

Structure Cristalline du Composé $\text{PtCl}_6\text{--L-Lysine}$

PAR PAUL L'HARIDON ET JEAN LANG

Laboratoire de Chimie Minérale C, UER 'Structure et Propriétés de la Matière', Université de Rennes I, avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes CEDEX, France

ET RYSZARD PASTUSZAK ET JAN DOBROWOLSKI

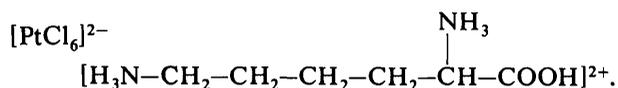
Institut de Chimie et Technologie Minérale, Institut Polytechnique de Gdansk, ul. Majakowskiego 11/12, Gdansk, Pologne

(Reçu le 11 janvier 1978, accepté le 1 mars 1978)

The crystal structure of $\text{PtCl}_6\text{--L-lysine}$ has been determined by single-crystal X-ray diffraction techniques and was refined by full-matrix least-squares methods to a final conventional R index of 0.040. The orange-coloured crystals form as rectangular prisms in space group $P2_12_12_1$ with $a = 6.868$ (3), $b = 10.111$ (5), $c = 22.49$ (2) Å. The structure is built of $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ anions, where Pt is octahedrally coordinated, and protonated lysine molecules in which amine groups rotate around C–C bonds to approach the chloride atoms of PtCl_6 octahedra. The structures of the lysine molecule in this compound and in the monohydrochloride dihydrate are compared.

Introduction

La détermination structurale de $[\text{PtCl}_6]^{2-}[\text{L-lysine}, 2\text{H}]^{2+}$ se rattache à une étude plus générale effectuée sur des complexes d'halogénures des éléments de la seconde et troisième série des métaux de transition avec des molécules d'acides aminés. Ces composés sont en général préparés à partir de solutions dans l'acide chlorhydrique concentré. Dans le cas présent, nous avons utilisé une solution 0,01 M d'acide hexachloro-platinique et de L-lysine en proportion équimolaire dans l'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est soumis à une évaporation très lente, en atmosphère de gaz chlorhydrique dans un dessiccateur au-dessus d'acide sulfurique concentré. Au bout de trois mois on obtient des cristaux oranges, sensibles à l'humidité. Leur analyse quantitative confirme la composition chimique en accord avec la formule:



Partie expérimentale

L'étude structurale a été faite par diffraction des rayons X par un monocristal. L'échantillon utilisé avait la forme d'un parallépipède de dimensions: 0,14 × 0,44 × 0,66 mm. Le coefficient d'absorption linéaire calculé pour la radiation Mo $K\alpha$ est: $\mu = 109,75 \text{ cm}^{-1}$. En raison de son caractère hygroscopique le cristal est enrobé d'huile de Vaseline anhydre et introduit dans un tube capillaire en verre de Lindemann qu'on a scellé.

Les données cristallographiques concernant la maille orthorhombique sont: $a = 6,868$ (3), $b = 10,111$ (5), $c = 22,49$ (2) Å; $V = 1562 \text{ Å}^3$; $d_{\text{calc}} = 2,37 \text{ g cm}^{-3}$; $Z = 4$; groupe spatial: $P2_12_12_1$.

L'enregistrement des pics de diffraction a été effectué grâce à un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 équipé d'une anticathode Mo avec monochromateur en graphite. Tous les pics correspondant à l'espace indépendant (0– h , 0– k , 0– l) sont enregistrés dans un intervalle d'angle θ compris entre 3 et 30°. Nous avons utilisé un balayage $\omega/2\theta$ dont l'amplitude est donnée en fonction de θ par l'équation: $S = a + b \text{tg } \theta$. Les constantes a et b exprimées en degrés ont pour valeur: $a = 1,0$ et $b = 0,50$. Le fond continu ($F_1 + F_2$) est mesuré de part et d'autre du pic de diffraction pendant un temps égal à la moitié du temps de mesure de la réflexion.

Après traitement des données, il reste 2352 plans indépendants tels que $I > \sigma(I)$. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Le coefficient moyen d'agitation thermique calculé pour l'ensemble de la maille selon la méthode de Wilson est égal à $1,50 \text{ Å}^2$. Des corrections d'absorption ont été effectuées par une méthode analytique en utilisant le programme *AGNOSTB* (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965) adapté au cas d'un enregistrement sur diffractomètre Nonius CAD-4.

