

Structure Cristalline du Tétrathiocyanatomercurate (II) de Tétraphénylphosphonium, $[(C_6H_5)_4P]_2[Hg(SCN)_4]$

PAR AMAR SAKHRI ET ANDRÉ L. BEAUCHAMP

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

(Reçu le 22 juillet 1974, accepté le 11 septembre 1974)

The title compound belongs to space group $P\bar{1}$, with the following cell parameters: $a = 12.859$ (6), $b = 13.494$ (7), $c = 16.583$ (7) Å, $\alpha = 89.68$ (3), $\beta = 76.78$ (3), $\gamma = 61.59$ (3)° and $Z = 2$. The crystals consist of individual $[(C_6H_5)_4P]^+$ cations and $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ complex anions. The SCN groups are bound to mercury through their sulphur atoms, which define an approximate tetrahedron around mercury. The complex ion as a whole has no symmetry. One pair of Hg-S bonds (2.49–2.50 Å) is found to be shorter than the other (2.55–2.57 Å). Those differences are apparently correlated with important angular deformations in the HgS₄ tetrahedron (S–Hg–S angles from 105.3 to 117.3°). The two independent $[(C_6H_5)_4P]^+$ cations have very similar conformations, but their structures show no other unexpected features. Anions and cations are packed in layers parallel to the ab plane. Within a given layer, several benzene rings are approximately parallel at 3.5–3.6 Å. Between the layers, normal interionic contacts are observed.

Introduction

Dans le cadre de nos travaux sur les complexes mercure–thiocyanate, une étude de l'isotypie a été effectuée sur les sels de compositions $MHg(SCN)_3$ et $M_2Hg(SCN)_4$, où M est un cation alcalin (Larbot & Beauchamp, 1973). Afin de déterminer l'influence du cation sur la structure, nous avons examiné certains sels renfermant un cation volumineux et peu polarisant. Le présent article décrit la structure du sel de tétraphénylphosphonium de la série $M_2Hg(SCN)_4$.

Partie expérimentale

Le composé a été préparé par évaporation d'une solution éthanolique de $Hg(SCN)_2$ et de $[(C_6H_5)_4P]SCN$ suivant un rapport molaire 1:2. L'analyse élémentaire (Schwarzkopf Lab.) est conforme à la formule $C_{52}H_{40}N_4S_4P_2Hg$, % exp./% calc.: Hg 17,77/18,05; S 11,47/11,52; P 5,38/5,57; C 55,93/56,16; N 5,21/5,04; H 3,68/3,60. P.F. 135–140° (déc.).

Les cristaux utilisés sont des parallélépipèdes quelconques incolores, obtenus par évaporation lente d'une solution éthanolique du produit brut à l'air libre. Les paramètres cristallographiques sont réunis au Tableau 1. La détermination précise des paramètres de maille et les mesures d'intensité ont été faites sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Picker FACS-1. On a utilisé le balayage $\theta/2\theta$ à raison de 1° (2θ) par min sur un intervalle minimum de 1.8° élargi en fonction de 2θ pour tenir compte de la séparation $\alpha_1\alpha_2$. A chacune des limites du balayage, on mesurait le fond continu pendant 20 s. Trois réflexions standards ont été enregistrées toutes les 30 mesures et ont manifesté des fluctuations d'intensité de l'ordre de $\pm 3\%$ pendant la durée du travail.

Tableau 1. Paramètres cristallographiques

Formule: $C_{52}H_{40}N_4S_4P_2Hg$	P.M. 1110,9	
Triclinique, groupe $P\bar{1}$	$t = 23^\circ C$	
Dimensions du cristal: 0,105 × 0,08 × 0,07 mm		
$a = 12,859$ (6)	$b = 13,494$ (7)	$c = 16,583$ (7) Å
$\alpha = 89,68$ (3)	$\beta = 76,78$ (3)	$\gamma = 61,59$ (3)°
$V = 2438,4$ Å ³	$Z = 2$	$D_{calc} = 1,509$ g cm ⁻³
$D_{exp} = 1,51$ (1) g cm ⁻³ (flottation dans CCl_4 -chlorobenzène)		
$\lambda(Mo K\alpha) = 0,71068$ Å (monochromateur de graphite)		
$\mu(Mo K\alpha) = 35,0$ cm ⁻¹		

