

Structure du Nitrate de μ -(Adéninato- N^7, N^9)-bis[méthylmercure(II)] Dihydraté

PAR LEONARDO PRIZANT, MARC J. OLIVIER, ROLAND RIVEST ET ANDRÉ L. BEAUCHAMP*

Département de Chimie, Université de Montréal, CP 6210, Succ. A, Montréal, Québec, Canada H3C 3V1

(Reçu le 29 septembre 1980, accepté le 18 mai 1981)

Abstract

$[\text{Hg}_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5)]^+ \cdot \text{NO}_3^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 663.41$, is monoclinic, space group $P2_1/c$, with $a = 9.365$ (2), $b = 20.774$ (5), $c = 7.661$ (2) Å, $\beta = 94.79$ (2)°, $V = 1485.2$ Å³, $Z = 4$, and $d_c = 2.966$ Mg m⁻³. The structure was refined on 1687 independent non-zero reflections to an R factor of 0.048. Ring atoms N(7) and N(9) of a deprotonated adenine ligand are occupied by linearly coordinated methylmercury groups, as found in the perchlorate salt. Centrosymmetrically related [(adeninato)(CH₃Hg)₂]⁺ cations form planar dimeric units *via* a pair of N(6)–H(6)···N(1) hydrogen bonds. These units are stacked along the a direction and are held in the crystal by an extended system of hydrogen bonds and Hg···O contacts involving the water molecules and the NO₃⁻ ions.

Introduction

Une étude systématique des complexes de l'ion CH₃Hg⁺ avec l'adénine et certains de ses dérivés a été entreprise dans notre laboratoire. Elle a pour but de préciser l'ordre selon lequel les atomes donneurs sont successivement occupés par le métal, d'une part, et d'étudier l'influence qu'exerce la fixation de métal à une position sur le caractère basique des autres atomes donneurs disponibles, d'autre part. Lorsque la position N(9) de l'adénine est bloquée par un groupe méthyle, les ions CH₃Hg⁺ se fixent successivement à N(1) et à N(7) en milieu acide (Prizant, Olivier, Rivest & Beauchamp, 1981). Dans le même milieu, l'ion CH₃Hg⁺ déplace H(9) de l'adénine non alkylée pour former un composé neutre [(adéninato)(CH₃Hg)] (Prizant *et al.*, 1981). Cette substitution est de nature à modifier la réactivité des autres atomes d'azote du cycle et de fait, le deuxième ion CH₃Hg⁺ se fixe sur N(7) en laissant la position N(1) libre, comme le montre le présent travail. La structure cristalline décrite dans ce mémoire a déjà fait l'objet d'une description sommaire (Prizant, Olivier, Rivest & Beauchamp, 1979).

Détermination de la structure

Le groupe spatial est déterminé sans équivoque au moyen des extinctions systématiques ($h0l$, $l \neq 2n$ et $0k0$, $k \neq 2n$) notées sur une série de films de précession. Un cristal de dimensions $0,11 \times 0,21 \times 0,39$ mm est utilisé pour les mesures d'intensité. Il est monté sur un diffractomètre automatique Enraf–Nonius CAD-4 et les paramètres de maille sont calculés précisément par affinement des coordonnées de 25 réflexions Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,71068$ Å, monochromateur de graphite) obtenues après centrage.

Les intensités diffractées sont enregistrées en effectuant un balayage $\omega/2\theta$ sur un intervalle $\omega = (1,3 + 0,35 \tan \theta)^\circ$ élargi de 25% de chaque côté pour la mesure du fond continu. La vitesse de balayage S , comprise entre 6,7 et 0,80° min⁻¹, est choisie pour chaque tache de manière à obtenir un rapport $I/\sigma(I) = 100$, mais une durée maximum de balayage de 150 s est imposée. Un prébalayage est d'abord effectué sur chaque tache à une vitesse de 6,7° min⁻¹. Les taches faibles [$I < \sigma(I)$] ne sont pas mesurées de nouveau à faible vitesse et les valeurs de F_o et $\sigma(F_o)$ sont calculées d'après les mesures au prébalayage. Trois réflexions témoins sont enregistrées toutes les heures pour vérification de la stabilité du cristal et du système de détection. Un écart maximum de $\pm 3\%$ est observé par rapport à la moyenne pour la durée de l'enregistrement des mesures. L'orientation du cristal est vérifiée toutes les 100 mesures par centrage de trois réflexions. Les écarts notés sont toujours $< 0,1^\circ$ et aucun recentrage du cristal n'est effectué.

