

Contribution à l'Etude de la Catalyse par le Pyridoxal: Structure Cristalline et Moléculaire du Chélate de Cuivre(II) de l'Acide *N*-Pyridoxylidèneaminométhylphosphonique Monohydraté

PAR M. DARRIET ET A. CASSAIGNE

Laboratoire de Biochimie Médicale, Université de Bordeaux II, 146 rue Léo Saignat, 33076 Bordeaux, France

J. DARRIET

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

ET N. NEUZIL

Laboratoire de Biochimie Médicale, Université de Bordeaux II, 146 rue Léo Saignat, 33076 Bordeaux, France

(Reçu le 16 novembre 1977, accepté le 15 février 1978)

The cupric chelate of *N*-pyridoxylideneaminomethylphosphonic acid monohydrate [Cu(PL-AMPh).H₂O] crystallizes in the monoclinic system [space group *C2/c*, $a = 16.75$ (1), $b = 9.46$ (1), $c = 15.03$ (1) Å, $\beta = 92.0$ (1)°, $Z = 8$]. Resolution of the three-dimensional structure and its refinement ($R = 0.066$) allowed a detailed comparison with other Schiff-base complexes derived from carboxylic amino acids; the metal-ion environment, the structure of both the pyridine ring and the amino acid residue, the character of the imino group C–N bonds and the forces responsible for crystalline cohesion were examined.

Introduction

L'importance physiologique des facteurs vitaminiques B₆ est liée au fait que les enzymes à pyridoxal interviennent dans de très nombreuses réactions du métabolisme des acides aminés: racémisation, transamination, décarboxylation, α,β -élimination notamment (Guirard & Snell, 1964). Afin d'élucider le rôle joué par le coenzyme pyridoxinique, la plupart de ces réactions ont été comparées à des systèmes modèles non enzymatiques dans lesquels le pyridoxal est utilisé comme catalyseur en présence d'un ion métallique, ce dernier suppléant dans une certaine mesure à l'absence de protéine apoenzymatique (Metzler, Ikawa & Snell, 1954; Dunathan, 1971; Holm, 1973). Quelques complexes métalliques formés à partir des produits de condensation entre le pyridoxal et certains acides aminés carboxyliques ont donné lieu à des essais d'isolement et de détermination de structure (Willstadter, Hamor & Hoard, 1963; C. I. Bränder, cité par Freeman, 1967; Cutfield, Hall & Waters, 1967; Bentley, Waters & Waters, 1968). Toutefois, malgré leur intérêt théorique, ces recherches structurales sont restées limitées, probablement en raison du fait que la grande réactivité des bases de Schiff ainsi préparées rend difficile l'obtention d'une espèce chimique parfaitement définie. Pour remédier à cet inconvénient, diverses études ont été réalisées mettant en jeu des dérivés plus stables dans lesquels le pyridoxal est remplacé par

l'aldéhyde salicylique (Ueki, Ashida, Sasada & Kakudo, 1967, 1969; Nassimbeni, Percy & Rodgers, 1976).

Dans notre laboratoire, nous avons montré que les analogues phosphoniques des acides carboxyliques α -aminés, s'ils donnent difficilement lieu à une réaction de transamination, manifestent une grande affinité vis-à-vis du pyridoxal avec lequel ils forment une base de Schiff extrêmement stable (Cassaigne, Lacoste & Neuzil, 1971). Cette particularité nous a incités à réaliser l'étude cristallographique du complexe cuivrique d'un dérivé obtenu par condensation du pyridoxal avec l'analogue phosphonique de la glycine, l'acide aminométhylphosphonique (AMPh), dont nous avons précédemment décrit la structure cristalline (Darriet, Darriet, Cassaigne & Neuzil, 1975).

Préparation et données cristallographiques

L'acide aminométhylphosphonique est synthétisé selon le protocole décrit par Garrigou-Lagrange & Destrade (1970). Le chélate cuivrique de l'acide *N*-pyridoxylidèneaminométhylphosphonique est préparé en utilisant une méthode inspirée de celle proposée par Christensen (1957): on réalise un mélange équimoléculaire d'aminométhylphosphonate monosodique, de chlorhydrate de pyridoxal (PL) et d'acétate cuivrique 0,2 *M*; le maintien à +4°C durant une nuit de ce mélange entraîne la formation de fines aiguilles vertes

monocristallines d'un monohydrate [Cu(PL-AMPh).H₂O].

