

Structure du L- α -Alaninate d'Argent

PAR A. DÉMARET

Laboratoire de Chimie Physique, Université de Paris VII, 2, Place Jussieu, 75005 Paris, France

ET F. ABRAHAM

Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, BP 108, 59652 Villeneuve d'Ascq CEDEX, France

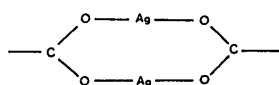
(Reçu le 8 décembre 1986, accepté le 30 mars 1987)

Abstract. $\text{Ag}[\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2]$, $M_r = 196$, monoclinic, $P2_1$, $a = 5.477$ (2), $b = 16.941$ (6), $c = 5.539$ (2) Å, $\beta = 96.10$ (4)°, $V = 511$ (2) Å³, $Z = 4$, $D_x = 2.55$ (5) g cm⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 36.7$ cm⁻¹, $F(000) = 376$, $T = 298$ K, $R = 0.025$, $wR = 0.030$ ($w = 1$) for 1096 independent reflexions. The Ag^I ions exhibit digonal coordination. Each Ag^I ion is bound to an O(carboxyl) atom and to the N(amine) atom of two different alanine molecules to form infinite ligand–metal–ligand chains extending in the [101] direction. All the H atoms of the amino N atoms are used in hydrogen bonding to form sheets perpendicular to the b axis of the unit cell. These sheets are linked by van der Waals interactions.

Introduction. A côté de l'effet antagoniste entre les ions cuivre, zinc et cadmium, que nous avons rappelé récemment (Démaret & Abraham, 1987), il existe également un tel effet entre les ions cuivre d'une part, et les ions mercure et argent, d'autre part (Hill, Starcher & Matrone, 1964).

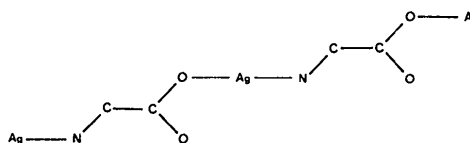
Selon le pH, l'argent forme avec les acides aminés deux types de complexes à l'état solide:

– en milieu neutre, ont été isolés les nitrates d'argent et de glycine $\text{Ag}(\text{HGly})\text{NO}_3$ (Krishna & Rao, 1968; Krishnan, Rao & Viswamitra, 1970) ou de glycyglycine $\text{Ag}(\text{HGly-Gly})\text{NO}_3$ (Acland & Freeman, 1971). Dans ces composés, la complexation de l'argent est réalisée par les atomes d'oxygène des fonctions acide et conduit à la formation d'un cycle:



– en milieu basique, le glycinat d'argent AgGly a été isolé, une approche de la structure a été réalisée (Acland & Freeman, 1971); elle indique que la complexation de l'argent a lieu par l'atome d'oxygène d'une molécule de glycine et par l'atome d'azote d'une

autre molécule de glycine; elle conduit à la formation de chaînes:



De nouveaux composés acide aminé–argent ont été récemment décrits par Démaret (1986). Nous présentons les résultats de la détermination structurale de l'un d'entre eux: l'alaninate d'argent (L- α -Ala)Ag.

Partie expérimentale. Monocristal en forme de plaquette de dimensions 0,350 [faces (100) et ($\bar{1}00$)] \times 0,175 [faces (010) et (0 $\bar{1}0$)] \times 0,025 [faces (10 $\bar{1}$) et ($\bar{1}01$)] mm obtenu par addition de 20 cm³ d'une solution de nitrate d'argent normale à une solution basique de L- α -alanine (20 cm³ de L- α -Ala + 16,6 cm³ de KOH 1 M), filtration et évaporation du filtrat à l'abri de la lumière. Paramètres de maille affinés à partir de mesures sur poudre, diffractomètre Philips PW 1011, étalon interne Si. Mesures intensités monocristal sur diffractomètre automatique Philips PW 1100. Monochromateur au graphite, radiation Mo $K\alpha$. 1287 réflexions mesurées pour $2 < \theta < 27^\circ$ et $-6 \leq h \leq 6$, $0 \leq k \leq 21$, $0 \leq l \leq 7$, trois réflexions de contrôle ($\bar{1}10$, $\bar{1}00$, 041) testées toutes les 80 mesures, 1096 réflexions indépendantes telles que $I \geq 3\sigma(I)$, corrections d'absorption: $T_{\min} = 0,61$ ($\bar{1}01$), $T_{\max} = 0,90$ ($\bar{1}30$). Positionnement des atomes d'argent par la méthode des atomes lourds. Autres atomes obtenus par Fourier différence. H non localisés. Affinement matrice complète anisotrope SFLS-5 (Prewitt, 1966) basé sur F , affinement de l'ensemble des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique anisotropes, $R = 0,025$, $wR = 0,030$ avec $w = 1$, valeur maximale du rapport $(\Delta/\sigma)_{\max}$ au dernier cycle = 0,02, valeurs minimale et maximale de la densité électronique dans la dernière synthèse de Fourier différence $-0,5$ et

