

Structure Cristalline de l'Ester Ethylique de la Tyrosine

PAR A. F. PIERET,* F. DURANT ET M. GRIFFÉ

Département de Chimie, Facultés Universitaires N.-D. de la Paix, Namur, Belgique

ET G. GERMAIN ET T. DEBAERDEMAEKER

Laboratoire de Chimie-Physique, 39 Schapenstraat, Université de Louvain, Belgique

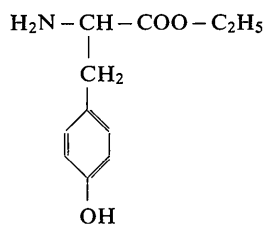
(Reçu le 22 décembre 1969)

Tyrosine ethyl ester (TEE) crystallizes in space group $P2_12_12_1$ with cell dimensions $a=12.788$, $b=16.982$, $c=5.279$ Å; $Z=4$. The structure has been solved by the quadrant permutation method and refined by three-dimensional least-squares, using 1036 visually estimated reflexions, to an R index of 0.108. The 'scorpion' conformation of the TEE molecule is similar to that found in hydrohalide derivatives of tyrosine. The packing is mainly governed in three dimensions by hydrogen bonds $N-H \cdots O$ (3.27 and 3.07 Å) and $O \cdots H^+-N$ (2.69 Å).

Introduction

L'activité des enzymes sur des substrats synthétiques est souvent modifiée par la présence d'un substituant sur la molécule. Ainsi, la présence d'un groupement acétyle ou benzoyle sur la fonction aminée de l'ester éthylique de la tyrosine augmente-t-elle fortement l'activité de la chymotrypsine (Dixon & Webb, 1964).

Espérant apporter des précisions sur le mode d'action de l'enzyme, nous avons entrepris l'étude de ces trois substrats: l'ester éthylique de la tyrosine (TEE), de l'acétyltyrosine (ATEE) et de la benzoyltyrosine (BTEE). Nous décrivons ici la structure cristalline du TEE:



Nous l'avons résolue par diffraction de rayons X, et l'étude a été complétée par une analyse en spectroscopie infrarouge.

Données expérimentales

Le produit cristallisé a été fourni par la firme Sigma. Les cristaux incolores se présentent sous la forme de bâtonnets allongés suivant l'axe c . Leur point de fusion mesuré au microscope de Kofler est de 103,5°C. Nous les avons montés dans des capillaires en verre de Lindemann scellés aux deux extrémités.

* Titulaire d'une bourse de spécialisation de l'I.R.S.I.A. (Belgique).

Les extinctions systématiques ont été relevées sur des films de Weissenberg pris dans les directions [001] et [010]. Elles ont permis d'identifier le groupe spatial $P2_12_12_1$. Les paramètres de la maille orthorhombique déterminés au moyen d'un diffractomètre à quatre cercles Picker utilisant le rayonnement d'un tube à anticathode de molybdène ($\lambda_{MoK\alpha 1}=0,70926$; $\lambda_{MoK\beta}=0,63225$ Å) sont les suivants: $a=12,788 \pm 0,005$, $b=16,982 \pm 0,005$, $c=5,279 \pm 0,005$ Å. La densité des cristaux mesurée par flottation dans un mélange de benzène et de tétrachlorure de carbone (1,26) correspond à la valeur calculée (1,27) pour une maille contenant quatre molécules.

Nous avons enregistré 66% des réflexions comprises dans la sphère de diffraction du cuivre ($\lambda_{Cu\alpha}=1,5418$ Å) sur des diagrammes de Weissenberg pris en équinclinaison suivant [001] pour l variant de 0 à 4. Les intensités des taches intégrées (1036) ont été estimées visuellement et corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation. Les échelles relatives des plans réciproques ainsi que l'échelle globale (2,68) ont été déterminées par la méthode statistique de Wilson (1942). Le coefficient d'agitation thermique moyen obtenu par cette méthode vaut: $\bar{B}=4,46$ Å². Le cristal irradié étant de petite dimension ($\varnothing \sim 0,2$ mm), nous n'avons pas appliqué de correction d'absorption.

La structure a été résolue en appliquant la méthode de permutation des quadrants (Germain & Woolfson, 1968). Les facteurs de structure normalisés (E) présentent la répartition suivante:

$ E > 3$	0,68 %
$ E > 2$	5,02 %
$ E > 1$	36,10 %

La détermination des phases correspondant aux 250 E les plus forts a été réalisée automatiquement sur une calculatrice IBM 360/40 (32K). Un premier essai de résolution à partir de la base de départ choisie par la sous-routine du programme a échoué:

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	Type	100 <i>E</i>	Fré- quence	φ
8	11	0	<i>R</i>	348	64	360°
11	5	0	<i>I</i>	335	52	90
0	12	1	<i>R</i>	232	23	360
10	8	2	<i>G</i>	203	26	45, 135
2	13	2	<i>G</i>	286	77	45, 135, 225, 315
0	15	2	<i>I</i>	451	40	90, 270
2	16	1	<i>G</i>	305	48	45, 135, 225, 315

De cette base découlaient 64 groupes de phases dont les 10 plus probables ont été testés sans succès.

