

## Structure Cristalline de Dérivés d'Acides Aminés. IV. Le Composé d'Addition LiBr·Glycylglycylglycine

PAR RÉGINALD MEULEMANS, PAUL PIRET ET MAURICE VAN MEERSSCHE

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

(Reçu le 17 septembre 1970)

Crystals of LiBr·glycylglycylglycine are orthorhombic, space group  $P2_12_12_1$  with  $a = 4.927$ ,  $b = 24.745$ ,  $c = 8.342$  Å and  $Z = 4$ . The X-ray intensity data were collected with a four-circle automatic diffractometer and Mo  $K\alpha$  radiation. The structure was refined by least squares to an  $R$  value of 0.048 for the 781 observed reflexions. Atomic positions, anisotropic thermal parameters, bond lengths and coordinations are given.

### Introduction

Dans les parties II et III de cette série, nous avons décrit la conformation de dipeptides dans les composés d'addition LiBr·L-alanyl-glycine·2H<sub>2</sub>O (Declercq, Meulemans, Piret & Van Meerssche, 1971) LiBr·glycylglycine et CaCl<sub>2</sub>·2glycylglycine (Meulemans, Piret & Van Meerssche, 1971). Par ailleurs, Van der Helm & Willoughby (1969) ont étudié la structure de CaCl<sub>2</sub>·glycylglycylglycine·3H<sub>2</sub>O. La présente étude pourra utilement compléter ces résultats, ainsi que ceux concernant les tripeptides purs ou leurs complexes avec des métaux de transition (voir Freeman, 1967).

### Obtention des cristaux

Les cristaux de LiBr·glycylglycylglycine, décrits pour la première fois par Pfeiffer (1924), s'obtiennent par dissolution, dans un minimum d'eau, de bromure de lithium et de glycylglycylglycine (en abrégé GGG) dans les proportions molaires 3:1. De minuscules prismes

incolores, parfois maclés en croix, apparaissent après quelques heures. Il est très difficile de les faire croître.

### Données cristallographiques



Poids moléculaire 276,02

Orthorhombique;  $P2_12_12_1$

Paramètres de la maille (mesurés au diffractomètre) avec écart-type:

$$a = 4,927(3), b = 24,745(15), c = 8,342(5) \text{ \AA}$$

Volume de la maille: 1017 Å<sup>3</sup>

Densité calculée ( $Z = 4$ ): 1,802 g.cm<sup>-3</sup>

Densité mesurée (par flottaison): 1,790 g.cm<sup>-3</sup>

$F(000)$ : 552.

### Obtention des intensités

Diffractomètre automatique à 4 cercles 'Picker'.

Dimensions du cristal: 0,1 × 0,06 × 0,06 mm.

Rayonnement Mo  $K\alpha$  ( $\lambda = 0,7107$  Å); filtre en zirconium.

Détection par compteur à scintillation effectuant un balayage  $\omega$ - $2\theta$  de 1,30° à une vitesse de 1° par minute.

Temps de comptage du bruit de fond: 2 × 30 secondes.

Nombre de réflexions mesurées: 1073.

Nombre de réflexions d'intensité supérieure au seuil admis: 781.

Correction par les facteurs de Lorentz et de polarisation.

Mise à l'échelle absolue par la statistique de Wilson.

### Détermination de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd, grâce à plusieurs synthèses de Fourier successives. L'affinement par moindres carrés et la détermination de la position des atomes d'hydrogène ont

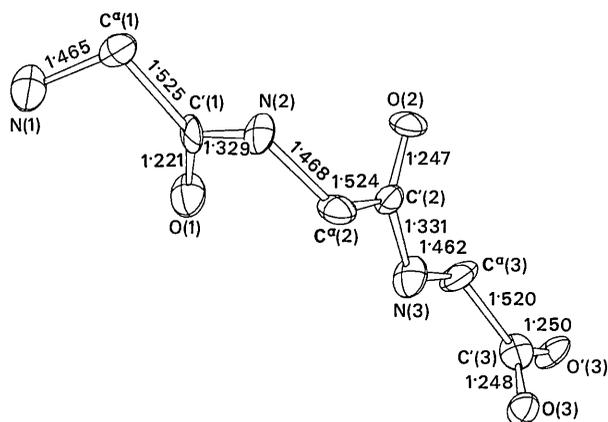


Fig. 1. La molécule de glycylglycylglycine avec la numérotation des atomes et les longueurs de liaison (Å).

