

National (Belge) de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il bénéficie. Le diffractomètre Syntex P2₁ a été acquis grâce à un crédit du Fonds de la Recherche Fondamentale Collective.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa, Canada.
- COLENS, A. (1976). Thèse de doctorat. Univ. de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgique.
- COLENS, A., HERR, M., FRISQUE, A. M., GHOSEZ, L., DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G. & VAN MEERSSCHE, M. (1974). Communication au Symposium de Chimie Organique Physique, Liège.
- COSTAIN, C. C. & STOICHEFF, B. P. (1959). *J. Chem. Phys.* **30**, 777–782.
- IMMIRZI, A. & PERINI, B. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 216–218.
- KAPLAN, L. H. (1959). *Diss. Abstr.* **19**, 3130.
- LIDE, D. R. & MANN, D. E. (1957). *J. Chem. Phys.* **27**, 868–873.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974/1976). *MULTAN 74/76: a System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- MORGAN, H. H. & GOLDSTEIN, J. H. (1959). *J. Chem. Phys.* **30**, 1025–1028.
- MÜLLER, K. & BROWN, L. D. (1978). *Helv. Chim. Acta*, **61**, 1407–1418.
- PAULING, L. (1945). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 60. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- POYNTER, R. L. (1954). *Diss. Abstr.* **14**, 2193.
- SPIESECKE, H. & SCHNEIDER, W. G. (1961). *J. Chem. Phys.* **35**, 722–730.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- VAN MEERSSCHE, M., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & MOLHANT, N. (1979). *Cryst. Struct. Commun.* A paraître.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 913–920

Structure de Deux Formes du Naphtalène–Dianhydride d'Acide Pyromellitique: Etude du Désordre d'Orientation dans la Forme Orange

PAR MICHÈLE LE BARS-COMBE, BERNADETTE CHION ET JANINE LAJZÉROWICZ-BONNETEAU

Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Laboratoire de Spectrométrie Physique, Boîte postale n° 53, 38041 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 6 juillet 1978, accepté le 3 janvier 1979)

Abstract

Naphthalene–pyromellitic dianhydride (N-PMDA), C₁₀H₈·C₁₀H₂O₆, is a weak π - π^* charge-transfer complex; it crystallizes in two forms which give yellow and orange crystals. We have solved the two structures. The yellow form is ordered: $C2/m$, $a = 9.173$ (4), $b = 12.914$ (5), $c = 6.847$ (3) Å, $\beta = 103.95$ (5)°, $Z = 2$. In the orange form [$P2_1/c$, $a = 8.582$ (4), $b = 7.074$ (4), $c = 13.135$ (5) Å, $\beta = 98.87$ (5)°, $Z = 2$] the naphthalene molecules are disordered. Constrained refinement of the structure of the orange form leads to two possible orientations for the naphthalene molecules with respective occupancies of 0.72 and 0.29. Short intermolecular distances less than 3 Å are found for O...C=O. The packing is a classical alternate stacking for both forms.

0567-7408/79/040913-08\$01.00

Introduction

Le naphtalène–dianhydride d'acide pyromellitique (N-PMDA) est un des nombreux complexes moléculaires de type π - π^* à faible transfert de charge, largement étudiés actuellement (Herbstein, 1971; Foster, 1973). Beaucoup parmi ces complexes présentent une agitation moléculaire importante et de nombreux cas de désordres de type statique ou dynamique ont été décrits.

Le N-PMDA a été synthétisé sous deux formes nettement distinctes: une forme jaune et une forme orange, que nous avons toutes deux étudiées. Pour le N-PMDA jaune, une hypothèse de structure a été formulée (Boeyens & Herbstein, 1965), et une étude dynamique du mouvement moléculaire faite en RMN (Fyfe, Harold-Smith & Ripmeester, 1976) et spectro-

© 1979 International Union of Crystallography

métrie Raman (MacFarlane & Ushioda, 1977); les résultats ne sont pas concluants en ce qui concerne un désordre éventuel, alors que pour d'autres composés du même type et quasi-isomorphes de celui-ci, le désordre a été mis en évidence sans ambiguïté: N-TCNE (Shmueli & Goldberg, 1974), N-TCNB (Kumakura, Iwasaki & Saito, 1967), anthracène-TCNB (Tsuchiya, Marumo & Saito, 1972). Une structure détaillée aux rayons-X s'imposait donc.

La forme orange n'est pas mentionnée dans la littérature et a été synthétisée pour la première fois au laboratoire IBM de San José (Californie, USA). S'agissait-il d'une structure légèrement modifiée par rapport à la forme jaune, l'une des formes étant ordonnée, l'autre désordonnée? En fait, nous verrons qu'il n'en est rien et qu'il s'agit de deux structures complètement différentes.