Nous avons alors recherché parmi d'autres bases de départ possibles celle qui donne le plus grand nombre de doubles ou triples indications non contradictoires, parmi les vingt premières phases qui découlent de la base considérée. Celle qui fut choisie en fonction de ce critère est la suivante:

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	Type	100 <i>E</i>	φ
8	11	0	<i>R</i>	348	360°
11	5	0	<i>I</i>	335	90
0	12	1	<i>R</i>	232	360
0	15	2	<i>I</i>	451	90
7	10	0	<i>I</i>	272	90, 270
9	3	0	<i>I</i>	254	90, 270
2	15	0	<i>R</i>	306	180, 360

Outre les quatre premières réflexions fixant l'origine et l'énantiomorphe (Hauptman & Karle, 1956), on remarque qu'elle ne contient que des réflexions spéciales: ce qui réduit le nombre de groupes de phases de

64 à 8. Leurs critères de probabilité, par ordre décroissant, sont les suivants:

Groupe	<i>C</i>
8	0,227 × 10 ⁶
6	0,226
3	0,202
1	0,190
2	0,181
4	0,167
7	0,154
5	0,148

La série de Fourier correspondant au groupe 6 révèle entièrement la structure. Toutes les positions atomiques de la molécule (atomes d'hydrogène exceptés) y figurent distinctement: seul un pic parasite apparaît au milieu du cycle. Les facteurs de structure calculés à partir de ces positions donnent un indice de désaccord:

$$R = \sum \frac{||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0,31.$$

Les coordonnées atomiques ont été améliorées par une nouvelle série de Fourier ($R=0,25$). Ensuite l'affinement des paramètres de position et de température a été poursuivi par moindres carrés en adoptant le schéma de pondération de Cruickshank, (1961): $w = (P_1 + |F_o| + P_2|F_o|^2)^{-1}$. Nous avons procédé à 9 itérations, les 7 premières en ne considérant que l'agitation isotrope des atomes ($R=0,174$), les deux suivantes en tenant compte de l'anisotropie ($R=0,141$). A ce stade nous avons tenté de mettre en évidence les atomes

Tableau 1. Coordonnées atomiques et coefficients de vibration thermique

Coordonnées atomiques exprimées en dix-millièmes des paramètres *a*, *b* et *c*; leurs écarts-types sont indiqués entre parenthèses. Coefficients de vibration thermique anisotrope (B_{ij}) définis par:

$$\exp [-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{23}kl + B_{13}hl + B_{12}hk)_r].$$

Un facteur de température isotrope de 5,5 Å² a été attribué aux atomes d'hydrogène.

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
O(1)	6412 (7)	4345 (5)	5291 (22)	0,00590	0,00292	0,06279	-0,00377	0,00314	-0,00210
O(2)	5834 (9)	0201 (7)	4224 (29)	0,00626	0,00659	0,08659	-0,01694	0,00450	0,00148
O(3)	6023 (8)	1040 (6)	7473 (27)	0,00696	0,00425	0,08332	-0,00954	-0,01961	0,00261
N(1)	3716 (8)	0154 (5)	5335 (23)	0,00633	0,00254	0,03201	0,00031	-0,00407	-0,00116
C(1)	5856 (10)	3650 (7)	4990 (29)	0,00569	0,00284	0,02933	0,00071	0,00079	0,00009
C(2)	5022 (10)	3466 (7)	6599 (28)	0,00686	0,00240	0,03726	0,00101	0,00514	0,00004
C(3)	4477 (11)	2763 (7)	6181 (31)	0,00734	0,00304	0,04348	0,00137	0,00778	-0,00156
C(4)	4724 (9)	2278 (6)	4175 (28)	0,00596	0,00235	0,02847	-0,00054	-0,00076	0,00039
C(5)	5536 (11)	2470 (8)	2596 (33)	0,00737	0,00329	0,04305	-0,00267	0,00855	0,00106
C(6)	6085 (11)	3175 (8)	2981 (30)	0,00707	0,00398	0,03260	-0,00294	0,00609	-0,00073
C(7)	4109 (11)	1525 (7)	3762 (27)	0,00745	0,00261	0,02511	0,00122	-0,00525	-0,00065
C(8)	4332 (10)	0878 (7)	5798 (29)	0,00549	0,00266	0,03340	0,00215	0,00058	-0,00042
C(9)	5471 (11)	0661 (7)	5788 (32)	0,00697	0,00226	0,05313	-0,00190	-0,00613	0,00087
C(10)	7186 (14)	0945 (12)	7284 (54)	0,00707	0,00768	0,12247	-0,01345	-0,02603	0,00588
C(11)	7691 (13)	1504 (13)	8760 (49)	0,00734	0,00778	0,09367	-0,00194	-0,00720	-0,00339
H(1)	4791	3867	8158						
H(2)	3877	2580	7540						
H(3)	5730	2071	1019						
H(4)	6663	3359	1573						
H(5)	4300	1281	1928						
H(6)	3288	1646	3734						
H(7)	4129	1115	7634						
H(8)	7427	1065	5304						
H(9)	7423	0374	7753						

d'hydrogène par une série de Fourier de différence. Les positions relevées sur cette série étant assez imprécises, nous avons calculé les coordonnées des 9 atomes d'hydrogène localisables sans équivoque en tenant compte des angles de valence du carbone et d'une longueur de liaison C-H de 1,07 Å. Nous avons poursuivi les moindres carrés en introduisant ces coordonnées mais sans les affiner et en attribuant aux

Tableau 2. *Facteurs de structure observés et calculés*

Les réflexions dont l'intensité est inférieure au minimum observable ont un indicateur 1 en quatrième colonne; on leur a attribué une intensité égale au $\frac{1}{4}$ du minimum observable.