Résolution et affinement de la structure

L'interprétation de la carte de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser l'atome de platine et

quatre atomes de chlore. Un calcul de facteur de structure effectué avec ces positions conduit à un facteur $R = \sum |\Delta F| / \sum F_o$ de 0,29. Une carte de Fourier tridimensionnelle a permis de déterminer les positions des deux autres atomes de chlore. Un affinement effectué à ce stade sur les coordonnées atomiques ainsi que sur les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes abaisse le facteur R à 0,15, les atomes Pt et Cl étant affectés de facteurs de température isotropes. L'affinement des facteurs d'agitation thermique anisotropes donne $R = 0,098$. Une série de Fourier des différences fait alors apparaître sans ambiguïté les positions atomiques de la molécule organique. Un affinement global effectué sur tous les paramètres variables conduit aux valeurs $R = 0,041$ et $R_w = 0,045$ ($R_w = [\sum (\Delta F)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$), tous les atomes étant affectés de facteurs d'agitation thermique anisotropes. Les facteurs de diffusion atomique des atomes Pt et Cl ont été corrigés de la dispersion anormale en utilisant les valeurs de f' et f'' données par *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

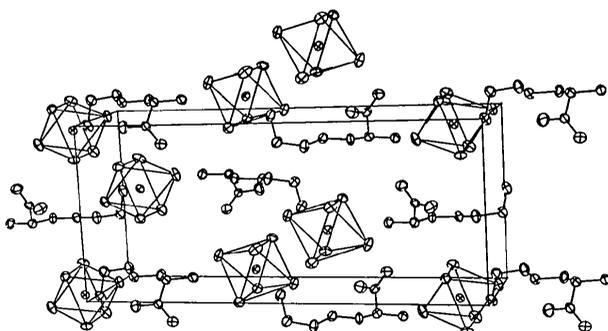


Fig. 1. Assemblage tridimensionnel des octaédres PtCl_6 et des molécules de lysine dans la maille élémentaire.

Tableau 1. Coordonnées relatives et $B_{\text{éq.}}$ des atomes

La définition de $B_{\text{éq.}}$ est: $\frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + 2\beta_{12}ab \cos \gamma + 2\beta_{13}ac \cos \beta + 2\beta_{23}bc \cos \alpha)$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{éq.}}$ (\AA^2)
Pt	-0,10012 (6)	-0,10251 (4)	-0,11485 (2)	1,74
Cl(1)	-0,1069 (6)	-0,1833 (4)	-0,2112 (1)	3,35
Cl(2)	-0,0946 (6)	-0,0227 (3)	-0,0175 (1)	2,64
Cl(3)	-0,3443 (4)	0,0456 (3)	-0,1367 (1)	2,53
Cl(4)	0,1441 (4)	-0,2520 (4)	-0,0904 (2)	3,28
Cl(5)	-0,3343 (5)	-0,2552 (3)	-0,0880 (2)	2,83
Cl(6)	0,1322 (5)	0,0535 (4)	-0,1423 (2)	3,07
O(1)	0,1760 (15)	0,5067 (9)	0,3535 (4)	3,98
O(2)	0,0440 (14)	0,4000 (9)	0,2756 (4)	3,50
C(1)	0,0589 (17)	0,4988 (12)	0,3076 (5)	2,39
C(2)	-0,0594 (17)	0,6218 (11)	0,2974 (5)	2,50
N(1)	-0,1030 (17)	0,6284 (9)	0,2317 (4)	2,72
C(3)	-0,2528 (18)	0,6168 (13)	0,3301 (5)	2,65
C(4)	-0,2287 (16)	0,6121 (13)	0,3982 (4)	2,41
C(5)	-0,4175 (20)	0,6355 (13)	0,4315 (5)	2,94
C(6)	-0,4067 (24)	0,6135 (13)	0,4993 (5)	3,50
N(2)	-0,3946 (21)	0,4690 (11)	0,5121 (4)	3,33

Malgré cette valeur relativement basse du facteur R , il n'a pas été possible de déterminer avec suffisamment de précision les positions des atomes d'hydrogène à partir des cartes de Fourier-différence. Nous avons donc calculé les positions des atomes d'hydrogène en considérant que les atomes de carbone et d'azote sont entourés tétraédriquement, les distances interatomiques étant C-H = 1,08, N-H = 1 et O-H = 0,95 Å. Un calcul de facteur de structure effectué en incluant ces atomes dans la liste des positions avec un facteur $B = 4 \text{ \AA}^2$ donne comme valeur finale $R = 0,040$.*

Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées relatives ainsi que les B équivalents des atomes à la fin de l'affinement.