L'ensemble des 2601 réflexions comprises dans les octants hkl et $\bar{h}kl$ ($2\theta \leq 50^\circ$) est mesuré. L'intensité nette I est calculée selon l'équation $I = (P - B/0,5)S$, où P est l'intensité totale mesurée durant le balayage et B est le fond continu total, mesuré pendant la moitié de la durée du balayage. L'écart-type $\sigma(I)$ est obtenu selon $\sigma^2(I) = (P + B/0,25) + (0,04I)^2$.

En posant la condition $I > 2,5\sigma(I)$, nous retenons 1687 réflexions observées pour la détermination de la structure. Ces données sont corrigées pour les effets de Lorentz et de polarisation. Une correction d'absorption basée sur la géométrie du cristal est appliquée [$\mu(\text{Mo } K\alpha) = 20,64$ mm⁻¹, intégration gaussienne, grille $8 \times 8 \times 8$]. Le facteur de transmission varie de 0,033 à 0,140.

* Auteur auquel correspondance devra être adressée.

La structure est résolue par la méthode de l'atome lourd et affinée sur $|F|$ en inversant la totalité de la matrice lors des premières étapes. Une synthèse de Patterson indique sans ambiguïté la position des deux atomes de Hg indépendants. Une synthèse de Fourier 'différence' (ΔF) révèle ensuite tous les autres atomes, sauf ceux d'hydrogène. L'affinement isotrope (poids unitaires) conduit à l'indice $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0,092$. Une synthèse ΔF indique clairement qu'à l'exception de l'hydrogène, tous les atomes ont été trouvés et l'affinement se poursuit au moyen de l'approximation des blocs diagonaux. Des facteurs d'agitation thermique anisotropes sont affinés pour tous les atomes connus. Les atomes d'hydrogène attachés à C(2), C(8) et N(6) sont fixés aux positions prévues [$C(N)-H = 0,95 \text{ \AA}$, hybridation sp^2] et se voient attribuer des facteurs d'agitation thermique isotropes $B = 6,0 \text{ \AA}^2$. Les paramètres des atomes d'hydrogène ne sont pas affinés, mais les coordonnées sont recalculées après chaque cycle d'affinement. Ceux des groupes méthyles ne sont pas visibles sur la carte ΔF . Lors des derniers cycles, un poids statistique distinct $w = 1/\sigma^2(F)$ est utilisé pour chaque réflexion. A la fin de l'affinement anisotrope, les facteurs résiduels sont $R = 0,048$ et $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0,051$. L'écart-type sur une observation de poids unitaire s'établit à 1,29. Une carte ΔF finale révèle un

fond continu $< \pm 0,8 e \text{ \AA}^{-3}$, sauf pour quelques pics de $1,4-2,0 e \text{ \AA}^{-3}$ dans le voisinage immédiat du mercure.

Les coordonnées atomiques sont réunies au Tableau 1.* Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux de Cromer & Waber (1965), sauf pour l'hydrogène (Stewart, Davidson & Simpson, 1965). Les valeurs de f' et f'' pour Hg sont tirées de Cromer (1965). La liste des programmes utilisés est citée dans un précédent article (Hubert & Beauchamp, 1980b).

Description de la structure

La structure renferme des cations complexes [(adéninato)(CH_3Hg) $_2$] $^+$ dans lesquels le mercure se lie aux atomes N(7) et N(9) du cycle imidazolique de l'adénine déprotonée. Les distances interatomiques et les angles de liaisons sont représentés dans le schéma de la Fig. 1.

Les distances Hg-C [moy. $2,05 (2) \text{ \AA}$] et Hg-N [$2,08 (2) \text{ \AA}$] se comparent à celles qu'on a observées pour des composés analogues (Olivier & Beauchamp, 1980; Hubert & Beauchamp, 1980a,b; Beauchamp, 1980). La coordination des deux atomes de Hg est linéaire sans distorsion appréciable. Toutefois, les liaisons Hg-N ne sont pas dirigées symétriquement par rapport aux liens N-C avoisinants: les différences entre les angles C-N-Hg sont de 6° à N(9) et de 14° à N(7). Ces écarts par rapport à la position bissectrice ne

