

water molecule and of the nitrate ions in stabilizing the structure. It is therefore impossible to evaluate at the moment the importance of hydrogen bonding between the amine ligand and the nucleoside in the Pt-DNA interaction. More data are needed in order to discuss in more detail this possible interaction mechanism of platinum drugs.

Grateful acknowledgements are made to the National Research Council of Canada and to the Cancer Research Society Inc., for financial support and to Johnson Matthey & Co. Limited for the gift of potassium chloroplatinite.

References

- BAU, R., GELLERT, R. W., LEHOVEC, S. M. & LOUIE, S. (1977). *J. Clin. Hematol. Oncol.* **7**, 51-62.
- CLEARE, M. J. & HOESCHELE, J. D. (1973). *Bioinorg. Chem.* **2**, 187-210.
- CRAMER, R. E. & DAHLSTROM, P. L. (1977). *J. Clin. Hematol. Oncol.* **7**, 330-337.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17-23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- DONOHUE, J. & TRUEBLOOD, K. N. (1960). *J. Mol. Biol.* **2**, 363-371.
- GELLERT, R. W. & BAU, R. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 7379-7380.
- LOCK, C. J. L., BRADFORD, J., FAGGIANI, R., SPERANZINI, R. A., TURNER, G. & ZVAGULIS, M. (1977). *J. Clin. Hematol. Oncol.* **7**, 63-78.
- LOUIE, S. & BAU, R. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3874-3876.
- MELANSON, R. & ROCHON, F. D. (1975). *Can. J. Chem.* **53**, 1139-1143.
- MELANSON, R. & ROCHON, F. D. (1978a). *Inorg. Chem.* **17**, 679-681.
- MELANSON, R. & ROCHON, F. D. (1978b). *Can. J. Chem.* In the press.
- MUNNS, A. R. I. & TOLLIN, P. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1101-1113.
- SHEFTER, E. & TRUEBLOOD, K. N. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1067-1077.
- SINGH, C. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 861-864.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.
- SUNDARALINGAM, M. (1969). *Biopolymers*, **7**, 821-860.
- THEWALT, U., BUGG, C. E. & MARSH, R. E. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1089-1100.
- VOET, D. & RICH, A. (1970). *Prog. Nucleic Acid Res. Mol. Biol.* **10**, 183-265.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 3598-3601

Structure Cristalline du Bromométhanesulfonate d'Argent(I): Ag(BrCH₂SO₃)

PAR FRANÇOIS CHARBONNIER, RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard-Lyon I, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 17 avril 1978, accepté le 11 juillet 1978)

Silver(I) bromomethanesulphonate, Ag(BrCH₂SO₃), crystallizes in space group *Pnma* with cell parameters $a = 13.420$ (2), $b = 7.569$ (2), $c = 4.996$ (1) Å and $Z = 4$. Mo $K\alpha$ intensities were collected on an automatic four-circle diffractometer and the structure was determined by means of the Patterson function and Fourier syntheses. An anisotropic full-matrix least-squares refinement was performed yielding a final R of 0.053 for the 623 reflexions actually measured. The Ag atoms are located at $\bar{1}$ centres $4(a)$. The bromomethanesulphonato group acts as a hexacoordinating ligand, the symmetry being C_s . Each ligand coordinates four Ag atoms by means of its three sulphonic O atoms and the other two by means of its Br atom. Thus each Ag atom is octahedrally surrounded by four O atoms, in a nearly square configuration, belonging to four different ligands [Ag-O = 2.354 (4) and 2.486 (4) Å], and by two Br atoms, in axial positions, belonging to two other ligands [Ag-Br = 2.970 (5) Å].

Introduction

Une étude structurale des complexes de l'argent(I) avec divers coordinats organiques a été entreprise. Nous avons décrit récemment la structure du méthanesulfonate d'argent, Ag(CH₃SO₃) (Charbonnier, Faure

& Loiseleur, 1977). Dans celle-ci le groupement méthanesulfonato grâce à ses atomes d'oxygène se montre pentacoordinant vis-à-vis des atomes d'argent de sorte que le polyèdre de coordination du métal est une bipyramide trigonale dissymétrique. La structure du bromométhanesulfonate d'argent montre une

modification de la coordination de l'argent lorsqu'on substitue un atome de brome à un atome d'hydrogène dans le groupement méthanesulfonato.