été menés de la même manière que pour LiBr.L-alanylglycine (Declercq *et al.* 1971). Les constantes  $P_1$  et  $P_2$  intervenant dans l'expression du poids statistique valent 24,6 et 0,013. L'indice de désaccord  $R$  est finalement de 4,8% pour les 781 réflexions observées.

Les coordonnées atomiques sont indiquées dans le Tableau 1, les paramètres thermiques anisotropes dans le Tableau 2. Les facteurs de structure observés et calculés peuvent être obtenus en s'adressant au laboratoire.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques avec écart-type*

| Constantes de température avant affinement anisotrope.<br>LiBr. glycyglycylglycine |             |            |             |                         |
|--|-------------|------------|-------------|-------------------------|
|  | <i>x</i>    | <i>y</i>   | <i>z</i>    | <i>B</i> <sub>iso</sub> |
| N(1)   | 0,8085 (19) | 0,0181 (3) | -0,5461 (9) | 3,18 Å <sup>2</sup>     |
| C <sup>α</sup> (1)   | 0,7214 (22) | 0,0747 (3) | -0,5500 (9) | 2,14                    |
| C'(1)  | 0,6204 (18) | 0,0892 (3) | -0,3826 (9) | 1,68                    |
| O(1)   | 0,7192 (14) | 0,0683 (2) | -0,2636 (6) | 2,59                    |
| N(2)   | 0,4186 (14) | 0,1247 (2) | -0,3731 (8) | 2,23                    |
| C <sup>α</sup> (2)   | 0,3188 (21) | 0,1433 (3) | -0,2168 (8) | 1,90                    |
| C'(2)  | 0,5424 (16) | 0,1729 (2) | -0,1259 (9) | 1,64                    |
| O(2)   | 0,7013 (14) | 0,2049 (3) | 0,1955 (6)  | 2,10                    |
| N(3)   | 0,5508 (16) | 0,1634 (3) | 0,0310 (8)  | 2,02                    |
| C <sup>α</sup> (3)   | 0,7389 (19) | 0,1919 (3) | 0,1379 (10) | 2,83                    |
| C'(3)  | 0,6191 (19) | 0,2028 (2) | 0,3027 (9)  | 1,80                    |
| O(3)   | 0,3803 (12) | 0,1885 (2) | 0,3293 (6)  | 1,85                    |
| O'(3)  | 0,7706 (11) | 0,2264 (2) | 0,4005 (6)  | 2,26                    |
| Br <sup>-</sup>  | 0,1958 (2)  | 0,0475 (0) | 0,1384 (1)  | 3,15                    |
| Li <sup>+</sup>  | 0,1436 (30) | 0,2500 (5) | 0,3837 (18) | 4,33                    |
| H(1)   | 0,635 (26)  | 0,007 (5)  | -0,529 (15) | 4,53                    |
| H(2)   | 0,943 (26)  | 0,008 (5)  | -0,498 (14) | 4,53                    |
| H(3)   | 0,785 (30)  | 0,005 (5)  | -0,631 (14) | 4,53                    |
| H(4)   | 0,607 (23)  | 0,084 (4)  | -0,600 (13) | 3,23                    |
| H(5)   | 0,470 (24)  | 0,104 (4)  | -0,596 (13) | 3,23                    |
| H(6)   | 0,349 (24)  | 0,137 (4)  | -0,462 (13) | 3,33                    |
| H(7)   | 0,252 (22)  | 0,113 (4)  | -0,157 (12) | 2,83                    |
| H(8)   | 0,197 (25)  | 0,178 (4)  | -0,216 (12) | 2,83                    |
| H(9)   | 0,480 (23)  | 0,133 (4)  | 0,060 (13)  | 3,03                    |
| H(10)  | 0,914 (25)  | 0,178 (4)  | 0,144 (15)  | 4,23                    |
| H(11)  | 0,860 (27)  | 0,220 (4)  | 0,121 (13)  | 4,23                    |

## Description de la structure

La Fig. 1 représente la molécule de GGG avec la numérotation des atomes et les ellipsoïdes thermiques

(tracés à 50% de probabilité). Les longueurs de liaison et les angles de valence sont donnés dans le Tableau 3; les angles conformationnels  $\varphi$ ,  $\omega$ ,  $\psi$  et  $\nu^\circ$ , tels qu'ils ont été définis par Edsall, Flory, Liquori, Némethy, Ramachandran & Scheraga (1966) et Ramachandran & Sasisekharan (1968), figurent dans le Tableau 4. Aucune de ces valeurs n'est exceptionnelle. Elles seront comparées dans une publication ultérieure aux données de la littérature.

