

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;

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

$V = 1033,250$ Å³;

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° .

Détecteur: compteur à scintillation.

Balayage $\omega-2\theta$ de 1° (2θ) en 1 minute.

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

Limite supérieure de 2θ : 50° .

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).

Tableau 1. Paramètres atomiques affinés

	$x(\sigma_x)$ ($\times 10^4$)	$y(\sigma_y)$ ($\times 10^4$)	$z(\sigma_z)$ ($\times 10^4$)			B_{ij} ($\times 10^5$)			
				11	22	33	23	13	12
I ⁻	0232 (1)	2353 (1)	1424 (1)	354	1642	362	172	200	106
Na ⁺	4825 (3)	0733 (5)	2314 (3)	211	1102	556	-273	208	-10
O(H ₂ O)	4865 (6)	3327 (11)	0985 (6)	512	1677	515	451	337	223
N(1)	7724 (6)	2988 (11)	2523 (6)	269	1323	358	268	252	-87
C(1)	7938 (7)	2402 (13)	3739 (7)	224	1538	252	374	31	-198
C(2)	6848 (7)	2223 (11)	4138 (7)	267	481	262	-92	170	-317
O(1)	6028 (5)	3032 (9)	3591 (5)	282	1275	372	379	111	338
O(2)	6872 (5)	1253 (10)	5015 (6)	340	1623	374	420	124	307
H(1)	7080	1921	1994						
H(2)	7459	4319	2562						
H(3)	8266	2859	2255						
H(4)	8291	1102	2780						
H(5)	8366	3419	4202						
N(2)	1668 (6)	1639 (11)	4237 (6)	368	1163	317	-194	344	155
C(3)	2304 (8)	3435 (13)	4165 (8)	358	1082	432	-184	414	-277
C(4)	3052 (7)	3228 (11)	2964 (8)	189	682	488	553	194	297
O(3)	3227 (5)	1618 (9)	2964 (6)	374	867	567	-14	507	-28
O(4)	3489 (6)	4777 (10)	3081 (6)	403	1068	730	225	419	-272
H(6)	1210	1260	3485						
H(7)	1210	1620	4817						
H(8)	2117	0540	4510						
H(9)	1814	4679	4100						
H(10)	2722	3779	4920						

Nombre de réflexions: 1811 dont 500 inobservées [$I_0 < 2,5\sigma(I_0)$]. Correction des intensités par le facteur de Lorentz-polarisation et mise à l'échelle absolue par la statistique de Wilson. Pas de correction pour l'absorption (produit μr faible).

Détermination de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Plusieurs synthèses de Fourier ont été nécessaires, la position de l'iode (y proche de $\frac{1}{4}$) faisant apparaître initialement un faux plan de symétrie.

Pour l'affinement par moindres carrés, on a introduit, d'abord des facteurs de température isotropes (4 cycles), puis anisotropes (4 cycles) de la forme

$$\exp[-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{23}kl + B_{31}hl + B_{12}hk)].$$

Le poids statistique attribué à chaque réflexion vaut $w = 1/(10 + |F_o| + 0,01|F_o|^2)$ pour les réflexions observées et 0 pour les inobservées. On a utilisé l'approximation des blocs diagonaux (schéma $3 \times 3, 6 \times 6$). Les facteurs de forme atomique pour I, Na⁺, O, N, C et H viennent des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

A l'issue de cet affinement, une synthèse de Fourier, avec comme coefficients les 711 différences ($F_o - F_c$) pour lesquelles $\sin^2 \theta \leq 0,110$, a fait apparaître clairement les dix atomes d'hydrogène des molécules de glycine, mais non ceux de la molécule d'eau. La contribution de ces dix atomes a été introduite dans un dernier calcul de facteurs de structure, mais leurs paramètres n'ont pas été affinés.

L'indice de désaccord final R vaut 4,32% pour les 1303 réflexions acceptées dans le processus d'affinement

4,04% après introduction des atomes d'hydrogène et 7,0% pour la totalité de 1811 réflexions.