Les intensités de 6396 réflexions indépendantes de types hkl , $h\bar{k}l$, $\bar{h}kl$ et $\bar{h}\bar{k}l$ ont été mesurées dans une sphère de réflexion de $2\theta \leq 45^\circ$. Toute réflexion ayant une intensité nette $I < 2,5\sigma(I)$ a été considérée comme étant non-observée, $\sigma(I)$ étant la déviation standard basée sur les statistiques de comptage et le facteur d'instabilité 0,02 (Stout & Jensen, 1969). Un ensemble de 1602 réflexions ont été ainsi rejetées. On a appliqué aux intensités nettes une correction pour l'absorption d'après la géométrie du cristal (Programme *NRC-3*, Ahmed & Singh). On a employé une grille de 10 × 10 × 10 et les facteurs de transmission variaient entre 0,55 et 0,60. On a fait les corrections habituelles de Lorentz et de polarisation et on a utilisé les 4794 réflexions observées pour déterminer et affiner la structure.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd et affinée par moindres carrés en utilisant l'approximation des blocs diagonaux. L'affinement isotrope de tous les atomes, sauf les hydrogènes, a conduit au facteur $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0,067$ (réflexions observées seulement). Au cours de l'affinement anisotrope, les atomes d'hydrogène ont été fixés aux positions prévues (distance C–H de 1,0 Å) et on leur a attribué des facteurs thermiques isotropes de 5,0 Å². Les paramètres des hydrogènes n'ont pas été affinés, mais