Analyse élémentaire (C₉H₁₃N₂O₆PCu, M_r = 339,5)

	C	H	N	P	Cu
Calculé (%)	32,43	3,77	8,20	9,04	17,70
Trouvé (%)	31,80	4,10	8,25	9,10	18,70

Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg effectués suivant l'axe *Oy* ont permis de déterminer la symétrie et les paramètres cristallins. Le chélate cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres: $a = 16,75 \pm 0,01$; $b = 9,46 \pm 0,01$; $c = 15,03 \pm 0,01$ Å; $\beta = 92,0 \pm 0,1^\circ$. Les conditions d'existence relevées sur les diagrammes de Weissenberg sont: hkl : $h + k = 2n$; $h0l$: $l = 2n$; elles correspondent aux groupes spatiaux $C2/c$ ou Cc . La densité mesurée, $D_m = 1,87$ g cm⁻³, implique huit motifs par maille (densité calculée, $D_x = 1,37$ g cm⁻³).

Détermination de la structure

Les intensités des diverses réflexions hkl ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-3 (radiation Mo $K\alpha$, monochromateur à lame de graphite).

Les 1005 réflexions indépendantes sélectionnées satisfont au test relatif à l'intensité mesurée: $I_{hkl} > \sigma(I_{hkl})$. Les intensités de ces réflexions hkl ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Les facteurs de diffusion relatifs aux différents atomes sont extraits des tables de McMaster, Kerr del Grande, Mallet & Hubbel (1969). Les calculs ont été effectués sur ordinateur CII IRIS 80.

L'étude de la fonction de Patterson $P(uvw)$ a permis de déterminer la position des atomes de cuivre et de phosphore.

Des calculs d'affinement de structure ont été réalisés pour les deux groupes spatiaux $C2/c$ et Cc . Les meilleurs résultats sont obtenus avec le groupe $C2/c$ lequel a été retenu pour la suite des calculs.

La fonction de densité électronique $\rho(x,y,z)$ a permis de déterminer les coordonnées réduites des atomes d'oxygène, d'azote et de carbone. Après quelques cycles d'affinement, l'indice R est abaissé jusqu'à la valeur $R = 0,079$.

A partir de la fonction différence obtenue en enlevant aux facteurs de structure observés les contributions calculées des atomes de Cu, P, C, N et O, des amas de densité électronique pouvant correspondre aux divers atomes d'hydrogène ont été mis en évidence. Du fait de la qualité du monocristal utilisé et de l'imprécision sur la mesure des intensités diffractées il nous a paru raisonnable de bloquer les divers paramètres des atomes d'hydrogène pour la suite des calculs d'affine-

Tableau 1. Coordonnées réduites des divers atomes de [Cu(PL-AMPh).H₂O]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
Cu	0,5878 (1)	0,3456 (2)	0,3158 (1)	1,32 (3)
P	0,7507 (2)	0,4606 (4)	0,3150 (2)	1,38 (6)
C (1)	0,6798 (8)	0,5981 (15)	0,2819 (9)	1,8 (2)
N(1)	0,6030 (7)	0,5514 (13)	0,3162 (8)	1,8 (2)
O(1)	0,7013 (5)	0,3288 (10)	0,3012 (6)	2,3 (2)
O(2)	0,8245 (5)	0,4666 (10)	0,2628 (6)	1,7 (2)
O(3)	0,7739 (5)	0,4859 (10)	0,4155 (6)	1,8 (2)
O(4)	0,4795 (5)	0,3609 (11)	0,3469 (6)	1,9 (2)
O(5)	0,4702 (6)	0,9350 (11)	0,3503 (6)	2,4 (2)
O(6)	0,5834 (6)	0,1410 (11)	0,3268 (6)	2,2 (2)
C(2)	0,5551 (7)	0,6422 (16)	0,3479 (8)	1,6 (2)
C(3)	0,4792 (7)	0,6090 (14)	0,3867 (9)	1,2 (2)
C(4)	0,4488 (7)	0,4693 (14)	0,3865 (9)	1,3 (2)
C(5)	0,3762 (8)	0,4470 (16)	0,4322 (9)	1,7 (2)
N(2)	0,3398 (6)	0,5498 (12)	0,4739 (7)	1,5 (2)
C(6)	0,3699 (7)	0,6843 (13)	0,4733 (8)	1,3 (2)
C(7)	0,4372 (8)	0,7170 (14)	0,4289 (9)	1,6 (2)
C(8)	0,4650 (8)	0,8695 (16)	0,4345 (10)	2,2 (3)
C(9)	0,3414 (9)	0,3004 (16)	0,4323 (10)	2,3 (3)
*H(1)	0,727	0,501	0,450	1
*H(2)	0,693	0,683	0,315	1
*H(3)	0,670	0,608	0,217	1
*H(4)	0,344	0,748	0,509	1
*H(5)	0,431	0,913	0,475	1
*H(6)	0,516	0,883	0,459	1
*H(7)	0,310	0,288	0,381	1
*H(8)	0,568	0,741	0,344	1
*H(9)	0,310	0,299	0,482	1
*H(10)	0,382	0,232	0,437	1
*H(11)	0,433	0,908	0,310	1
*H(12)	0,615	0,085	0,368	1
*H(13)	0,589	0,096	0,270	1