Le Tableau 1 donne les paramètres atomiques et le Tableau 2 les ellipsoïdes de vibration atomique (à 50% de probabilité) exprimés dans le système d'axes de la maille cristalline (programme de calcul: Verbist, 1969). Les facteurs de structure observés et calculés peuvent être obtenus en s'adressant à notre laboratoire. Le Tableau 3 donne les distances et angles interatomiques.

Tableau 2. Ellipsoïdes de vibration atomique à 50% de probabilité

	$\sqrt{u^2}$ (Å)	Cosinus directeur par rapport à l'axe		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
I	0,203	0,1450	0,9553	0,2271
	0,166	0,6884	-0,2844	0,5320
	0,152	0,7107	0,0805	-0,8157
Na ⁺	0,206	0,0032	-0,3446	0,9227
	0,158	0,0931	0,9348	0,3203
	0,122	0,9956	-0,0863	-0,2142
O(H ₂ O)	0,227	0,3835	0,6811	0,5442
	0,187	-0,8440	0,5327	0,0906
	0,169	0,3750	0,5023	-0,8340
N(1)	0,189	-0,0093	0,8637	0,4974
	0,163	0,5634	-0,4118	0,6027
	0,121	0,8261	0,2906	-0,6240
C(1)	0,205	-0,2464	0,9123	0,3663
	0,127	0,9512	0,2924	-0,2690
	0,124	0,1859	-0,2868	0,8908
C(2)	0,158	0,7413	-0,4410	0,3638
	0,130	0,4466	-0,2387	-0,9288
	0,089	0,5011	0,8652	-0,0708
O(1)	0,196	0,2515	0,8003	0,4900
	0,157	0,6531	0,2747	-0,8120
	0,128	0,7143	-0,5330	0,3172

Table 2 (suite)

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
O(2)	0,213	0,2193	0,8767
	0,163	0,8046	0,0857
	0,145	0,5518	-0,4733
N(2)	0,181	0,7612	0,1274
	0,175	0,1357	0,9275
	0,114	0,6342	-0,3514
C(3)	0,202	0,5389	-0,4027
	0,156	0,0027	0,8792
	0,127	0,8423	0,2548
C(4)	0,203	0,0925	0,4385
	0,126	0,7901	0,5140
	0,091	-0,6059	0,7372
O(3)	0,218	0,4316	-0,0195
	0,146	-0,0996	0,9926
	0,134	0,8965	0,1197
O(4)	0,234	0,1842	0,1175
	0,183	0,7181	-0,6940
	0,135	0,6711	0,7104

Description et discussion de la structure

Les ions sodium sont proches d'un axe binaire hélicoïdal. Ils sont entourés par six atomes d'oxygène disposés aux sommets d'un octaèdre assez régulier [Fig. 1(a)]. Formellement, c'est le partage de deux faces opposées qui enchaîne les octaèdres dans la direction de l'axe *b*: l'édifice ainsi formé s'apparente donc, à la symétrie près, au même groupe structural que les complexes NaI.3*d* (*d*=diméthylformamide, acétone, méthanol) (voir Piret, Rodrique, Gobillon & Van Meersehe, 1966). Mais, comme le montre la Fig. 2, il n'y a que deux sommets communs entre deux octaèdres consé-

cutifs: la troisième jonction est réalisée par un groupe carboxyle, qui se rattache par chaque atome d'oxygène à un ion sodium.

Les ions iode, très proches des plans de glissement *c* ont pour plus proches voisins trois groupes NH₃⁺ aux-

