

plus élevé serait susceptible de présenter lui aussi des phénomènes de non-stoechiométrie.

Nous exprimons nos remerciements à J. Flahaut et C. Dagron pour les discussions fructueuses et l'intérêt qu'ils ont porté constamment à ce travail, ainsi qu'à N. Rodier qui a bien voulu effectuer la première collecte des intensités des réflexions sur diffractomètre CAD-4.

Références

BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.

CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 DAGRON, C. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **275**, 817–820.
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 148–151. Birmingham: Kynoch Press.
 NGUYEN-HUY-DUNG, (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2095–2097.
 NGUYEN-HUY-DUNG, DAGRON, C. & LARUELLE, P. (1975a). *Acta Cryst.* **B31**, 514–518.
 NGUYEN-HUY-DUNG, DAGRON, C. & LARUELLE, P. (1975b). *Acta Cryst.* **B31**, 519–521.
 TOMPA, H. & DE MEULENAER, J. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 VAN DYCK, D., VAN LANDUYT, J., AMELINCKX, S., NGUYEN-HUY-DUNG & DAGRON, C. (1976). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **282**, 233–236.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1448–1454

Structure Cristalline du Nitrate de *catena*-(μ -Méthyl-9 Adénine) Argent(I) Hydraté

PAR CAROLE GAGNON ET ANDRÉ L. BEAUCHAMP

Département de Chimie, Université de Montréal, Case Postale 6210, Montréal, Québec, Canada, H3C 3V1

(Reçu le 13 septembre 1976, accepté le 26 octobre 1976)

The title compound belongs to space group $P2_1/c$ with $a = 14.405$ (14), $b = 7.397$ (8), $c = 23.36$ (2) Å, $\beta = 122.13$ (5)° and $Z = 8$. The structure was solved by the heavy-atom method and refined on 2119 independent non-zero reflexions to an R of 0.050. The crystal consists of infinite cationic chains in which 9-methyladenine acts as a bridging bidentate ligand *via* N(1) and N(7). Ag is two-coordinated to N(1) of one ligand and N(7) of the next ligand in the chain. The angles in the coordinated ligand closely resemble those of the neutral free ligand rather than those of the protonated form. Nitrate ions, water molecules and amino groups form an intricate network of hydrogen bonds linking the chains together. The nitrate ions and water molecules are disordered. The structure has been interpreted in terms of two structural patterns with occupancy factors of $\frac{2}{3}$ and $\frac{1}{3}$ respectively. The former pattern has two water molecules and the latter has only one.

Introduction

Dans le cadre d'une étude des composés de l'argent et du mercure avec les bases de l'ADN, nous avons récemment rapporté que l'ion métallique interagit avec les atomes N(1) et N(7) de la méthyl-9 adénine dans son complexe avec le nitrate d'argent (Gagnon & Beauchamp, 1975). La description complète de l'étude cristallographique est présentée dans le présent mémoire.

Partie expérimentale

Préparation

Le composé est préparé par réaction de quantités équimoléculaires de $AgNO_3$ et de méthyl-9 adénine

dans l'eau chaude légèrement acidifiée (HNO_3 , $pH \sim 3$). Les cristaux incolores isolés du mélange refroidi sont utilisés pour l'étude cristallographique.

Données cristallographiques

Formule $C_6H_7AgN_6O_3 \cdot H_2O$, $M_r = 337,0$. Monoclinique, groupe spatial $P2_1/c$, $a = 14,405$ (14), $b = 7,397$ (8), $c = 23,36$ (2) Å, $\beta = 122,13$ (5)°, $V = 2108$ Å³, $Z = 8$, $D_c = 2,12$, $D_m = 2,16$ (1) g cm⁻³ (flottation, chlorobenzène-tribromoéthane). Dimensions du cristal: $0,04 \times 0,09 \times 0,52$ mm (perpendiculairement à $\{10\bar{2}\}$, $\{100\}$ et $\{010\}$), $\mu(Mo K\alpha) = 19,2$ cm⁻¹, $\lambda(Mo K\alpha) = 0,71068$ Å (monochromateur de graphite), $t = 23$ °C.

