

the Director, Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division of the US Department of Energy under Contract Number DE-AC03-76SF00098.

References

- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 267–268.
- CRUICKSHANK, D. W. J. & McDONALD, W. S. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 9–11.
- HOARD, J. L., LEE, B. & LIND, M. D. (1965). *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1612–1613.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- KOETZLE, T. F. (1978). Private communication.
- KOETZLE, T. F. & ENGEL, D. W. (1981). Private communication.
- KOETZLE, T. F. & HAMILTON, W. C. (1975). *Anomalous Scattering*, edited by S. RAMASESHAN & S. C. ABRAHAMS, pp. 489–502. Copenhagen: Munksgaard.
- NASSIMBENI, L. R., WRIGHT, M. R. W., VAN NIEKERK, J. C. & MCCALLUM, P. A. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1341–1345.
- RIETZ, R. R., ZALKIN, A., TEMPLETON, D. H., EDELSTEIN, N. M. & TEMPLETON, L. K. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 653–658.
- ROGERS, D. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 734–741.
- TEMPLETON, D. H. & DAUBEN, C. H. (1954). *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5237–5239.
- TEMPLETON, D. H., ZALKIN, A., RUBEN, H. W. & TEMPLETON, L. K. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1608–1613.
- TEMPLETON, L. K. & TEMPLETON, D. H. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 368–371.
- TEMPLETON, L. K., TEMPLETON, D. H. & PHIZACKERLEY, R. P. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1185–1186.
- TEMPLETON, L. K., TEMPLETON, D. H., PHIZACKERLEY, R. P. & HODGSON, K. O. (1982). *Acta Cryst.* **A38**, 74–78.
- UEKI, T., ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 836–841.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 2159–2162

Structure du Perchlorate de μ -(Méthyl-9 adéninato- N^1, N^6)-bis[méthylmercure(II)]

PAR MARC J. OLIVIER ET ANDRÉ L. BEAUCHAMP*

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

(Reçu le 23 novembre 1981, accepté le 23 février 1982)

Abstract

$C_8H_{12}Hg_2N_5^+ClO_4^-$, monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 10.903$ (5), $b = 12.690$ (10), $c = 11.479$ (7) Å, $\beta = 115.32$ (6)°, $V = 1435.6$ Å³, $M_r = 678.8$, $Z = 4$, $D_c = 3.14$ Mg m⁻³. The structure was refined on 1489 independent nonzero reflections to an R factor of 0.036. One of the CH_3Hg groups is coordinated to N(1), whereas the other group has substituted an amino H. The CH_3Hg units are found in the less sterically hindered *transoid* orientation. Centrosymmetrically related $[(CH_3Hg)_2(mad)]^+$ cations are packed parallel with a separation of ~ 3.5 Å in the cell. They interact with the ClO_4^- ions through hydrogen bonds involving the remaining amino H and secondary Hg–O

Introduction

Le présent travail s'inscrit dans le cadre d'une étude systématique visant à déterminer les affinités relatives

des différents sites de complexation de l'adénine pour les métaux lourds. L'utilisation du dérivé méthylé à l'atome N(9) empêche l'interaction du métal avec cette position, qui est bloquée par le lien rattachant l'adénine à la chaîne principale dans les acides nucléiques. Nous avons déjà montré que l'ion CH_3Hg^+ se fixe dans un premier temps sur le doublet libre de l'atome N(1) (Olivier & Beauchamp, 1980). Un second ion CH_3Hg^+ peut se lier sans départ de proton, sans doute en N(7) (Savoie, Poirier, Prizant & Beauchamp, 1981), si le milieu est franchement acide, tandis que la complexation s'accompagne d'un départ de proton en milieu neutre ou peu acide. Le présent travail avait pour but de préciser les sites de coordination dans le composé $[(CH_3Hg)_2(mad)]ClO_4^\dagger$ isolé en milieu peu acide. Une description sommaire de cette structure a été présentée (Prizant, Olivier, Rivest & Beauchamp, 1979).