Tableau 2. Coordonnées atomiques et facteurs de température

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Coordonnées $\times 10^5$, $U_{ij} \times 10^4$									
Hg	48925 (4)	15496 (4)	30010 (3)	544 (2)	577 (2)	642 (2)	-135 (2)	-65 (1)	23 (2)
S(1)	69360 (26)	-1629 (25)	30262 (20)	568 (18)	626 (14)	882 (25)	-129 (13)	-141 (17)	65 (9)
S(2)	32196 (27)	15803 (26)	41442 (20)	622 (18)	695 (14)	843 (25)	-150 (12)	-39 (17)	114 (18)
S(3)	47048 (29)	14605 (26)	15440 (19)	836 (24)	713 (14)	653 (25)	-155 (12)	-115 (17)	-72 (18)
S(4)	51040 (36)	33000 (29)	33237 (22)	1460 (30)	781 (24)	892 (25)	-355 (26)	-144 (17)	-15 (8)
P(1)	85970 (24)	51568 (22)	17580 (17)	482 (18)	418 (17)	469 (18)	-120 (13)	-75 (15)	17 (8)
P(2)	18092 (24)	88276 (22)	30440 (17)	483 (18)	445 (17)	522 (18)	-140 (12)	-74 (15)	35 (8)
Coordonnées $\times 10^4$, $U_{ij} \times 10^3$									
C(1)	7671 (8)	-167 (8)	2077 (5)	74 (6)	69 (7)	73 (7)	-19 (3)	-3 (2)	-9 (3)
C(2)	2103 (7)	2831 (7)	4049 (5)	52 (5)	49 (5)	68 (6)	-15 (2)	-3 (2)	4 (2)
C(3)	3425 (9)	1390 (8)	1748 (6)	106 (9)	72 (7)	91 (8)	-18 (3)	-23 (3)	6 (3)
C(4)	5040 (7)	3899 (7)	2429 (6)	35 (5)	60 (6)	113 (8)	-12 (2)	-14 (2)	1 (3)
N(1)	8214 (8)	-171 (8)	1408 (5)	92 (8)	118 (8)	105 (8)	-30 (3)	8 (3)	-16 (3)
N(2)	1278 (7)	3682 (6)	4023 (5)	76 (6)	66 (6)	102 (7)	-16 (2)	0 (2)	8 (2)
N(3)	2487 (9)	1403 (9)	1875 (7)	158 (10)	171 (10)	163 (11)	-56 (4)	-38 (4)	13 (4)
N(4)	5020 (7)	4328 (8)	1837 (6)	86 (7)	122 (9)	147 (9)	-33 (3)	-23 (3)	34 (3)
C(11)	7758 (7)	5345 (6)	2812 (5)	60 (6)	28 (5)	55 (5)	-13 (2)	-8 (2)	1 (2)
C(12)	8193 (8)	5353 (7)	3491 (5)	87 (7)	56 (7)	51 (6)	-23 (3)	-11 (2)	5 (2)
C(13)	7574 (10)	5475 (8)	4280 (5)	105 (10)	66 (8)	57 (6)	-21 (4)	-15 (3)	6 (3)
C(14)	6394 (9)	5598 (7)	4435 (5)	130 (8)	54 (7)	56 (6)	-19 (3)	0 (3)	3 (2)
C(15)	5906 (8)	5629 (7)	3783 (6)	85 (7)	44 (6)	80 (8)	-13 (2)	-3 (3)	1 (2)
C(16)	6580 (8)	5519 (7)	2964 (5)	72 (6)	59 (6)	40 (5)	-16 (2)	-1 (2)	-1 (2)
C(21)	7623 (6)	6265 (6)	1251 (4)	31 (5)	40 (5)	50 (5)	-9 (2)	-6 (2)	1 (2)
C(22)	7470 (7)	6058 (7)	489 (5)	56 (6)	56 (6)	51 (6)	-16 (2)	-11 (2)	3 (2)
C(23)	6731 (8)	6965 (7)	111 (5)	57 (6)	70 (7)	59 (7)	-13 (2)	-13 (2)	3 (2)
C(24)	6185 (7)	8039 (7)	497 (5)	69 (6)	63 (6)	72 (6)	-14 (2)	-15 (2)	17 (2)
C(25)	6331 (7)	8268 (6)	1268 (5)	55 (6)	43 (5)	67 (7)	-7 (2)	-7 (2)	5 (2)
C(26)	7068 (7)	7370 (7)	1640 (5)	58 (6)	49 (6)	52 (6)	-12 (2)	-7 (2)	0 (2)
C(31)	9961 (7)	5254 (6)	1735 (5)	49 (5)	44 (5)	48 (5)	-12 (2)	-9 (2)	2 (2)
C(32)	10066 (7)	6170 (7)	1405 (5)	52 (6)	57 (6)	57 (6)	-14 (2)	-10 (2)	2 (2)
