

Resonance Protonique de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

PAR MAURICE VAN MEERSSCHE, JEAN MARIE DEREPPE* ET PEDRO W. LOBO (h)†

Laboratoire de Chimie-Physique, Université de Louvain, 39, rue des Moutons, Louvain, Belgique

(Reçu le 24 avril 1962)

The proton magnetic resonance spectrum of a single crystal of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been interpreted by the Pake method. Four $p-p$ directions have been found in agreement with the crystal symmetry. The $p-p$ distance is 1.58 Å, and the angles of one of these directions with the crystallographic axis are: $\alpha = 65^\circ$, $\beta = 71^\circ$, $\gamma = 32^\circ$. Water molecules link the S_2O_6 groups together by practically straight hydrogen bonds.

Introduction

L'interaction dipôle-dipôle entre les protons d'une molécule d'eau a pour effet de soumettre chaque proton à un champ magnétique efficace, quelque peu différent du champ magnétique extérieur appliqué, et de scinder la raie de résonance en deux composantes identiques, distantes de

$$\Delta H = 2\alpha \{3 \cos^2 (\varphi - \varphi_0) \cos^2 \delta - 1\}$$

où, $2\alpha = 3\mu r^{-3}$, μ étant le moment magnétique du proton, et r la distance $p-p$; φ l'angle entre un axe de référence lié au cristal et situé dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation et le champ magnétique extérieur; φ_0 l'angle entre l'axe de référence et la projection de la direction $p-p$ sur un plan perpendiculaire à l'axe de rotation; δ l'inclinaison de la direction $p-p$ sur un plan perpendiculaire à l'axe de rotation. La séparation ΔH varie donc avec la distance $p-p$ et avec l'orientation de ce vecteur dans le champ magnétique. On peut, par conséquent, déterminer ces grandeurs en mesurant ΔH en fonction de φ et de δ . (Pake, 1948.) Le présent travail est une application de cette méthode à la détermination de la structure protonique du dithionate de sodium dihydraté. Il s'inscrit dans un ensemble de recherches sur la liaison hydrogène dans les hydrates. (Van Meerssche, Dereppe & Lobo, 1961, 1962.) La structure cristalline de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été étudiée par Martinez, Garcia Blanco & Rivoir (1956). Les cristaux sont orthorhombiques, groupe spatial $Pnma$, la maille contient quatre molécules et a pour paramètres:

$$a = 6,42, \quad b = 10,75, \quad c = 10,62 \text{ \AA}.$$

Partie expérimentale

Les mesures ont été faites à température ordinaire, au moyen d'un spectromètre Varian 56,4 MHz, dans les conditions expérimentales suivantes: fréquence de

* Aspirant au Fonds National Belge de la Recherche Scientifique.

† Boursier de l'Université Nationale de Tucumán (Rép. Arg.).

modulation = 40 Hz, amplitude de modulation = 0,99 gauss, constante de temps = 3 sec., vitesse de balayage = 0,065 gauss/sec. Le monocristal employé ($\sim 0,3 \text{ cm}^3$) a été obtenu par évaporation lente, à la température

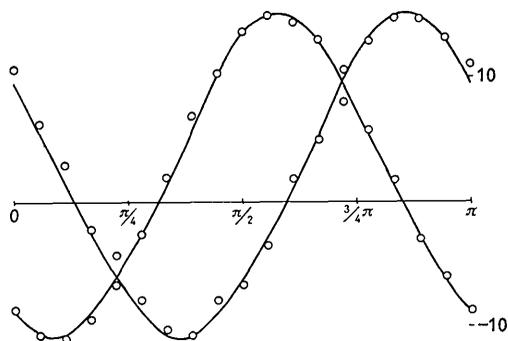


Fig. 1. Courbes de Pake pour une rotation autour de l'axe [100]. Les points expérimentaux sont portés en même temps que les courbes calculées:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 10,8 \{3 \cos^2 (\varphi - 105^\circ) \cos^2 27^\circ - 1\} \\ \Delta H &= 10,8 \{3 \cos^2 (\varphi - 155^\circ) \cos^2 27^\circ - 1\} \\ \Delta H &\text{ étant exprimé en gauss.} \\ \text{Si } H_0 &\text{ est confondu avec } [010], \varphi = 40^\circ. \end{aligned}$$

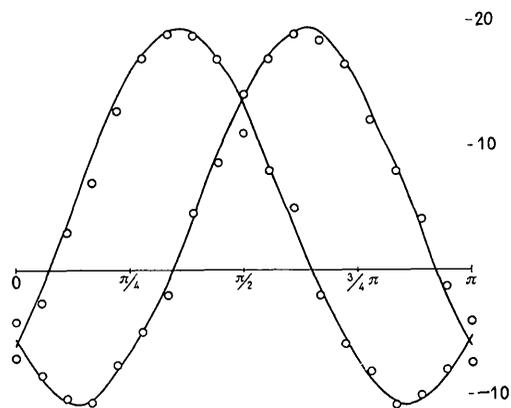


Fig. 2. Courbes de Pake pour une rotation autour de l'axe [010]. Les courbes répondent aux équations:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 10,8 \{3 \cos^2 (\varphi - 65^\circ) \cos^2 15^\circ - 1\} \\ \Delta H &= 10,8 \{3 \cos^2 (\varphi - 115^\circ) \cos^2 15^\circ - 1\} \\ \text{Si } H_0 &\text{ est confondu avec } [100], \varphi = 0^\circ. \end{aligned}$$

ordinaire d'une solution saturée de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$. L'orientation du monocristal a été déterminée par diffraction de rayons X.