Technique de mesure

Le groupe spatial $P2_1/c$ est déterminé sans ambiguïté au moyen de clichés de Weissenberg et de précession. Les valeurs précises des paramètres de maille sont obtenus par affinement des coordonnées 2θ , ω et χ de 12 réflexions centrées automatiquement sur un diffractomètre Picker FACS-1. Les intensités diffractées sont enregistrées sur le même appareil en faisant un balayage $\theta/2\theta$ à une vitesse constante de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$. Le balayage s'étend sur un intervalle minimum de $1,6^\circ$ élargi en fonction de 2θ pour tenir compte de l'étalement $K\alpha_1 K\alpha_2$. Le fond continu est mesuré pendant 40 s à chacune des limites du balayage. Les fluctuations d'intensité durant l'expérience ne dépassent pas $\pm 7\%$ comme l'indiquent trois témoins mesurés à toutes les 30 réflexions.

Toutes les réflexions hkl et $h\bar{k}l$ dans le domaine $2^\circ < 2\theta < 45^\circ$ sont enregistrées. Après avoir éliminé les réflexions témoins, il reste 2755 réflexions indépendantes. En se basant sur la condition $I > 2,5\sigma(I)$ (Stout & Jensen, 1968), un ensemble de 2119 réflexions est retenu pour déterminer la structure. Ces données sont corrigées des effets de polarisation et de Lorentz. Une correction d'absorption basée sur la géométrie du cristal est appliquée et le facteur de transmission varie de 0,84 à 0,93.

Résolution de la structure

Les coordonnées des deux atomes d'argent sont déterminées au moyen de la fonction de Patterson. Une carte de Fourier révèle ensuite clairement les atomes de carbone et d'azote des deux molécules de méthyl-9 adénine. Après affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique de ces atomes en inversant la totalité de la matrice, une carte de Fourier-différence (ΔF) montre que les ions nitrates et les molécules d'eau sont désordonnés.

Cette portion de la structure est interprétée en fonction de deux motifs superposés, ci-après désignés par

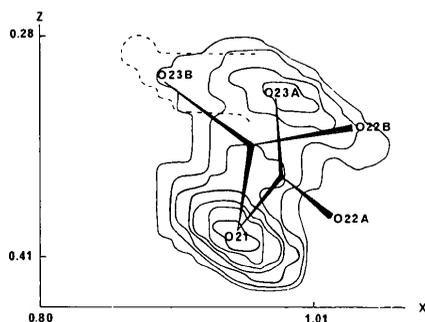


Fig. 1. Section xz de la carte de Fourier-différence mettant en évidence le désordre de l'ion $\text{NO}_3(2)$. Les contours pleins se trouvent à $y = 0,06$ et ceux en pointillés sont à $y = 0,0$. Les contours de l'atome $\text{O}(22A)$ à $y = 0,27$ ne sont pas représentés.

A et B , le motif A ayant un poids double de celui de B . La carte ΔF comporte trois catégories de pics attribuables aux ions nitrates: (i) pics intenses attribués aux atomes communs, c'est-à-dire ceux qui occupent à peu près la même position dans les deux motifs; (ii) pics bien définis d'intensité moyenne qui correspondent à des atomes différenciés du motif A ; (iii) pics faibles ou dissymétrie importante dans des pics déjà attribués, correspondant aux atomes différenciés du motif B . La Fig. 1 représente l'ion $\text{NO}_3(2)$ (motifs A et B) superposé à une tranche de la carte ΔF . $\text{O}(21)$ est un atome commun aux deux motifs. Des pics de hauteur moyenne correspondent aux atomes différenciés $\text{O}(22A)$ (contours non représentés) et $\text{O}(23A)$, alors que les atomes $\text{O}(22B)$ et $\text{O}(23B)$ se manifestent par une dissymétrie près de $\text{O}(23A)$. L'azote est représenté aux positions calculées d'après les coordonnées de l'oxygène, mais ces positions sont trop rapprochées pour produire des pics distincts sur la carte ΔF . $\text{N}(21)$ est donc traité comme un atome unique commun aux deux motifs.

Pour l'ion $\text{NO}_3(1)$, un seul atome d'oxygène donne deux composantes: $\text{O}(13A)$ forte et $\text{O}(13B)$ faible. Bien que les pics des autres atomes ne soient pas parfaitement symétriques, il n'est pas possible d'y reconnaître les composantes individuelles.

Trois pics correspondent aux molécules d'eau. Deux pics d'intensité moyenne, $\text{O}(1)$ et $\text{O}(2)$, sont disposés de manière à former entre eux et avec le reste de la structure un ensemble de liaisons hydrogène convenablement orientées. $\text{O}(3)$ est un pic beaucoup plus faible situé trop près de $\text{O}(1)$ et $\text{O}(2)$ pour appartenir au même motif, mais il peut former des liaisons hydrogène avec les atomes du motif B . Le motif A comporte donc deux molécules d'eau et le motif B une seule.