C(33)	11107 (8)	6236 (7)	1393 (6)	63 (6)	61 (6)	89 (7)	-21 (2)	-14 (3)	8 (2)
C(34)	12016 (8)	5400 (8)	1691 (6)	52 (6)	100 (7)	80 (7)	-26 (3)	-5 (2)	-3 (3)
C(35)	11930 (7)	4491 (8)	2019 (5)	42 (6)	69 (8)	80 (7)	-13 (2)	-14 (2)	2 (3)
C(36)	10888 (7)	4427 (6)	2033 (5)	63 (6)	37 (5)	69 (6)	-9 (2)	-15 (2)	3 (2)
C(41)	9041 (7)	3796 (6)	1236 (5)	50 (5)	34 (5)	53 (6)	-11 (2)	-10 (2)	2 (2)
C(42)	8145 (8)	3466 (8)	1313 (6)	46 (6)	66 (6)	88 (8)	-13 (2)	2 (2)	-12 (3)
C(43)	8474 (9)	2431 (8)	894 (6)	100 (8)	107 (8)	95 (8)	-44 (3)	-9 (3)	-4 (3)
C(44)	9674 (9)	1753 (7)	400 (6)	107 (8)	43 (6)	62 (7)	-19 (3)	-9 (3)	-2 (2)
C(45)	10511 (8)	2089 (7)	342 (6)	54 (6)	50 (6)	71 (8)	-6 (2)	4 (2)	-10 (2)
C(46)	10209 (7)	3117 (7)	753 (5)	41 (5)	51 (6)	69 (6)	-13 (2)	-0 (2)	-6 (2)
C(51)	2874 (6)	8699 (6)	3615 (5)	46 (5)	41 (5)	55 (6)	-14 (2)	-6 (2)	3 (2)
C(52)	3968 (8)	8684 (7)	3224 (5)	81 (7)	44 (6)	63 (6)	-16 (2)	-10 (2)	-1 (2)
C(53)	4769 (7)	8633 (7)	3688 (6)	50 (6)	43 (6)	104 (8)	-13 (2)	-14 (3)	2 (3)
C(54)	4478 (8)	8597 (7)	4534 (5)	74 (7)	59 (7)	90 (7)	-16 (3)	-20 (3)	-1 (2)
C(55)	3400 (9)	8611 (8)	4938 (6)	93 (8)	75 (7)	74 (7)	-22 (3)	-22 (3)	8 (3)
C(56)	2600 (7)	8662 (7)	4473 (5)	77 (6)	70 (6)	53 (6)	-24 (2)	-9 (2)	3 (2)
C(61)	1199 (7)	7916 (6)	3465 (4)	54 (5)	51 (5)	44 (5)	-18 (2)	-7 (2)	6 (2)
C(62)	-40 (7)	8268 (7)	3656 (5)	43 (6)	57 (6)	77 (6)	-12 (2)	-5 (2)	11 (2)
C(63)	-445 (8)	7516 (8)	3958 (6)	57 (6)	79 (7)	96 (8)	-25 (3)	-5 (3)	9 (3)
C(64)	376 (8)	6429 (7)	4031 (5)	79 (7)	55 (6)	69 (7)	-23 (2)	-8 (2)	7 (2)
C(65)	1579 (8)	6084 (7)	3845 (5)	69 (6)	41 (6)	61 (6)	-13 (2)	-6 (2)	7 (2)
C(66)	2028 (7)	6808 (7)	3556 (5)	43 (6)	55 (6)	72 (7)	-10 (2)	-8 (2)	5 (2)
C(71)	2534 (7)	8391 (6)	1967 (5)	65 (5)	49 (5)	56 (6)	-23 (2)	-11 (2)	5 (2)
C(72)	2309 (8)	9143 (7)	1376 (5)	75 (6)	60 (7)	48 (6)	-13 (2)	-1 (2)	4 (2)
C(73)	2868 (9)	8754 (8)	531 (6)	103 (8)	90 (8)	68 (7)	-25 (3)	-16 (3)	20 (3)
C(74)	3670 (8)	7646 (8)	257 (6)	76 (7)	132 (8)	46 (7)	-31 (3)	-0 (3)	1 (3)
C(75)	3930 (8)	6878 (8)	849 (6)	70 (7)	67 (7)	76 (7)	-18 (3)	2 (3)	-6 (3)
C(76)	3381 (8)	7240 (7)	1688 (5)	82 (6)	57 (6)	56 (6)	-20 (2)	-4 (2)	5 (2)
C(81)	597 (7)	10248 (6)	3187 (5)	47 (5)	45 (5)	56 (6)	-15 (2)	-5 (2)	3 (2)
C(82)	539 (7)	11071 (7)	3749 (5)	57 (6)	53 (6)	77 (7)	-14 (2)	-8 (2)	2 (2)
C(83)	-427 (8)	12151 (7)	3888 (6)	63 (7)	46 (6)	118 (9)	-12 (2)	-14 (3)	-2 (3)
C(84)	-1346 (8)	12412 (7)	3504 (6)	68 (6)	44 (5)	92 (9)	-9 (2)	0 (3)	0 (2)
C(85)	-1307 (8)	11635 (7)	2951 (6)	62 (6)	46 (6)	111 (8)	-12 (2)	-18 (3)	15 (3)
C(86)	-332 (7)	10545 (7)	2792 (5)	67 (6)	53 (6)	85 (7)	-19 (2)	-18 (2)	10 (2)