Tableau 3. *Longueurs de liaison et angles de valence*

|                               |              |                                |           |
|-------------------------------|--------------|--------------------------------|-----------|
| N(1)-C <sup>α</sup> (1)       | 1,465 (10) Å | N(1)-H(1)                      | 1,07 (12) |
| C <sup>α</sup> (1)-C'(1)      | 1,525 (11)   | N(1)-H(2)                      | 0,81 (12) |
| C'(1)-O(1)                    | 1,221 (09)   | N(1)-H(3)                      | 0,92 (12) |
| C'(1)-N(2)                    | 1,329 (10)   | C <sup>α</sup> (1)-H(4)        | 0,74 (11) |
| N(2)-C <sup>α</sup> (2)       | 1,468 (10)   | C <sup>α</sup> (1)-H(5)        | 1,11 (11) |
| C <sup>α</sup> (2)-C'(2)      | 1,524 (12)   | N(2)-H(6)                      | 0,87 (11) |
| C'(2)-O(2)                    | 1,247 (09)   | C <sup>α</sup> (2)-H(7)        | 0,96 (10) |
| C'(2)-N(3)                    | 1,331 (10)   | C <sup>α</sup> (2)-H(8)        | 1,05 (10) |
| N(3)-C <sup>α</sup> (3)       | 1,462 (11)   | N(3)-H(9)                      | 0,86 (11) |
| C <sup>α</sup> (3)-C'(3)      | 1,520 (12)   | C <sup>α</sup> (3)-H(10)       | 0,93 (12) |
| C'(3)-O(3)                    | 1,248 (11)   | C <sup>α</sup> (3)-H(11)       | 0,92 (12) |
| C'(3)-O'(3)                   | 1,250 (10)   |                                |           |
| N(1)-C <sup>α</sup> (1)-C'(1) | 107,5°       | C <sup>α</sup> (2)-C'(2)-O(2)  | 121,4     |
| C <sup>α</sup> (1)-C'(1)-N(2) | 117,1        | N(3)-C'(3)-O(2)                | 123,2     |
| C <sup>α</sup> (1)-C'(1)-O(1) | 120,9        | C'(2)-N(3)-C <sup>α</sup> (3)  | 122,2     |
| N(2)-C'(1)-O(1)               | 122,0        | N(3)-C <sup>α</sup> (3)-C'(3)  | 112,9     |
| C'(1)-N(2)-C <sup>α</sup> (2) | 120,7        | C <sup>α</sup> (3)-C'(3)-O(3)  | 118,5     |
| N(2)-C <sup>α</sup> (2)-C'(2) | 110,5        | C <sup>α</sup> (3)-C'(3)-O'(3) | 116,2     |
| C <sup>α</sup> (2)-C'(2)-N(3) | 115,3        | O'(3)-C'(2)-O(3)               | 125,3     |

Tableau 4. *Angles de conformation*

|                |                |                  |                 |
|----------------|----------------|------------------|-----------------|
| —              | —              | $\varphi_2$ -62° | $\varphi_3$ -3° |
| $\psi_1$ 32°   | $\psi_2$ 40    | $\psi_3'$ -1     |                 |
| $\omega_1$ 3,4 | $\omega_2$ 5,0 | $\psi_3$ 178     |                 |
| $\nu_1$ -4,6   | $\nu_2$ -3,7   | —                |                 |

Le groupe 'carboxylique' est plan; les écarts des atomes C(3), C'(3), O(3), O'(3) au plan moyen calculé par moindres carrés valent 0,001, -0,004, 0,002 et 0,002 Å. Par contre les groupes 'peptidiques' ne présentent pas une planéité rigoureuse: les distances aux plans moyens sont indiquées dans le Tableau 5.