Il n'est pas possible d'affiner simultanément tous les paramètres des atomes différenciés. Dans un premier temps, nous estimons les facteurs d'occupation de ces atomes. A cette fin, nous les plaçons aux positions tirées de la carte ΔF et leur attribuons, par comparaison avec les atomes non différenciés, des facteurs d'agitation thermique de $8,0 \text{ \AA}^2$ pour les ions nitrates et des valeurs un peu supérieures de $9,5 \text{ \AA}^2$ pour l'eau. En laissant varier seulement les facteurs d'occupation, nous obtenons les valeurs de $0,6 \pm 0,1$ pour les atomes du motif A et $0,3 \pm 0,1$ pour ceux du motif B . Comme A contribue deux fois plus que B , nous appliquons, sans les faire varier, des facteurs d'occupation de $\frac{2}{3}$ pour les atomes différenciés de A et de $\frac{1}{3}$ pour ceux de B .

Nous entreprenons ensuite l'affinement isotrope de tous les atomes (sauf ceux d'hydrogène). L'affinement s'effectue normalement, sauf dans le cas de $\text{O}(22B)$ qui se déplace vers $\text{O}(23A)$ pour être finalement absorbé par ce dernier. Donc, bien que visible sur la carte ΔF , $\text{O}(22B)$ est trop près de $\text{O}(23A)$ pour être affiné indépendamment. Nous le fixons à la position estimée sur la carte ΔF pour le reste de l'affinement. Nous affinons ensuite des facteurs d'agitation thermique anisotrope

pour l'argent et la méthyl-9 adénine en ayant recours à l'approximation des blocs diagonaux. Finalement, des facteurs anisotropes sont attribués à l'oxygène de l'eau et aux atomes des ions nitrates communs aux deux motifs. En ce dernier cas, l'anisotropie provient moins de l'agitation thermique que de l'écart entre les centres de charge des deux atomes non différenciés.

A ce stade, nous notons que les valeurs de $|F_c|$ de 23 réflexions assez fortes sont de deux à cinq fois supérieures à celles de $|F_o|$. L'affinement d'un facteur d'extinction secondaire ne corrige aucunement cette situation. Nous croyons que ce fait est dû à une erreur expérimentale et attribuons un poids nul à ces réflexions. Une partie de l'affinement décrit plus haut est repris, mais sans aucun changement notable sauf un abaissement de 0,02 du facteur R . Le reste de l'affinement est effectué sans tenir compte de ces 23 réflexions.

Pour compléter la structure, les atomes d'hydrogène sont placés aux positions prévues (C—H et N—H =

0,95 Å). Ceux des cycles et des groupements amino sont fixés dans le plan du cycle en supposant une hybridation sp^2 de l'atome porteur. Pour chaque groupement méthyle, deux atomes d'hydrogène sont repérés sur la carte ΔF et les coordonnées des trois atomes sont recalculées (N—C—H = 109,5°) de manière à donner le meilleur accord avec les deux positions observées. Les facteurs d'agitation thermique attribués sont de 8,0 Å² pour les groupements méthyles et de 6,0 Å² pour les autres. Les paramètres de l'hydrogène ne sont pas affinés et les positions sont recalculées après le dernier cycle d'affinement. Nous ne tenons aucun compte de l'hydrogène des molécules d'eau qui n'est pas visible sur la carte ΔF .

A la toute fin de l'affinement, nous attribuons à chaque réflexion un poids w calculé selon l'équation: $w = 1/(10,82 - 0,12 |F_o| + 0,001 |F_o|^2)$ où les constantes sont ajustées de façon à assurer une distribution le plus uniforme possible de l'écart pondéré moyen en fonction

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$; Ag $\times 10^5$) et facteurs de température ($\times 10^3$; Ag $\times 10^4$)