* Coordonnées réduites des atomes d'hydrogène, non affinées.

ment. L'indice R a pu être abaissé jusqu'à la valeur $R = 0,066$.*

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes sont rassemblés au Tableau 1. Les distances interatomiques et les angles de liaison sont détaillés dans le Tableau 2.

Description de la structure et discussion

Une projection de la structure de [Cu(PL-AMPh).H₂O] sur le plan xOz est représentée sur la Fig. 1. L'AMPh et le pyridoxal sont approximativement coplanaires; on comprend ainsi le rôle de l'ion cuivrique qui maintient un système conjugué exigé par le mécanisme des réactions catalysées par le pyridoxal (Metzler, Ikawa & Snell, 1954).

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33305: 9 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 2. Distances interatomiques (Å) et angles (°) au sein de [Cu(PL-AMPh).H₂O]

Cu—Cu'	3,488 (2)	C(2)—N(1)	1,279 (4)	C(9)—H(9)	0,928 (4)
Cu—N(1)	1,962 (2)	C(2)—H(8)	0,966 (4)	C(9)—H(10)	0,939 (4)
Cu—O(1)	1,928 (3)	C(2)—C(3)	1,452 (3)	O(2'')—H(11)	2,007 (3)
Cu—O(4)	1,894 (3)	C(3)—C(4)	1,416 (4)	O(2'')...H(13')	1,971 (3)
Cu—O(6)	1,944 (3)	C(3)—C(7)	1,404 (3)	N(2''')...H(1)	1,692 (3)
Cu—O(4')	2,663 (3)	C(4)—O(4)	1,301 (2)	O(1)...N(1)	2,687 (2)
P—C(1)	1,820 (3)	C(4)—C(5)	1,434 (3)	O(1)...O(6)	2,693 (2)
P—O(1)	1,507 (2)	C(5)—C(9)	1,504 (3)	O(1)...O(4')	3,708 (2)
P—O(2)	1,489 (2)	C(5)—N(2)	1,317 (2)	O(1)...O(4)	3,814 (2)
P—O(3)	1,565 (2)	C(6)—N(2)	1,369 (2)	N(1)...O(4)	2,794 (3)
O(3)—H(1)	0,972 (4)	C(6)—C(7)	1,365 (3)	N(1)...O(4')	3,306 (2)
O(5)—H(11)	0,886 (4)	C(6)—H(4)	0,929 (3)	O(6)...O(4)	2,735 (2)
O(6)—H(12)	0,960 (4)	C(8)—C(7)	1,517 (3)	O(6)...O(4')	3,472 (2)
O(6)—H(13)	0,962 (4)	C(8)—H(5)	0,946 (4)	O(4)...O(4')	3,016 (2)
C(1)—H(2)	0,965 (3)	C(8)—O(5)	1,414 (2)	O(5)...O(2'')	2,746 (2)
C(1)—H(3)	0,980 (4)	C(8)—H(6)	0,936 (4)	O(6')...O(2'')	2,657 (2)
C(1)—N(1)	1,471 (4)	C(9)—H(7)	0,932 (3)	O(3)...N(2''')	2,594 (3)
H(7)—C(9)—H(9)	110,4 (4)	C(4)—C(5)—N(2)	122,2 (2)	N(1)—O(4)—O(6)	89,7 (1)
H(7)—C(9)—H(10)	111,4 (4)	C(9)—C(5)—N(2)	119,7 (2)	C(4)—O(4)—Cu	124,7 (1)
H(7)—C(9)—C(5)	108,9 (3)	C(5)—N(2)—C(6)	120,4 (2)	O(4)—O(6)—O(1)	89,3 (1)
H(9)—C(9)—C(5)	104,0 (3)	N(2)—C(6)—C(7)	121,6 (2)	H(3)—C(1)—P	114,8 (3)
H(9)—C(9)—H(10)	111,1 (4)	C(6)—C(7)—C(3)	119,4 (2)	H(3)—C(1)—N(1)	105,1 (3)
C(5)—C(9)—H(10)	110,8 (3)	C(6)—C(7)—C(8)	116,4 (2)	H(3)—C(1)—H(2)	117,1 (3)
C(7)—C(6)—H(4)	123,3 (3)	C(8)—C(7)—C(3)	124,0 (2)	P—C(1)—H(2)	108,5 (3)
H(4)—C(6)—N(2)	114,8 (3)	O(4)—C(4)—C(3)	126,1 (1)	P—C(1)—N(1)	105,0 (1)
H(5)—C(8)—C(7)	105,1 (3)	O(4)—C(4)—C(5)	117,3 (2)	H(2)—C(1)—N(1)	104,9 (2)
H(5)—C(8)—O(5)	116,4 (3)	O(1)—P—C(1)	101,8 (1)	H(13)—O(6)—H(12)	105,0 (4)
H(5)—C(8)—H(6)	104,6 (3)	O(1)—P—O(3)	112,1 (1)	H(8)—C(2)—C(3)	115,8 (2)
C(7)—C(8)—O(5)	113,3 (1)	O(1)—P—O(2)	114,9 (1)	N(1)—Cu—O(4)	92,8 (2)
C(7)—C(8)—H(6)	115,4 (3)	C(1)—P—O(2)	112,0 (2)	O(6)—Cu—O(4)	90,9 (2)
O(5)—C(8)—H(6)	102,1 (3)	C(1)—P—O(3)	107,0 (2)	O(6)—Cu—O(1)	88,1 (2)
C(8)—O(5)—H(11)	114,4 (3)	O(2)—P—O(3)	108,6 (1)	N(1)—Cu—O(4')	90,0 (2)
H(8)—C(2)—N(1)	119,1 (3)	C(1)—N(1)—C(2)	119,7 (2)	O(1)—Cu—O(4')	106,7 (2)
P—O(3)—H(1)	111,4 (1)	N(1)—C(2)—C(3)	125,0 (2)	O(6)—Cu—O(4')	96,5 (2)
C(7)—C(3)—C(2)	118,9 (2)	P—O(1)—Cu	117,0 (1)	O(4)—Cu—O(4')	81,0 (2)
C(4)—C(3)—C(7)	119,6 (2)	O(6)—O(1)—N(1)	92,9 (1)	O(1)—Cu—N(1)	87,4 (2)
C(4)—C(3)—C(2)	121,3 (2)	C(1)—N(1)—Cu	114,4 (1)	O(2'')—H(11)—O(5)	140,1 (3)
C(3)—C(4)—C(5)	116,5 (2)	O(1)—N(1)—O(4)	88,1 (1)	O(2'')—H(13')—O(6')	126,3 (3)
C(4)—C(5)—C(9)	118,1 (2)	C(2)—N(1)—Cu	125,7 (1)	O(3)—H(1)—N(2''')	152,7 (3)