Résultats

Les mesures faites dans des rotations autour des trois axes cristallographiques ont permis de déterminer les courbes de Pake de ces trois orientations.

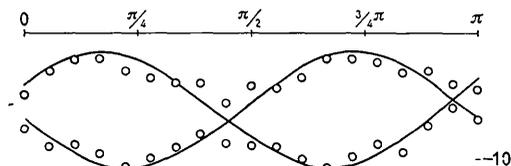


Fig. 3. Courbes de Pake pour une rotation autour de l'axe [001]. Les courbes répondent aux équations:

$$\Delta H = 10,8 \{ 3 \cos^2 (\varphi - 30^\circ) \cos^2 58^\circ - 1 \}$$

$$\Delta H = 10,8 \{ 3 \cos^2 (\varphi - 130^\circ) \cos^2 58^\circ - 1 \}$$

Si H_0 est confondu avec [100], $\varphi = 170^\circ$.

Nous avons choisi pour 2α , la valeur moyenne de 10,8 gauss, qui donne la meilleure interprétation des points expérimentaux. Cette valeur de α conduit à une distance $p-p$ de 1,58 Å. En adoptant pour position exacte des plans de symétrie, celle observée sur les courbes de Pake, il est aisé de trouver les angles α , β , γ , que fait une des directions $p-p$ avec les axes cristallographiques.

	Rotation autour de [100]	Rotation autour de [010]	Rotation autour de [001]	Valeur moyenne
α	63°	66°	66°	65°
β	68°	75°	70°	71°
γ	36°	29°	32°	32°

Les autres directions $p-p$ sont données par le jeu des éléments de symétrie.

Discussion

La détermination de la structure par diffraction des R.X. montre que les oxygènes des molécules d'eau sont situés entre les ions dithionates, à proximité de deux ions Na^+ (Fig. 4).

La polarité de la molécule d'eau doit éloigner les protons des ions Na^+ . En outre, le fait que l'on observe des directions $p-p$ fixes, à température ambiante, indique que ces protons forment des liens hydrogène avec des atomes d'oxygène des groupes dithionates voisins.

En orientant les vecteurs $p-p$ comme il est indiqué à la Fig. 4, on obtient une bonne concordance avec les orientations déduites des expériences, tout en respectant les deux exigences précédentes. Les mesures expérimentales ne fixent pas la position absolue du vecteur $p-p$ dans l'espace, mais donnent uniquement son orientation. Nous plaçons les molécules d'eau de manière à ce que la bissectrice de l'angle HOH de la

molécule se confonde avec la bissectrice de l'angle formé par l'oxygène de l'eau et les deux oxygènes auxquels il est lié. Nous adoptons une distance O-H de 0,98 Å, valeur tirée de la fréquence de vibration dans l'infrarouge: 3550 cm^{-1} , et en accord avec la longueur calculée à partir de la distance moyenne (2,90 Å) entre oxygènes liés. (Welsh, 1957.) Comme la distance entre les protons a été trouvée égale à 1,58 Å, l'angle HOH vaut 108°.

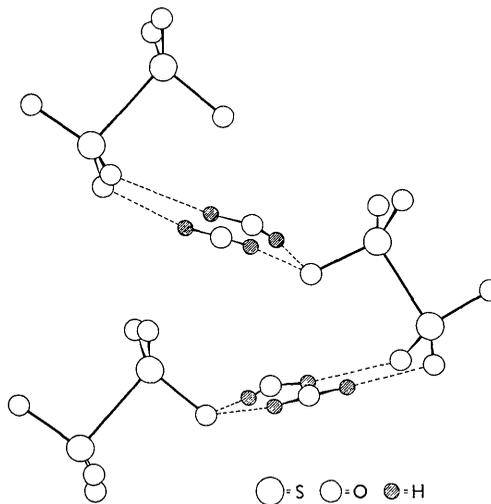


Fig. 4. Ponts hydrogène entre les ions $\text{S}_2\text{O}_6^{--}$, et les molécules d'eau.

