

## Structure Cristalline de l'Hexaiodotellurate de DL-Norleucine

PAR PAUL L'HARIDON

Laboratoire de Chimie Minérale C, UER 'SPM', Université de Rennes I, Campus de Beaulieu,  
35042 Rennes CEDEX, France

ET HUBERT JEDRZEJCZAK ET STANISLAS SZWABSKI

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

(Reçu le 16 octobre 1978, accepté le 20 avril 1979)

### Abstract

The structure of protonated DL-norleucine hexaiodotellurate  $2C_6H_{14}NO_2^+ \cdot TeI_6^{2-}$ ,  $M_r = 1153$ , has been determined from X-ray data collected using a single-crystal automatic diffractometer. Least-squares refinements led to a final conventional  $R$  of 0.046 for 3614 non-zero reflexions. The triclinic crystals are black with  $a = 8.028$  (3),  $b = 8.281$  (5),  $c = 17.163$  (12) Å,  $\alpha = 137.86$  (4),  $\beta = 90.44$  (5),  $\gamma = 73.60$  (4)°; space group  $P\bar{1}$ ;  $V = 697$  Å<sup>3</sup>;  $d_x = 2.75$  Mg m<sup>-3</sup>;  $Z = 1$ . The structure consists of protonated DL-norleucine cations and large  $TeI_6^{2-}$  anions with the Te atoms octahedrally coordinated. No distortion is observed in the octahedra and structural cohesion is governed by hydrogen bonds and intermolecular van der Waals contacts.

### Introduction

Des études spectroscopiques (Brill & Welsh, 1973; Adams & Morris, 1967; Greenwood, 1970; Couch, Wilkins, Rossman & Gray, 1970) effectuées sur des complexes hexacoordinés de  $Te^{IV}$  ne montrent aucune distorsion significative de l'octaèdre  $TeX_6^{2-}$  ( $X = Cl, Br$  ou  $I$ ) bien que l'hypothèse d'un environnement hepta-coordiné du tellure faisant intervenir les deux électrons  $5s^2$  ait été émise par Gillespie & Nyholm (1957).

Des déterminations structurales ont confirmé la symétrie octaédrique des anions  $TeX_6^{2-}$ , dans des bromotellurates comme:  $K_2TeBr_6$  (Brown, 1964),  $(NH_4)_2TeBr_6$  et  $Cs_2TeBr_6$  (Das & Brown, 1966) et des iodotellurates:  $K_2TeI_6$  (Syoyama, Osaki & Kusanagi, 1972).

Dahan & Lefebvre-Soubeyran (1976a,b) ont étudié les structures d'hexabromotellurates d'acides aminés et ont observé une légère déformation des octaèdres  $TeBr_6$ , augmentant avec la taille du cation organique.

Une série de composés contenant des anions  $TeX_6^{2-}$  avec  $X = Cl, Br$  ou  $I$  et des acides aminés protonés ont été synthétisés (Dobrowolski & Pastuszak, 1970; Pastuszak, Jedrzejczak & Dobrowolski, 1974). Nous avons voulu vérifier pour ces composés si l'écart observé par rapport à la symétrie octaédrique dépendait également de la grosseur de l'anion  $TeX_6^{2-}$ . Dans ce but nous avons entrepris la détermination structurale des trois hexahalogénottellurates de DL-norleucine: un chlorure, un bromure et un iodure. L'objet du présent travail est l'étude de la phase DL-[ $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_3)COOH$ ]<sub>2</sub><sup>+</sup>[ $TeI_6$ ]<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

### Partie expérimentale

Le cristal étudié avait la forme d'un prisme de dimensions: 0,29 × 0,58 × 0,34 mm. Le coefficient d'absorption linéaire calculé pour la radiation  $Mo K\alpha$  est  $\mu = 7,851$  mm<sup>-1</sup>.

Les intensités des pics de diffraction ont été mesurées sur un diffractomètre automatique quatre cercles Nonius CAD-4 équipé d'une anticathode Mo avec un monochromateur en graphite.

Tous les pics correspondant à l'espace indépendant triclinique ont été enregistrés dans un intervalle d'angle de Bragg compris entre 3 et 30° avec un balayage de type  $\omega/2\theta$  dont l'amplitude est fonction de  $\theta$  selon la formule:  $1,50^\circ + 0,50^\circ \text{tg } \theta$ . La vitesse de balayage est variable en fonction de l'intensité enregistrée; le temps maximum de balayage d'un pic est de 40 s.