Environnement de Cu^{II}

L'atome de cuivre se trouve à l'intérieur d'une pyramide à base quasi carrée (Fig. 2). Les sommets situés sensiblement dans un même plan sont occupés par les oxygènes O(4) et O(1) et l'azote N(1) provenant d'une même molécule de base de Schiff ainsi que par l'oxygène O(6) appartenant à une molécule d'eau; le sommet de la pyramide est occupé par l'oxygène O(4') d'une base de Schiff adjacente. La liaison Cu—O(4') est nettement plus longue (2,663 Å) que les quatre autres liaisons métal—coordonat [Cu—O(4) = 1,894; Cu—O(1) = 1,928; Cu—N(1) = 1,962; Cu—O(6) = 1,944 Å]. La coordinence du cuivre est égale à cinq comme dans les complexes cuivriques des aldimes formées par condensation du pyridoxal ou de l'aldéhyde salicylique avec la valine, la phénylalanine ou la glycine (Cutfield, Hall & Waters, 1967; Bentley, Waters & Waters, 1968; Ueki, Ashida, Sasada & Kakudo, 1967, 1969). On

retrouve dans chacune de ces structures trois mêmes types d'atomes liés au métal: l'atome d'azote de l'acide aminé [distance moyenne Cu—N(1) = 1,933 Å], un oxygène de l'acide aminé [distance moyenne Cu—O(1) = 1,955 Å] et un oxygène phénolique [distance moyenne Cu—O(4) = 1,919 Å]. La comparaison de ces valeurs avec celles observées dans [Cu(PL-AMPh).H₂O] montre que la liaison métal—azote apparaît plus faible dans notre complexe que dans les chélates cuivriques des bases de Schiff dérivées des acides aminés carboxyliques, bien que le remplacement du carboxyle d'un aminoacide par un groupement phosphonique se traduise par un renforcement de la basicité de la fonction amine (Vozniak, Nicole & Tridot, 1972). En revanche, les liaisons métal—oxygène se révèlent dans l'ensemble les plus fortes dans le cas de [Cu(PL-AMPh).H₂O]. Ajoutons enfin que la distance relativement courte (3,49 Å) séparant deux atomes de