h	k	l	I _o	F _o	h	k	l	I _c	F _c	h	k	l	I _o	F _o	h	k	l	I _c	F _c
0	0	0	1	1	0	0	0	1	1	0	0	0	1	1	0	0	0	1	1
0	0	1	1	1	0	0	1	1	1	0	0	1	1	1	0	0	1	1	1
0	0	2	1	1	0	0	2	1	1	0	0	2	1	1	0	0	2	1	1
0	0	3	1	1	0	0	3	1	1	0	0	3	1	1	0	0	3	1	1
0	0	4	1	1	0	0	4	1	1	0	0	4	1	1	0	0	4	1	1
0	0	5	1	1	0	0	5	1	1	0	0	5	1	1	0	0	5	1	1
0	0	6	1	1	0	0	6	1	1	0	0	6	1	1	0	0	6	1	1
0	0	7	1	1	0	0	7	1	1	0	0	7	1	1	0	0	7	1	1
0	0	8	1	1	0	0	8	1	1	0	0	8	1	1	0	0	8	1	1
0	0	9	1	1	0	0	9	1	1	0	0	9	1	1	0	0	9	1	1
0	0	10	1	1	0	0	10	1	1	0	0	10	1	1	0	0	10	1	1
0	0	11	1	1	0	0	11	1	1	0	0	11	1	1	0	0	11	1	1
0	0	12	1	1	0	0	12	1	1	0	0	12	1	1	0	0	12	1	1
0	0	13	1	1	0	0	13	1	1	0	0	13	1	1	0	0	13	1	1
0	0	14	1	1	0	0	14	1	1	0	0	14	1	1	0	0	14	1	1
0	0	15	1	1	0	0	15	1	1	0	0	15	1	1	0	0	15	1	1
0	0	16	1	1	0	0	16	1	1	0	0	16	1	1	0	0	16	1	1
0	0	17	1	1	0	0	17	1	1	0	0	17	1	1	0	0	17	1	1
0	0	18	1	1	0	0	18	1	1	0	0	18	1	1	0	0	18	1	1
0	0	19	1	1	0	0	19	1	1	0	0	19	1	1	0	0	19	1	1
0	0	20	1	1	0	0	20	1	1	0	0	20	1	1	0	0	20	1	1
0	0	21	1	1	0	0	21	1	1	0	0	21	1	1	0	0	21	1	1
0	0	22	1	1	0	0	22	1	1	0	0	22	1	1	0	0	22	1	1
0	0	23	1	1	0	0	23	1	1	0	0	23	1	1	0	0	23	1	1
0	0	24	1	1	0	0	24	1	1	0	0	24	1	1	0	0	24	1	1
0	0	25	1	1	0	0	25	1	1	0	0	25	1	1	0	0	25	1	1
0	0	26	1	1	0	0	26	1	1	0	0	26	1	1	0	0	26	1	1
0	0	27	1	1	0	0	27	1	1	0	0	27	1	1	0	0	27	1	1
0	0	28	1	1	0	0	28	1	1	0	0	28	1	1	0	0	28	1	1
0	0	29	1	1	0	0	29	1	1	0	0	29	1	1	0	0	29	1	1
0	0	30	1	1	0	0	30	1	1	0	0	30	1	1	0	0	30	1	1
0	0	31	1	1	0	0	31	1	1	0	0	31	1	1	0	0	31	1	1
0	0	32	1	1	0	0	32	1	1	0	0	32	1	1	0	0	32	1	1
0	0	33	1	1	0	0	33	1	1	0	0	33	1	1	0	0	33	1	1
0	0	34	1	1	0	0	34	1	1	0	0	34	1	1	0	0	34	1	1
0	0	35	1	1	0	0	35	1	1	0	0	35	1	1	0	0	35	1	1
0	0	36	1	1	0	0	36	1	1	0	0	36	1	1	0	0	36	1	1
0	0	37	1	1	0	0	37	1	1	0	0	37	1	1	0	0	37	1	1
0	0	38	1	1	0	0	38	1	1	0	0	38	1	1	0	0	38	1	1
0	0	39	1	1	0	0	39	1	1	0	0	39	1	1	0	0	39	1	1
0	0	40	1	1	0	0	40	1	1	0	0	40	1	1	0	0	40	1	1
0	0	41	1	1	0	0	41	1	1	0	0	41	1	1	0	0	41	1	1
0	0	42	1	1	0	0	42	1	1	0	0	42	1	1	0	0	42	1	1
0	0	43	1	1	0	0	43	1	1	0	0	43	1	1	0	0	43	1	1
0	0	44	1	1	0	0	44	1	1	0	0	44	1	1	0	0	44	1	1
0	0	45	1	1	0	0	45	1	1	0	0	45	1	1	0	0	45	1	1
0	0	46	1	1	0	0	46	1	1	0	0	46	1	1	0	0	46	1	1
0	0	47	1	1	0	0	47	1	1	0	0	47	1	1	0	0	47	1	1
0	0	48	1	1	0	0	48	1	1	0	0	48	1	1	0	0	48	1	1
0	0	49	1	1	0	0	49	1	1	0	0	49	1	1	0	0	49	1	1
0	0	50	1	1	0	0	50	1	1	0	0	50	1	1	0	0	50	1	1
0	0	51	1	1	0	0	51	1	1	0	0	51	1	1	0	0	51	1	1
0	0	52	1	1	0	0	52	1	1	0	0	52	1	1	0	0	52	1	1
0	0	53	1	1	0	0	53	1	1	0	0	53	1	1	0	0	53	1	1
0	0	54	1	1	0	0	54	1	1	0	0	54	1	1	0	0	54	1	1
0	0	55	1	1	0	0	55	1	1	0	0	55	1	1	0	0	55	1	1
0	0	56	1	1	0	0	56	1	1	0	0	56	1	1	0	0	56	1	1
0	0	57	1	1	0	0	57	1	1	0	0	57	1	1	0	0	57	1	1
0	0	58	1	1	0	0	58	1	1	0	0	58	1	1	0	0	58	1	1
0	0	59	1	1	0	0	59	1	1	0	0	59	1	1	0	0	59	1	1
0	0	60	1	1	0	0	60	1	1	0	0	60	1	1	0	0	60	1	1
0	0	61	1	1	0	0	61	1	1	0	0	61	1	1	0	0	61	1	1
0	0	62	1	1	0	0	62	1	1	0	0	62	1	1	0	0	62	1	1
0	0	63	1	1	0	0	63	1	1	0	0	63	1	1	0	0	63	1	1
0	0	64	1	1	0	0	64	1	1	0	0	64	1	1	0	0	64	1	1
0	0	65	1	1	0	0	65	1	1	0	0	65	1	1	0	0	65	1	1
0	0	66	1	1	0	0	66	1	1	0	0	66	1	1	0	0	66	1	1
0	0	67	1	1	0	0	67	1	1	0	0	67	1	1	0	0	67	1	1
0	0	68	1	1	0	0	68	1	1	0	0	68	1	1	0	0	68	1	1
0	0	69	1	1	0	0	69	1	1	0	0	69	1	1	0	0	69	1	1
0	0	70	1	1	0	0	70	1	1	0	0	70	1	1	0	0	70	1	1
0	0	71	1	1	0	0	71	1	1	0	0	71	1	1	0	0	71	1	1
0	0	72	1	1	0	0	72	1	1	0	0	72	1	1	0	0	72	1	1
0	0	73	1	1	0	0	73	1	1	0	0	73	1	1	0	0	73	1	1
0	0	74	1	1	0	0	74	1	1	0	0	74	1	1	0	0	74	1	1
0	0	75	1	1	0	0	75	1	1	0	0	75	1	1	0	0	75	1	1
0	0	76	1	1	0	0	76	1	1	0	0	76	1	1	0	0	76	1	1
0	0	77	1	1	0	0	77	1	1	0	0	77	1	1	0	0	77	1	1
0	0	78	1	1	0	0	78	1	1	0	0	78	1	1	0	0	78	1	1
0	0	79	1	1	0	0	79	1	1	0	0	79	1	1	0	0	79	1	1
0	0	80	1	1	0	0	80	1	1	0	0	80	1	1	0	0	80	1	1
0	0	81	1	1	0	0	81	1	1	0	0	81	1	1	0	0	81	1	1
0	0	82	1	1	0	0	82	1	1	0	0	82	1	1	0	0	82	1	1
0	0	83	1	1	0	0	83	1	1	0	0	83	1	1	0	0	83	1	1
0	0	84	1	1	0	0	84	1	1	0	0	84	1	1	0	0	84	1	1
0	0	85	1	1	0	0	85	1	1	0	0	85	1	1	0	0	85	1	1
0	0	86	1	1	0	0	86	1	1	0	0	86	1	1	0	0	86	1	1
0	0	87	1	1	0	0	87	1	1	0	0	87	1	1	0	0	87	1	1
0	0	88	1	1	0	0	88	1	1	0	0	88	1	1	0	0	88	1	1
0	0	89	1	1	0	0	89	1	1	0	0	89	1	1	0	0	89	1	1
0	0	90	1	1	0	0	90	1	1	0	0	90	1	1	0	0	90	1	1
0	0	91	1	1	0	0	91	1	1	0	0	91	1	1	0	0			