Tableau 2. *Paramètres thermiques anisotropes*

Facteurs de température de la forme  $\exp[-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{23}kl + B_{31}lh + B_{12}hk)]$ .

|                    |         |         |         |          |          |          |
|--------------------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| N(1)               | 0,04096 | 0,00107 | 0,01110 | -0,00065 | 0,00423  | -0,00230 |
| C <sup>α</sup> (1) | 0,04461 | 0,00098 | 0,00599 | 0,00196  | 0,00903  | 0,00018  |
| C'(1)              | 0,04395 | 0,00044 | 0,00553 | -0,00241 | -0,00869 | -0,00170 |
| O(1)               | 0,04261 | 0,00097 | 0,00761 | 0,00263  | -0,01096 | -0,00063 |
| N(2)               | 0,02479 | 0,00081 | 0,00455 | 0,00171  | -0,01101 | -0,00134 |
| C <sup>α</sup> (2) | 0,03757 | 0,00076 | 0,00436 | -0,00358 | -0,00418 | 0,00084  |
| C'(2)              | 0,02688 | 0,00072 | 0,00541 | 0,00284  | 0,00738  | 0,00035  |
| O(2)               | 0,02908 | 0,00083 | 0,00530 | -0,00061 | -0,00144 | 0,00196  |
| N(3)               | 0,03194 | 0,00113 | 0,00664 | 0,00019  | -0,00842 | -0,00192 |
| C <sup>α</sup> (3) | 0,04130 | 0,00149 | 0,00617 | -0,00268 | 0,01444  | -0,00148 |
| C'(3)              | 0,03530 | 0,00094 | 0,00451 | 0,00108  | -0,01286 | 0,00026  |
| O(3)               | 0,01983 | 0,00089 | 0,00746 | -0,00100 | 0,00275  | -0,00099 |
| O'(3)              | 0,02269 | 0,00145 | 0,00472 | -0,00203 | 0,00122  | -0,00229 |
| Br <sup>-</sup>    | 0,03834 | 0,00145 | 0,01013 | -0,00420 | 0,00663  | -0,00032 |

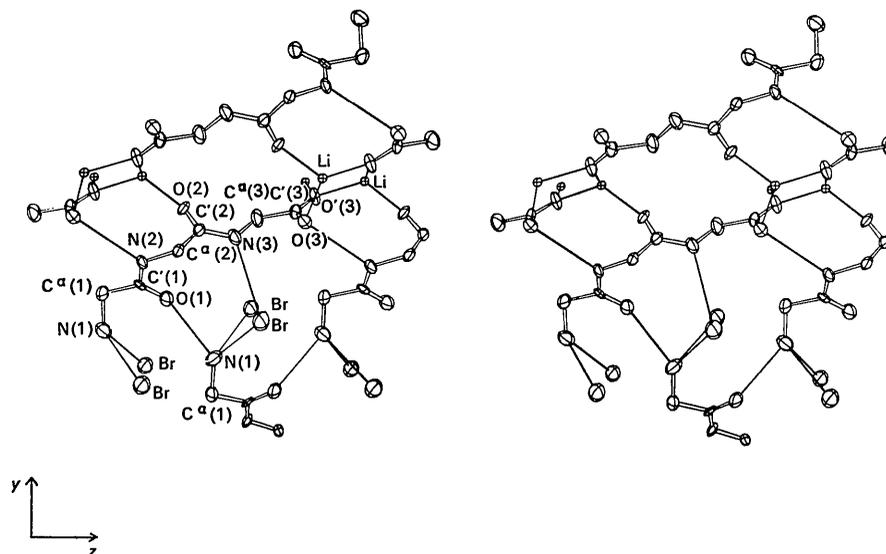
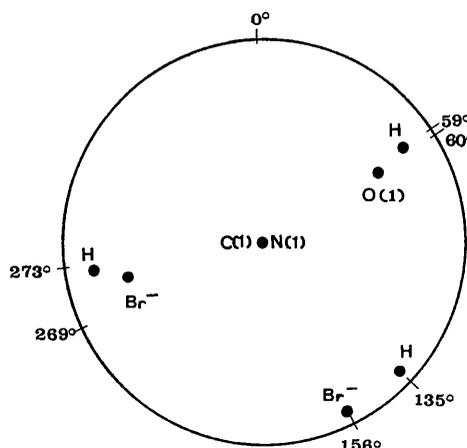
Fig. 2. Vue stéréoscopique de la structure suivant l'axe *a* montrant les liaisons intermoléculaires.