Etude expérimentale

Les cristaux de N-PMDA jaune ont été obtenus à partir d'une solution dans un solvant mixte (MEK et éther de pétrole). Ce sont des aiguilles d'axe *c*, souvent mâclées, le plan de mâcle étant *bc*.

La forme orange a été obtenue par la méthode de Bridgman et en phase vapeur. Les cristaux ont souvent, mais pas exclusivement, une forme de pyramide tronquée à base rectangulaire, ils blanchissent en surface et se transforment en poudre en quelques semaines à l'air libre.

L'enregistrement de l'intensité des réflexions de diffraction X a été fait à l'Institut Laue-Langevin à Grenoble, sur un diffractomètre Siemens quatre cercles, avec anticathode en cuivre, équipé d'un jet d'azote à température variable. Les données cristallographiques sont résumées dans le Tableau 1.

Détermination des structures

La numérotation des atomes est donnée dans les Figs. 1 et 2.

Tableau 1. Données cristallographiques

Formule: $C_{10}H_8 \cdot C_{10}H_2O_6$
 $M_r = 346$

	Jaune	Orange 293 K	Orange 148 K
Groupe d'espace	$C2/m$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Z	2	2	2
<i>a</i> (Å)	9,173 (4)	8,582 (4)	8,453 (4)
<i>b</i> (Å)	12,914 (5)	7,074 (4)	7,032 (4)
<i>c</i> (Å)	6,847 (3)	13,135 (5)	12,977 (4)
β (°)	103,95 (5)	98,87 (5)	99,56 (5)
<i>V</i> (Å ³)	787 (1)	788 (1)	761 (1)
D_c (Mg m ⁻³)	1,460 (2)	1,458 (2)	1,510 (2)

N-PMDA jaune

Nous sommes partis du modèle suivant: empilement alterné de molécules de naphthalène et de PMDA le long de l'axe [001], molécules en position spéciale $2/m$, le grand axe des molécules étant dans le plan (010), et le petit axe étant parallèle à [010]. Le PMDA a été placé en (0,0,0) et le naphthalène en $(0,0,\frac{1}{2})$. Les molécules conservent donc un seul degré de liberté.

A partir de ce modèle, la structure a été affinée d'abord par blocs moléculaires, les molécules ayant une conformation connue (programme ORION; André, Fourme & Renaud, 1971), puis avec des atomes indépendants, hydrogènes compris (programme ORFLS; Busing, Martin & Levy, 1971). L'affinement conduit à une structure ordonnée dans laquelle les plans des molécules sont approximativement perpendiculaires à l'axe [001].

Conditions et résultats de l'affinement du N-PMDA jaune

Radiation Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,54178$ Å. Nombre de réflexions utilisées: 507. Origine des facteurs de diffusion: *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) sauf pour les atomes d'hydrogène (Stewart, Davidson & Simpson, 1965). Nombre total de paramètres: 69, dont 26 paramètres de position et 42 paramètres d'agitation thermique (H avec $B_{iso} = 6$ Å² fixe). Les indices de reliabilité, définis par les relations suivantes, valent: $R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|} = 0,053$; $R_w = \frac{|\sum w(F_o - F_c)^2|}{\sum wF_o^2}^{1/2} = 0,088$, pondération d'après Cruickshank (1969).

Les coordonnées cristallographiques des atomes sont données dans le Tableau 2.

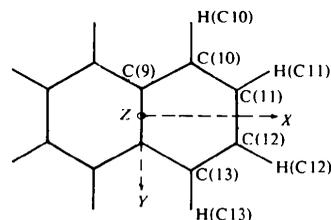


Fig. 1. Numérotation des atomes et axes propres de la molécule de naphthalène.

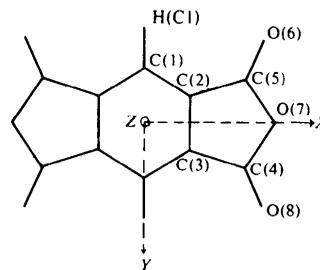


Fig. 2. Numérotation des atomes et axes propres de la molécule de PMDA.