atomes d'hydrogène un coefficient d'agitation thermique isotrope de $5,5 \text{ \AA}^2$. L'indice de désaccord final calculé après une remise à l'échelle de chaque zone est alors réduit à 0,108 (réflexions inobservées exclues). L'erreur moyenne entre les 250 phases calculées par le programme et celles obtenues après l'affinement est de 20° . Les valeurs définitives des coordonnées atomiques, des coefficients d'agitation thermique anisotrope et des écarts-types sont consignées dans le Tableau 1. Les facteurs de structure observés et calculés figurent dans le Tableau 2.

Les facteurs de diffusion atomique employés pour C, H, O et N proviennent [des *International Tables*

for *X-ray Crystallography* (1962). Nous avons utilisé pour les séries de Fourier et moindres carrés les programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Saunderson (1966) adaptés pour la calculatrice GE 425/16K par Evrard (non publié).

Description et discussion de la structure

Conformation de la molécule

Les distances et angles entre les atomes de la molécule de TEE sont indiqués dans le Tableau 3 et sur la Fig. 1. Leurs valeurs sont comparées à celles trouvées pour le bromhydrate et le chlorhydrate de la tyrosine

Tableau 3. Distances interatomiques et angles valenciels dans les composés: TEE, Tyr.HCl et Tyr.HBr*