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ag(1)	42604 (7)	7094 (14)	21467 (4)	473 (5)	663 (6)	428 (4)	-42 (5)	101 (4)	-43 (5)
Ag(2)	-6983 (7)	-30436 (13)	-2346 (4)	429 (5)	582 (5)	644 (5)	-79 (5)	226 (4)	10 (5)
N(1)	3227 (6)	84 (10)	1088 (4)	33 (5)	39 (5)	44 (5)	3 (4)	14 (4)	0 (4)
C(2)	3568 (8)	484 (15)	666 (5)	39 (6)	52 (7)	59 (6)	0 (5)	25 (5)	2 (6)
N(3)	3069 (7)	247 (12)	10 (4)	53 (6)	50 (6)	51 (5)	-4 (4)	25 (4)	3 (4)
C(4)	2077 (8)	-509 (15)	-228 (5)	49 (6)	48 (7)	38 (5)	7 (6)	18 (5)	-5 (5)
C(5)	1589 (8)	-948 (14)	125 (5)	39 (6)	47 (7)	45 (6)	1 (5)	21 (5)	4 (5)
C(6)	2213 (8)	-649 (14)	819 (4)	42 (6)	42 (6)	37 (5)	7 (5)	21 (5)	3 (5)
N(6)	1856 (7)	-1043 (14)	1228 (4)	48 (6)	88 (8)	42 (5)	-9 (5)	20 (4)	-4 (5)
N(7)	557 (6)	-1716 (12)	-318 (4)	37 (5)	53 (6)	47 (5)	-11 (4)	22 (4)	7 (4)
C(8)	481 (9)	-1658 (17)	-910 (5)	58 (7)	75 (9)	37 (6)	-9 (7)	11 (5)	-5 (6)
N(9)	1365 (7)	-993 (13)	-886 (4)	59 (6)	75 (7)	48 (5)	-0 (5)	28 (5)	1 (5)
C(9)	1498 (12)	-801 (22)	-1463 (6)	107 (11)	116 (12)	60 (8)	-19 (10)	50 (8)	-8 (9)
N(1*)	-2248 (6)	-4294 (11)	-496 (4)	43 (5)	46 (5)	42 (4)	4 (4)	19 (4)	4 (4)
C(2*)	-2390 (8)	-4691 (15)	15 (5)	34 (6)	54 (7)	48 (6)	2 (5)	11 (5)	-2 (6)
N(3*)	-3221 (7)	-5521 (12)	-12 (4)	55 (6)	51 (6)	47 (5)	4 (5)	25 (4)	3 (5)
C(4*)	-3989 (8)	-5979 (13)	-643 (5)	48 (6)	35 (6)	43 (6)	0 (5)	19 (5)	4 (5)
C(5*)	-3987 (8)	-5620 (14)	-1217 (4)	41 (6)	36 (6)	43 (5)	9 (5)	16 (5)	6 (5)
C(6*)	-3041 (8)	-4781 (13)	-1140 (5)	44 (6)	36 (6)	41 (5)	6 (5)	15 (5)	8 (5)
N(6*)	-2927 (7)	-4386 (13)	-1660 (4)	48 (5)	62 (6)	50 (5)	-11 (5)	21 (4)	4 (5)
N(7*)	-4924 (6)	-6259 (12)	-1782 (4)	36 (5)	58 (6)	54 (5)	-3 (4)	21 (4)	0 (4)
C(8*)	-5494 (8)	-6954 (16)	-1540 (5)	40 (6)	53 (7)	72 (7)	4 (6)	26 (6)	-0 (6)
N(9*)	-4961 (6)	-6840 (12)	-861 (4)	49 (5)	57 (6)	47 (5)	-4 (5)	25 (4)	6 (5)
C(9*)	-5372 (10)	-7509 (18)	-439 (6)	76 (9)	80 (10)	93 (9)	-3 (7)	59 (8)	0 (8)
O(1)	1886 (14)	-7114 (33)	2347 (8)	116 (14)	227 (23)	110 (12)	0 (15)	64 (11)	4 (15)
O(2)	1989 (21)	-9162 (36)	3291 (12)	236 (27)	191 (25)	208 (23)	-4 (22)	138 (22)	-10 (21)
O(3)	1616 (36)	-8778 (90)	2685 (20)	177 (42)	406 (89)	132 (32)	169 (51)	48 (31)	-25 (44)
N(11)	6415 (7)	2441 (15)	1910 (4)	54 (6)	100 (9)	56 (6)	-4 (6)	29 (5)	4 (6)
O(11)	6073 (8)	2602 (18)	1338 (4)	106 (8)	201 (14)	66 (6)	-21 (8)	43 (6)	-17 (7)
O(12)	7169 (9)	3436 (17)	2311 (5)	122 (9)	151 (11)	80 (6)	-32 (8)	33 (6)	-26 (7)
O(13A)	6008 (11)	1984 (21)	2244 (7)	97 (2) ^a					
O(13B)	6003 (13)	929 (24)	1985 (8)	85 (2) ^a					
N(21)	223 (9)	-3674 (21)	1466 (6)	87 (9)	197 (16)	86 (8)	-48 (9)	32 (7)	59 (9)
O(21)	501 (9)	-4288 (19)	1070 (6)	147 (10)	190 (12)	98 (7)	-80 (10)	79 (7)	-30 (8)
O(22A)	-231 (12)	-2344 (21)	1153 (7)	99 (2) ^a					
O(22B) ^b	-391	-3963	1670	139					
O(23A)	207 (14)	-4582 (27)	1842 (9)	137 (2) ^a					
O(23B)	1060 (32)	-4996 (57)	1939 (19)	155 (2) ^a					