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^3$, Hg $\times 10^5$) et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents ($\times 10^3$, Hg $\times 10^4$)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$U_{eq}/U (\text{Å}^2)$
Hg(7)	8136 (8)	60236 (4)	48719 (10)	460 (3)
Hg(9)	30414 (8)	36448 (4)	12337 (10)	465 (3)
N(1)	474 (2)	455 (1)	804 (2)	40 (6)
C(2)	514 (2)	407 (1)	702 (3)	50 (8)
N(3)	461 (1)	394 (1)	534 (2)	44 (6)
C(4)	356 (2)	435 (1)	480 (2)	38 (6)
C(5)	306 (2)	487 (1)	573 (2)	38 (7)
C(6)	372 (2)	495 (1)	740 (2)	34 (6)
N(6)	338 (2)	543 (1)	849 (2)	51 (6)
N(7)	198 (2)	518 (1)	467 (2)	48 (6)
C(7)	-43 (2)	684 (1)	508 (3)	72 (9)
C(8)	190 (2)	484 (1)	320 (2)	45 (7)
N(9)	282 (1)	434 (1)	315 (2)	32 (5)
C(9)	332 (2)	293 (1)	-52 (3)	68 (9)
N(10)	-25 (2)	101 (1)	456 (2)	68 (8)
O(11)	-137 (2)	116 (1)	365 (2)	78 (7)
O(12)	-13 (2)	119 (1)	612 (2)	96 (8)
O(13)	72 (2)	70 (1)	397 (2)	81 (7)
OW(1)	673 (2)	324 (1)	385 (2)	69 (6)
OW(2)	297 (2)	705 (1)	-33 (2)	92 (8)
H(2)†	587	379	752	76
H(8)†	123	494	224	76
H(61)†	387	547	962	76
H(62)†	266	574	811	76

† Paramètres non affinés.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope, de même que les calculs de plans moyens ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36012: 13 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.

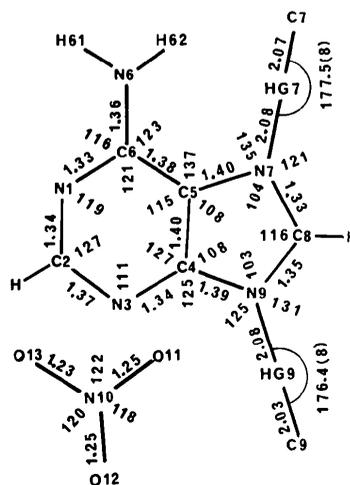


Fig. 1. Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons ($^\circ$). Sauf indication contraire, les écarts types sont de $0,02-0,03 \text{ \AA}$ et de 2° .

sont pas énormes (3 et 7°) et n'affaiblissent pas appréciablement la liaison. Toutefois, il est remarquable que des écarts de même grandeur et toujours dans le même sens existent pour trois autres composés où CH_3Hg^+ est lié à N(7) (Hubert & Beauchamp, 1980*a,b*; Beauchamp, 1980). Cet effet ne semble pas attribuable à l'empêchement stérique de H(62), puisque la distance $\text{Hg} \cdots \text{H}(62)$ (2,96 Å) est supérieure à la somme des rayons de van der Waals (~2,8 Å). Il pourrait bien s'agir simplement d'effets de l'empilement moléculaire, mais on ne peut écarter l'hypothèse que la dissymétrie reflète la répartition spatiale optimum du doublet de coordination de N(7).

Les distances et les angles dans l'adénine sont comparables aux résultats rassemblés par Voet & Rich (1970). Vu les écarts types élevés par suite de la présence de Hg dans la structure, il n'est pas possible de déceler des changements relativement faibles que pourrait avoir la coordination sur la géométrie du ligand.

Le ligand est plan à 1σ près (0,02 Å). Le groupe amino N(6) ne s'écarte que très légèrement du plan [0,03 (2) Å]. Les écarts sont nettement plus importants pour les groupes CH_3Hg , dont les distances au plan moyen sont: Hg(7), 0,203 (1); C(7), 0,32 (2); Hg(9), -0,101 (1); C(9), -0,24 (2) Å.

L'ion NO_3^- est plan triangulaire comme prévu avec des distances N—O normales de 1,23–1,25 Å.