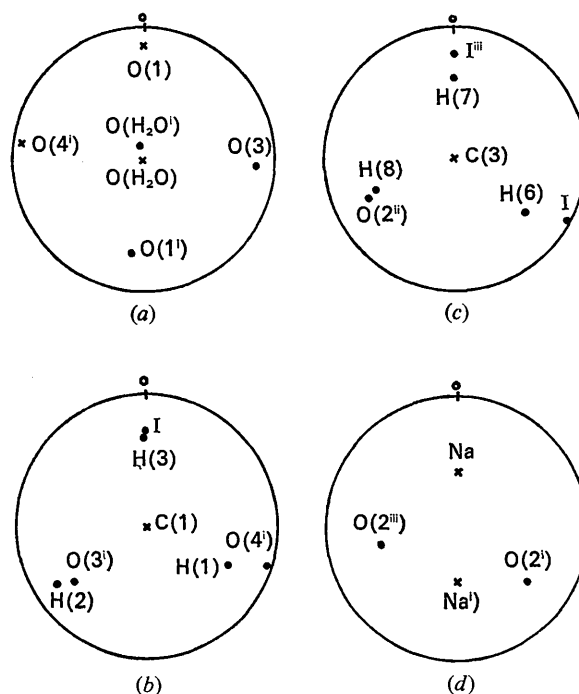


Fig. 1. Projections stéréographiques montrant les entourages (a) du sodium, (b) de l'azote N(1), (c) de N(2) et (d) de l'oxygène de la molécule d'eau.

Tableau 3. Distances et angles interatomiques; écart-type σ entre parenthèses

N(1)-C(1)	1,514 (12) Å	N(2)-C(3)	1,486 (12) Å
C(1)-C(2)	1,552 (12)	C(3)-C(4)	1,531 (13)
C(2)-O(1)	1,254 (10)	C(4)-O(3)	1,224 (10)
C(2)-O(2)	1,260 (10)	C(4)-O(4)	1,256 (11)
Na-O(H ₂ O)	2,429 (9)	N(1)-I	3,629 (8)
Na-O(1)	2,523 (7)	N(1)-O(3 ⁱ)	2,802 (10)
Na-O(3)	2,346 (8)	N(1)-O(4 ⁱ)	2,717 (10)
Na-O(H ₂ O ³)	2,637 (9)	N(2)-I	3,601 (8)
Na-O(1 ⁱ)	2,332 (7)	N(2)-I ⁱⁱⁱ	3,535 (8)
Na-O(4 ⁱ)	2,324 (8)	N(2)-O(2 ⁱⁱ)	2,748 (10)
O(2)-O(H ₂ O ³)	3,052 (10)	O(2)-O(H ₂ O ¹ⁱⁱ)	2,957 (10)
N(1)-C(1)-C(2)	109,1°	N(2)-C(3)-C(4)	110,8°
C(1)-C(2)-O(1)	118,6	C(3)-C(4)-O(3)	118,8
C(1)-C(2)-O(2)	115,4	C(3)-C(4)-O(4)	113,9
O(1)-C(2)-O(2)	126,0	O(3)-C(4)-O(4)	127,0
C(1)-N(1)-O(4 ⁱ)	92,0°	C(3)-N(2)-O(2 ⁱⁱ)	108,0
C(1)-N(1)-O(3 ⁱ)	116,3	C(3)-N(2)-I	90,3
C(1)-N(1)-I	108,6	C(3)-N(2)-I ⁱⁱⁱ	102,9

Positions équivalentes	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
i	- <i>x</i>	$\frac{1}{2} + y$	$\frac{1}{2} - z$
ii	- <i>x</i>	- <i>y</i>	- <i>z</i>
iii	<i>x</i>	$\frac{1}{2} - y$	$\frac{1}{2} + z$

quels ils sont liés. L'ensemble des ions I^- forme des couches parallèles à b, c , cloisonnant la structure en feuillets $Na^+(-OOC-CH_2-NH_3^+)_2 \cdot H_2O$. Chaque feuillet peut être à son tour considéré comme un ensemble de chaînes parallèles à b et reliées entre elles par des ponts hydrogène $N^+H \cdots O$ (Fig. 3).

Les liaisons hydrogène sont de trois types: $N^+-H \cdots I^-$, $N^+-H \cdots O$ et $O-H \cdots O$ [Fig. 1(b), (c) et (d)]. La moyenne des 3 distances $N-I$ vaut 3,588 Å, celle des 3 distances $N^+-H \cdots O$, 2,756 Å. Les deux distances $O \cdots O$ et la géométrie de la structure indiquent la possibilité de liaisons hydrogène faibles entre la molécule d'eau et deux atomes O(2). Toutefois, à la température ambiante, il est vraisemblable que les mouvements de cette molécule soient assez importants, empêchant ainsi l'observation des atomes d'hydrogène dans la synthèse de Fourier des différences.