Tableau 2. Coordonnées cristallographiques ($\times 10^4$)

	NPMDA jaune			NPMDA orange, 293 K		
	x	y	z	x	y	z
C(1)	0	1111 (3)	0	4810 (5)	1796 (5)	-534 (3)
C(2)	1295 (2)	538 (2)	524 (3)	5538 (5)	263 (5)	-893 (2)
C(3)				5729 (5)	-1455 (5)	-398 (2)
C(4)				6549 (5)	-2739 (6)	-1013 (3)
C(5)	2888 (3)	885 (2)	1206 (4)	6250 (5)	81 (7)	-1860 (3)
O(6)	3416 (2)	1720 (2)	1494 (3)	6313 (4)	1176 (5)	-2533 (2)
O(7)	3774 (3)	0	1531 (4)	6863 (3)	-1725 (4)	-1876 (2)
O(8)				6935 (4)	-4340 (4)	-890 (2)
H(1)	0	1839 (19)	0	4796 (54)	3068 (58)	-844 (28)
C(9)	0	543 (3)	5000	-279	931	-3
C(10)	1397 (3)	1082 (3)	5528 (4)	-1092	1547	807
C(11)	2712 (4)	538 (3)	6029 (4)	-1315	320	1573
C(12)				-762	-1527	1579
C(13)				21	-2169	818
H(C10)	1276 (38)	1916 (28)	5590 (45)	-1521	2982	803
H(C11)	3747 (47)	923 (24)	6572 (53)	-1932	804	2181
H(C12)				-949	-2479	2191
H(C13)				450	-3605	823
C(9')				-5	819	-300
C(10')				-716	2497	19
C(11')				-1375	2486	900
C(12')				-1365	861	1496
C(13')				-697	-772	1217
H(C10')				-724	3760	-444
H(C11')				-1910	3766	1133
H(C12')				-1892	878	2191
H(C13')				-689	-2035	1679

N-PMDA orange

La résolution de la structure a débuté par l'utilisation des méthodes directes à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Les 13 pics les plus intenses correspondent à une structure plausible: molécules en position spéciale de symétrie $\bar{1}$, modèles moléculaires satisfaisants. Nous avons choisi de placer le naphthalène en (0,0,0) et le PMDA en $(\frac{1}{2}, 0, 0)$. L'affinement avec agitation thermique anisotrope conduit à un modèle de PMDA correct, mais à une molécule de naphthalène très déformée (programme *ORFLS*; Busing, Martin & Levy, 1971).

Pour mieux appréhender la structure et avant de faire l'hypothèse d'un désordre, nous avons refait des mesures d'intensité à basse température (148 K). L'affinement n'en a pas été amélioré: modèle du naphthalène mauvais, agitation thermique importante (Fig. 3). On a donc conclu à l'éventualité d'un désordre qui pouvait s'envisager de deux manières différentes pour les molécules de naphthalène: (a) Soit deux sites de taux d'occupation $\frac{1}{2}$, reliés l'un à l'autre par le centre de symétrie (0,0,0). (b) Soit deux sites en (0,0,0), centrosymétriques, de taux d'occupation différents, et de somme 1.

Le choix entre ces deux hypothèses résulte de l'étude d'une section de Fourier dans le plan du naphthalène,

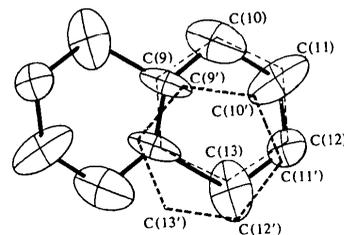


Fig. 3. N-PMDA orange: molécule de naphthalène très déformée après affinement par atomes indépendants et β anisotropes (mauvaise hypothèse). En tirets fins: la position finale de la molécule de naphthalène (1) (taux d'occupation 0,72), en tirets épais: la position de la molécule de naphthalène (2) (taux d'occupation 0,29).

calculée à partir des résultats de l'affinement (mentionné précédemment) en atomes indépendants et agitation thermique anisotrope (Fig. 4). Outre les six pics correspondant aux atomes introduits dans l'affinement, cette section montre, en effet, un pic supplémentaire *P* de hauteur 3,0 e \AA^{-3} qui s'interprète bien à l'aide de la deuxième hypothèse. La molécule de naphthalène adopterait l'une ou l'autre des deux orientations représentées sur la Fig. 4, centrées sur la position (0,0,0) et faisant entre elles un angle d'environ 40° .