Notes: (a) Facteurs de température isotrope $U \times 10^3$. (b) Paramètres pas affinés.

de $|F_o|$ et de $\sin \theta/\lambda$. Au point de convergence, le facteur $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0,050$, tandis que $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0,048$. L'erreur sur une observation de poids unitaire est de $\pm 1,06$. Sur la carte ΔF finale, il y a quelques pics de $\pm 0,7$ e \AA^{-3} au voisinage des ions nitrates et des atomes d'argent, alors que partout ailleurs le fond continu est inférieur à $\pm 0,5$ e \AA^{-3} .

Les valeurs affinées des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique sont réunies au Tableau 1.*

Une analyse des paramètres affinés révèle que l'agitation thermique est faible pour les atomes d'argent et les molécules organiques [B équivalents de 3,2 à 6,0 \AA^2 , sauf C(9), 7,2 \AA^2], ce qui confirme l'absence de désordre dans cette portion de la structure. Pour les atomes désordonnés, l'amplitude et l'anisotropie de l'agitation sont nettement supérieures (B équivalents 5,5–12 \AA^2). La raison en est que les facteurs de température décrivent non seulement l'agitation thermique proprement dite, mais qu'ils compensent l'erreur sur les facteurs d'occupation et le fait d'utiliser une position atomique moyenne pour les atomes non différenciés.

Les courbes de diffusion utilisées sont celles de Cromer & Waber (1965), sauf pour l'hydrogène

(Stewart, Davidson & Simpson, 1965). Les facteurs $\Delta f'$ et $\Delta f''$ de diffusion anormale de l'argent sont tirés de Cromer (1965). La liste des programmes utilisés est donnée dans un précédent article (Terzis, Beauchamp & Rivest, 1973).

Description de la structure et discussion

Coordination de l'argent

Le cristal renferme des chaînes cationiques infinies dans lesquelles alternent les atomes d'argent et les molécules de méthyl-9 adénine (Fig. 2). Cette portion de la structure n'est pas touchée par le désordre.

Les deux atomes d'argent indépendants sont bicoor-

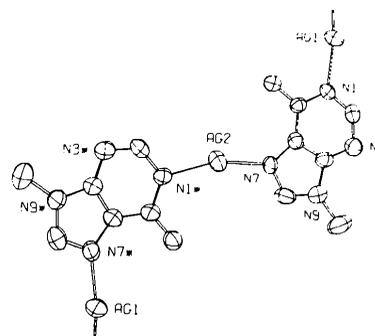


Fig. 2. Motif de base de la chaîne cationique infinie. Les ellipsoïdes correspondent à une probabilité de 50%.

* La liste des facteurs de structure, les coordonnées des atomes d'hydrogène et le détail des distances interatomiques et des angles dans les ions nitrates ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32263: 12 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.