Les deux molécules de glycine, que nous allons désigner par GLY 1 et GLY 2 sont des ions dipolaires

$NH_3^+CH_2COO^-$ (Fig. 4). Leurs caractères géométriques ne sont guère différents de ceux de la glycine α (Marsh, 1958).

GLY 1, composée de N(1), C(1), C(2), O(1), O(2) et H(1) à H(5), coupe un plan de glissement c . Par l'atome O(1), elle participe à l'entourage de deux ions Na^+ ; O(2) est lié par pont hydrogène à l'extrémité ammonium d'une molécule GLY 2, ainsi qu'à deux molécules d'eau. Par son groupe NH_3^+ , GLY 1 forme encore deux ponts $N^+-H \cdots O$ avec deux molécules GLY 2, et une liaison $N^+-H \cdots I^-$. Angle ψ_1 (entre plans NCC/CCO , avec O *trans*): 161,2°; angle ψ_2 (avec O *cis*): 340,9°. Distances au plan C(1) O(1) O(2): N(1) 0,465 Å, C(2) 0,002 Å.

Le plan moyen de la molécule GLY 2, composée des atomes N(2), C(3), C(4), O(3), O(4) et H(6) à H(10), est presque perpendiculaire à celui de GLY 1. Chaque atome d'oxygène est lié à un ion Na^+ et forme en outre une liaison hydrogène avec la fonction ammonium

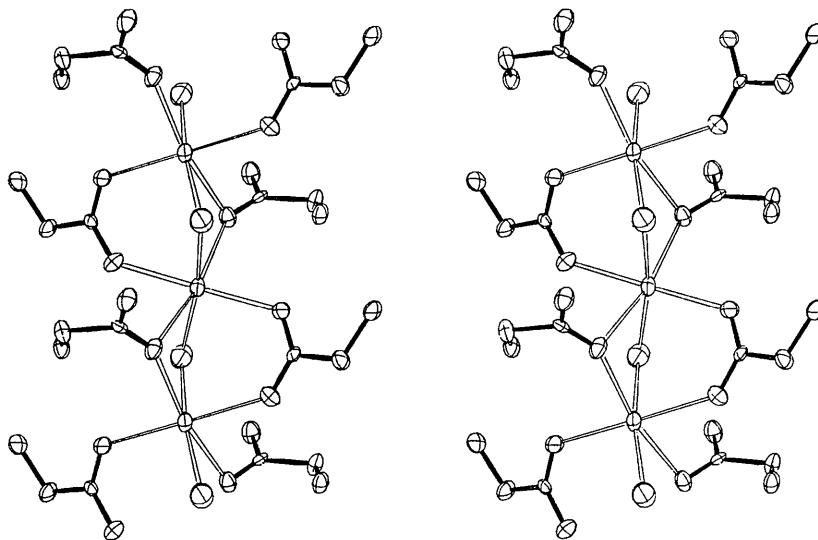


Fig. 2. Fragment d'une chaîne $(H_2O \cdot Na^+ \cdot 2 \text{ glycine})_\infty$. La chaîne est vue suivant c^* et s'allonge parallèlement à b .

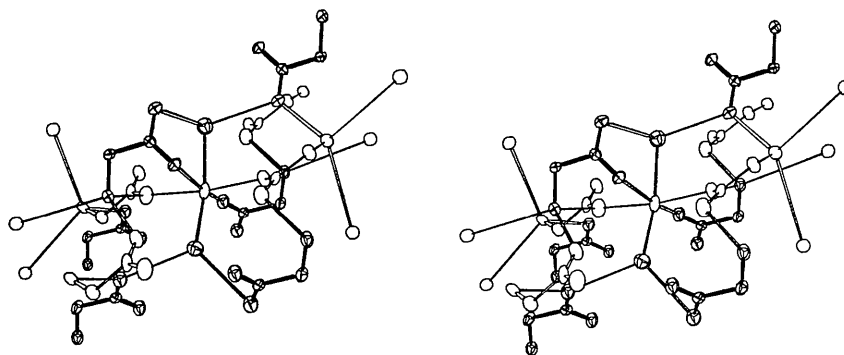


Fig. 3. Entourage d'un ion sodium, augmenté des molécules et ions I^- en interaction par pont hydrogène avec les molécules coordonnées. On a accentué les molécules d'eau et de glycine I. Axe a horizontal, b à peu près perpendiculaire au plan de la feuille.