A partir de cette hypothèse, l'affinement fut mené d'abord en blocs moléculaires pour toutes les molécules, celles-ci étant repérées par les angles $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ définis comme suit: soit XYZ le repère lié à la molécule (Figs. 1 et 2) et $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{a} \wedge \mathbf{b}$ le repère orthonormé lié au repère cristallographique, si ces deux repères sont initialement en coincidence, $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ sont les angles dont il faut tourner successivement autour de \mathbf{a} , puis \mathbf{b} , puis $\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}$ pour amener le repère lié à la molécule dans sa position définitive XYZ . Puis le PDMA fut traité en atomes indépendants (y compris les hydrogènes), la conformation de chaque naphthalène restant celle issue de l'affinement de la forme jaune du composé. Pour toutes les molécules, l'agitation thermique s'analyse très bien à l'aide des tenseurs de translation et de libration \mathbf{T} et \mathbf{L} . Les taux d'occupation des deux molécules de naphthalène ont été affinés sans contrainte et leur somme reste remarquablement égale à 1.

Résultats de l'affinement du N-PMDA orange

Nombre de réflexions utilisées: 1001. Nombre total de paramètres: 72, dont 35 paramètres de position (comprenant les six angles θ et les deux taux d'occupation) et 36 paramètres d'agitation thermique (12 pour chaque couple de tenseurs \mathbf{T}, \mathbf{L}). Taux d'occupation naphthalène (1): 0,721 (6). Taux d'occupation naphthalène (2): 0,290 (6). Angles $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ de la molécule de naphthalène (1) ($^\circ$): 90,3 (1); 32,1 (1); -159,9 (2). Angles $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ de la molécule de naphthalène (2) ($^\circ$): 130,8 (3); 31,7 (3); -161,2 (4). R_w final = 0,055 (pondération unitaire).

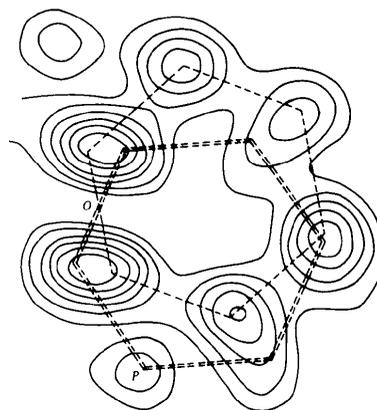


Fig. 4. Section de densité électronique dans le plan du naphthalène: les contours sont à des intervalles de $1 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, le plus bas niveau étant $1,5 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Le pic supplémentaire est noté P , les lignes pointillées figurent l'interprétation en deux molécules désordonnées de naphthalène. O est en position $(0,0,0)$.

Nous appelons naphthalène (1), la position de taux d'occupation 0,721, naphthalène (2), la position de taux d'occupation 0,290. Les atomes de naphthalène (2) sont notés '. Les coordonnées cristallographiques des atomes sont données dans le Tableau 2.* Les tenseurs d'agitation thermique sont analysés dans le Tableau 3.

* 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 34134: 16 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 3. Analyse des tenseurs d'agitation thermique

Les axes locaux sont définis sur les Figs. 1 et 2. Les valeurs propres sont en Å pour \mathbf{T} ($\sigma \approx 0,03 \text{ Å}$), en degrés pour \mathbf{L} ($\sigma \approx 1^\circ$).

	Valeurs propres	PMDA			Valeurs propres	Naphthalène (1)			Valeurs propres	Naphthalène (2)		
		Angles avec les axes locaux ($^\circ$)				Angles avec les axes locaux ($^\circ$)				Angles avec les axes locaux ($^\circ$)		
		X	Y	Z		X	Y	Z		X	Y	Z
N-PMDA jaune												
T	0,14	40	90	50	0,16	27	90	63				
	0,18	90	0	90	0,22	63	90	27				
	0,19	50	90	40	0,24	90	0	90				
L	2,8	90	0	90	0,7	13	90	77				
	2,9	75	90	15	1,3	90	0	90				
	4,6	15	90	75	4,8	77	90	13				
N-PMDA orange												
T	0,14	87	74	16	0,18	83	80	12	0,18	85	89	12
	0,17	92	16	74	0,24	88	10	81	0,24	6	86	86
	0,26	4	87	88	0,26	7	89	83	0,26	87	12	79
L	1,7	88	47	43	3	72	21	80	3,5	64	34	70
	2	75	46	48	4,3	38	81	54	4,6	81	64	28
	5,2	15	78	81	7,5	58	72	38	6,1	28	70	71

Un regard en arrière sur la carte des pics donnée par le programme *MULTAN* après utilisation des 150 plus grands facteurs de structure normalisés, montre que le 15e pic de la liste dans l'ordre décroissant est le pic supplémentaire *P* situé dans le plan du naphthalène (1), appartenant à la molécule de naphthalène (2) tournée de 40° par rapport à la première. Nous avons reconnu les 13 premiers pics et considéré en conséquence les suivants comme non significatifs. De même, la projection de la molécule de naphthalène faite à la suite du premier affinement en atomes indépendants et agitation thermique anisotrope (Fig. 3), réalisée donc avec les mêmes données que la section de Fourier, s'interprète très bien avec le modèle désordonné résultant de l'affinement final.