* Auteur auquel la correspondance devra être adressée.

† Méthyl-9 adénine neutre = Hmad, espèce anionique obtenue par départ d'un proton = mad.

Détermination de la structure

Les cristaux sont isolés directement du mélange réactionnel lors de la synthèse de composé (Prizant *et al.*, 1979). L'échantillon utilisé dans le présent travail possède les distances suivantes entre les paires de faces indiquées: 0,11 mm [(100) et ($\bar{1}00$)], 0,19 mm [($\bar{1}11$) et ($1\bar{1}\bar{1}$)] et 0,05 mm [(11 $\bar{1}$) et ($\bar{1}\bar{1}1$)]. Le groupe d'espace est déterminé sans ambiguïté à l'aide des extinctions systématiques manifestées par une série de clichés de précession ($h0l$, $l \neq 2n$ et $0k0$, $k \neq 2n$). Le cristal 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 $Mo K\alpha$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, monochromateur de graphite) obtenues après centrage.

Les mesures d'intensité sont recueillies par balayage $\omega/2\theta$ sur un intervalle $\omega = (0,70 + 0,35 \tan \theta)^\circ$, élargi de 25% de part et d'autre, afin de mesurer les fonds continus. Les balayages sont effectués à des vitesses comprises entre 0,53 et 6,67° min⁻¹ selon les réflexions. Ces vitesses sont préalablement déterminées lors d'un prébalayage à vitesse maximum, de manière que l'intensité nette I et son écart type $\sigma(I)$ soient dans un rapport de 100. La durée du balayage est cependant limitée à 120 s. Pour chaque mesure, le cristal est orienté selon l'angle ψ qui minimise l'influence de l'absorption (option *FLAT* du système CAD-4). Les taches faibles [$I/\sigma(I) \leq 1$] lors du prébalayage ne sont pas mesurées ultérieurement à vitesse plus basse, les résultats obtenus lors du prébalayage étant utilisés pour déterminer $|F_o|$ et $\sigma(|F_o|)$ pour ces taches faibles. Trois réflexions témoins sont enregistrées toutes les heures. Leur intensité fluctue dans un domaine de $\pm 4\%$ par rapport à la moyenne pour la durée de l'enregistrement des données. L'orientation du cristal est également vérifiée toutes les 100 mesures par recentrage de trois réflexions. Les écarts notés entre le vecteur réciproque et la direction calculée d'après la matrice d'orientation restent inférieurs à 0,10°, de sorte qu'aucun recentrage n'est effectué durant l'expérience.

On recueille un ensemble de 2508 réflexions indépendantes dans les octants hkl et $h\bar{k}\bar{l}$ d'une sphère limitée par $2\theta \leq 50^\circ$. L'intensité nette et son écart-type sont calculés tel que décrit précédemment (Prizant, Olivier, Rivest & Beauchamp, 1982). En posant la condition $I > 2,5\sigma(I)$, un total de 1489 réflexions se détachant significativement du fond continu sont retenues pour l'étude de la structure. On applique les corrections habituelles pour l'effet de Lorentz et la polarisation. Une correction pour l'absorption est également utilisée [$\mu(Mo K\alpha) = 21,56 \text{ mm}^{-1}$, intégration gaussienne, grille $8 \times 8 \times 8$]. Le facteur de transmission est compris entre 0,15 et 0,40.