Résultats expérimentaux

Le bromométhanesulfonate d'argent, $\text{Ag}(\text{BrCH}_2\text{SO}_3)$, a été préparé par action en proportions stoechiométriques de l'acide bromométhanesulfonique sur l'oxyde Ag_2O . Les monocristaux ont été obtenus à température ambiante par évaporation lente à l'air de solutions aqueuses.

Les clichés obtenus en chambre de Weissenberg et de précession révèlent la symétrie orthorhombique; l'extinction systématique des ordres $0kl$ pour $k + l = 2n + 1$ et $hk0$ pour $h = 2n + 1$ détermine l'appartenance soit au groupe non centrosymétrique $Pn2_1a$ soit au groupe centrosymétrique $Pnma$. Au cours de la détermination de la structure le groupe $Pnma$ s'est imposé. Les paramètres ont pour valeur: $a = 13,420$ (2), $b = 7,569$ (2), $c = 4,996$ (1) Å; $V = 507,5$ Å³; $M_r = 281,9$; $D_c = 3,69$ g cm⁻³; $Z = 4$; $F(000) = 520$; $\mu = 125$ cm⁻¹ pour $\lambda(\text{Mo K}\alpha)$.

Les intensités de 2142 réflexions d'un octant de la sphère de réflexion ont été examinées en rayonnement $\text{Mo K}\alpha$ avec balayage ω - θ pour $1 \leq \theta \leq 45^\circ$, sur un diffractomètre CAD-4 Nonius (Centre de Diffractométrie de l'Université Claude Bernard). Le cristal avait été taillé en parallélépipède de dimensions $0,15 \times 0,20 \times 0,20$ mm. Seules 623 réflexions émergeant de plus de 30% du fond continu ont été réellement mesurées et prises en considération pour la détermination de la structure. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées, et l'absorption a été négligée.

Détermination de la structure

L'examen de la distribution des 2142 intensités I_o/Lp montre qu'il existe une pseudo période $b/2$ le long de l'axe $[010]$, que la face (010) est pseudocentrée B et que la maille est pseudo-corps centrée I . Nous avons en effet constaté entre les intensités moyennes les relations suivantes:

$$\langle I_o/\text{Lp} \rangle_{k=2n} = 3,2 \langle I_o/\text{Lp} \rangle_{k=2n+1}$$

$$\langle I_o/\text{Lp} \rangle_{h+l=2n} = 3,6 \langle I_o/\text{Lp} \rangle_{h+l=2n+1}$$

$$\langle I_o/\text{Lp} \rangle_{h+k+l=2n} = 3,0 \langle I_o/\text{Lp} \rangle_{h+k+l=2n+1}$$

Nous avons d'abord supposé que le groupe était $Pn2_1a$. Le motif asymétrique est dans ce cas constitué par une formule $\text{Ag}(\text{BrCH}_2\text{SO}_3)$ avec tous les atomes en position générale $4(a)$. Compte tenu des pseudo-extinctions, l'interprétation de la fonction de Patterson

suggère de placer l'atome d'argent du motif asymétrique en $(0,0,0)$. En lui affectant un facteur d'agitation thermique isotrope de 1 \AA^2 , l'indice de coïncidence $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ est de 0,85. Malgré cette valeur élevée, la synthèse Fourier consécutive a permis de localiser tous les atomes sauf ceux d'hydrogène.

Un modèle de la structure a alors montré la présence évidente de centres de symétrie et de miroirs disposés comme dans le groupe $Pnma$. C'est donc le groupe $Pnma$ que nous avons désormais considéré. Dans ces conditions les atomes d'argent occupent les centres de symétrie $4(a)$ et les atomes de brome, carbone, soufre, ainsi que le tiers des atomes d'oxygène sulfonique sont situés sur les miroirs m [positions $4(c)$]. Les autres atomes sont en position générale $8(d)$.