Tous les affinements ont été effectués en utilisant le programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966), le schéma de pondération utilisé étant $w = (w_x^{-1} + p^2 F_o^2)^{-1}$ où w_x est le poids du comptage statistique, la valeur de p étant de 0,03. Les corrections d'extinction secondaire ont été effectuées selon la formulation de Larson (1967).

Description et discussion de la structure

La structure est formée d'octaédres discrets PtCl_6 entre lesquels se situent les molécules de L-lysine protonée. La Fig. 1 représente l'assemblage tridimensionnel des motifs discrets. Le Tableau 2 donne les distances et les

* Les listes des facteurs de structure observés et calculés, des tenseurs d'agitation thermique anisotrope, et des coordonnées calculées des atomes d'hydrogène ont été déposées à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33489: 10 pp.). Des copies peuvent être obtenues à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Distances et angles observés dans l'octaèdre

Pt-Cl(1)	2,316 (3) Å	Cl(2)-Cl(3)	3,255 (4) Å
Pt-Cl(2)	2,333 (2)	Cl(2)-Cl(4)	3,279 (5)
Pt-Cl(3)	2,302 (3)	Cl(2)-Cl(5)	3,279 (4)
Pt-Cl(4)	2,324 (3)	Cl(2)-Cl(6)	3,300 (4)
Pt-Cl(5)	2,310 (5)		
Pt-Cl(6)	2,327 (3)	Cl(3)-Cl(5)	3,233 (4)
	$\langle d \rangle = 2,318$	Cl(3)-Cl(6)	3,276 (4)
Cl(1)-Cl(3)	3,291 (4)	Cl(4)-Cl(5)	3,286 (4)
Cl(1)-Cl(4)	3,291 (5)	Cl(4)-Cl(6)	3,302 (5)
Cl(1)-Cl(5)	3,261 (5)		
Cl(1)-Cl(6)	3,291 (5)		
Cl(1)-Pt-Cl(2)	179,5 (1)°	Cl(2)-Pt-Cl(3)	89,2 (1)°
Cl(1)-Pt-Cl(3)	90,9 (1)	Cl(2)-Pt-Cl(4)	89,5 (1)
Cl(1)-Pt-Cl(4)	90,4 (1)	Cl(2)-Pt-Cl(5)	89,9 (1)
Cl(1)-Pt-Cl(5)	89,7 (1)	Cl(2)-Pt-Cl(6)	90,2 (1)
Cl(1)-Pt-Cl(6)	90,3 (1)		
Cl(3)-Pt-Cl(4)	178,6 (1)		
Cl(3)-Pt-Cl(5)	89,0 (1)		
Cl(3)-Pt-Cl(6)	90,1 (1)		
Cl(4)-Pt-Cl(5)	90,3 (1)		
Cl(4)-Pt-Cl(6)	90,5 (1)		
Cl(5)-Pt-Cl(6)	179,2 (1)		

angles observés dans l'octaèdre. Ce motif ne présente pas de déformation sensible, les octaèdres sont pratiquement réguliers. La distance moyenne Pt—Cl (2,318 Å) est proche de celle qu'on trouve dans des complexes halogénés du platine (2,32 Å) (Bokij & Kukina, 1957). Dans le complexe $\text{PtCl}_6\text{-L-lysine}$, le platine est au degré d'oxydation IV, les octaèdres sont donc chargés négativement.

L'intérêt de la détermination structurale est d'étudier dans notre cas la déformation de la molécule de lysine protonée. La Fig. 2(a) représente cette molécule observée dans un plan proche de celui que forment les atomes de carbone de la chaîne aliphatique.

Sur la Fig. 2(b) nous avons représenté la molécule de lysine telle qu'elle se présente dans le monochlorhydrate dihydraté. Dans ce dernier composé la géométrie de la molécule est définie par deux configurations planes: l'une est formée par le groupement carboxyle: O(1), O(2), C(1), C(2), la deuxième par la chaîne aliphatique C(2), C(3), C(4), C(5), C(6). L'atome d'azote N(2) terminant la chaîne se trouve aussi dans ce deuxième plan (Wright & Marsh, 1962).