	TEE	Tyr.HCl*	Tyr.HBr*
O(1)—C(1)	$1,386 \pm 0,014 \text{ \AA}$	$1,374 \text{ \AA}$	$1,42 \text{ \AA}$
C(1)—C(2)	$1,393 \pm 0,019$	$1,350$	$1,45$
C(2)—C(3)	$1,397 \pm 0,018$	$1,372$	$1,40$
C(3)—C(4)	$1,377 \pm 0,020$	$1,395$	$1,44$
C(4)—C(5)	$1,365 \pm 0,020$	$1,399$	$1,45$
C(5)—C(6)	$1,400 \pm 0,019$	$1,404$	$1,37$
C(1)—C(6)	$1,362 \pm 0,020$	$1,399$	$1,39$
C(4)—C(7)	$1,515 \pm 0,016$	$1,522$	$1,57$
C(7)—C(8)	$1,561 \pm 0,018$	$1,530$	$1,47$
C(8)—N(1)	$1,479 \pm 0,015$	$1,484$	$1,49$
C(8)—C(9)	$1,495 \pm 0,018$	$1,510$	$1,55$
C(9)—O(2)	$1,226 \pm 0,020$	$1,270$	$1,26$
C(9)—O(3)	$1,302 \pm 0,019$	$1,265$	$1,29$
O(3)—C(10)	$1,491 \pm 0,020$		
C(10)—C(11)	$1,385 \pm 0,032$		

* Les écarts-types dans Tyr.HCl et Tyr.HBr sont respectivement de l'ordre 0,03 et 0,05 Å.

O(1)—C(1)—C(2)	$120,7 \pm 1,1^\circ$	123°	120°
O(1)—C(1)—C(6)	$119,0 \pm 1,2$	121	117
C(2)—C(1)—C(6)	$120,2 \pm 1,2$	116	122
C(1)—C(2)—C(3)	$118,2 \pm 1,2$	120	117
C(2)—C(3)—C(4)	$121,3 \pm 1,3$	121	122
C(3)—C(4)—C(5)	$119,8 \pm 1,2$	119	116
C(3)—C(4)—C(7)	$119,8 \pm 1,1$	119	121
C(5)—C(4)—C(7)	$120,4 \pm 1,2$	122	122
C(4)—C(5)—C(6)	$119,6 \pm 1,3$	120	122
C(1)—C(6)—C(5)	$120,8 \pm 1,3$	118	118
C(4)—C(7)—C(8)	$113,6 \pm 1,0$	113	116
N(1)—C(8)—C(7)	$112,0 \pm 1,0$	111	108
N(1)—C(8)—C(9)	$107,9 \pm 1,1$	108	109
C(7)—C(8)—C(9)	$110,3 \pm 1,1$	110	111
O(2)—C(9)—O(3)	$124,9 \pm 1,3$	121	126
O(2)—C(9)—C(8)	$121,6 \pm 1,3$	122	116
O(3)—C(9)—C(8)	$113,4 \pm 1,2$	118	116
C(9)—O(3)—C(10)	$115,8 \pm 1,3$		
O(3)—C(10)—C(11)	$110,4 \pm 1,8$		

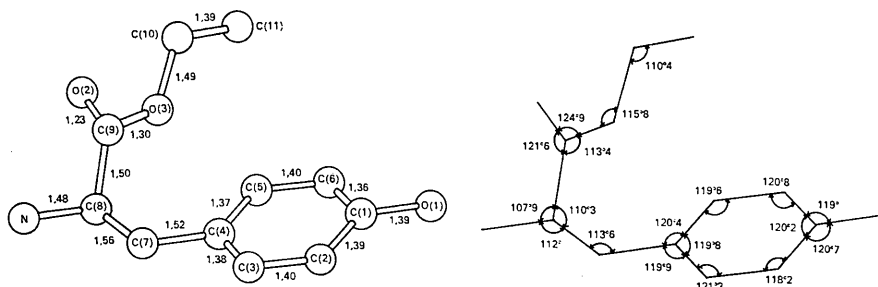


Fig. 1. Distances interatomiques (Å) et angles valenciels dans la molécule de TEE.

(Srinivasan, 1959). La Fig. 2 représente la forme et l'orientation des ellipsoïdes de vibration thermique de chaque atome, les atomes d'hydrogène exceptés.

Les distances C(9)–O(3) (1,30 Å) et C(9)–O(2) (1,23 Å) correspondent à celles rencontrées dans la plupart des esters pour des liaisons covalentes simples et doubles (*Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, 1965). La longueur C(8)–N(1) (1,48 Å) est en accord avec celle trouvée dans de nombreux acides aminés pour une covalence simple avec un atome d'azote à entourage tétraédrique. Nous trouvons pour la liaison C(8)–C(9) une distance (1,50 Å) plus courte que la valeur standard admise pour une liaison C–C (1,545 Å). Ce raccourcissement se retrouve régulièrement dans les acides aminés: il a été expliqué par un effet d'hyperconjugaison avec la liaison C=O (Gurskaya, 1968). La distance très petite entre C(10) et C(11) (1,38 Å) n'est pas significative: nous n'avons pas appliqué de correction pour les mouvements moléculaires alors que l'agitation thermique des atomes de carbone C(10) et C(11) est très élevée. De fait, ils sont situés en bout de chaîne et occupent dans le cristal une sorte de cavité dans laquelle ils ont une plus grande liberté de mouvement (Figs. 2 et 4).

L'équation du plan moyen du cycle benzénique a été calculée par moindres carrés (Ahmed *et al.*, NRC-22): $0,6402X + 0,4966Y - 0,5861Z = -3,2424$ (X , Y , et Z sont donnés en Å).