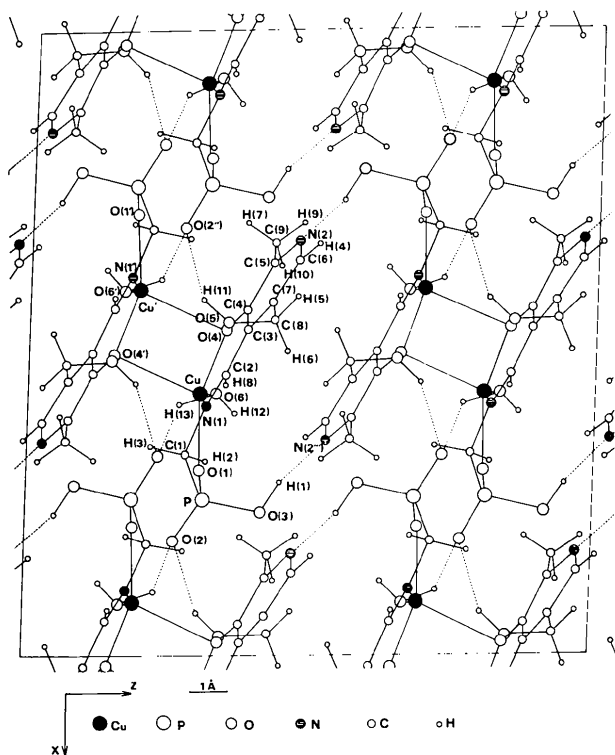


Fig. 1. Projection sur le plan xOz de la structure cristalline de $[\text{Cu}(\text{PL-AMPh})\cdot\text{H}_2\text{O}]$.

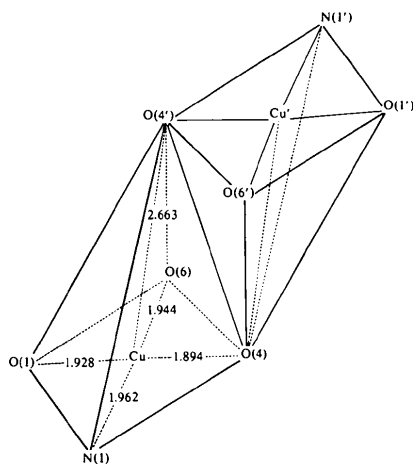


Fig. 2. Environnement de l'ion cuivrique dans le complexe $[\text{Cu}(\text{PL-AMPh})\cdot\text{H}_2\text{O}]$.

cuivre dans le cristal est à l'origine des propriétés magnétiques particulières de ce complexe (résultats non publiés).

Noyau pyridinique

Dans le complexe étudié, les liaisons carbone-carbone (distance moyenne 1,405 Å) et carbone-azote

(distance moyenne 1,343 Å) du cycle pyridinique ont une longueur très comparable à celles que l'on trouve dans le chlorhydrate de pyridoxine (Hanic, 1966) ainsi que dans trois dérivés du phosphate de pyridoxal (Fujiwara & Tomita, 1969; Barrett & Palmer, 1969; Fujiwara, 1973). Les longueurs des liaisons du cycle pyridinique apparaissent également très voisines dans le chélate de manganèse de la pyridoxylidène-valine $[\text{Mn}(\text{PL-Val})_2]$ (Willstadter, Hamor & Hoard, 1963). En revanche $[\text{Cu}(\text{PL-AMPh})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ se singularise par une valeur de l'angle $\text{C}(5)-\text{N}(2)-\text{C}(6)$ égale à 120° , tandis que dans toutes les structures précédentes on trouve des valeurs nettement plus élevées, comprises entre 124 et 126° ; ceci conduit à admettre que, dans notre cas, l'atome d'azote hétérocyclique n'est pas protoné.