Description des structures

1. Conformation moléculaire

N-PMDA jaune

Si on compare les paramètres géométriques de la molécule de PMDA (Fig. 5) avec les résultats déjà publiés par Evans & Robinson (1977) et par Bates & Cutler (1977), les valeurs trouvées ne se recoupent qu'à 3 σ près pour les distances C(2)–C(5), C(5)–O(7) et C(5)–O(6). Les atomes d'oxygène s'écartent notablement du plan de la molécule (Tableau 4).

Pour la molécule de naphthalène (Fig. 6) les écarts avec les valeurs trouvées à 123 K par Ponomarev, Filipenko & Atovmyan (1976) sont importantes surtout pour la liaison C(11)–C(12), mais restent dans la

limite des 3 σ . La molécule est plane (Tableau 4). Les distances C–H sont comprises entre 0,96 et 1,11 Å (Tableau 4).

N-PMDA orange

Etant donné le désordre existant au niveau du naphthalène, nous avons introduit deux molécules de naphthalène rigides, ayant la conformation du naphthalène de la forme jaune en fin d'affinement, les hydrogènes étant placés à 1,08 Å des carbones correspondants et la liaison C–H faisant un angle de 120° avec les liaisons C–C adjacentes. Seule la molécule de PMDA a donc été affinée en atomes indépendants (Fig. 7). Le résultat ne respecte pas bien la symétrie 2/*m* attendue. Nous verrons dans la description des contacts entre piles qu'il existe des contacts courts entre molécules de PMDA très dis-

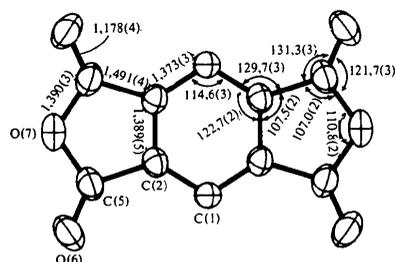


Fig. 5. Forme jaune: molécule de PMDA, distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) avec écarts standards. Les ellipsoïdes d'agitation thermique correspondent à une probabilité de 50%.

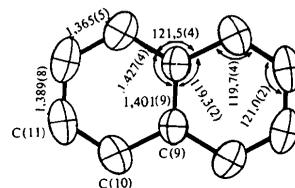


Fig. 6. Forme jaune: molécule de naphthalène.

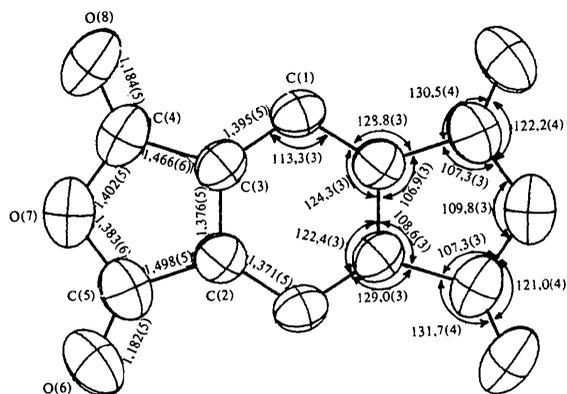


Fig. 7. Forme orange: molécule de PMDA.

Tableau 4. Plans moyens moléculaires

N-PMDA jaune	N-PMDA orange
Equation des plans moyens (repère orthonormé <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [*])	
PMDA 0,3157 <i>x</i> – 0,9489 <i>z</i> = 0	PMDA 0,8135 <i>x</i> + 0,3095 <i>y</i> + 0,4924 <i>z</i> – 3,4905 = 0
Naphtalène 0,2830 <i>x</i> – 0,9591 <i>z</i> + 3,4219 = 0	Naphtalène: Modèle rigide plan
Atomes indépendants définissant le plan et leur écart au plan (Å)	
PMDA	PMDA
C(1) 0,000 (2)	C(1) –0,007 (4)
C(2) 0,017 (2)	C(2) –0,009 (4)
C(5) 0,013 (3)	C(3) –0,002 (4)
O(6) –0,031 (2)	C(4) –0,001 (4)
O(7) 0,047 (3)	C(5) –0,008 (4)
Naphtalène	O(6) 0,028 (3)
C(9) 0,000 (3)	O(7) –0,033 (3)
C(10) 0,001 (3)	O(8) 0,022 (3)
C(11) –0,001 (3)	
Angle entre plans (°)	
PMDA, Naphtalène: 2,0 (8)	PMDA, Naphtalène (1): 2,6 (8)
	PMDA, Naphtalène (2): 2,7 (8)
PMDA, axe de la pile: 93,6 (5)	Naphtalène (1), Naphtalène (2): 1,1 (8)
Naphtalène, axe de la pile: 92,5 (5)	PMDA, axe de la pile: 73,0 (5)
Distance entre plans, dans une pile (Å) ($\sigma \approx 0,01$ Å)	
PMDA–PMDA: 6,83	PMDA–PMDA: 6,98
Naphtalène–Naphtalène: 6,84	Naphtalène (1)–Naphtalène (1): 6,83
	Naphtalène (2)–Naphtalène (2): 6,91