La structure est résolue par la méthode de l'atome lourd et affinée sur $|F|$ en inversant la totalité de la matrice. Les coordonnées des deux atomes de Hg

indépendants sont déterminées d'après une synthèse de Patterson. Une synthèse de Fourier 'différence' (ΔF) révèle les positions des autres atomes, sauf ceux d'hydrogène. L'affinement isotrope (poids unitaires) conduit à l'indice $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0,060$. Des facteurs d'agitation thermique anisotropes sont ensuite affinés pour tous ces atomes. Les atomes d'hydrogène liés à C(2), C(8) et N(6) sont fixés aux positions calculées [C(N)—H = 0,95 Å, hybridation sp^2] et se voient attribuer des facteurs d'agitation thermique isotrope $B = 4,0 \text{ \AA}^2$. Les paramètres des atomes d'hydrogène ne sont pas affinés mais les coordonnées sont recalculées après chaque cycle d'affinement. Les atomes d'hydrogène des groupes méthyles ne sont pas aperçus sur la carte ΔF . Lors des derniers cycles, un poids statistique distinct $w = 1/\sigma(|F_o|)^2$ est utilisé pour chaque réflexion. Au point de convergence, les facteurs résiduels sont $R = 0,036$ et $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0,041$. L'écart-type sur l'observation de poids unitaire est 1,25. Une carte ΔF finale révèle un fond continu $\leq \pm 0,6$ e \AA^{-3} , sauf au voisinage des atomes de Hg, où quelques pics de $\pm 1,0$ – $1,8$ e \AA^{-3} demeurent.

Les coordonnées atomiques sont réunies au Tableau 1.* Les courbes de diffusion sont celles de Cromer &

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique, ainsi que les détails des calculs de plans moyens ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36809: 14 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 atomiques ($\times 10^3$, Cl $\times 10^4$, Hg $\times 10^5$) et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents ($\times 10^3$, Hg $\times 10^4$)

	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)^\dagger$
Hg(1)	-38972 (7)	40175 (5)	13823 (7)	430 (3)
Hg(6)	-11016 (8)	72980 (5)	43359 (6)	406 (3)
Cl	6058 (5)	1615 (4)	3119 (5)	51 (2)
O(1)	668 (2)	187 (1)	231 (1)	77 (8)
O(2)	492 (1)	98 (1)	242 (1)	68 (7)
O(3)	559 (2)	252 (1)	349 (2)	98 (10)
O(4)	695 (2)	108 (1)	425 (1)	107 (9)
N(1)	-181 (1)	431 (1)	231 (1)	36 (6)
N(3)	34 (1)	360 (1)	254 (1)	42 (7)
N(6)	-196 (1)	599 (1)	321 (1)	47 (6)
N(7)	105 (1)	603 (1)	431 (1)	40 (6)
N(9)	222 (1)	474 (1)	388 (1)	33 (6)
C(2)	-99 (2)	358 (1)	213 (2)	46 (8)
C(4)	85 (2)	448 (1)	326 (1)	33 (7)
C(5)	19 (2)	527 (1)	355 (1)	27 (6)
C(6)	-125 (2)	522 (1)	302 (1)	31 (7)
C(8)	222 (2)	567 (1)	445 (2)	49 (9)
C(11)	-594 (2)	365 (1)	47 (2)	61 (10)
C(16)	-42 (2)	861 (1)	551 (2)	65 (10)
C(19)	340 (2)	416 (2)	386 (2)	62 (10)

$^\dagger U_{eq} = (U_{11} + U_{22} + U_{33} + 2U_{12}a^*b^*ab \cos \gamma + 2U_{13}a^*c^*ac \cos \beta + 2U_{23}b^*c^*bc \cos \alpha)/3$.

Waber (1965), sauf pour l'hydrogène (Stewart, Davidson & Simpson, 1965). Les contributions f' et f'' à la dispersion anormale pour Hg et Cl sont tirées de Cromer (1965). La liste des programmes utilisés a déjà été présentée (Hubert & Beauchamp, 1980a).

Description de la structure et discussion

En plus de l'anion perchlorate, ce composé renferme le cation complexe $[(\text{CH}_3\text{Hg})_2(\text{mad})]^+$ représenté schématiquement à la Fig. 1. L'un des atomes d'hydrogène de la fonction amine N(6) a été substitué par un ion CH_3Hg^+ , alors que l'autre ion CH_3Hg^+ s'est fixé au doublet libre de l'azote N(1).