Dans le complexe hexachloroplatinate nous avons donc voulu vérifier si cette géométrie était conservée.

Pour le groupement carboxyle l'équation du plan moyen contenant les atomes O(1), O(2), C(1) et C(2) est:

$$0,7267X + 0,3487Y - 0,5919Z = 7,7319.$$

Les écarts par rapport à celui-ci sont: O(1) 0,0013, O(2) 0,0012, C(1) -0,0035, C(2) 0,0010 Å. L'atome d'azote N(1) se trouve à 0,687 Å de ce plan, donc légèrement plus éloigné que dans la molécule de lysine libre (0,446 Å), éloignement dû à l'interaction entre le groupement $\text{N}(1)\text{H}_3^+$ et les octaèdres $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

Cette interaction s'observe également dans le cas du deuxième groupement amine protoné: $\text{N}(2)\text{H}_3^+$. Le Tableau 3 donne les distances les plus courtes entre les atomes d'azote et les atomes de chlore. Dans la

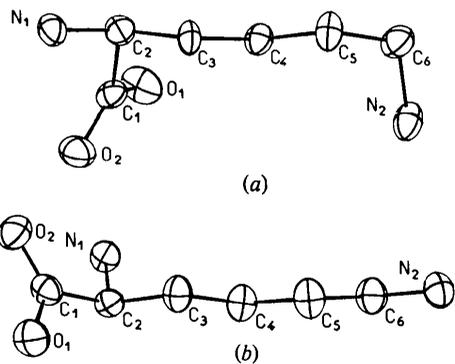


Fig. 2. (a) Molécule de lysine dans le complexe hexachloroplatinate. (b) Molécule de lysine dans le monochlorhydrate de lysine dihydraté.

molécule libre, cet atome N(2) se trouve dans le plan formé par les atomes de carbone de la chaîne aliphatique C(2)—C(3)—C(4)—C(5)—C(6). Dans le complexe, il est à une distance de 1,46 Å de ce plan et la liaison C(6)—N(2) forme avec lui un angle de 76,7°. Par contre l'atome d'azote N(1) se retrouve dans le plan de la chaîne aliphatique qui a pour équation:

$$0,1078X + 0,9923Y + 0,0609Z = -4,8487.$$

Les distances respectives des atomes à ce plan sont:

N(1)	0,003 Å	C(4)	0,038 Å
C(2)	-0,064	C(5)	-0,095
C(3)	0,087	C(6)	0,031.

La déformation de la molécule organique se traduit alors par plusieurs rotations autour des liaisons carbone-carbone: l'une autour de l'axe C(5)—C(6) intéresse le groupement amine $\text{N}(2)\text{H}_3^+$ et sa valeur est voisine de 90°, l'autre autour de C(2)—C(3) concerne le groupement carboxyle CO_2H et le second groupement amine $\text{N}(1)\text{H}_3^+$. La rotation de cet ensemble est voisine de 130° autour de l'axe C(2)—C(3) et s'accompagne d'une légère rotation de 9° du plan défini par C(2) et le groupe carboxyle autour de l'axe C(1)—C(2). Ces modifications ont pour effet d'approcher les groupements amines des atomes de chlore des octaèdres PtCl_6 .

Les longueurs de liaisons et les angles sont donnés dans le Tableau 4. Les valeurs obtenues sont en accord avec celles qu'on observe dans la littérature.

Les deux liaisons carbone-oxygène sont bien différenciées, l'une (1,235 Å) correspond bien à la longueur attendue pour une double liaison C=O alors

Tableau 3. Distances inférieures à 3,40 Å entre les atomes d'azote et les atomes de chlore

Table de symétrie	Distances (Å)	
(a) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$	N(1)—Cl(3) (a)	3,283 (10)
(b) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, -z$	N(1)—Cl(6) (b)	3,275 (10)
(c) $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$	N(2)—Cl(2) (c)	3,374 (14)
(d) $-1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$	N(2)—Cl(4) (c)	3,325 (12)
	N(2)—Cl(5) (d)	3,386 (12)