Tableau 5. Distances aux plans moyens des groupes peptidiques

| I                  |            | II                 |            |
|--------------------|------------|--------------------|------------|
| C <sup>α</sup> (1) | -0,017 (9) | C (2)              | -0,025 (9) |
| C'(1)              | 0,001 (8)  | C'(2)              | 0,016 (7)  |
| O(1)               | 0,007 (6)  | O(2)               | 0,003 (6)  |
| N(2)               | 0,033 (6)  | N(3)               | 0,038 (7)  |
| C <sup>α</sup> (2) | -0,024 (9) | C <sub>β</sub> (3) | -0,031 (9) |

Les liaisons hydrogène (3 N-H ... Br<sup>-</sup> et 2 N-H ... O) et les liaisons ion-dipole (4 Li<sup>+</sup> ... O) sont représentées à la Fig. 2. L'azote terminal N(1) est lié à deux bromes et à un oxygène peptidique O(1) d'une autre molécule (Fig. 3). L'azote N(2) est lié à l'oxygène carboxylique O(3) d'une troisième molécule. L'oxygène O(2) est lié à Li<sup>+</sup>, l'azote N(3) à Br<sup>-</sup>. Les oxygènes

Fig. 3. Projection stéréographique selon N(1)-C<sup>α</sup>(1) montrant l'entourage de N(1).

O(3) forment chacun deux liaisons: O'(3) avec deux ions lithium et O(3) avec Li<sup>+</sup> et l'azote N(2) d'une quatrième molécule. Le brome est donc lié à 3 atomes d'azote, tandis que le lithium a un entourage tétraédrique de 4 oxygènes appartenant à 4 molécules différentes. Le Tableau 6 rassemble les longueurs et les angles caractérisant ces liaisons.

Tableau 6. Longueurs (Å) et angles (°) principaux caractérisant les liaisons hydrogène et ion-dipole

On n'a pas donné de notations distinctes aux atomes équivalents de molécules différentes.

|                        |       |   |        |
|------------------------|-------|---|--------|
| N(1)-Br <sup>-</sup>   | 3,312 | C <sup>α</sup> (1)-N(1)-Br <sup>-</sup> | 134,01 |
| N(1)-Br <sup>-</sup>   | 3,344 | C <sup>α</sup> (1)-N(1)-Br <sup>-</sup> | 104,84 |
| N(1)-O(1)              | 2,807 | C <sup>α</sup> (1)-N(1)-O(1)            | 134,04 |
| N(2)-O(3)              | 2,948 | C'(1)-N(2)-O(3)                         | 110,59 |
|                        |       | C <sup>α</sup> (2)-N(2)-O(3)            | 123,91 |
| N(3)-Br <sup>-</sup>   | 3,478 | C'(2)-N(3)-Br <sup>-</sup>              | 112,50 |
|                        |       | C <sup>α</sup> (3)-N(3)-Br <sup>-</sup> | 123,90 |
| Li <sup>+</sup> -O(2)  | 1,956 | O'(3)-Li <sup>+</sup> -O(2)             | 111,77 |
| Li <sup>+</sup> -O(3)  | 1,969 | O'(3)-Li <sup>+</sup> -O(3)             | 110,27 |
| Li <sup>+</sup> -O'(3) | 1,933 | O'(3)-Li <sup>+</sup> -O'(3)            | 108,77 |
| Li <sup>+</sup> -O'(3) | 1,993 | O(2)-Li <sup>+</sup> -O(3)              | 100,10 |
|                        |       | O(2)-Li <sup>+</sup> -O'(3)             | 120,63 |
|                        |       | O(2)-Li <sup>+</sup> -O'(3)             | 104,41 |

Les calculs ont été effectués au Centre de Calcul de l'Université grâce aux programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1965). Les Fig. 1 et 2 ont été obtenues grâce au programme de Johnson (1965).

Nous remercions MM. J. P. Putzeys et M. Koch pour leur collaboration dans l'obtention des données diffractométriques. Notre reconnaissance va également au Fonds de la Recherche Fondamentale et Collective pour les subsides accordés au laboratoire.

## Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *World List of Crystallographic Computer Programs*.
- DECLERCQ, J. P., MEULEMANS, R., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1971). *Acta Cryst.* B27, 539.
- EDSALL, J. T., FLORY, P. J., LIQUORI, A. M., NÉMETHY, G., RAMACHANDRAN, G. N. & SCHERAGA, M. A. (1966). *J. Mol. Biol.* 15, 399.
- FREEMAN, H. C. (1967). *Advanc. Protein Chem.* 22, 258.
- JOHNSON, C. K. (1965). *A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee, U.S.A.
- MEULEMANS, R., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1971). *Bull. Soc. chim. Belges.* 80, 73.
- PFEIFFER, P. (1924). *Physiol. Chem.* 133, 22.
- RAMACHANDRAN, G. N. & SASISEKHARAN, V. (1968). *Advanc. Protein Chem.* 23, 283.
- VAN DER HELM, D. & WILLOUGHBY, T. V. (1969). *Acta Cryst.* B25, 2317.