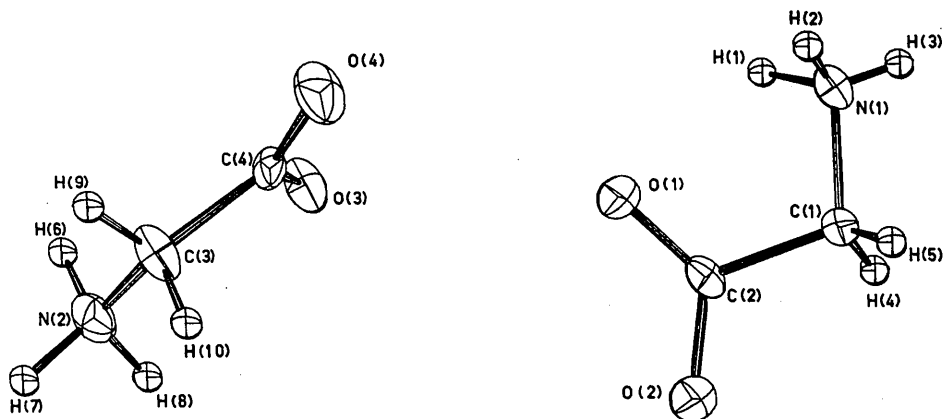


Fig. 4. Les deux molécules de glycine, telles qu'elles sont orientées l'une par rapport à l'autre dans l'unité asymétrique du cristal. Axe a horizontal, vue oblique (à 30° de l'axe b dans le plan b, c). Ellipsoïde de vibration à 50% de probabilité, sauf pour les atomes d'hydrogène.

d'une des molécules GLY 1. Le groupe NH_3 de GLY 2 forme également trois liaisons hydrogène: ici, les partenaires sont un atome O(2) et deux ions I^- angle $\psi_1 = 171,1^\circ$; $\psi_2 = 344,9^\circ$. Distances au plan C(3) O(3) O(4): N(1) 0,284, C(4) 0,036 Å.

En ce qui concerne les cinq atomes d'oxygène, remarquons qu'un seul d'entre eux n'est pas lié au sodium: c'est O(2) qui ne forme que des ponts hydrogène. Soulignons aussi la diversité des entourages: seuls O(3) et O(4) forment des liaisons comparables.

Les calculs ont été effectués au Centre de Calcul de l'Université grâce aux programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966). Les Figs. 2, 3 et 4 ont été obtenues à l'aide du programme *ORTEP* de Johnson (1965).

Nous remercions Monsieur M. Ledrut qui a participé aux premières phases du travail. Notre reconnaissance va également au Fonds de la Recherche Fondamentale et Collective pour le soutien accordé à nos recherches.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *NRC Crystallographic Programs for the IBM 360 System, World list of Crystallographic Computer Programs* 2nd ed. Appendix, p. 52.
- ANSLOW, W. K. & KING, H. (1928). *Biochem.* **22**, 1253.
- FURNAS, T. C. (1957). *Single Crystal Orienter Instruction Manual*, Direction 12130 A, General Electric Co.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program For Crystal Structure Illustrations*. ORNL-3794 Revised. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MARSH, R. E. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 654.
- MEULEMANS, R., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 000.
- PFEIFFER, P. (1924). *Z. Physiol. Chem.* **133**, 22.
- PIRET, P., RODRIQUE, L., GOBILLON, Y. & VAN MEERSSCHE, M. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 482.
- VERBIST, J. (1969). *Programme de calcul VIBRAX*. Univ. de Louvain.