Tableau 4. Distances et angles dans la molécule de lysine

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

C(1)—O(1)	1,310 (14) Å	O(1)—C(1)—O(2)	124,0 (0,9)°
C(1)—O(2)	1,235 (14)	O(1)—C(1)—C(2)	113,6 (0,7)
C(2)—N(1)	1,511 (14)	O(2)—C(1)—C(2)	122,4 (1,1)
C(6)—N(2)	1,492 (17)	C(1)—C(2)—C(3)	111,8 (0,8)
C(1)—C(2)	1,504 (16)	C(1)—C(2)—N(1)	107,0 (0,6)
C(2)—C(3)	1,519 (16)	C(3)—C(2)—N(1)	107,6 (0,7)
C(3)—C(4)	1,540 (14)	C(2)—C(3)—C(4)	112,8 (0,6)
C(4)—C(5)	1,516 (17)	C(3)—C(4)—C(5)	113,2 (0,7)
C(5)—C(6)	1,541 (16)	C(4)—C(5)—C(6)	115,1 (1,0)
		C(5)—C(6)—N(2)	109,6 (1,2)

que l'autre (1,310 Å) est en accord avec les valeurs généralement admises pour un radical hydroxyle C—OH.

Références

- BOKIJ, B. G. & KUKINA, G. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 786–788.
 COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1042.
 International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, pp. 215–216. Birmingham: Kynoch Press.
 LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–665.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318–321.
 WRIGHT, D. A. & MARSH, R. E. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 54–64.

Acta Cryst. (1978). B34, 2439–2444

The Crystal and Molecular Structure of $\{[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\mu\text{-OH})]_4\}[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]^+ \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, a Hydrolysis Product of $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\mu\text{-Cl})_3\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$, at 173 K

BY CLAIRE COULDWELL AND KEITH PROUT

Chemical Crystallography Laboratory, 9 Parks Road, Oxford OX1 3PD, England

(Received 18 February 1978; accepted 17 March 1978)

The title complex crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $a = 11.043$ (3), $b = 16.133$ (4), $c = 27.934$ (4) Å, $\beta = 110.63$ (2)°, $Z = 4$. The structure was refined to $R_w = 0.061$ for 6331 reflexions. The tetrameric species $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\mu\text{-OH})]_4$ consists of two intersecting tetrahedra of O and Mo atoms, forming a distorted cube. The dimer contains two bridging Cl atoms, a bridging OH group and planar $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ rings; the Mo—Mo distance is 3.091 (1) Å, corresponding to a single bond.

Introduction

$[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}X_3\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ ($X = \text{halide or alkoxy}$) can exist as both neutral and cationic species, and it was hoped to discover the effect of the change in charge on the Mo—Mo interaction by determining the structures of both $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)_2\text{Mo}_2\text{Cl}_3]^+$ and $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)_2\text{Mo}_2\text{Cl}_3]$. Crystals of $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)_2\text{Mo}_2\text{Cl}_3][\text{BF}_4]$ were prepared and their structure determined by Alcock (1977). The Mo—Mo distance in this cationic dimeric complex was 3.051 (1) Å, and a single Mo—Mo bond was postulated. The neutral species was prepared by reacting LiCl with $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{toluene})][\text{PF}_6]$ in methanol at 65°C, giving a dark green microcrystalline precipitate (Ashworth, Green, Green, Knight, Pardy & Wainwright, 1977). To obtain crystals suitable for X-ray crystallography, a saturated solution in chlorobenzene was cooled from 90–40°C over one week. Clearly, partial hydrolysis occurred during the prolonged crystallization as $\{[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\mu\text{-OH})]_4\}[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)_2\text{Mo}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OH})]\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ was formed instead, and we report the structure of this crystal.

Experimental

Green needles of the title compound were kindly supplied by Dr R. B. A. Pardy and Dr M. L. H. Green. The crystal selected for data collection was mounted in a glass capillary. After survey photography by Weissenberg and precession techniques it was set up on a Syntex $P2_1$ diffractometer and cell dimensions and orientation matrix obtained by a least-squares refinement from the setting angles of 13 reflexions.

Data were collected with graphite-monochromatized Mo $K\alpha$ radiation and an $\omega/2\theta$ scan to a $2\theta_{\text{max}}$ of 55°, at scan rates between 1.3 and 29.3° min^{-1} , depending on the intensity of a 2 s pre-scan. Background counts (0.5 of scan time) were recorded on either side of the peak maximum. The crystal was held at 173 K with the Syntex LT-1 attachment. Three standard reflexions were used and showed no significant change in intensity. After correction for Lorentz and polarization effects, but not for absorption, 6331 reflexions were considered observed [$I/\sigma(I) \geq 3.0$] and used in refinement.