLGREN, R. & ALMLÖF, J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1946-1955.