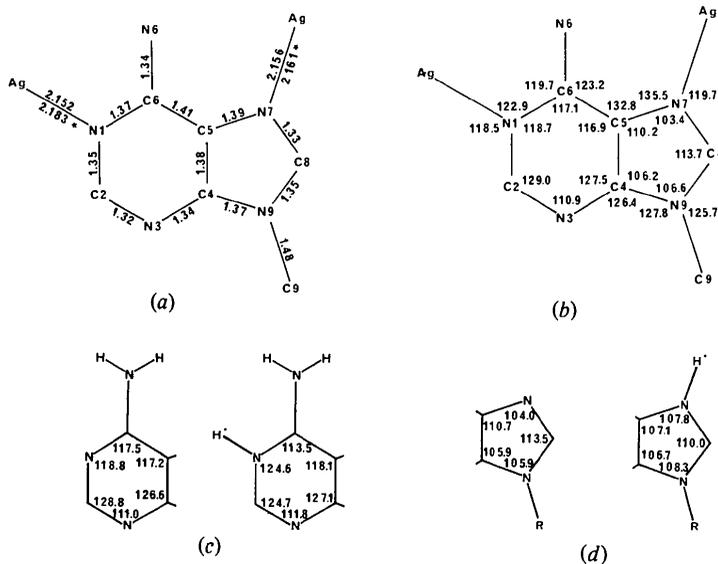


Fig. 3. (a) Distances interatomiques et (b) angles de liaisons dans le complexe d'argent. Il n'y a pas de différence significative entre les deux molécules indépendantes et la moyenne est donnée ci-dessus. Ecart types: distances Ag-N = 0,009, C-C(N) = 0,015 Å, angles Ag-N-C = 0,7°, autres angles = 1,0°. Valeurs normales des angles des cycles (c) pyrimidine et (d) imidazole dans leurs formes neutre et protonée. Ce sont des moyennes pondérées calculées au moyen des résultats cristallographiques publiés jusqu'à la fin de 1975. Ecart types sur les moyennes: distances = 0,008 Å, angles = 0,6°.

donnés, chacun étant lié à un atome N(1) et un atome N(7). Ce mode de coordination se retrouve également dans le composé d'addition avec CoCl_2 et ZnCl_2 (De Meester, Goodgame, Skapski & Warnke, 1973). Les longueurs des liaisons Ag–N (Fig. 3) ne s'écartent pas significativement de leur moyenne (2,163 Å), ce qui est normal puisque ces atomes d'azote ont des basicités comparables. Les distances Ag–N rapportées dans la littérature pour les composés bicoordonnés de l'argent se situent entre 2,12 et 2,21 Å (Fleming & Lynton, 1968; Vranka & Amma, 1966; Antti & Lundberg, 1971; Menchetti, Rossi & Tazzoli, 1970; Rodesiler, Hall Griffith & Amma, 1972). Les angles N–Ag–N [161,8 (3) et 171,3 (3)°] diffèrent beaucoup de 180°, mais de tels écarts à la linéarité ne sont pas rares (Vranka & Amma, 1966; Antti & Lundberg, 1971).

En plus de former deux liaisons fortes, l'argent interagit quelque peu avec des atomes d'oxygène d'ions nitrates. Les auteurs admettent que tout contact $\text{Ag} \cdots \text{O}$ plus court que 3,0 Å dénote une certaine interaction (Vranka & Amma, 1966; Britton & Dunitz, 1965; Baenziger, Haight, Alexander & Doyle, 1966). La Fig. 4 montre que Ag(1) n'interagit qu'avec un seul atome d'oxygène, tandis que l'environnement de Ag(2) est plus compliqué. Il s'agit dans tous les cas d'attractions relativement faibles.

Le coordinat

Les distances et les angles sont représentés à la Fig. 3. Nous avons cherché à connaître dans quelle mesure la géométrie du coordinat est modifiée par la fixation d'argent. Il est bien connu que la fixation d'un proton sur les cycles produit des changements notables de géométrie au voisinage de l'atome accepteur (Rao & Sundaralingam, 1970; Voet & Rich, 1970). Sur les longueurs de liaisons, ces changements demeurent inférieurs à 0,03 Å, c'est-à-dire en deçà des limites d'er-

reur pour le présent travail ($\sigma = 0,015$ Å). Par contre, sur les angles, les variations atteignent 5° et elles seraient aisément perceptibles dans le cas actuel ($\sigma = 1^\circ$). A l'aide de la Fig. 3, on constate que dans le complexe d'argent, les angles des cycles s'apparentent davantage à ceux des mêmes cycles non protonés. Par conséquent, la fixation d'argent n'affecte pas les angles du coordinat comme le ferait le proton.

Le coordinat n'est pas parfaitement plan. Il est légèrement plié le long de la liaison commune C(4)–C(5) [ou C(4*)–C(5*)] pour former entre les plans des deux cycles un angle de 1,9° pour l'une des molécules et de 1,3° pour l'autre (molécule *). Notons que les groupements méthyles et amino ne s'écartent pas significativement du plan de leur cycle respectif. Les distances des atomes d'argent à ces mêmes plans varient toutefois de 0,04 à 0,47 Å.