Après traitement des données il reste 3695 plans indépendants tels que  $I > \sigma(I)$  avec  $\sigma(I) = [T + 4(BGL + BGR)]^{1/2}/NPI$  où  $T$  représente l'intensité mesurée sur le pic, BGL et BGR sont respectivement le fond continu à gauche et à droite du pic. NPI est une quantité proportionnelle à l'inverse de la vitesse de balayage. Les données ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Des corrections d'absorption ont été effectuées par une méthode analytique

en utilisant le programme *AGNOST B* (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965). Le coefficient moyen d'agitation thermique calculé pour l'ensemble de la maille selon la méthode de Wilson est égal à 1,8 Å<sup>2</sup>.

### Résolution et affinement de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'interprétation de la carte de Patterson tridimensionnelle (Le Marouille, 1972) a permis de localiser l'atome de tellure et les trois atomes d'iode indépendants. Un premier calcul de facteur de structure donne une valeur de  $R = \sum |\Delta F| / \sum |F_o|$  de 0,33. Après trois cycles d'affinement effectués sur ces quatre atomes on obtient une valeur  $R = 0,130$ . Une série de Fourier des différences permet alors de placer tous les atomes de la molécule organique à l'exception des atomes d'hydrogène. Un affinement global sur tous les paramètres variables: coordonnées relatives, facteurs de température isotropes, puis anisotropes, extinction secondaire (Prewitt, 1966) conduit aux valeurs finales:  $R = 0,046$  et  $R_w = 0,055^*$  avec  $R_w = [\sum w(|\Delta F|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ . Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en considérant que les atomes de carbone et d'azote sont environnés tétraédriquement, les distances C—H étant égales à 1,08 Å, les distances N—H à 1,0 Å et la distance O—H à 0,96 Å. Un calcul de facteur de structure effectué en incluant les atomes d'hydrogène dans la liste des positions atomiques finales avec un facteur de température isotrope de 4 Å<sup>2</sup> ne modifie pas de manière significative  $R$  et  $R_w$ . Les

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34409: 13 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 1. Coordonnées relatives et  $B_{eq}$  des atomes non hydrogène avec leurs écarts types

La définition de  $B_{eq}$  est:  $\frac{4}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + 2\beta_{12}ab \cos \gamma + 2\beta_{13}ac \cos \beta + 2\beta_{23}bc \cos \alpha)$ .

	x	y	z	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
Te	0	0	0	1,82
I(1)	0,28388 (5)	0,09852 (9)	-0,04883 (4)	2,65
I(2)	-0,27878 (5)	0,33599 (8)	0,00785 (4)	2,62
I(3)	-0,06148 (7)	0,46177 (8)	0,26341 (4)	2,95
O(1)	0,7273 (7)	0,4964 (10)	0,4962 (5)	3,74
O(2)	0,6213 (6)	0,1869 (9)	0,3692 (4)	3,09
C(1)	0,7464 (9)	0,2551 (12)	0,3962 (6)	2,47
C(2)	0,9412 (9)	0,0656 (12)	0,3139 (6)	2,41
N	0,9428 (7)	-0,1979 (10)	0,2014 (5)	2,53
C(3)	1,0684 (8)	0,0468 (13)	0,3774 (6)	2,60
C(4)	1,2666 (9)	-0,1259 (15)	0,3001 (6)	3,26
C(5)	1,3915 (10)	-0,1383 (18)	0,3648 (8)	3,89
C(6)	1,3677 (12)	-0,2941 (23)	0,3791 (11)	5,19

facteurs de diffusion atomique des atomes Te et I ont été corrigés de la dispersion anormale en utilisant les valeurs de  $f'$  et  $f''$  données par *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Les valeurs des coordonnées atomiques sont données dans les Tableaux 1 et 2.

### Description et discussion de la structure

La Fig. 1 est une vue perspective de la structure sur laquelle on a représenté la maille élémentaire et les octaèdres  $TeI_6$ .