Après huit itérations d'affinement avec agitation thermique isotrope l'indice R a pour valeur 0,10. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par la série-différence consécutive. L'affinement avec paramètres thermiques anisotropes a été effectué en huit itérations. Pour les 623 réflexions retenues l'indice R final est 0,053 et l'indice pondéré $|\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2|^{1/2}$ vaut 0,047. La pondération utilisée était du type $w = (a + b|F_o|)^{-2}$ calculée d'après la courbe de variation de la moyenne des différences $|F_o| - |F_c|$ en fonction de la valeur moyenne de $|F_o|$, calculées pour divers intervalles. Les facteurs de diffusion et les corrections réelles de diffusion anormale ont été pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 1.*

Description de la structure

Le groupement BrCH_2SO_3 possède la symétrie C_s , le miroir passant par les atomes Br, C, S et O(1), et se comporte comme agent hexacoordinant vis à vis des atomes d'argent (Fig. 1).

* 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 33817: 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées relatives ($\times 10^4$) des atomes et déviations standard

	Position de Wyckoff	x	y	z
Ag	4(a)	0	0	0
Br	4(c)	3431,4 (5)	$\frac{1}{2}$	6805 (2)
S	4(c)	1249 (1)	$\frac{1}{2}$	5159 (3)
O(1)	4(c)	625 (5)	$\frac{1}{2}$	2756 (12)
O(2)	8(d)	1158 (3)	884 (5)	6724 (8)
C	4(c)	2484 (5)	$\frac{1}{2}$	3878 (14)
H	8(d)	2664 (46)	1530 (92)	3141 (180)

Les atomes d'argent occupent les centres de symétrie $4(a)$ et chacun est au centre d'un octaèdre. La base approximativement carrée est formée par quatre atomes d'oxygène appartenant à quatre coordinats différents. Deux atomes de brome appartenant à deux autres coordinats sont en position axiale (Fig. 2). Les distances de liaison sont respectivement: $\text{Ag}-\text{O}(1) = 2,486$ (4), $\text{Ag}-\text{O}(2^1) = 2,354$ (4) et $\text{Ag}-\text{Br}^{\text{II}} = 2,9709$ (5) Å et les angles de liaison valent: $\text{O}(1)-\text{Ag}-\text{O}(2^1) = 86,9$ (2), $\text{O}(1)-\text{Ag}-\text{Br}^{\text{II}} = 85,5$ (1) et $\text{O}(2^1)-\text{Ag}-\text{Br}^{\text{II}} = 94,3$ (1)°.

L'hexacoordination des atomes d'argent par un même groupement BrCH_2SO_3 se produit de la manière suivante (Fig. 1): l'atome de brome est lié à deux atomes d'argent situés de part et d'autre du plan de symétrie du coordinat avec les liaisons égales $\text{Ag}^{\text{III}}-\text{Br}$ et $\text{Ag}^{\text{IV}}-\text{Br}$ [2,9709 (5) Å]; les atomes d'oxygène $\text{O}(2)$ et $\text{O}(2^v)$ situés de part et d'autre de ce même miroir coordinent

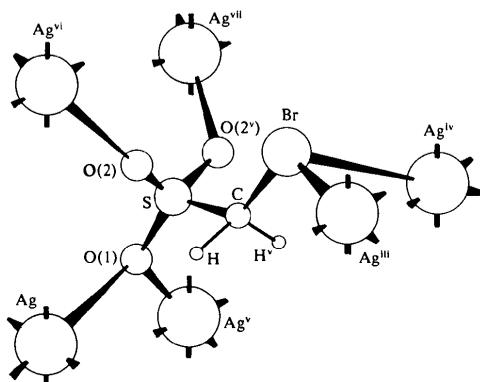


Fig. 1. Hexacoordination du groupement bromométhanesulfonato.

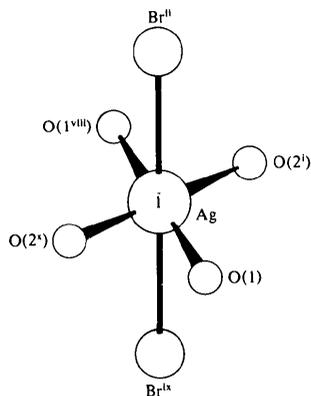


Fig. 2. Entourage octaédrique de l'atome d'argent.