symétriques, ce qui expliquerait que la molécule elle-même le soit. Ici aussi, les atomes d'oxygène s'écartent notablement du plan moyen de la molécule (Tableau 4).

2. Description du packing

Empilement des molécules

Les deux structures s'ordonnent en piles mixtes (Figs. 8 et 9), les molécules étant pratiquement parallèles dans chaque pile, et les axes des piles parallèles les uns aux autres, ce qui est caractéristique de ce type de composés (Foster, 1973).

Pour la forme jaune, les piles sont identiques et se déduisent les unes des autres par les translations du réseau. Les molécules sont pratiquement perpendiculaires aux axes des piles (voir Tableau 4).

Dans la forme orange, les piles se déduisent les unes des autres par les axes hélicoïdaux 2, parallèles à **b**. Les molécules sont inclinées sur l'axe mais restent toujours pratiquement parallèles entre elles dans une même pile.

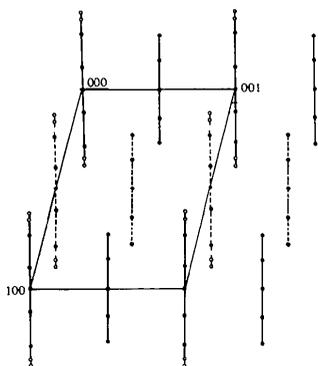


Fig. 8. N-PMDA jaune: projections sur le plan cristallographique (010). Les molécules en pointillés sont en cote $\frac{1}{2}$ sur **b**.

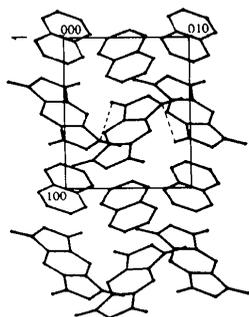


Fig. 9. N-PMDA orange: projection sur le plan cristallographique (001). En pointillés, les contacts courts inter-piles $C \cdots O$.

Le recouvrement des molécules et les contacts dans les piles

La Fig. 10 montre que le recouvrement des molécules de naphthalène et le PMDA dans la forme jaune est proche du recouvrement idéal décrit par Foster (1973) qui correspond au maximum de la valeur de l'intégrale de recouvrement des orbitales moléculaires pour un naphthalène donneur d'électrons et un accepteur du type benzène (PMDA). Le décalage est faible, de l'ordre de 0,2 Å.

Dans la forme orange (Fig. 11) chaque molécule de PMDA est prise en sandwich entre deux naphthalènes mais le recouvrement n'intéresse qu'un cycle de chaque naphthalène. Cette situation est différente de celle que l'on rencontre dans d'autres complexes du PMDA avec le phénanthrène, l'anthracène, le pyrène, le pérylène, où la molécule entière du PMDA se trouve en recouvrement avec l'autre molécule du composé.

Les distances du centre d'une molécule de PMDA ou de naphthalène au plan moyen de la molécule la plus proche se rangent dans la gamme des distances les plus grandes pour ce genre de composés, puisqu'elles varient de 3,42 Å dans la forme jaune à 3,48 Å dans la forme orange.

Les contacts dans les piles $C \cdots C < 3,5$ Å et $C \cdots O$ ou $O \cdots O < 3,2$ Å sont: forme jaune: $C(5) \cdots C(11)$ 3,378; $C(2) \cdots C(10)$ 3,477 Å; forme orange: $C(1) \cdots C(11)$ 3,441; $C(4) \cdots C'(9)$ 3,470; $C(3) \cdots C'(13)$ 3,484; $C(2) \cdots C(10)$ 3,491 Å, avec des écarts types sur les distances inférieurs à 0,009 Å.