*Acta Cryst.* (1971). B27, 1190

## Structure Cristalline de Dérivés d'Acides Aminés. V. $\text{NaI} \cdot 2(^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-) \cdot \text{H}_2\text{O}$

PAR JACQUES VERBIST,\* JEAN-PAUL PUTZEYS, PAUL PIRET ET MAURICE VAN MEERSSCHE

*Université Catholique de Louvain, Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, 39, Schapenstraat, Louvain, Belgique*

(Reçu le 12 octobre 1970)

The crystal structure of  $\text{NaI} \cdot 2\text{-glycine} \cdot \text{H}_2\text{O}$  has been determined by single-crystal X-ray diffraction: monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 12.402$ ,  $b = 6.947$ ,  $c = 12.193$  Å;  $\beta = 100.40^\circ$ ;  $Z = 4$ . The structure consists of  $[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}^+ \cdot (^-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+)]_\infty$  chains, connected in the  $b, c$  plane by  $\text{N}^+-\text{H} \cdots \text{O}$  and  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  bonds, and in the  $a$  direction by  $\text{N}^+-\text{H} \cdots \text{I}^-$  bonds.

### Introduction

Bien que la glycine forme de nombreux complexes d'addition cristallins avec des sels, le seul où elle s'associe avec l'iodure de sodium est, à notre connaissance,  $\text{NaI} \cdot 2\text{-glycine} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ce composé a été décrit par Pfeiffer (1924), ainsi que par Anslow & King (1928). Nous en avons déterminé la structure par diffraction de rayons X.

### Partie expérimentale

Les cristaux sont prismatiques, incolores et de petite taille. Ils se forment en rosette, à partir d'une solution aqueuse de glycine et d'iodure de sodium, en proportion molaire 2:1. Ils sont légèrement déliquescents et très sensibles à la chaleur. Point de décomposition:  $\sim 204^\circ\text{C}$ . Densité:  $2,038 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (mesurée par flottaison dans un mélange bromoforme-cyclohexane).

Les paramètres de la maille proviennent de la mesure des angles de diffraction des réflexions  $h00$ ,  $0k0$  et  $00l$  à l'aide d'un diffractomètre Picker, suivant la méthode de Furnas (1957). Les écarts-types sont de l'ordre de six dix-millièmes. Les radiations utilisées sont  $\text{Mo K}\alpha_1$  et  $\text{K}\alpha_2$  ( $\lambda = 0,70926$  et  $0,71354$  Å).

### Données cristallographiques

Iodure de sodium diglycine monohydrate

$\text{NaI} \cdot 2(^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;

$M = 318,0$ ;

Monoclinique,  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ;

$a = 12,402$ ,

$b = 6,947$ ,

$c = 12,193$  Å;

$\beta = 100,40^\circ$ ;

$V = 1033,250$  Å<sup>3</sup>;

Densité calculée:  $2,044 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;

Densité mesurée:  $2,038 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;

$F(000) = 616$ ;

$\mu = 32,71 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Mo K}\alpha$ .

L'intensité des réflexions a été mesurée à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Picker.

Dimensions du cristal:  $0,13 \times 0,11 \times 0,08$  mm.

Source  $\text{Mo K}\alpha$ , filtre Zr; 48 kV, 14 mA.

Angle de 'take-off' du faisceau incident:  $2^\circ$ .

Détecteur: compteur à scintillation.

Balayage  $\omega-2\theta$  de  $1^\circ$  ( $2\theta$ ) en 1 minute.

Fond continu: 2 mesures, de 10 secondes, à chaque extrémité du balayage.

Limite supérieure de  $2\theta$ :  $50^\circ$ .

Stabilité: la réflexion 004 mesurée à intervalles de 70 mesures reste stable à 2% près (en intensité); aucune correction n'a été appliquée.

\* Titulaire d'une bourse de spécialisation de l'Institut pour l'encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (IRSI A).