on a appliqué aux coordonnées les mêmes déplacements que ceux des carbones auxquels ils sont liés. En plus des coordonnées et des facteurs thermiques anisotropes des atomes, on a affiné le facteur d'échelle et un facteur d'extinction secondaire (Coppens & Hamilton, 1970). A la fin de l'affinement, des poids individuels $w = 1/\sigma_F^2$ (Stout & Jensen, 1969) ont été appliqués à chaque réflexion. L'affinement anisotrope a conduit au facteur $R = 0,052$, alors que le facteur résiduel pondéré $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0,047$ (réflexions observées seulement). Dans le dernier cycle, les déplacements sur les paramètres étaient inférieurs à $0,5\sigma$. Dans la carte différence de Fourier finale, la densité électronique résiduelle était moindre que $\pm 0,6 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, sauf pour deux pics de valeur $\pm 1,5 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ au voisinage du mercure. Il n'existait aucun désordre apparent qui laisserait supposer que le groupe spatial soit $P1$ au lieu de $P\bar{1}$.

Les facteurs de diffusion atomiques utilisés dans ce travail proviennent de Cromer & Waber (1965). On a tenu compte des termes de dispersion anormale $\Delta f'$ et $\Delta f''$ pour les atomes de Hg, P et S (Cromer, 1965). La liste des programmes utilisés apparaît dans un autre article (Terzis, Beauchamp & Rivest, 1973).

Les coordonnées atomiques finales et les facteurs thermiques anisotropes sont consignés dans le Tableau 2.*

Description de la structure et discussion

Le cristal est constitué d'anions complexes $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, d'une part, et de cations $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^+$, d'autre part.

(a) L'ion $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$

La Fig. 1 représente l'ion $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Les distances interatomiques et les angles de liaison dans cet ion complexe sont donnés au Tableau 3.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30670: 19 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

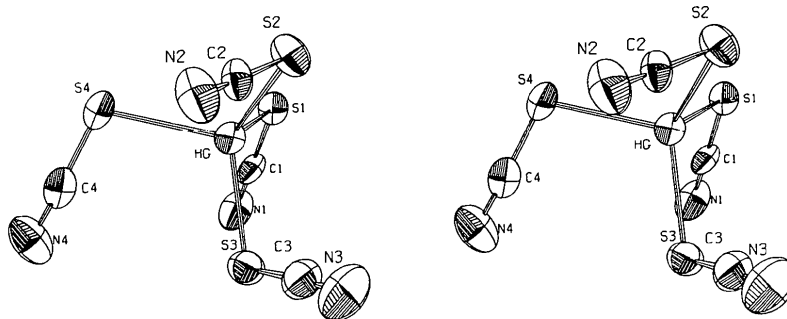


Fig. 1. Projection stéréoscopique de l'ion $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ dans le sel de tétraphénylphosphonium. Les ellipsoïdes correspondent à une probabilité de 50%.

Tableau 3. Longueurs (Å) et angles ($^\circ$) de liaisons dans l'ion $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$

Hg—S(1)	2,552 (3)	S(1)—Hg—S(2)	109,7 (1)
Hg—S(2)	2,504 (3)	S(1)—Hg—S(3)	106,1 (1)
Hg—S(3)	2,491 (3)	S(1)—Hg—S(4)	105,3 (1)
Hg—S(4)	2,575 (4)	S(2)—Hg—S(3)	117,3 (1)
S(1)—C(1)	1,63 (1)	S(2)—Hg—S(4)	108,1 (1)
S(2)—C(2)	1,64 (1)	S(3)—Hg—S(4)	109,5 (1)
S(3)—C(3)	1,64 (1)	Hg—S(1)—C(1)	96,4 (4)
S(4)—C(4)	1,68 (1)	Hg—S(2)—C(2)	97,9 (4)
C(1)—N(1)	1,17 (1)	Hg—S(3)—C(3)	98,0 (4)
C(2)—N(2)	1,14 (1)	Hg—S(4)—C(4)	103,1 (4)
C(3)—N(3)	1,17 (1)	S(1)—C(1)—N(1)	179 (1)
C(4)—N(4)	1,13 (1)	S(2)—C(2)—N(2)	175 (1)
		S(3)—C(3)—N(3)	176 (1)
		S(4)—C(4)—N(4)	176 (1)

Les groupes SCN sont liés au mercure par l'intermédiaire du soufre, comme c'est généralement le cas pour le mercure. Quatre atomes de soufre assurent au métal une coordination approximativement tétraédrique, mais on note des écarts significatifs à cette symétrie, les angles S—Hg—S variant entre $105,3 (1)^\circ$ et $117,3 (1)^\circ$. On trouve des distorsions du même ordre de grandeur dans $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ (Zvonkova, 1952) et $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ (Jeffery & Rose, 1968).