En ce qui concerne les différents substituants portés par le cycle pyridinique, la liaison $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ (1,452 Å), réunissant le groupement formyl au noyau, apparaît plus courte que dans le chlorhydrate de pyridoxine (1,490 Å) (Fujiwara & Tomita, 1969), l'hydrate et l'hémiacétal du pyridoxal phosphate (1,537 et 1,527 Å) (Fujiwara, 1973) ou même que dans la base de Schiff formée par le pyridoxal avec la valine (1,47 Å) (Willstadter, Hamor & Hoard, 1963). Cette observation pourrait refléter la tendance des électrons π du cycle, et notamment de ceux de l'atome d'azote non protoné, à se déplacer vers le carbone du groupe formimino (Perault, Pullman & Valdemoro, 1961). Quant à la liaison $\text{C}(4)-\text{O}(4)$, entre le noyau et l'oxygène phénolique chélaté, elle possède le même caractère partiel de double liaison que dans $[\text{Mn}(\text{PL-Val})_2]$ (Willstadter, Hamor & Hoard, 1963).

AMPh

Dans le résidu d'AMPh constitutif de $[\text{Cu}(\text{PL-AMPh})\cdot\text{H}_2\text{O}]$, la plupart des distances interatomiques et des angles de valence ont des valeurs très voisines de celles observées dans l'AMPh libre (Darriet, Darriet, Cassaigne & Neuzil, 1975). Comme dans ce dernier, il existe deux catégories de distances $\text{P}-\text{O}$: deux liaisons $\text{P}-\text{O}$ courtes (distance moyenne 1,498 Å) et une liaison $\text{P}-\text{O}(\text{H})$ plus longue (1,565 Å). Au contraire, dans le complexe zincique de l'AMPh, $[\text{Zn}(\text{AMPh})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, le groupement phosphonique est complètement dissocié et les trois liaisons $\text{P}-\text{O}$ ont une longueur sensiblement équivalente (Fénot, Darriet, Garrigou-Lagrange & Cassaigne, 1978).

La condensation avec le pyridoxal entraîne un raccourcissement de la distance $\text{C}(1)-\text{N}(1)$ qui passe de la valeur de 1,485 Å dans l'acide aminé libre à celle de 1,471 Å dans la base de Schiff. Cette diminution est toutefois moins marquée que celle qui accompagne la formation d'autres aldimes dérivées des amino-acides carboxyliques. Ainsi, la distance moyenne de la liaison $\text{C}-\text{N}$ de trois complexes de la *N*-salicylidène-glycine

est égale à 1,455 Å (Ueki, Ashida, Sasada & Kakudo, 1967, 1969; Nassimbeni, Percy & Rodgers, 1976) alors qu'elle est égale à 1,474 Å dans la variété ordinaire α de l'acide aminé carboxylique libre (Marsh, 1958). Un raccourcissement encore plus prononcé s'observe dans le cas [Mn(PL-Val)₂], la distance C—N passant d'une valeur de 1,497 Å dans le chlorhydrate de DL-valine (Di Blasio, Napolitano & Pedone, 1977) à 1,45 Å dans le chélate d'aldimine (Willstadter, Hamor & Hoard, 1963). A l'opposé, la formation d'une base de Schiff peu réactive entre la β -alanine et l'acide pyruvique n'entraîne pas de diminution de la longueur de la liaison C—N (Ueki, Ashida, Sasada & Kakudo, 1968). On est ainsi conduit à admettre que la liaison C(1)—N(1) conserve dans [Cu(PL-AMPh).H₂O] le caractère d'une liaison simple tandis que, dans le cas des bases de Schiff des α -amino-acides carboxyliques, la distance C(α)—N tend à se rapprocher de la valeur correspondant à une double liaison. Cette différence pourrait expliquer la moindre aptitude à la transamination des acides phosphoniques α -aminés par rapport à leurs analogues carboxyliques (Cassaigne, Lacoste & Neuzil, 1971).

Liaison pyridoxal—acide aminé

La liaison C(2)—N(1) résultant de la condensation entre le groupe formyl du pyridoxal et l'azote aminé de l'AMPh, est beaucoup plus courte (1,279 Å) que la distance C(1)—N(1). Elle possède un caractère de double liaison comparable à celui que l'on trouve dans les complexes de la *N*-salicylidène-glycine (Ueki, Ashida, Sasada & Kakudo, 1967, 1969; Nassimbeni, Percy & Rodgers, 1976) et de la *N*-pyridoxylidène-valine (Willstadter, Hamor & Hoard, 1963) pour lesquels la valeur moyenne de la liaison imine est d'environ 1,282 Å. Cette distance demeure cependant plus importante que celle observée dans le complexe cuivrique de la *N*-pyruvidène- β -alanine (1,247 Å) où il n'existe pas de système conjugué aussi étendu que dans les composés précédents (Ueki, Ashida, Sasada & Kakudo, 1968).