Les ions nitrates

L'ion possède normalement des angles de 120° et des liaisons de 1,26 Å (Gibbons & Trotter, 1971). Les résultats détaillés pour les quatre ions indépendants (deux pour chacun des motifs A et B) sont déposés aux archives.† Les longueurs de liaisons varient de 1,16 à 1,32 Å, avec une valeur extrême de 1,49 Å. Les angles sont compris entre 82 et 142°. Il s'agit évidemment d'écarts très grands auxquels il faut cependant attacher peu d'importance. Rappelons que ces ions sont désordonnés et que notre interprétation, pour satisfaisante qu'elle soit, laisse les positions atomiques entachées d'une incertitude beaucoup supérieure à ce qu'indiquent les écarts types. Il en résulte des écarts particulièrement nets sur les courtes distances interatomiques, comme les longueurs de liaisons N–O, et sur les angles entre ces liaisons. Ces écarts sont toute-

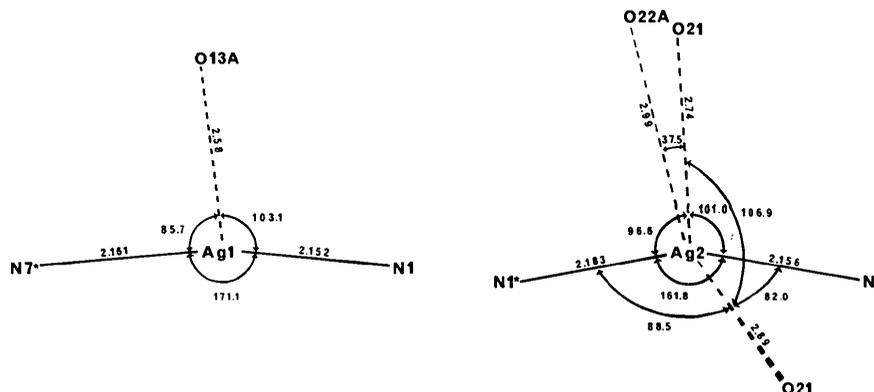


Fig. 4. Environnement complet des atomes d'argent dans le motif A. Les atomes d'azote occupent les mêmes positions dans les deux motifs. Dans B, Ag(1) possède également un seul atome d'oxygène O(13B) à 2,74 Å [angles N(7*)–Ag(1)–O(13B) = 100,1° et N(1)–Ag(1)–O(12B) = 88,8°], tandis que les atomes d'oxygène O(21) sont les deux seuls situés autour de Ag(2). Ecarts types: Ag–N = 0,009, Ag–O = 0,010–0,018 Å.

† Voir la note précédente.

fois moins critiques si l'on discute de la participation des ions nitrates à des liaisons hydrogène ou à d'autres interactions intermoléculaires.

Empilement moléculaire et liaisons hydrogène

La structure est représentée en projection à la Fig. 5. Les chaînes cationiques $-L-Ag^+-L-Ag^+-L-$, qui ne sont pas désordonnées, sont orientées selon la diagonale du plan *ac* et s'empilent les unes sur les autres dans la direction **b**. On retrouve la tendance habituelle de ces molécules à se disposer à peu près parallèlement, à une distance de $\sim 3,4$ Å.

Entre les chaînes sont disposés les ions nitrates et les molécules d'eau, qui forment entre eux des liaisons hydrogène auxquelles participent également les groupements amino. Un choix de distances et d'angles est réuni au Tableau 2. A cause du désordre, les erreurs sont grandes, mais on peut reconnaître des ensembles raisonnables de liaisons hydrogène convenablement orientées. Dans le motif *A*, on distingue un agencement continu $-O(1)-O(2)-O(23A)-O(1)-O(2)-\dots$ qui définit une hélice orientée selon **b**. Elle est représentée à la Fig. 6(a), de même que les autres atomes impliqués

Tableau 2. Distances (Å) et angles ($^\circ$) entre atomes impliqués dans les liaisons hydrogène