Les longueurs des liaisons Hg—S (moyenne 2,53 Å) sont comparables à celles qu'on a observées pour d'autres complexes tétraédriques du mercure (Makhija, Beauchamp & Rivest, 1973). Cependant, dans ce cas-ci, elles ne sont pas toutes équivalentes. On peut les grouper en deux paires distinctes: les liaisons longues, Hg—S(1) [2,552 (3) Å] et Hg—S(4) [2,575 (4) Å] d'une part, et les liaisons courtes, Hg—S(2) [2,504 (3) Å] et Hg—S(3), [2,491 (3) Å], d'autre part. L'angle S—Hg—S le plus grand, soit S(2)—Hg—S(3), $117,3^\circ$, fait intervenir les deux liens courts, alors que le plus petit, S(4)—Hg—S(1), $105,3^\circ$, est défini par les deux liens longs. Cette corrélation inverse entre la valeur de l'angle et les longueurs des liaisons est conforme à l'effet répulsif des doublets de liaisons, mais il est néanmoins remarquable que l'allongement des liaisons soit aussi sensible à la fermeture de l'angle.

Les groupes SCN présentent les caractéristiques habituelles. Les angles Hg—S—C sont voisins de 100° et

les distances S-C (1,63–1,68 Å) sont normales (Makhija *et al.*, 1973). Les distances C-N (1,13–1,17 Å) ne sont pas connues avec grande précision, mais elles sont compatibles avec l'existence d'une liaison triple C≡N. Les azotes terminaux ne sont pas coordonnés. La présence de groupes SCN liés par le soufre seulement était d'ailleurs suggérée par la bande $\nu_{C\equiv N}$ à 2100 cm^{-1} dans le spectre infrarouge du composé (Bailey, Kozak, Michelsen & Mills, 1971).

Les groupes SCN sont orientés de telle manière que l'ion $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ne possède aucune symétrie même approximative. Dans d'autres composés tétrathiocyanates, le mercure occupe une position particulière du groupe spatial. Ainsi, dans le cas de $\text{NiHg}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Kuo-Chan & Porai-Koshits, 1960), $\text{CoHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{-pyridine}$ (Pazdernik, Beauchamp & Rivest, 1974) et $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ (Zvonkova, 1952), le motif $\text{Hg}(\text{SCN})_4$ possède une symétrie ponctuelle 2, qui se rapproche d'ailleurs de $\bar{4}$. La symétrie $\bar{4}$ est pleinement réalisée dans $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ (Jeffery & Rose, 1968). Dans ces composés, l'azote terminal des groupes SCN est engagé dans un lien de coordination (avec Ni^{II} ou Co^{II}) ou participe à des attractions électrostatiques fortes (avec K^+). Dans le sel de $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^+$, il n'y a pas de telles interactions susceptibles de stabiliser certaines orientations particulières des groupes SCN. Par ailleurs, à cause de la grosseur du mercure, les atomes de soufre sont relativement loin les uns des autres (distance $\text{S} \cdots \text{S} > 4,0$ Å, rayon de van der Waals de $\text{S} = 1,85$ Å) et il est improbable qu'il existe entre les doublets libres des interactions suffisantes pour favoriser une conformation donnée. On prévoit plutôt une rotation à peu près libre autour des liens simples Hg-S dans un ion $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ en solution. Selon Tramer (1962), cette rotation libre serait à l'origine des changements observés dans le spectre de vibration de $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ quand on dissout ce sel dans l'acétone. Par conséquent, la conformation observée pour l'ion $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ dans le présent travail découlerait avant tout du mode d'empilement dans le cristal.

(b) Les ions $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^+$

Le motif asymétrique renferme deux ions $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^+$ indépendants dans lesquels les orientations relatives des cycles benzéniques sont cependant très semblables.