Les deux atomes de Hg indépendants possèdent la coordination linéaire habituelle pour cet élément. Les écarts à la linéarité sont significatifs $[\text{N}(1)\text{—Hg}(1)\text{—C}(11) = 177,2(7)$ et $\text{N}(6)\text{—Hg}(6)\text{—C}(16) = 173,8(7)^\circ$], mais des écarts de cet ordre de grandeur, sans doute dus à l'empilement cristallin, sont souvent notés. Les liaisons Hg—C [2,07(2) Å] et Hg—N [2,07(1) et 2,09(2) Å] se comparent bien à celles qui existent dans des composés semblables (Prizant *et al.*, 1982).

La précision limitée sur les distances et les angles impliquant les atomes légers est probablement du même ordre de grandeur que les effets anticipés de la complexation sur la géométrie du ligand. On ne note en effet aucune différence significative entre les valeurs données à la Fig. 1 et celles de la méthyl-9 adénine non complexée (Kistenmacher & Rossi, 1977). Le double cycle de l'adénine est plan à $1,5\sigma$ (0,03 Å) près, mais les groupes CH_3Hg^+ et l'atome N(6) s'écartent appréciablement du plan: Hg(1), 0,0559(7); C(11), 0,08(2); Hg(6), 0,0558(7); C(16), -0,08; N(6), 0,09(1) Å.

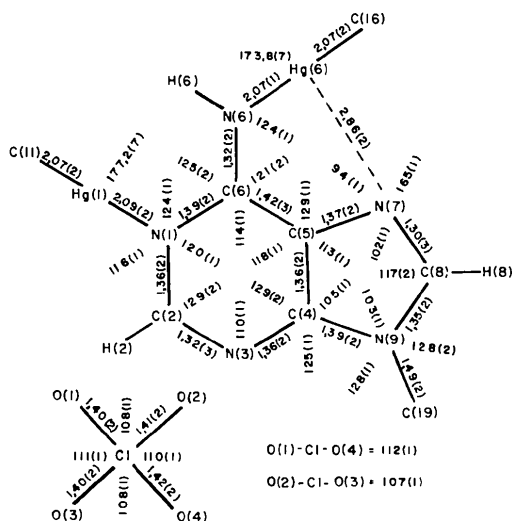


Fig. 1. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°).

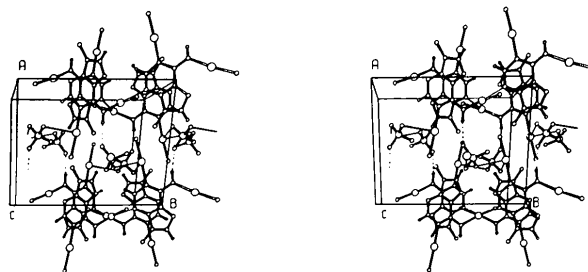


Fig. 2. Projection de la maille selon l'axe c. Les atomes peuvent être identifiés par comparaison à la Fig. 1. Les traits fins représentent des contacts secondaires Hg—O(N) et les pointillés correspondent aux liaisons hydrogène.

Tableau 2. Liaisons secondaires autour des atomes de mercure

Hg(1)—O(1 ⁱ)	2,90(1) Å	Hg(1)—O(3 ⁱⁱⁱ)	3,31(2) Å
Hg(1)—O(4 ⁱⁱ)	2,96(2)	Hg(6)—N(7)	2,86(2)
Hg(1)—O(2 ⁱⁱⁱ)	3,26(1)	Hg(6)—N(3 ⁱⁱⁱ)	3,10(1)
N(1)—Hg(1)—O(1 ⁱ)	87,8(5)°	N(6)—Hg(6)—N(7)	72,3(6)°
N(1)—Hg(1)—O(4 ⁱⁱ)	76,8(5)	C(16)—Hg(6)—N(7)	113,1(7)
C(11)—Hg(1)—O(1 ⁱ)	89,5(7)	N(6)—Hg(6)—N(3 ⁱⁱⁱ)	100,3(5)
C(11)—Hg(1)—O(4 ⁱⁱ)	102,7(7)	C(16)—Hg(6)—N(3 ⁱⁱⁱ)	84,0(7)
O(1 ⁱ)—Hg(1)—O(4 ⁱⁱ)	99,7(5)	N(7)—Hg(6)—N(3 ⁱⁱⁱ)	80,1(4)

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

Les ions ClO_4^- possèdent la géométrie tétraédrique habituelle aux erreurs près (Fig. 1) et les liaisons Cl—O sont de longueur normale [moyenne: 1,41(2) Å].