#### Anion hexaiodotellurate

Les distances interatomiques et les angles de liaison sont donnés dans le Tableau 3. On remarque que l'octaèdre de coordination autour du tellure est régulier alors que dans le cas des bromotellurates (Dahan & Lefebvre-Soubeyran, 1976a,b) on observe une distor-

Tableau 2. Coordonnées relatives des atomes d'hydrogène

	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
H(O1)	0,6080	0,6335	0,5536	4
H(C2)	0,9902	0,1305	0,2865	4
H(C3)	1,0248	-0,0305	0,3994	4
H'(C3)	1,0551	0,2428	0,4622	4
H(C4)	1,2805	-0,3231	0,2163	4
H'(C4)	1,3097	-0,0503	0,2769	4
H(C5)	1,5319	-0,2286	0,3140	4
H'(C5)	1,3641	0,0602	0,4541	4
H(C6)	1,4044	-0,4963	0,2895	4
H'(C6)	1,2268	-0,2057	0,4287	4
H''(C6)	1,4555	-0,2871	0,4287	4
H(N)	1,0713	-0,3259	0,1455	4
H'(N)	0,8650	-0,1811	0,1602	4
H''(N)	0,8932	-0,2590	0,2249	4

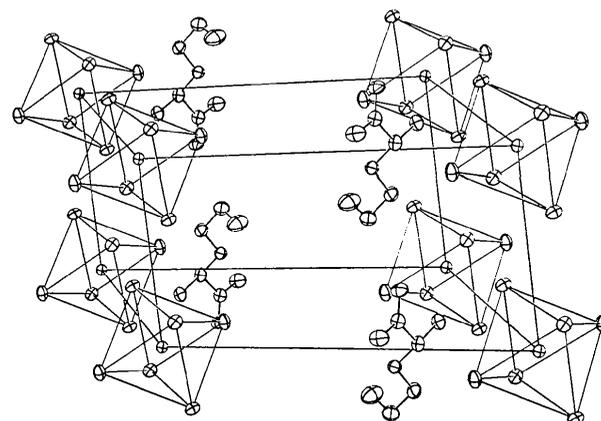


Fig. 1. Assemblage tridimensionnel des octaèdres  $TeI_6^-$  et des molécules de DL-norleucine protonée dans la maille élémentaire.

sion. La valeur moyenne de la distance Te—I (2,947 Å) est proche de celle déterminée dans  $K_2TeI_6$ : 2,93 Å (Syoyama, Osaki & Kusanagi, 1972). Elle est intermédiaire entre les liaisons covalente (2,85 Å) et ionique (3,00 Å) calculées en tenant compte des rayons covalent (1,25 Å) et ionique (0,80 Å) de  $Te^{IV}$  octaédrique (Pauling, 1960).

#### DL-Norleucine protonée

Sur la Fig. 2 on a représenté la molécule d'acide aminé protoné avec les atomes d'hydrogène. Les distances interatomiques et les angles de liaison sont donnés dans le Tableau 4. Les valeurs qu'on a déterminées sont comparées à celles observées par Mathieson (1953) et Torii & Itaka (1973) respectivement pour la DL-norleucine et la L-norleucine. Le groupement carboxyle se trouve dans un plan dont l'équation est:  $-0,0322X + 0,8871Y - 0,4604Z = 5,056$ . Les distances des atomes au plan sont: O(1) 0,002 (15), O(2) 0,003 (15), C(1)  $-0,007$  (15), C(2) 0,002 (15), N\* 0,052 (15) Å.

L'atome d'azote est très proche de ce plan alors que dans la L-norleucine il se trouve à 0,589 Å de celui-ci.

Les atomes C(2), C(3), C(4), C(5) sont dans un plan d'équation:  $0,4992X + 0,7753Y + 0,3871Z = 2,3327$ . Les distances des atomes de la chaîne aliphatique par rapport à ce plan sont: C(2)  $-0,007$  (13), C(3) 0,007 (13), C(4) 0,007 (14), C(5)  $-0,007$  (15), C(6)\* 1,318 Å.

\* Atome non inclus dans le calcul du plan moyen.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans l'ion  $TeI_6^{2-}$

Te—I(1)	2,947 (1)	I(1)—Te—I(2)	90,24 (2)
Te—I(2)	2,950 (1)	I(1)—Te—I(3)	89,33 (2)
Te—I(3)	2,943 (1)	I(2)—Te—I(3)	90,54 (2)
Te—I moyen	2,947	I—Te—I moyen	90,04
I(1)—I(2)	4,178 (2)	I(1)—I(2 <sup>1</sup> )	4,161 (2)
I(1)—I(3)	4,140 (2)	I(1)—I(3 <sup>1</sup> )	4,189 (2)
I(2)—I(3)	4,186 (2)	I(2)—I(3 <sup>1</sup> )	4,147 (2)
I—I moyen	4,167		

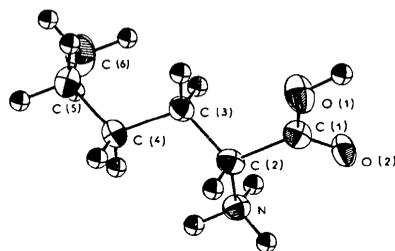


Fig. 2. Molécule de DL-norleucine protonée avec les atomes d'hydrogène (Johnson, 1971); les ellipsoïdes de vibration sont représentées avec une probabilité de 50%.