Les écarts à ce plan sont les suivants:

C(1)	–0,0174 Å
C(2)	0,0120
C(3)	–0,0056

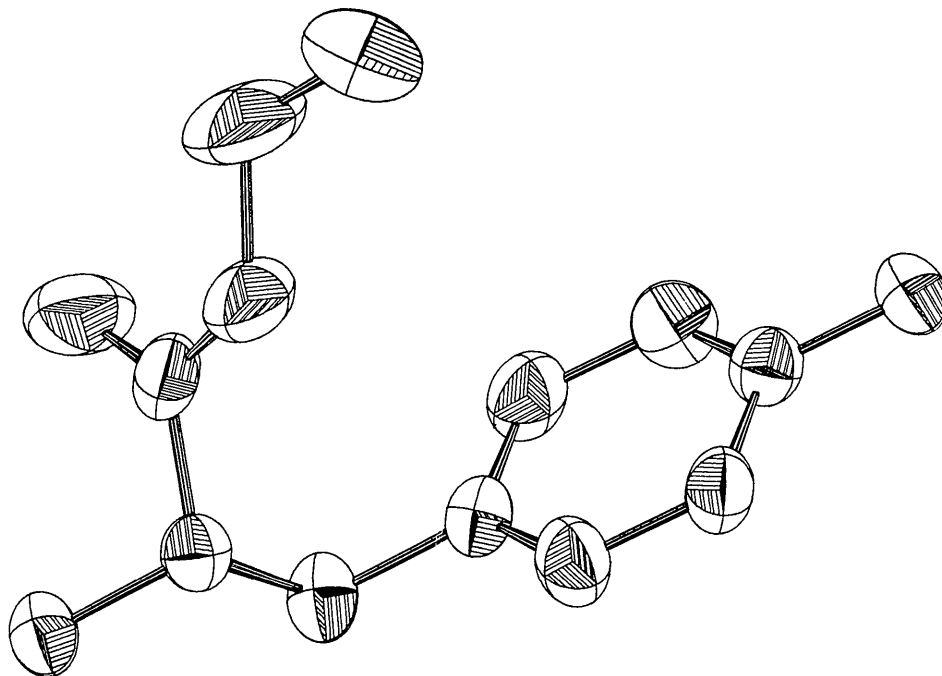


Fig. 2. Représentation des ellipsoïdes de vibration thermique des atomes de la molécule de TEE (hydrogènes exceptés) obtenue par le programme ORTEP (Johnson, 1965).

C(4)	0,0040
C(5)	0,0089
C(6)	0,0158

Ces valeurs étant comparables aux écarts-types des coordonnées atomiques, le cycle peut être considéré comme plan.

Les atomes O(1) et C(7) sont situés dans le prolongement du cycle; leurs écarts au plan benzénique ne sont pas significatifs:

O(1)	0,0204 Å
C(7)	0,0003

Etant donné l'hybridation sp^2 du C(9), les atomes O(2), O(3), C(8) et C(9) doivent être coplanaires; ce qui est vérifié. Leurs écarts au plan moyen ($0,1691X + 0,7458Y + 0,6443Z = 0,0716$) sont:

O(2)	0,008 Å
O(3)	0,007
C(8)	0,006
C(9)	–0,029

Dans son ensemble, la molécule évoque la forme d'un 'scorpion', conformation que l'on retrouve dans d'autres composés de la tyrosine. Nous indiquons dans le Tableau 4 les angles, dont la nomenclature admise pour la description de la conformation des acides aminés et des polypeptides, a été introduite par Edsall, Flory, Kendrew, Liquori, Nemethy & Ramachandran (1966). Leurs valeurs sont comparées à celles du bromhydrate de tyrosine et des chlorhydrates de tyrosine et de glycytyrosine (Lakshminarayanan, Sasisekharan

& Ramachandran, 1967). Il ressort de ce Tableau que la tyrosine adopte, dans les quatre composés cités, la même conformation. Celle-ci n'est pas modifiée par la présence d'un radical fixé sur la fonction amine ou carboxyle. Dans la phénylalanine, par contre, dont la structure est cependant voisine de celle de la tyrosine, la substitution sur l'une ou l'autre de ces fonctions modifie sensiblement la conformation de l'acide aminé. Le Tableau 4 montre que le bromhydrate de l'ester nitrobenzylique de la thréonylphénylalanine et la glycylphénylalanine adoptent approximativement la même forme 'scorpion', tandis que la phénylalanine. HCl présente une conformation plus allongée (Lakshminarayanan *et al.*, 1967).

Cohésion du cristal

Les Figs. 3 et 4 représentent les projections (100) ($x = \frac{1}{2}$) et (001) de la maille cristalline. Les molécules sont empilées en colonnes allongées suivant l'axe c (axe d'allongement) (Fig. 3). Ces colonnes sont juxtaposées dans le plan cb et décalées l'une par rapport à l'autre de $\frac{1}{2}c$. La cohésion dans ce plan est assurée par des ponts d'hydrogène entre l'atome d'oxygène phénolique d'une molécule (A) et les atomes d'azote de deux molécules adjacentes (B) et (B'). La Fig. 3 montre la répartition en quinconce et l'enchaînement des molécules dans le plan (100).

De plus, la Fig. 4 indique que chaque molécule est orientée de façon à être liée aux deux molécules voisines dans la direction de a ; d'un côté en mettant son groupe NH_2 en contact avec un groupe hydroxyle d'une molécule supérieure, de l'autre son OH avec le groupe aminé de la molécule inférieure. Cette disposition permet la formation de liaisons hydrogène dans la direction [100]. La cohésion est ainsi assurée dans les trois dimensions.