L'empilement moléculaire est représenté à la Fig. 2. Les ions complexes sont réunis par paires au moyen d'un ensemble cyclique de deux ponts hydrogène N(6)—H(61)···N(1) moyennement forts [N(6)···N(1) = 3,06 (2) Å] (Fig. 3). On retrouve ce motif cyclique dans d'autres complexes de CH_3Hg^+ (Hubert & Beauchamp, 1980*a,b*; Beauchamp, 1980) et dans certains dérivés de l'adénine (Voet & Rich, 1970). Les paires d'ions se regroupent en couches parallèles au plan ac à $y = 0$ et $\frac{1}{2}$. La cohésion à l'intérieur des

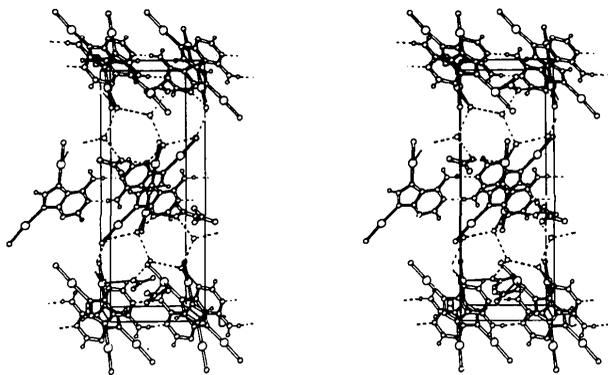


Fig. 2. Vue stéréoscopique de l'empilement moléculaire. Les atomes de mercure sont représentés par de grosses sphères et ceux d'hydrogène par des petites. Les atomes de l'adénine peuvent être identifiés d'après la Fig. 1. Les contacts $\text{Hg} \cdots \text{O}$ sont représentés par des traits continus et les liaisons hydrogène par des traits discontinus.

Tableau 2. Environnement des atomes de mercure (Å et deg.)

Hg(7)—C(7)	2.07 (2)	Hg(9)—C(9)	2.03 (2)
Hg(7)—N(7)	2.08 (2)	Hg(9)—N(9)	2.08 (1)
Hg(7)—O(11 ^b)	2.81 (2)	Hg(9)—O(12 ⁱⁱⁱ)	2.98 (2)
Hg(7)—OW(1 ⁱⁱ)	2.87 (2)	Hg(9)—O(13 ⁱⁱⁱ)	2.99 (2)
N(7)—Hg(7)—C(7)	177.5 (8)	N(9)—Hg(9)—C(9)	177.4 (8)
N(7)—Hg(7)—O(11 ^b)	82.7 (5)	N(9)—Hg(9)—O(12 ⁱⁱⁱ)	77.5 (5)
N(7)—Hg(7)—OW(1 ⁱⁱ)	93.6 (5)	N(9)—Hg(9)—O(13 ⁱⁱⁱ)	89.0 (5)
C(7)—Hg(7)—O(11 ^b)	98.2 (7)	C(9)—Hg(9)—O(12 ⁱⁱⁱ)	104.3 (8)
C(7)—Hg(7)—OW(1 ⁱⁱ)	88.7 (7)	C(9)—Hg(9)—O(13 ⁱⁱⁱ)	94.4 (7)
O(11 ^b)—Hg(7)—OW(1 ⁱⁱ)	93.8 (5)	O(12 ⁱⁱⁱ)—Hg(9)—O(13 ⁱⁱⁱ)	42.1 (5)

Code de symétrie

(i)	$x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$	(iii)	$x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$
(ii)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$		

couches se fait par contact van der Waals entre les surfaces des ligands disposés parallèlement et séparés de ~3,5 Å, tandis qu'un ion NO_3^- bidentate par O(12) et O(13) vis-à-vis Hg(9) et monodentate par O(11) vis-à-vis Hg(7) ponte les atomes de Hg par faible coordination dans leurs plans équatoriaux respectifs (Tableau 2). La cohésion inter-couche est assurée par les molécules d'eau qui forment les liaisons hydrogène et des contacts $\text{Hg} \cdots \text{O}$, comme le montrent les Figs. 2 et 3.

Puisque l'ion [(adéninato)(CH_3Hg)₂]⁺ possède des atomes de Hg liés à N(9) et N(7) et dans le perchlorate (Beauchamp, 1981), et dans le nitrate décrit dans le présent mémoire, on conclut que la réaction d'un premier ion CH_3Hg^+ en N(9) par substitution d'hydrogène a accru la basicité de l'atome N(7) au point que