La conformation de la molécule d'acide aminé est caractérisée par ses angles de rotation interne calculés selon les normes indiquées par IUPAC—IUB Commission on Biochemical Nomenclature (1970). Ces angles ont pour valeur:

	I*	II*
$\psi$	177,5 (8)°	-35,3°
$\chi_1$	-63,4 (7)	-56,9
$\chi_2$	178,8 (6)	182,2
$\chi_3$	-109,6 (7)	-164,8.

Ils correspondent aux rotations internes suivantes:  $\psi = \theta[O(1), C(1), C(2), N]$ ,  $\chi_1 = \theta[N, C(2), C(3), C(4)]$ ,  $\chi_2 = \theta[C(2), C(3), C(4), C(5)]$ ,  $\chi_3 = \theta[C(3), C(4), C(5), C(6)]$ .

Les angles  $\omega$  et  $\varphi$  concernent des rotations autour des liaisons O(1)—C et N—C $\alpha$  respectivement. Elles caractérisent dans ce cas des rotations de liaisons O—H et N—H.

Les positions des atomes d'hydrogène ayant été obtenues à partir d'un calcul géométrique les valeurs des angles correspondants ne sont données qu'à titre indicatif.

$\omega = -122^\circ$	$\omega = \theta[H(O1)-O(1)-C(1)-C(2)]$
$\varphi_1 = -57$	$\varphi_1 = \theta[H(N)-N-C(1)-C(2)]$
$\varphi_2 = -177$	$\varphi_2 = \theta[H'(N)-N-C(1)-C(2)]$
$\varphi_3 = 63$	$\varphi_3 = \theta[H''(N)-N-C(1)-C(2)]$

On observe un écart important entre les angles  $\psi$  et  $\chi_3$  calculés par Mathieson (1953) et nos valeurs.

\* (I) Nos valeurs; (II) Mathieson (1953).

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) et angles (°) de la molécule organique

	(1)	DL-Norleucine (2)	L-Norleucine (3)
O(1)—C(1)	1,308 (7)	1,26 (4)	1,240 (7)
O(2)—C(1)	1,212 (9)	1,20	1,247 (5)
C(1)—C(2)	1,507 (7)	1,49	1,541 (7)
C(2)—N	1,493 (7)	1,50	1,481 (8)
C(2)—C(3)	1,549 (13)	1,58	1,487 (9)
C(3)—C(4)	1,509 (8)	1,51	1,546 (14)
C(4)—C(5)	1,532 (17)	1,57	1,426 (18)
C(5)—C(6)	1,541 (30)	1,48	1,552 (26)
O(1)—C(1)—O(2)	124,4 (7)	122 (5)	125,0 (5)
O(1)—C(1)—C(2)	113,4 (5)	120	118,0 (5)
O(2)—C(1)—C(2)	122,2 (9)	118	116,9 (4)
C(1)—C(2)—N	108,0 (6)	109	108,6 (4)
C(1)—C(2)—C(3)	112,2 (5)	112	112,8 (5)
C(3)—C(2)—N	110,9 (7)	110	110,4 (5)
C(2)—C(3)—C(4)	113,1 (5)	114	112,2 (7)
C(3)—C(4)—C(5)	112,6 (6)	110	113,8 (10)
C(4)—C(5)—C(6)	113,3 (7)	120	109,9 (13)

Références: (1) Nos résultats. (2) Mathieson (1953). (3) Torii & Itaka (1973).

Tableau 5. Distances interatomiques (Å) et angles (°) caractérisant les liaisons hydrogène