Les distances intermoléculaires les plus courtes correspondent aux liaisons hydrogène décrites ci-dessus; leurs valeurs sont les suivantes:

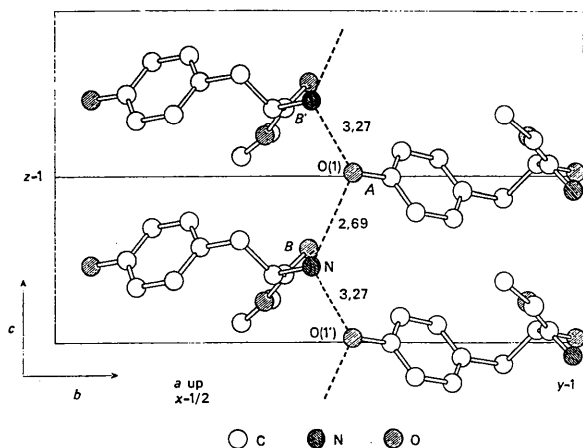


Fig. 3. Projection de la structure suivant l'axe a ($x = \frac{1}{2}$) et représentation des ponts d'hydrogène dans le plan (100). Les distances sont en Å.

Tableau 4. Angles de conformation dans plusieurs dérivés de la tyrosine et de la phénylalanine

	TEE	Tyr. HCl	Tyr. HBr	Gly. Tyr. HCl	Phal. HCl	Th. Phal. NBE. HBr	Gly. Phal. Gly
ψ_1	141,1°	149,6°	154,7°	149,1°	177,5°	117,9°	—
ψ_2	319,2	323,9	322,2	326,6	358,1	304,5	314,0°
χ_1	180,0	185,2	187,3	189,8	62,1	172,0	185,3
χ_{21}	70,6	64,3	64,7	65,3	83,6	83,6	102,5
χ_{22}	251,8	243,7	250,3	241,6	262,4	266,9	278,5

N-O(1)	2,69 Å
N-O(1')	3,28
N-O(1'')	3,07

Le spectre infrarouge obtenu à partir d'une poudre cristalline de TEE (2,5 mg de TEE pour 288 mg de KBr) (Fig. 5) contient les deux pics de vibration caractéristiques d'un groupe NH_2 non perturbé, ordinairement situés pour les acides aminés entre 3260 et 3390 cm^{-1} (Bellamy, 1966). Cette indication laisse supposer que les deux interactions $\text{N-H} \dots \text{O}$ à partir des atomes d'hydrogène de l'atome d'azote sont faibles et doivent par conséquent s'accorder aux deux distances les plus longues (3,07 et 3,28 Å). La courte distance entre N(1) et O(1) (2,69 Å) suggère une liaison hydro-

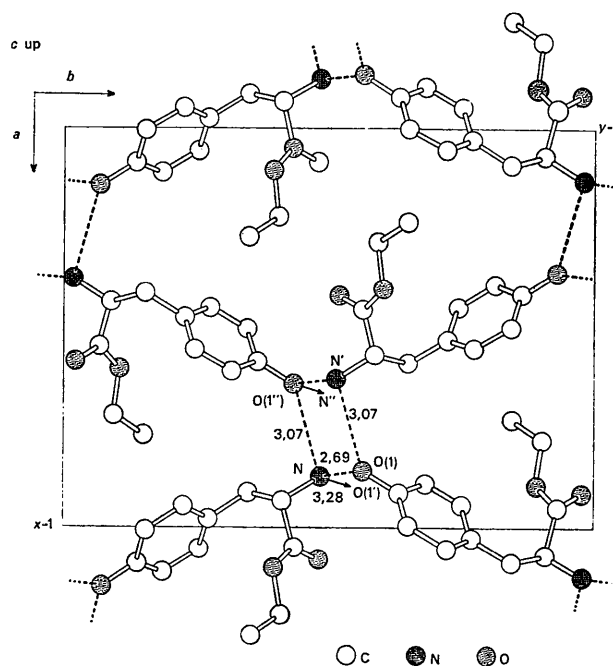


Fig. 4. Projection de la structure suivant c . Représentation des ponts d'hydrogène assurant la cohésion dans les trois dimensions. Distances en Å.

gène beaucoup plus étroite confirmée sur le spectre par un massif centré à $\pm 2550 \text{ cm}^{-1}$. Celle-ci pourrait être ionisée par transfert vers l'atome d'azote du proton phénolique. Les angles de valence observés pour les atomes d'azote et d'oxygène du phénol sont un argument en faveur de cette hypothèse. En effet, si l'on admet que la liaison $\text{N-H}^+ \dots \text{O}^-$ est en ligne droite, on constate que l'angle $\text{C}(8)\text{-N-H}^+$ est tétraédrique ($108,4^\circ$) tandis que l'angle $\text{C}(1'')\text{-O}(1'')\text{-H}^+$ est de $120,2^\circ$ ce qui ne correspond plus au schéma d'hybridation sp^3 de l'oxygène.

Tableau 5. Angles de valence des atomes d'azote et d'oxygène du phénol

(Cfr. Fig. 4)

$\text{C}(8)\text{-N-O}(1)$	$108,4^\circ$
$\text{C}(8)\text{-N-O}(1')$	$121,7$
$\text{C}(8)\text{-N-O}(1'')$	$107,0$
$\text{C}(1'')\text{-O}(1'')\text{-N}$	$135,4$
$\text{C}(1'')\text{-O}(1'')\text{-N}'$	$103,2$
$\text{C}(1'')\text{-O}(1'')\text{-N}''$	$120,2$

Nous tenons à remercier l'IRISA pour le mandat accordé à l'un d'entre nous. Nous exprimons notre gratitude à Mr G. Lichtfus qui a eu l'amabilité de prendre les spectres infrarouges.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. G. & SAUNDERSON, C. P. (1966). *NRC Crystallographic Program for the IBM/360 system*.
- BELLAMY, L. J. (1966). *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. London: Methuen.
- CRUICKSHANK, D. W. J., PILLING, D. E., BUJOSA, A., LOVELL, F. M. & TRUTER, M. R. In *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. Oxford: Pergamon Press.
- DIXON, M. & WEBB, E. C. (1964). *Enzymes*. London: Longmans.
- EDSALL, J. T., FLORY, P. J., KENDREW, J. C., LIQUORI, A. M., NEMETHY, G. & RAMACHANDRAN, G. N. (1966). *J. Mol. Biol.* **15**, 399.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91.