Tableau 1. Coordonnées des atomes ($\times 10^5$ pour Ag et $\times 10^4$ pour C, N et O) et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Ag	36096 (12)	0	19320 (12)	2,72 (2)
Ag'	-9651 (13)	32938 (7)	-33914 (13)	3,12 (2)
N(1)	11616 (13)	-142 (6)	8453 (13)	2,8 (2)
C(2)	9257 (16)	288 (7)	8051 (16)	2,6 (2)
C(3)	9669 (26)	1196 (8)	8269 (24)	4,6 (4)
C(4)	7955 (16)	108 (8)	5526 (16)	2,4 (2)
O(5)	5621 (10)	141 (5)	5372 (10)	3,0 (2)
O(6)	9119 (11)	-35 (8)	3806 (11)	4,7 (2)
N(1')	5421 (12)	3328 (7)	4677 (12)	2,7 (2)
C(2')	5072 (15)	2915 (6)	2327 (17)	2,3 (2)
C(3')	5369 (24)	2040 (8)	2720 (28)	4,9 (4)
C(4')	2542 (15)	3113 (6)	956 (16)	2,0 (2)
O(5')	2420 (12)	3012 (5)	-1338 (11)	3,5 (2)
O(6')	863 (10)	3321 (6)	2075 (11)	3,4 (2)

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles significatifs ($^\circ$) dans L- α -alaninate d'argent

Ag...O(5)	2,111 (5)	O(5)...Ag...N(1) _{Toi}	180 (8)
Ag...N(1) _{Toi}	2,125 (7)	Ag...O(5)-C(4)	119 (1)
O(5)-C(4)	1,273 (10)	O(5)-C(4)-O(6)	124 (2)
C(4)-O(6)	1,226 (12)	O(5)-C(4)-C(2)	115 (1)
C(4)-C(2)	1,532 (12)	O(6)-C(4)-C(2)	121 (2)
C(2)-C(3)	1,558 (18)	C(4)-C(2)-C(3)	109 (2)
C(2)-N(1)	1,479 (12)	C(4)-C(2)-N(1)	111 (1)
		C(3)-C(2)-N(1)	111 (1)
		C(2)-N(1)...Ag	116 (1)
Ag...O(5')	2,120 (6)	O(5')...Ag...N(1') _{Toi}	168 (3)
Ag...N(1') _{Toi}	2,153 (6)	Ag...O(5')-C(4')	117 (1)
O(5')-C(4')	1,277 (11)	O(5')-C(4')-O(6')	126 (2)
C(4')-O(6')	1,215 (11)	O(5')-C(4')-C(2')	114 (1)
C(4')-C(2')	1,545 (12)	O(6')-C(4')-C(2')	120 (1)
C(2')-C(3')	1,505 (17)	C(4')-C(2')-C(3')	111 (2)
C(2')-N(1')	1,472 (13)	C(4')-C(2')-N(1')	111 (1)
		C(3')-C(2')-N(1')	110 (2)
		C(2')-N(1')...Ag'	117 (1)

0,6 e Å^{-3} . Corrections de dispersion anormale (Cromer & Liberman, 1970). Facteurs de diffusion atomique (Cromer & Waber, 1965). * Ordinateur: CII-Mini6.

Discussion. Les coordonnées atomiques et les valeurs de B_{eq} sont répertoriées dans le Tableau 1 et les distances et angles dans le Tableau 2.