Les contacts entre piles

Dans la forme jaune, les liaisons de pile à pile sont assez lâches puisqu'aucune distance carbone-carbone n'est inférieure à 3,5 Å et aucune distance $C \cdots O$ ou $O \cdots O$ inférieure à 3,2 Å. Dans le N-PMDA orange,

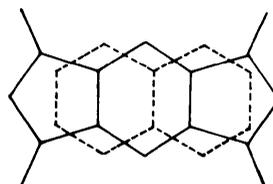


Fig. 10. Recouvrement dans la forme jaune: la molécule de naphthalène est projetée sur le plan de la molécule de PMDA.

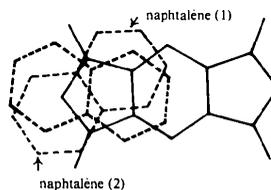


Fig. 11. Recouvrement dans la forme orange: on a projeté les molécules de naphthalène sur le plan de la molécule de PMDA.

une seule distance C—C inférieure à 3,5: C(12)···C'(12) 3,424 Å, et trois contacts courts avec des oxygènes: C(4)···O(6) 2,971; O(8)···C'(10) 3,123; O(6)···O(7) 3,096 Å. La distance de 2,971 Å entre un carbone C(4) d'un groupe carboxyle et l'oxygène O(6) d'un autre groupe carboxyle d'un PMDA est bien inférieure à la distance minimum de van der Waals généralement admise de 3,1 Å (Fig. 9) (Pauling, 1960). De tels contacts courts ont déjà été observés et de nombreux résultats analysés et comparés par Bürgi, Dunitz & Shefter (1974). Dans notre cas, l'angle O=C···O vaut 92°, et le contact court se fait dans une direction pratiquement perpendiculaire au plan de la molécule de PMDA. Le carbone C(4) ne s'écarte pas du plan défini par les trois atomes C(3), O(7), O(8) qui lui sont liés. L'angle C···O=C est voisin de 120°. La liaison C(4)—O(8) vaut 1,183 Å. Toutes ces valeurs se situent dans la moyenne des valeurs que les auteurs précédents ont rassemblées pour divers contacts courts du même type et sont très proches de celles trouvées pour l'anhydride maléique par exemple (Marsh, Ubell & Wilcox, 1962).

3. L'agitation thermique

Forme jaune

Pour permettre une comparaison entre les agitations globales des molécules dans la forme jaune et dans la forme orange, nous avons décrit l'agitation thermique de la forme jaune par les tenseurs de translation et de libration **T** et **L**. Les β anisotropes que l'on peut recalculer à partir de là sont très proches des β obtenus en fin d'affinement. Les résultats de cette analyse sont donnés dans le Tableau 3.

Les agitations thermiques des deux types de molécules PMDA et naphthalène sont semblables et les valeurs obtenues sont proches des valeurs classiques concernant ce type de composé à température ambiante (ce qui confirme encore que la forme jaune est ordonnée).

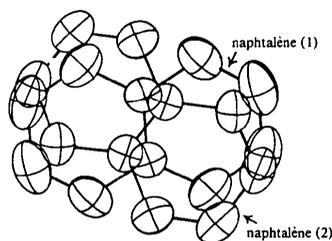


Fig. 12. Forme orange: molécules de naphthalène désordonnées; molécule de naphthalène (1) (taux d'occupation 0,72), molécule de naphthalène (2) (taux, 0,29).

Forme orange

L'agitation thermique semble décrite de manière correcte: les valeurs propres des tenseurs sont du même ordre pour le naphthalène (1) de taux d'occupation 0,72 et le naphthalène (2) de taux d'occupation 0,29. Les molécules de naphthalène, désordonnées sont plus agitées que celles de PMDA (Fig. 12).

Les valeurs propres des tenseurs de translation les plus grandes se trouvent selon les axes propres *X* et *Y*, dans le plan des molécules, ce qui suggère un mouvement d'ensemble des piles.

Conclusion

Les deux formes étudiées ayant des structures nettement différentes, cette étude a mis en évidence le polymorphisme du N-PMDA. On retrouve néanmoins dans les deux structures les caractéristiques structurales des complexes π - π^* à faible transfert de charge. Si, dans la forme jaune de plus grande symétrie, le recouvrement moléculaire à l'intérieur des piles semble meilleur, la compacité inter-piles semble plus grande dans la forme orange. Conformément aux résultats déduits par MacFarlane & Ushioda (1977) de l'étude des spectres Raman, la forme jaune est ordonnée à température ambiante. La forme orange est, elle, désordonnée au niveau du naphthalène. L'analyse thermique différentielle présente un pic réversible à 183 K qui suggère l'existence d'un changement de phase: nous allons étudier les aspects structuraux de ce changement de phase qui pourrait être une transition désordre—ordre. Nous avons déjà fait les mesures des intensités de diffraction *X* à cette température et la structure basse température sera étudiée dans cette optique. Nous envisageons également d'analyser le désordre en termes d'énergie, comme cela a déjà été fait pour d'autres complexes moléculaires du même type (Shmueli & Goldberg, 1974).