Code de symétrie			
(i) $1+x, -1+y, z$	(iv) $1-x, 1-y, 1-z$		
(ii) $1+x, y, z$	(v) $-x, 1-y, -z$		
(iii) $1-x, -y, -z$	(vi) $-1-x, 1-y, -z$		
O(1)–H(O1)···O(2 <sup>iv</sup> )	2,653 (11)	H(O1)···O(2 <sup>iv</sup> )	1,712
N–H(N)···I(1 <sup>i</sup> )	3,738 (4)	H(N)···I(1 <sup>i</sup> )	2,947
N–H'(N)···I(1 <sup>iii</sup> )	3,624 (4)	H'(N)···I(1 <sup>iii</sup> )	2,645
N–H(N)···I(2 <sup>iii</sup> )	3,723 (5)	H(N)···I(2 <sup>iii</sup> )	3,068
N–H''(N)···I(3 <sup>i</sup> )	3,688 (6)	H''(N)···I(3 <sup>i</sup> )	2,777
O(1)–H(O1)–O(2 <sup>iv</sup> )	165	N–H(N)–I(2 <sup>iii</sup> )	124
N–H(N)–I(1 <sup>i</sup> )	136	N–H''(N)–I(3 <sup>i</sup> )	152
N–H'(N)–I(1 <sup>iii</sup> )	166		
Distances intermoléculaires I···I inférieures à 4,300 Å			
I(1)···I(1 <sup>iii</sup> )	4,276 (2)	I(1)···I(2 <sup>v</sup> )	4,178 (2)
I(1)···I(2 <sup>ii</sup> )	4,265 (2)	I(2)···I(2 <sup>vi</sup> )	3,961 (2)

### Liaisons hydrogène

La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par des interactions de type ionique et des liaisons de faible énergie. Le Tableau 5 indique les distances interatomiques et les angles caractérisant l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires ainsi que les contacts de van der Waals I···I inférieurs à 4,30 Å.

Chaque atome d'iode est accepteur d'un proton du groupement amine protoné NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, les distances les plus courtes se trouvant entre N–H'(N)···I(1) (3,624 Å) et N–H''(N)···I(3) (3,688 Å). L'atome d'hydrogène du groupement OH participe à des liaisons hydrogène entre molécules organiques.

Dans ce complexe le cation organique n'a aucune influence sur la régularité des octaèdres TeI<sub>6</sub><sup>2-</sup> et comme dans les composés analogues la stabilité de l'édifice cristallin est assurée par un réseau de liaisons hydrogène et des contacts de van der Waals.

*Acta Cryst.* (1979). B35, 1846–1852

## The Crystal and Molecular Structure of the Tetrafluoroborate, Hexafluoroantimonate and Hexafluorophosphate Salts of the Bicyclo[5.4.1]dodecapentaenylium Ion

By RICCARDO DESTRO AND MASSIMO SIMONETTA

*Istituto Chimica Fisica Università e Centro CNR, Via Golgi 19, 20133 Milano, Italy*

(Received 6 November 1978; accepted 24 April 1979)

### Abstract

The molecular and crystal structures of three salts of the bicyclo[5.4.1]dodecapentaenylium cation, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>, namely the tetrafluoroborate, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, the hexafluoro-

0567-7408/79/081846-07\$01.00

### Références

- ADAMS, D. M. & MORRIS, D. M. (1967). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2067–2069.
- BRILL, T. B. & WELSH, W. A. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 357–359.
- BROWN, I. D. (1964). *Can. J. Chem.* **42**, 2758–2767.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1042.
- COUCH, D. A., WILKINS, C. J., ROSSMAN, G. R. & GRAY, H. B. (1970). *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 307–310.
- DAHAN, F. & LEFEBVRE-SOUBEYRAN, O. (1976a). *Acta Cryst.* B32, 2859–2862.
- DAHAN, F. & LEFEBVRE-SOUBEYRAN, O. (1976b). *Acta Cryst.* B32, 2863–2866.
- DAS, A. K. & BROWN, I. D. (1966). *Can. J. Chem.* **44**, 939–943.
- DOBROWOLSKI, J. & PASTUSZAK, R. (1970). *Rocz. Chem.* **44**, 1685–1687.
- GILLESPIE, R. J. & NYHOLM, R. S. (1957). *Q. Rev. Chem. Soc.* **11**, 339–380.
- GREENWOOD, N. N. (1970). *Nature et Propriétés des Liaisons de Coordination*, pp. 104–116. Paris: Editions du CNRS.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, pp. 215–216. Birmingham: Kynoch Press.
- IUPAC–IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1970). *J. Mol. Biol.* **52**, 1–17.
- JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEP II*. Report ORNL-3794 revised. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse 3ème cycle, Spécialité Chimie Minérale, Rennes.
- MATHIESON, A. M. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 399–403.
- PASTUSZAK, R., JEDRZEJCZAK, H. & DOBROWOLSKI, J. (1974). *Rocz. Chem.* **48**, 2267–2273.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3ème éd., pp. 244–264. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- SYOYAMA, S., OSAKI, K. & KUSANAGI, S. (1972). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8**, 181–184.
- TORII, K. & IITAKA, Y. (1973). *Acta Cryst.* B29, 2799–2807.

© 1979 International Union of Crystallography