La maille contient deux molécules distinctes AgAla située au voisinage du plan $y=0$ et Ag'Ala' située au voisinage du plan $y=\frac{1}{2}$. Dans les deux cas, le mode de complexation est identique à celui observé dans le glycinate d'argent (Acland & Freeman, 1971): deux atomes d'argent sont reliés par une molécule d'alanine qui joue le rôle de bidentate par un atome d'oxygène carboxylique et par l'atome d'azote amine. L'argent est

* Les listes des facteurs de structure et des coefficients d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43924: 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.

en coordination linéaire; cependant, pour la molécule Ag'Ala' l'angle $O(5')\cdots Ag'\cdots N(1')$ dévie sensiblement de 180° ; la valeur obtenue [$168(3)^\circ$] est acceptable puisque des angles de 172 et de 160° ont été déterminés pour les molécules $Ag(\text{ImH})_2\text{NO}_3$ et $Ag(\text{HGly-Gly})\text{NO}_3$ (Acland & Freeman, 1971). Les molécules AgAla et Ag'Ala' créent chacune des chaînes infinies se développant dans la direction $[101]$ au voisinage de $y=0$ pour AgAla et de $y=\frac{1}{2}$ pour Ag'Ala' (Fig. 1). Dans ces plans, la cohésion interchaîne est assurée par liaison hydrogène entre les atomes d'azote et d'oxygène coordinants l'argent [$N(1)_{\text{Toi}}\cdots O(5) = 2,96(1)$];

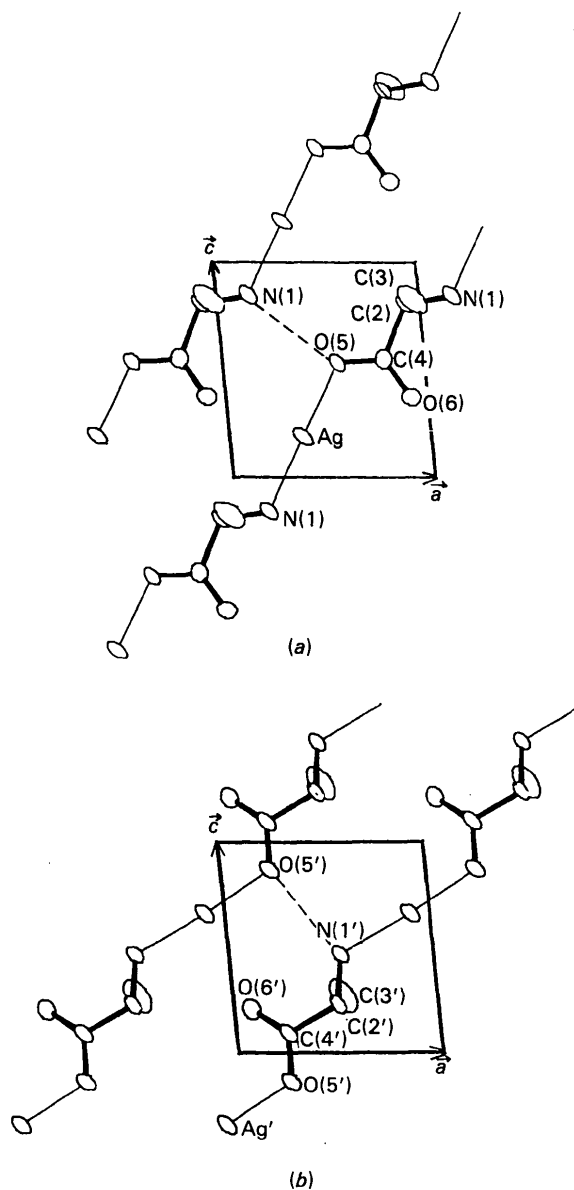


Fig. 1. Les chaînes ligand-métal-ligand: (a) au voisinage du plan $y=0$; (b) au voisinage du plan $y=\frac{1}{2}$.