Les coordonnées des protons dans les molécules d'eau fixées sont les suivantes:

	X	Y	Z
H_1	0,291	0,075	0,106
H_2	0,185	0,119	0,234

Les liaisons hydrogène sont linéaires, aux erreurs d'expérience près (Fig. 5). L'entourage de la molécule d'eau est presque tétraédrique, deux ions Na^+ occupent les extrémités de l'arête opposée à la direction

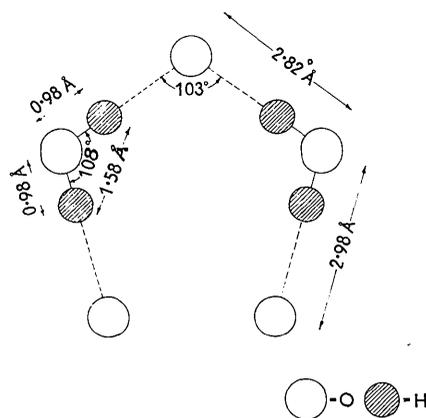


Fig. 5. Longueurs et angles de liaisons dans le plan formé par les oxygènes liés.

p-p. Les angles que forment les liaisons hydrogène avec les directions de valence S-O des ions $S_2O_6^{2-}$, sont proches de 110° . L'hybridation des oxygènes semble donc être uniformément sp^3 .

Malgré la proximité relative, des protons appartenant à différentes molécules d'eau, les raies de résonance ne font pas apparaître de structure autre qu'un élargissement symétrique. L'approximation faite en considérant des molécules d'eau isolées, est donc justifiée par l'interprétation des résultats.

Les auteurs remercient le Fonds National Belge de la Recherche Scientifique dont l'aide a permis l'acquisition du matériel nécessaire aux recherches en résonance magnétique nucléaire.

J. M. D. remercie également le F.N.R.S. pour l'octroi d'un mandat d'Aspirant et P. W. L., l'Université Nationale de Tucumán (Rép. Arg.) pour une bourse d'études supérieures.

References

- MARTINEZ, S., GARCÍA-BLANCO, S. & RIVOIR, L. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 145.
 PAKE, G. E. (1948). *J. Chem. Phys.* **16**, 327.
 VAN MEERSSCHE, M., DEREPE, J. M. & LOBO, P. W. (h). (1961). *Bull. Soc. Chim. France*, p. 2217.
 VAN MEERSSCHE, M., DEREPE, J. M. & LOBO, P. W. (h). (1962). *Bull. Soc. Chim. France*, à paraître.
 WELSH, H. K. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 710.

Acta Cryst. (1963). **16**, 97

The Crystal and Molecular Structure of 1,3,7,9-Tetramethyluric Acid.

BY D. JUNE SUTOR

Birkbeck College Crystallography Laboratory, 21, Torrington Square, London, W.C. 1, England

(Received 12 March 1962)

Two polymorphic forms of 1,3,7,9-tetramethyluric acid have been found. The form crystallizing as needles is monoclinic, space group $P2_1/a$ with four molecules in a unit cell of dimensions

$$a = 10.11, b = 14.89, c = 6.75 \text{ \AA}; \beta = 100.4^\circ.$$

Atomic parameters determined from the $hk0$ and $0kl$ sharpened Patterson functions and from structure-factor graphs were refined, together with anisotropic temperature factors, by a three-dimensional least-squares process. The standard deviation in bond length is 0.011 \AA . Bond lengths in the five-membered ring are significantly different from those in a purine where this ring does not contain methyl groups or an oxygen atom as substituents. Molecules are stacked almost perpendicular to the c axis, in parallel planes of alternate spacing $3.39, 3.36 \text{ \AA}$, and these blocks of molecules are related by screw axes. Short intermolecular methyl-oxygen distances indicate that C-H...O hydrogen bonds probably arising from activation of the C-H group are present in the crystal structure.

Introduction

The determination of the crystal structure of 1,3,7,9-tetramethyluric acid forms part of a programme of work on the structures of pyrimidines, purines and related compounds. Theophylline and caffeine, di- and trimethyl substituted hydroxy purines respectively have been the subjects of previous work (Sutor, 1958*a, b*). The structure of a tetramethyl purine derivative in which the base is fully substituted (see Fig. 1) is now given. Unlike the other two, it contains no water of crystallization, and crystallographically it is not isomorphous with them. A preliminary account of this work has been published (Sutor, 1960).

Experimental

Tetramethyluric acid ($C_9H_{12}N_4O_3$) used in this investigation was kindly supplied by Prof. E. Boyland

of the Chester Beatty Research Institute. Crystals were obtained by allowing a hot aqueous solution of the substance to cool slowly. Two polymorphic forms separated from different recrystallizations, but conditions favouring the formation of one in preference to the other are not known.

The form which is obtained more readily is that described by Groth when his c axis is halved, and a preliminary account of its crystal structure has been published by de Santis, Giglio & Liquori (1960), who give the cell dimensions as:

$$a = 15.59, b = 8.87, c = 8.46 \text{ \AA}; \\ \beta = 118^\circ, V = 1033 \text{ \AA}^3.$$

Like crystals of theophylline, these can be referred to the space group $P2_1/a$ if weak 'forbidden' reflexions of the type $h0l$ with h odd are ignored. My