Tableau 2. Principales distances de liaison (Å)

S—O(1)	1,464 (6)	C—Br	1,938 (8)
S—O(2)	1,457 (4)	Ag—O(1)	2,486 (4)
S—C	1,777 (7)	Ag—O(2 ¹)	2,354 (4)
C—H	0,86 (7)	Ag—Br ^{II}	2,9709 (5)

chacun un atome d'argent avec les liaisons égales $\text{O}(2)-\text{Ag}^{\text{vi}}$ et $\text{O}(2^v)-\text{Ag}^{\text{vii}}$ [2,354 (4) Å]; enfin l'atome d'oxygène $\text{O}(1)$ situé sur le miroir coordine deux autres atomes d'argent de part et d'autre du miroir avec les liaisons égales $\text{O}(1)-\text{Ag}$ et $\text{O}(1)-\text{Ag}^v$ [2,486 (4) Å].

Les principaux angles et distances de liaison observés tant à l'intérieur du coordinat que dans la structure sont indiqués dans les Tableaux 2 et 3.

Discussion

Dans le méthanesulfonate d'argent(I) (Charbonnier *et al.*, 1977), le métal est pentacoordiné sous forme d'une bipyramide trigonale très déformée constituée par les atomes d'oxygène sulfonique. La substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de brome n'est pas sans conséquence puisque le brome participe conjointement avec l'oxygène sulfonique à la coordination de l'argent pour constituer un octaèdre centrosymétrique. De ce fait le pouvoir coordinant global des atomes d'oxygène sulfonique rétrograde d'une unité puisqu'ils ne contribuent plus qu'à quatre liaisons avec l'argent au lieu de cinq.

Un entourage de l'argent(I) où le métal est sur le centre de symétrie d'un octaèdre de coordination semble être le premier mis en évidence. La bibliographie montre que la coordinence six pour l'argent(I) est rare et qu'elle se traduit dans ce cas par des octaèdres très dissymétriques.

Les distances $\text{Ag}-\text{O}$ rencontrées dans cette structure (2,35 et 2,48 Å), comprises entre les valeurs trouvées dans le méthanesulfonate $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ (2,34 et 2,62 Å) sont compatibles avec les valeurs admises pour une liaison $\text{Ag}-\text{O}$. Les données concernant les distances de liaison $\text{Ag}-\text{Br}$ sont peu nombreuses; toutefois les distances observées dans le présent composé (2,97 Å) sont du même ordre de grandeur que certaines distances $\text{Ag}-\text{Br}$ trouvées dans le composé Ag_2BrNO_3 (2,95 Å) (Perrson & Holmberg, 1977).

Les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 370-168 à Orsay (CIRCE) par l'intermédiaire du terminal de l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Lyon et à l'aide d'une bibliothèque de programmes classiques

Tableau 3. Principaux angles de liaison (°)

O(1)—S—O(2)	113,1 (2)	O(1)—Ag—O(2 ¹)	86,9 (2)
O(1)—S—C	103,8 (4)	O(1)—Ag—Br ^{II}	85,5 (1)
O(2)—S—C	105,8 (2)	O(2 ¹)—Ag—Br ^{II}	94,3 (1)
S—C—H	115 (4)	Ag—O(1)—S	130,3 (1)
S—C—Br	109,9 (3)	Ag—O(2 ¹)—S ^I	131,9 (2)
H—C—Br	98 (5)	Ag—Br ^{II} —C ^{II}	103,6 (1)
O(2)—S—O(2 ^v)	114,2 (3)	H—C—H ^v	118 (10)

Code de symétrie

(i)	x	y	$z - 1$	(vi)	x	y	$z + 1$
(ii)	$x - \frac{1}{2}$	y	$\frac{1}{2} - z$	(vii)	x	$\frac{1}{2} - y$	$z + 1$
(iii)	$\frac{1}{2} - x$	\bar{y}	$\frac{1}{2} + z$	(viii)	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}
(iv)	$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{2} - y$	$\frac{1}{2} - z$	(ix)	$\frac{1}{2} - x$	\bar{y}	$z - \frac{1}{2}$
(v)	x	$\frac{1}{2} - y$	z	(x)	\bar{x}	\bar{y}	$1 - z$

organisée par H. Loiseleur au Laboratoire de Chimie Analytique II (Quaglieri, Loiseleur & Thomas, 1972).