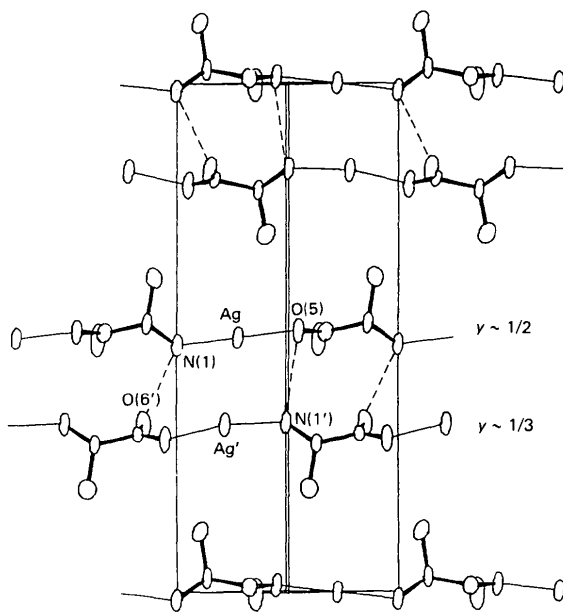


Fig. 2. Les liaisons hydrogène interchaînes.

$N(1') \cdots O(5')_{001} = 2,94 (1) \text{ \AA}$ [la notation $X(n)_{par}$ signifie que la translation $pa + qb + rc$ est appliquée aux coordonnées de l'atome $X(n)$ du Tableau 1]; il en résulte la formation de couches perpendiculaires à l'axe b . Les couches AgAla et Ag'Ala' sont reliées deux à deux par liaison hydrogène entre les atomes O(5) et N(1'), d'une part $[O(5) \cdots N(1')_{111}^i = 3,12 (1) \text{ \AA}]$ [(ii):

l'opération de symétrie $-x, \frac{1}{2} + y, -z$ est appliquée aux coordonnées du Tableau 1] et entre les atomes N(1) et O(6'), d'autre part $[N(1) \cdots O(6')_{111}^i = 2,94 (1) \text{ \AA}]$ (Fig. 2). La cohésion entre les 'bicouches' ainsi obtenues est assurée par des liaisons du type van der Waals; les plus importantes ont lieu entre les atomes C(3) et O(5')₁₀₁ [3,42 (2) \AA] et entre les atomes O(5) et C(3') [3,52 (2) \AA].

Les atomes d'azote échangent donc deux liaisons hydrogène, l'une reliant deux molécules AgAla (ou Ag'Ala') et l'autre reliant une molécule AgAla et une molécule Ag'Ala'; les angles entre les liaisons hydrogène valent respectivement: $116,7 (6)^\circ$ pour N(1) $[O(5)_{100} \cdots N(1) \cdots O(6')_{111}^i]$ et $94,0 (5)^\circ$ pour N(1') $[O(5')_{001} \cdots N(1') \cdots O(5)_{101}^i]$.

Références

- ACLAND, C. B. & FREEMAN, H. C. (1971). *J. Chem. Soc.* pp. 1016–1017.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 DÉMARET, A. (1986). Thèse d'Etat, Univ. de Paris VII.
 DÉMARET, A. & ABRAHAM, F. (1987). *Acta Cryst.* Sous presse.
 HILL, C., STARCHER, B. & MATRONE, G. (1964). *J. Nutr.* **83**, 107–110.
 KRISHNA, J. & RAO, M. (1968). *Indian J. Pure Appl. Phys.* **6**, 51–53.
 KRISHNAN, R. S., RAO, J. K. M. & VISWAMITRA, M. A. (1970). *J. Phys. Soc. Jpn*, **28**, 298–300.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-squares Program*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, E.-U.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 1521–1524

Structure of *trans*-(Aqua)bis(dimethylglyoximato)pyridinecobalt(III) Nitrate Monohydrate

BY M. W. ATTIA,* E. ZANGRANDO AND L. RANDACCIO†

Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Trieste, 34127 Trieste, Italy

AND C. LOPÉZ

Chemistry Department, Emory University, Atlanta, Georgia 30322, USA

(Received 11 February 1987; accepted 21 April 1987)

Abstract. $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{H}_2\text{O})]^+ \cdot \text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M_r = 466.3$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 10.502 (3)$,

$b = 15.118 (3)$, $c = 12.587 (3) \text{ \AA}$, $\beta = 102.14 (2)^\circ$, $V = 1953.9 (8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.58 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107 \text{ \AA}$, $\mu = 0.98 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 968$, $T = 293 \text{ K}$, $R = 0.045$ for 2673 unique observed reflections. The $[\text{pyCo}(\text{DH})_2\text{OH}_2]^+$ cation (DH = dimethylglyoximate monoanion) is characterized by

* On leave from the Physics Department, Suez Canal University, Ismailia, Egypt.

† To whom all correspondence should be addressed.