Motif A			
O(1)-O(2)	2,62 (3)	O(2)-O(1)-O(23A)	113 (1)
O(1)-O(23A)	2,78 (3)	O(1)-O(2)-O(23A) ^j	113 (1)
O(23A)-O(2)	3,03 (4)	O(12) ^{iv} -O(2)-O(23A) ^j	125 (1)
O(2)-O(12) ⁱⁱ	2,90 (3)	O(1)-O(2)-O(12) ⁱⁱⁱ	78 (1)
O(1)-N(6*) ^v	2,93 (2)	O(1)-O(23A)-O(2) ⁱⁱⁱ	138 (1)
N(6*) ^v -O(13A) ^v	2,90 (2)	C(6*) ^{iv} -N(6*) ^{iv} -O(1)	157,1 (8)
O(12) ⁱⁱ -N(6) ^{vi}	2,94 (1) ^a	C(6*) ^{iv} -N(6*) ^{iv} -O(13A) ^v	113,1 (8)
N(6) ^{vi} -O(21) ^{vi}	2,99 (2) ^a	C(6) ^{vi} -N(6) ^{vi} -O(12) ⁱⁱ	136,8 (8) ^a
N(6) ^{vi} -O(22A) ^{vi}	3,07 (2)	C(6) ^{vi} -N(6) ^{vi} -O(21) ^{vi}	124,1 (8) ^a
		C(6) ^{vi} -N(6) ^{vi} -O(22A) ^{vi}	139,9 (8)
Motif B			
O(3)-O(12) ⁱⁱ	2,70 (6)	O(12) ⁱⁱ -O(3)-O(23B)	130 (2)
O(3)-O(23B)	3,17 (7)	O(12) ⁱⁱ -O(3)-O(22B) ^j	122 ^b
O(3)-O(22B) ^j	2,88 ^b	C(6*) ^v -N(6*) ^v -O(13B) ^v	130,5 (8)
N(6*) ^v -O(13B) ^v	2,90 (2)		

Code de symétrie: (i) \bar{x} , $-\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} - z$; (ii) $1 - x$, $-\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - z$; (iii) x , $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - z$; (iv) x , $-1 - y$, \bar{z} ; (v) $1 - x$, $-\frac{1}{2} - y$, $\frac{1}{2} - z$; (vi) x , $-1 + y, z$.

Notes: (a) Présent dans les deux motifs. (b) Ecart type indéfini parce que les coordonnées de O(22B) n'ont pas été affinées.

dans des liaisons hydrogène. Dans le motif *B*, cette hélice n'existe plus parce qu'une seule molécule d'eau O(3) située à une position intermédiaire, tient la place de O(1) et O(2). En comparant entre elles la Fig. 6(a) et (b), on remarque que plusieurs liaisons hydrogène du motif *A* sont conservées dans le motif *B*, alors que le départ d'une molécule d'eau s'accompagne d'une redistribution de l'environnement immédiat, en particulier d'une réorientation de l'ion NO_3^- (2).

Nous remercions le Conseil National de Recherches du Canada et le Ministère de l'Éducation du Québec pour des bourses et des octrois de recherche.

Références

- ANTTI, C. J. & LUNDBERG, B. K. S. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 1758-1766.
- BAENZIGER, N. C., HAIGHT, H. L., ALEXANDER, R. & DOYLE, J. R. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 1399-1401.
- BRITTON, D. & DUNITZ, J. D. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 815-820.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17-23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-110.
- DE MEESTER, P., GOODGAME, D. M. L., SKAPSKI, A. & WARNKE, Z. (1973). *Biochem. Biophys. Acta*, **324**, 301-303.
- FLEMING, J. E. & LYNNTON, H. (1968). *Canad. J. Chem.* **46**, 471-477.
- GAGNON, C. & BEAUCHAMP, A. L. (1975). *Inorg. Chim. Acta*, **14**, L52.
- GIBBONS, C. S. & TROTTER, J. (1971). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2058-2062.
- MENCHETTI, S., ROSSI, G. & TAZZOLI, V. (1970). *Rend. Ist. Lomb. Sci. Lett. A*, **104**, 309-316. *Chem. Abs.* **74**, 80763s.
- RAO, S. T. & SUNDARALINGAM, J. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4963-4970.
- RODESILER, P. F., HALL GRIFFITH, E. A. & AMMA, B. L. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 761-766.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, p. 456. New York: Macmillan.
- TERZIS, A., BEAUCHAMP, A. L. & RIVEST, R. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 1166-1170.
- VOET, D. & RICH, A. (1970). *Progr. Nucleic Acid Res. Mol. Biol.* **10**, 183-265.
- VRANKA, R. G. & AMMA, E. L. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 1020-1025.