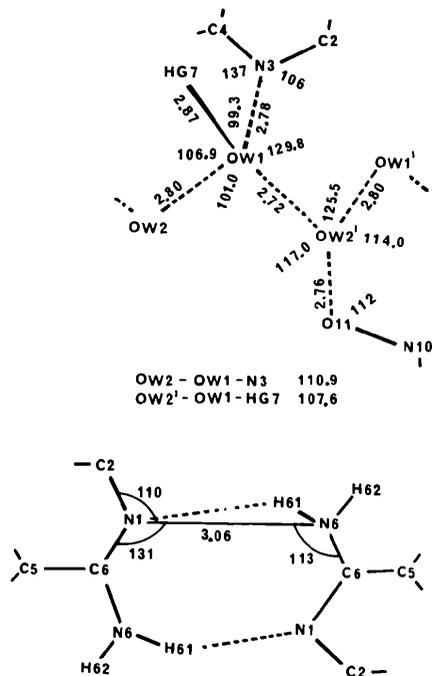


Fig. 3. Liaisons hydrogènes. Les écarts types sont de 0,02–0,03 Å et de 2°.

son affinité pour le mercure dépasse celle de N(1), site normal de fixation du proton dans l'adénine non dissociée et ses dérivés alkylés.

Références

- BEAUCHAMP, A. L. (1980). *J. Cryst. Mol. Struct.* **10**, 149–156.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–110.
- HUBERT, J. & BEAUCHAMP, A. L. (1980a). *Can. J. Chem.* **58**, 1439–1443.
- HUBERT, J. & BEAUCHAMP, A. L. (1980b). *Acta Cryst.* **B36**, 2613–2616.
- OLIVIER, M. J. & BEAUCHAMP, A. L. (1980). *Inorg. Chem.* **19**, 1064–1067.
- PRIZANT, L., OLIVIER, M. J., RIVEST, R. & BEAUCHAMP, A. L. (1979). *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2765–2767.
- PRIZANT, L., OLIVIER, M. J., RIVEST, R. & BEAUCHAMP, A. L. (1981). En préparation.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- VOET, D. & RICH, A. (1970). *Prog. Nucleic Acid Res. Mol. Biol.* **10**, 183–265.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 91–96

Structure of Di- μ -chloro-bis[chloro(1-diethylamino-2-diphenylphosphinoethane)cadmium(II)]

BY LARRY W. HOUK AND P. K. SEN GUPTA

Departments of Chemistry and Geology, Memphis State University, Memphis, Tennessee 38152, USA

AND M. B. HOSSAIN AND DICK VAN DER HELM

Département of Chemistry, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma 73019, USA

(Received 6 March 1981; accepted 27 May 1981)

Abstract

[CdCl₂{(C₆H₅)₂PC₂H₄N(C₂H₅)₂}]₂, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 19.944 (10), *b* = 12.247 (4), *c* = 15.956 (9) Å, β = 96.10 (3)°, *V* = 3875.3 Å³ at 138 (2) K, *M_r* = 937.4, *Z* = 4, *D_c* = 1.606 Mg m⁻³. The final *R* value is 0.063 for all 8001 data. The crystal contains two different pairs of centrosymmetric dimeric molecules per unit cell. The overall structure of the two independent dimeric molecules is the same, although there are some minor geometric differences. The N and P atoms from the chelated bidentate ligand along with a terminal Cl atom (Cl₁) and two bridging Cl atoms (Cl₂, Cl₃) form a distorted trigonal-bipyramid environment about each Cd atom. Since both independent molecular dimers are characterized by very asymmetric Cl bridges and a long Cd–N bond distance, the Cd environment may be alternately described as a (3 + 2) five-coordinate species utilizing three strong bonds to the P, terminal Cl and one of the Cl bridge atoms and weaker ones with the N and the second bridging Cl atoms.

0567-7408/82/010091-06\$01.00

Introduction

A wide diversity of Group IIb metal complexes, (MX₂)_nL_m, result upon the interaction of zinc, cadmium, and mercury halides with Group Va and VIa neutral ligands (Evans, Mann, Peiser & Purdie, 1940; Houk & Dobson, 1968; Fawcett, Ou, Potenza & Schugar, 1978; DiVaira & Orioli, 1968). Crystallographic studies of several of these complexes reveal a range of metal coordination numbers from two to nine, although two, four, and six are predominant (Fawcett, Ou, Potenza & Schugar, 1978; Orioli & Ciampolini, 1972; Cameron & Forrest, 1971; DiVaira & Orioli, 1968). Often the secondary valence is satisfied by a combination of strongly and moderately or weakly bound ligands in the coordination sphere.

Although the structural chemistry of cadmium halide complexes with Lewis-base ligands – the primary subject of this report – is much less complete than that of its family member mercury, data that are available overwhelmingly depict the Cd atom tetrahedrally or

© 1982 International Union of Crystallography