International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.

Références

CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2824–2826.

PERRSON, K. & HOLMBERG, B. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3768–3772.

QUAGLIERI, P., LOISELEUR, H. & THOMAS, G. (1972). *Acta Cryst.* B28, 2583–2590.

Acta Cryst. (1978). B34, 3601–3604

Restrained Refinement of Disodium Adenosine 5'-Triphosphate Trihydrate*

BY ALLEN C. LARSON†

Los Alamos Scientific Laboratory, University of California, Los Alamos, New Mexico 87545, USA

(Received 30 March 1978; accepted 17 July 1978)

The crystal structure parameters of 5'-ATP have been further refined using the bond-restraints model. The final *R* indices are marginally improved while the final model for the 5'-ATP molecule is significantly more consistent with other notions of the chemistry.

Introduction

The crystal structure of disodium adenosine 5'-triphosphate trihydrate was determined by Kennard, Isaacs, Motherwell, Coppola, Wampler, Larson & Watson (1971), hereafter KIM. Because the data were of marginal quality due to small crystal size and a very large mosaicity about the *c* axis, the original refinement was carried out using the rigid-body model described by LaPlaca & Ibers (1965) and by Doedens (1970) with the constraints being applied to only the adenine portion of the ion. In Los Alamos the problem of poor data was normally addressed through the use of the distance-restraints model advocated by Waser (1963) and described by Rollett (1970), by Pawley (1972), and by Cady & Larson (1975). This model allows one to retain the complete parameterization of the molecule while restraining the bond lengths to values close to those predetermined by increasing the number of equations of condition.

The results of the refinement of 2'-*O*-tetrahydropyranyladenosine (Kennard, Motherwell, Coppola, Griffin, Reese & Larson, 1971) were available as a reasonable model for the adenosine portion of the molecules and the data from the structure of guanosine 5'-phosphate trihydrate (Murayama, Nagashima & Shimizu, 1969) were chosen as a model for the phosphate. These two structures were thought to give the best estimate available of the necessary bond lengths.

Experimental details

The diffraction data used are those of KIM.‡ The space group is $P2_12_12_1$ with $a = 30.45$ (4), $b = 20.88$ (3), $c = 7.07$ (1) and $Z = 8$. This data set consisted of the 1118 reflections found to be observable on crystals 2 and 3, out of the 1139 reflections indicated to be observable in an examination of the 3193 reflections out to $120^\circ 2\theta$ with Cu $K\alpha$ radiation (minimum *d* spacing 0.9 Å) from crystal 1.

The bond lengths used in the restrained model of the adenosine came from 2'-*O*-tetrahydropyranyladenosine for the adenosine and from guanosine 5'-phosphate trihydrate for the phosphate. The assumption was made that the bridging P–O bond lengths would be similar to that in the linkage to the ribose. Nearest-neighbor bond lengths were used to define the bonds throughout the ion and second-neighbor distances were used to define bond angles in the adenine and phosphate portions of the molecule. All atoms were given individual isotropic thermal parameters. No constraints were placed on either the Na ions or on the water of hydration. The sigmas used to determine the weights of the bond constraints were 0.010 for C–C, C–N, and C–O bonds, 0.020 for C–C, C–N, and C–O second neighbors, 0.020 for P–O bonds, and 0.050 for O–O distances defining O–P–O angles. The quantity minimized was $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 + K \sum (D_{ij}^2 - d_{ij}^2)^2 / \sigma_{ij}^2$, where K was set to $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (N -$

* This work was performed under the auspices of the US Department of Energy

† Present address: PO Box 5898, Sante Fe, NM 87502.

‡ These data were deposited with the Royal Society by KIM and copies may be purchased from the British Library Lending Division, Boston Spa, Yorkshire, LS23 7BQ, England (reference number SUP 10007).