La maille est représentée à la Fig. 2. Les ions complexes sont groupés par paires autour des centres de symétrie, mais contrairement à ce qu'on trouve dans plusieurs composés semblables (Olivier & Beauchamp, 1980; Hubert & Beauchamp, 1980a,b), ils ne forment pas de liaisons hydrogène entre eux. Ils sont plutôt disposés parallèlement l'un à l'autre, à la distance habituelle de $\sim 3,5$ Å. L'atome H(6) restant forme un pont hydrogène plutôt faible avec un atome d'oxygène appartenant à l'ion ClO_4^- : $\text{N}(6)\text{—O}(2) = 2,99(2)$ Å; $\text{C}(6)\text{—N}(6)\text{—O}(2) = 127(1)$; $\text{Cl}(1)\text{—O}(2)\text{—N}(6) = 137,1(9)^\circ$. Certains autres atomes d'oxygène sont orientés vers des atomes de mercure voisins avec lesquels ils forment des liaisons secondaires de force variable (Tableau 2). Deux de ces contacts [2,96(2) et 2,90(1) Å] se situent au-dessous de la limite de 3,0 Å généralement admise pour ce type d'interaction. L'environnement plus éloigné du mercure inclut deux autres atomes d'oxygène à 3,26(1) et 3,31(2) Å, mais ces interactions sont sans doute très faibles.

Notons que l'atome d'hydrogène substitué sur la fonction amine est celui qui se trouve le plus près de N(7). Si la substitution s'était plutôt produite près de

N(1), le complexe porterait deux groupes CH_3Hg côte à côte à distance relativement courte. En dépit des déformations nécessaires, cette structure *cisoïde* n'est pas irréaliste, puisqu'elle existe à l'état solide pour un complexe semblable de la méthyl-1 cytosine (Prizant, Rivest & Beauchamp, 1981). De plus, elle permettrait le couplage des ions complexes par formation d'une paire de ponts hydrogène $N(6)-H(6) \cdots N(7)$, comme on en trouve dans le composé 1:1 (Olivier & Beauchamp, 1980). De ce cas-ci, la forme *transoïde* permet à Hg(6) de se trouver à 2,86 (2) Å de N(7) tout en préservant les angles normaux de valence. Le métal se trouve toutefois assez éloigné de la direction probable du doublet libre de N(7): $C(5)-N(7)-Hg(6) = 94 (1)^\circ$, angle prévu = 129° . Bien que cette interaction puisse contribuer à stabiliser la structure *transoïde* observée, nous croyons que celle-ci est favorisée principalement parce qu'elle élimine les tensions inévitables dans la forme *cisoïde*. L'environnement de Hg(6) inclut également un long contact intermoléculaire avec N(3) à 3,10 (1) Å.

Références

- 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). *Acta Cryst.* **B36**, 2613-2616
 HUBERT, J. & BEAUCHAMP, A. L. (1980b). *Can. J. Chem.* **58**, 1439-1443.
 KISTENMACHER, T. J. & ROSSI, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 253-256.
 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. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 88-91.
 PRIZANT, L., RIVEST, R. & BEAUCHAMP, A. L. (1981). *Can. J. Chem.* **59**, 2290-2297.
 SAVOIE, R., POIRIER, D., PRIZANT, L. & BEAUCHAMP, A. L. (1981). *J. Raman Spectrosc.* **11**, 481-486.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.