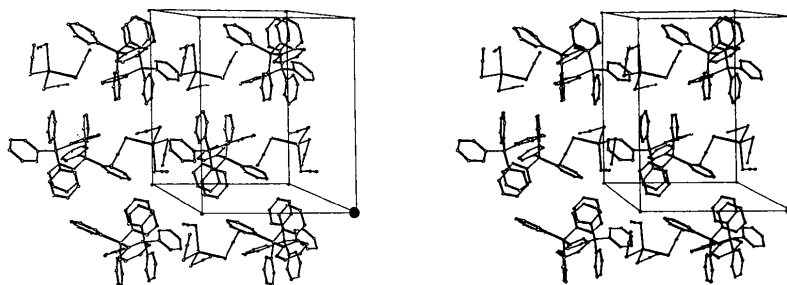


Fig. 2. Projection stéréoscopique de l'empilement des ions dans le cristal de $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. L'origine est située au coin de la maille qui porte un point noir. L'axe a s'enfonce dans la figure dans le sens opposé à l'observateur. Les axes b et c sont parallèles au plan de la figure, b étant horizontal et c vertical. On aperçoit aisément les couches parallèles au plan ab de la maille.

Les longueurs de liaison et les angles dans ces ions sont déposés aux archives.

Le phosphore possède la coordination tétraédrique prévue, les angles $\text{C}(i1)\text{-P-C}(j1)$ variant entre 106° et 112° . Les distances $\text{P-C}(i1)$ (1,76–1,81 Å) sont semblables à celles qu'on trouve pour le même ion dans d'autres structures (Churchill & Cooke, 1970; Goldstein, Seff & Trueblood, 1968; Colapietro & Zambonelli, 1971).

Dans les noyaux benzéniques, les distances C-C (moyenne 1,38 Å) et les angles C-C-C (moyenne 119°) sont normaux. Ces cycles sont plans à $\sim 1\sigma$ près, mais le phosphore se trouve généralement à une distance significative de ce plan, distance qui atteint 0,12 (3) Å dans le cas du cycle 8.

On trouve entre les atomes non-liés d'un même cation plusieurs contacts $\text{H} \cdots \text{H}$ et $\text{C} \cdots \text{H}$ courts qui témoignent de l'encombrement autour du phosphore. Cet encombrement n'est pas particulier à ce composé-ci, puisque des effets de même grandeur existent dans $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ libre (Daly, 1964) ou coordonné (Jarvis, Mais & Owston, 1968; Cameron, Forrest & Ferguson, 1971), ainsi que dans $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ (Wheatley, 1964).

(c) Empilement

La Fig. 2 montre que les ions empilés dans le cristal forment des couches parallèles au plan ab . Chaque couche comporte, en nombre égal, des ions $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^+$ de chaque sorte, ainsi que des ions $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$. On remarque que les ions $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^+$ s'ajustent les uns contre les autres de façon que les noyaux benzéniques soient à peu près parallèles entre eux, à environ 3,5–3,6 Å de distance, et qu'une fraction substantielle de leurs surfaces respectives se touchent. Il existe entre les atomes des ions $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ et ceux des ions

Tableau 4. Contacts interioniques ($\sigma \sim 0,01$ Å)

S(1)–H(53 ⁱ)	2,84	C(4)–H(42)	2,84
S(2)–C(53 ⁱ)	3,50	N(2)–H(64)	2,49
S(3)–H(25 ⁱ)	2,77	N(3)–H(72 ⁱ)	2,57
S(4)–H(14 ⁱⁱ)	2,73	N(4)–H(34 ^{iv})	2,53
C(1)–C(86 ⁱⁱⁱ)	3,55	N(4)–H(42)	2,57
C(1)–H(86 ⁱⁱⁱ)	2,86		

(i) $x, -1+y, z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iii) $1+x, -1+y, z$; (iv) $-1+x, y, z$.

$[(C_6H_5)_4P]^+$ un nombre assez important de contacts relativement courts (Tableau 4), qui ont sans doute quelque relation avec les écarts aux symétries idéales des cations et des anions. Entre ces couches, les contacts interioniques sont normaux.

Nous remercions la Société Nationale des Matériaux de Construction d'Algérie pour une bourse et le Conseil National de Recherches du Canada pour un octroi de recherches.