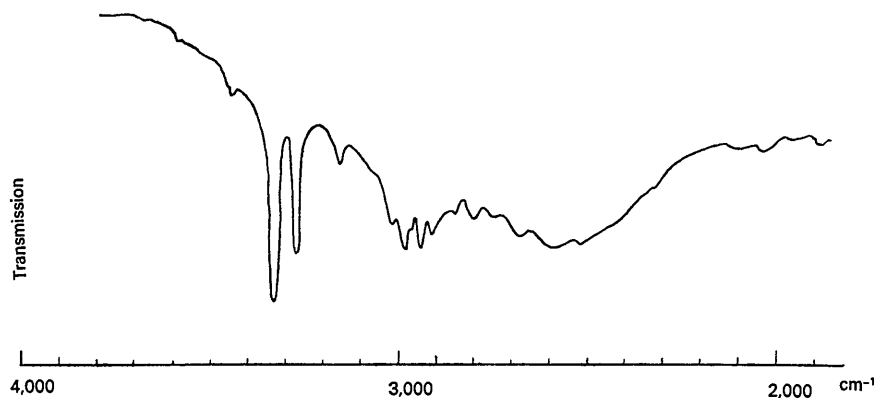


Fig. 5. Spectre infrarouge du TEE entre 1800 et 4000 cm^{-1} (2,5 mg de TEE pour 288 mg de KBr).

- GURSKAYA, G. V. (1968). *The Molecular Structure of Aminoacids*. New York: Consultants Bureau.
- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 45.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*. ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LAKSHMINARAYANAN, A. V., SASISEKHARAN, V. & RAMACHANDRAN, G. N. (1967). *Conformation of Biopolymers*, Vol. 1, p. 61. London, New York: Academic Press.
- SRINIVASAN, R. (1959). *Proc. Indian Acad. Sci. A* **49**, 340, **A50**, 19.
- Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (1965). London: The Chemical Society.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 152.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 2124

X-ray Diffraction Studies on the Transformation of Kaolinite into Metakaolin. II. Study of layer shift

BY G. B. MITRA AND S. BHATTACHERJEE

Department of Physics, Indian Institute of Technology, Kharagpur, India

(Received 13 October 1969 and in revised form 2 January 1970)

The shift of kaolin layers with respect to adjacent layers at different stages of dehydration has been investigated by X-ray diffraction studies of the 020 reflexion of kaolinite. The proportion of planes affected by the defect has been studied quantitatively at different stages of dehydration by a single-line technique similar to that developed by Mitra & Bhattacharjee (1969*a*). A method for separating two partially overlapped lines has also been developed and applied to recover the 020 line which was found to overlap the 110 line. It is concluded that the probability of layer shift increases with dehydration and the crystallite can withstand a relatively larger proportion of planes affected by interlayer variation than by layer shift defects. The defect becomes maximum at about 400°C leading to the collapse of the kaolinite structure and the formation of metakaolin.

Introduction

The dehydration transformation of kaolinite into metakaolin is a subject of immense interest and various authors, *e.g.* Brindley & Nakahira (1959), Johns (1953) and Mitra (1963), have offered different explanations of the transformation process. Mitra (1963) has shown that kaolinite is subject to two specific types of structural defect:

- I. Variability of the interlayer spacings.
- II. Shifting of the kaolin layers with respect to adjacent layers by $\frac{1}{3}b$ or $\frac{2}{3}b$.

Mitra (1963) described methods of quantitatively evaluating the extent and the probability of these defects in kaolinite and on the basis of his measurements suggested that these defects were likely to be transmitted to and influence the structural changes during dehydration leading to the formation of metakaolin.

Acting on this suggestion, Mitra & Bhattacharjee (1969*a, b*) have studied the extent of the defects of type I mentioned above and the proportion of planes subject to such defects and have arrived at conclusions regarding the structural changes accompanying the dehydration transformation of kaolinite into metakaolin. The above work constitutes part I of the investigation and the present work, part II. The present

work aims at studying quantitatively the defects of type II mentioned above during the dehydration transformation. The objective is the same as in part I; *viz.*, to understand the structural changes taking place during the transformation.

Experimental details and observations

As in the case of part I (Mitra & Bhattacharjee, 1969*b*) a powdered sample of kaolinite from Georgia, U.S.A., was selected for the present work. The average chemical composition of the sample has already been reported in part I. The powdered sample was dehydrated exactly in the way described.

For studying the defects of type II, it was necessary as shown by Mitra (1963) to obtain pure diffraction line profiles of reflexions from planes $hk0$ ($k \neq 3n$, n being an integer). The X-ray diffraction technique for obtaining the line profiles is the same as described by Mitra & Bhattacharjee (1969*b*). The various reflexions were recorded by a fixed count technique using a Norelco X-ray diffractometer fitted with a Geiger-Müller tube connected to a decade counter so that the overall accuracy of measurement of the intensity was of the order of 1%. It was observed that most of the line profiles of reflexions from planes $hk0$ ($k \neq 3n$) were