Les problèmes structuraux concernant le N-PMDA ont été posés à l'un des auteurs (J. Lajzerowicz) au cours d'un séjour au laboratoire IBM San José (Californie, USA) par Dietrich Haarer et R. M. MacFarlane que nous remercions vivement. Les cristaux ont été synthétisés par J. Durand dans ce même laboratoire.

Références

- ANDRÉ, D., FOURME, R. & RENAUD, M. (1971). *Acta Cryst.* B27, 2371–2380.
 BATES, R. B. & CUTLER, R. S. (1977). *Acta Cryst.* B33, 893–895.
 BOEYENS, J. C. A. & HERBSTEIN, F. H. (1965). *J. Phys. Chem.* 69, 2153–2159.

- BÜRGI, H. B., DUNITZ, J. D. & SHEFTER, E. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1517–1527.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1971). *ORXFLS* 3. Report ORNL-59-4-37. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1969). *Crystallographic Computing*, p. 195, édité par F. AHMED. Copenhagen: Munksgaard.
- EVANS, D. L. & ROBINSON, W. T. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2891–2893.
- FOSTER, R. (1973). *Molecular Complexes*, Tome I, p. 191. London: Elck Science.
- FYFE, C. A., HAROLD-SMITH, D. & RIPMEESTER, J. (1976). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **72**, 2269–2282.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HERBSTEIN, F. H. (1971). *Perspect. Struct. Chem.* **4**, 166–395.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- KUMAKURA, S., IWASAKI, F. & SAITO, Y. (1967). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **40**, 1826–1833.
- MACFARLANE, R. M. & USHIODA, S. (1977). *J. Chem. Phys.* **67**, 3214–3220.
- MARSH, R. E., UBELL, E. & WILCOX, H. E. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 35–41.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3ème éd. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PONOMAREV, V. I., FILIPENKO, O. S. & ATOVMIAN, L. O. (1976). *Kristallografiya*, **21**, 392–394.
- SHMUELI, U. & GOLDBERG, I. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2466–2471.
- SHMUELI, U. & GOLDBERG, I. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 573–578.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- TSUCHIYA, M., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1935–1941.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 920–923

U:U Base-Pairs – Crystal Structure and Conformation of 5-Dimethylaminouridine

BY ERNST EGERT AND HANS JÖRG LINDNER

Fachgebiet Organische Chemie I, Technische Hochschule Darmstadt, Petersenstrasse 22, D-6100 Darmstadt, Federal Republic of Germany

AND WOLFGANG HILLEN AND HANS GÜNTER GASSEN

Fachgebiet Biochemie, Technische Hochschule Darmstadt, Petersenstrasse 22, D-6100 Darmstadt, Federal Republic of Germany

(Received 1 November 1978; accepted 4 January 1979)

Abstract

$C_{11}H_{17}N_3O_6$ is monoclinic, space group $C2$, with $a = 16.224$ (6), $b = 8.349$ (3), $c = 10.347$ (4) Å, $\beta = 111.18$ (2)°, $Z = 4$. The structure, which was refined to $R = 0.058$ for 1245 counter reflections, exhibits the influence of an electron-donating 5-substituent on the nucleoside conformation, supporting the results from the structure of 5-aminouridine. The orientation of the base is *anti* ($\chi = 51.0^\circ$); the ribosyl moiety shows a $C(2')$ -*endo* conformation and a *gauche-trans* arrangement of the $C(5')$ – $O(5')$ bond. There is no base stacking between adjacent layers parallel to the *ac* plane. Two molecules are connected to each other by their 2-keto and 3-imino groups. These U:U base-pairs are discussed with respect to other nucleosides like 5-

methoxyuridine which amplify the wobble recognition in tRNA's.

Introduction

In our attempt to clarify the influence of 5-substitution on the structure and function of modified pyrimidine nucleosides, some of which occur in the wobble position of tRNA's, we studied the conformation of crystalline 5-dimethylaminouridine (I). It should demonstrate the influence of an electron-donating substituent on the conformation of the nucleoside, especially on the $N(1)$ – $C(1')$ and $C(1')$ – $O(1')$ lengths, to confirm the results obtained from the crystal structure determination of 5-aminouridine (Egert, Lindner,