On peut encore remarquer que l'angle de liaison C(1)—N(1)—C(2) possède une valeur sensiblement égale à 120°, tandis que, dans les autres bases de Schiff ci-dessus mentionnées, on trouve des valeurs légèrement différentes. Ce dernier point peut contribuer à expliquer la stabilité particulière des combinaisons pyridoxal—acide aminé phosphonique.

Cohésion cristalline

[Cu(PL-AMPh).H₂O] possède une structure polymérique puisqu'un même cation coordinateur est relié à deux molécules de base de Schiff. En outre la cohésion de la structure cristalline est assurée grâce à deux types de liaison hydrogène:

— liaison entre l'oxygène O(2'') du groupement phosphonique et, d'une part, l'hydrogène H(11) du

groupement hydroxyméthyl O(5)—H(11) [distance O(5)···O(2'') = 2,75 Å], d'autre part, l'hydrogène H(13') d'une molécule d'eau [distance O(6')···O(2'') = 2,66 Å];

— liaison entre l'atome d'azote pyridinique N(2''') et l'hydrogène H(1) du groupement O(3)—H(1) [distance N(2''')···O(3) = 2,59 Å].

Il existe également une liaison hydrogène N···O dans le chélate de Mn^{II} de la pyridoxylidène-valine, mais elle est plus longue (2,68 Å) et les rôles d'atome donneur et d'atome accepteur se trouvent inversés (Willstadter, Hamor & Hoard, 1963). En outre, ce type de liaison ne se rencontre pas dans le chélate de Cu^{II} de la même base de Schiff (Cutfield, Hall & Waters, 1967). Dans ce dernier cas, la formation des ponts d'hydrogène et des liaisons Cu—O permet de relier une molécule d'aldimine à trois autres motifs, alors que dans [Cu(PL-AMPh).H₂O] on aboutit à un rapport de un motif pour quatre. Le réseau des liaisons hydrogène et des liaisons métal—ligand apparaît donc plus dense dans le chélate de l'acide pyridoxylidèneaminométhyl-phosphonique, ce qui est en faveur d'une plus grande stabilité par rapport aux complexes similaires dérivés des amino-acides carboxyliques.

Références

- BARRETT, A. N. & PALMER, R. A. (1969). *Acta Cryst.* B25, 688–695.
- BENTLEY, G. A., WATERS, J. M. & WATERS, T. N. (1968). *Chem. Commun.* pp. 988–989.
- CASSAIGNE, A., LACOSTE, A. M. & NEUZIL, E. (1971). *Biochim. Biophys. Acta*, 252, 506–515.
- CHRISTENSEN, H. N. (1957). *J. Am. Chem. Soc.* 79, 4073–4078.
- CUTFIELD, J. F., HALL, D. & WATERS, T. N. (1967). *Chem. Commun.* pp. 785–786.
- DARRIET, M., DARRIET, J., CASSAIGNE, A. & NEUZIL, E. (1975). *Acta Cryst.* B31, 469–471.
- DI BLASIO, B., NAPOLITANO, G. & PEDONE, C. (1977). *Acta Cryst.* B33, 542–545.
- DUNATHAN, H. C. (1971). *Adv. Enzymol. Relat. Subj. Biochem.* 35, 79–134.
- FÉNOT, P., DARRIET, J., GARRIGOU-LAGRANGE, C. & CASSAIGNE, A. (1978). *J. Mol. Struct.* 43, 49–60.
- FREEMAN, H. C. (1967). *Adv. Protein Chem.* 22, 257–424.
- FUJIWARA, T. (1973). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46, 863–871.
- FUJIWARA, T. & TOMITA, K. (1969). *Tetrahedron Lett.* pp. 2819–2822.
- GARRIGOU-LAGRANGE, C. & DESTRADE, C. (1970). *J. Chim. Phys.* 67, 1646–1656.
- GUIRARD, B. M. & SNELL, E. E. (1964). *Comprehensive Biochemistry*, Tome 15, édité par M. FLORKIN & E. H. STOTZ, pp. 138–199. Amsterdam: Elsevier.
- HANIC, F. (1966). *Acta Cryst.* 21, 332–340.
- HOLM, R. H. (1973). *Inorganic Biochemistry*, Tome 2, édité par G. H. EICHHORN, pp. 1137–1167. Amsterdam: Elsevier.

- MCMMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *Compilation of X-ray Cross Sections*. Natl. Bur. Stand. (URCL-50 174 Sec. II Rev. 1) (TID 4500 UC-34 Physics).
- MARSH, R. E. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 654–663.
- METZLER, D. E., IKAWA, M. & SNELL, E. E. (1954). *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 648–652.
- NASSIMBENI, L. R., PERCY, G. C. & RODGERS, A. L. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1252–1256.
- PERAULT, A. M., PULLMAN, B. & VALDEMORE, C. (1961). *Biochim. Biophys. Acta*, **46**, 555–575.
- UEKI, T., ASHIDA, T., SASADA, Y. & KAKUDO, M. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 870–878.
- UEKI, T., ASHIDA, T., SASADA, Y. & KAKUDO, M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1361–1369.
- UEKI, T., ASHIDA, T., SASADA, Y. & KAKUDO, M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 328–335.
- VOZNIAK, M., NICOLE, J. & TRIDOT, G. (1972). *Chim. Anal. (Paris)*, **54**, 147–154.
- WILLSTADTER, E., HAMOR, T. A. & HOARD, J. L. (1963). *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1205–1206.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 2110–2115

The Crystal and Molecular Structure of Tetrakis(tropolonato)zirconium(IV)–Chloroform: Zr(C₇H₅O₂)₄·(CHCl₃)_{2.25}

BY ALAN R. DAVIS AND FREDERICK W. B. EINSTEIN*

Department of Chemistry, Simon Fraser University, Burnaby, BC V5A 1S6, Canada

(Received 20 August 1977; accepted 10 January 1978)

The title compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$, with cell constants $a = 11.714(3)$, $b = 15.163(4)$, $c = 10.317(3)$ Å, $\alpha = 91.74(2)$, $\beta = 73.91(3)$, $\gamma = 100.94(2)^\circ$, and $Z = 2$. 4527 reflections were measured by counter methods using monochromatized Mo $K\alpha$ radiation [$\lambda(\alpha) = 0.70926$ Å]. Full-matrix least-squares refinement of the 2774 reflections classed as observed (*i.e.* $\geq 2.3\sigma$) gave a final R factor of 7.5%. The geometry about the Zr atom is very nearly dodecahedral, with an average Zr–O bond distance of 2.177 Å, and an average O···O intraligand donor-atom separation of 2.493 Å. The two shortest O···O interligand distances in the ‘ZrO₈’ polyhedron occur between adjacent ligands which are approximately coplanar, providing a further example of what appears to be a trend in high-coordinate chelate complexes. One tropolone ligand is disordered between two positions as a result of close contact with a partially occupied chloroform molecule. However, this disorder does not affect the essential geometry of the ‘ZrO₈’ polyhedron.

Introduction

The tropolonato ligand (hereon abbreviated to T), has been shown to form high-coordinate complexes with a wide variety of metals (Muetterties & Wright, 1967). Previous structural studies have shown it to be a compact, planar ligand with a fairly constant inter-donor-atom separation (Guggenberger & Muetterties, 1972; Davis & Einstein, 1974, 1975). This paper reports the crystal and molecular structure of an eight-coordinate complex of this ligand with Zr^{IV}, which may be compared to other similarly coordinated metal complexes, and its geometry is discussed in relation to the existing theory of high coordination.

Experimental

ZrT₄(CHCl₃)_{2.25} was prepared according to the method described by Muetterties & Wright (1967). Zirconium

tetrachloride (0.25 g, 0.001 mol) was dissolved in chloroform (20 ml) and added with stirring to a solution of tropolone (0.6 g, 0.0045 mol) in chloroform (10 ml). A further 10 ml of chloroform was added to this mixture, which was then refluxed for $\frac{1}{4}$ h. Slow evaporation of the resulting brown solution gave brown/orange crystals which became yellow and amorphous when stored in the absence of chloroform. Rapid loss of chloroform of solvation and the accompanying loss of crystalline character made accurate thermogravimetric analysis impossible, and the mounting of a single crystal somewhat difficult. Finally, a single crystal of approximate dimensions 0.9 × 0.13 × 0.06 mm was sealed under an atmosphere of chloroform in a Lindemann-glass tube, and mounted along the needle axis. Cu radiation ($\lambda = 1.5418$ Å) was used in a preliminary photographic investigation which established triclinic Laue symmetry, with the a axis approximately coincident with the needle axis of the crystal. Accurate cell dimensions were determined from the counter measurement of 12 of the strongest reflections having $2\theta > 20^\circ$ using a Picker FACS-1

* To whom correspondence should be addressed.