Références

- BAILEY, R. A., KOZAK, S. L., MICHELSEN, W. T. & MILLS, W. N. (1971). *Coord. Chem. Rev.* **6**, 407–445.
- CAMERON, A. F., FORREST, K. P. & FERGUSON, G. (1971). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1286–1289.
- CHURCHILL, M. R. & COOKE, J. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2046–2053.
- COLAPIETRO, M. & ZAMBONELLI, L. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 734–740.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- DALY, J. J. (1964). *J. Chem. Soc.* pp. 3799–3809.
- GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778–791.
- JARVIS, J. A. J., MAIS, R. H. B. & OWSTON, P. G. (1968). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1473–1486.
- JEFFERY, J. W. & ROSE, K. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 653–661.
- KUO-CHAN, C. & PORAI-KOSHITS, M. A. (1960). *Kristallografiya*, **6**, 462–463.
- LARBOT, A. & BEAUCHAMP, A. L. (1973). *Rev. Chim. Minér.* **10**, 465–473.
- MAKHJIA, R. C., BEAUCHAMP, A. L. & RIVEST, R. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 2447–2450.
- PAZDERNIK, L., BEAUCHAMP, A. L. & RIVEST, R. (1974). En préparation.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1969). *X-ray Structure Determination*, p. 457. New York: Macmillan.
- TERZIS, A., BEAUCHAMP, A. L. & RIVEST, R. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 1166–1170.
- TRAMER, A. (1962). *J. Chim. Phys.* **59**, 241–248.
- WHEATLEY, P. J. (1964). *J. Chem. Soc.* pp. 2206–2222.
- ZVONKOVA, Z. V. (1952). *Zh. Fiz. Khim.* **26**, 1798–1803.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 413

The Molecular and Crystal Structure of the Fluorescent Base Yt (1H-4,6-Dimethylimidazo[1,2-a]purine-9-one) in tRNA

BY G. NYGJERD, J. MCALISTER AND M. SUNDARALINGAM*

Department of Biochemistry, College of Agricultural and Life Sciences, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin 53706, U.S.A.

AND S. MATSUURA

Department of General Education, Nagoya University, Nagoya, Japan

(Received 1 July 1974; accepted 14 August 1974)

The fluorescent base Yt of *Torulopsis utilis* tRNA^{Phe}, adjacent to the 3' end of the tRNA anticodon, has been determined by single-crystal X-ray diffraction techniques. The structure suggested by chemical and spectroscopic studies is confirmed. The molecule is slightly buckled with the two imidazole rings bent to the same side of the pyrimidine ring. In the crystal the molecules stack on top of each other forming infinite columns along the *a* axis. There is one intermolecular hydrogen bond between the imidazole ring nitrogens N(7)–H···N(9). The crystals are monoclinic with space group $P2_1/c$. The unit-cell constants are $a = 8.831$ (3), $b = 9.563$ (2), $c = 10.667$ (7) Å and $\beta = 95.40$ (1)°. The structure was solved by direct methods and refined to $R = 0.057$ for 1031 reflections. Standard deviations in bond lengths and angles involving nonhydrogen atoms average 0.006 Å and 0.3°.

Introduction

The 3' side of the anticodon of a number of phenylalanine tRNA's incorporates a modified base, Y, that is characterized by an intense fluorescence. For a review of the molecular structures of the modified bases, nucleosides and nucleotides known as of 1971 see Sundaralingam (1972). The base Y has been observed in

slightly different forms: Y in baker's yeast tRNA^{Phe} (Fig. 1) (Nakanishi, Furutachi, Funamizu, Grunberger & Weinstein, 1970); Yw in wheat germ tRNA^{Phe} (Dudock, Katz, Taylor & Holley, 1969); and Yt in *Torulopsis utilis* tRNA^{Phe} (Fig. 2) (Kasai, Goto, Take-mura, Goto & Matsuura, 1971). The Y bases have attracted great interest because of their biochemical importance and unique position in the anticodon loop. Those tRNA's that contain a Y base and whose sequences have been determined (Dudock *et al.*, 1969;

* To whom correspondence should be addressed.