

- GILMORE, C. J., TUCKER, P. A. & WOODWARD, P. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1337–1341.
- International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- McMULLAN, R. K., BONAMICO, M. & JEFFREY, G. A. (1963). *J. Chem. Phys.* **39**, 3295–3310.
- MALTA, O. L., AZEVEDO, W. M., GOUVEIA, E. A. & DE SA, G. F. (1982). *J. Lumin.* **26**, 337–343.
- MARTIN, J. L., THOMPSON, L. C., RADONOVICH, L. J. & GLICK, M. D. (1968). *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4493–4494.
- RADONOVICH, L. J. & GLICK, M. D. (1973). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 2745–2752.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- WELLS, A. F. (1984). *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford: Clarendon Press.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 2067–2069

Structure du L- α -Alaninate de Cadmium Trihydraté

PAR A. DÉMARET

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

ET F. ABRAHAM

Laboratoire de Cristalochimie 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 17 juin 1987)

Abstract. $[\text{Cd}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 342.6$, trigonal, $P3_121$, $a = 6.376$ (3), $c = 25.59$ (2) Å, $V = 901$ (1) Å³, $Z = 3$, $D_x = 1.86$ (4) g cm⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 18.4$ cm⁻¹, $F(000) = 516$, $T = 298$ K, $R = 0.031$, $wR = 0.040$ ($w = 1$) for 1109 independent reflexions. The metal coordination is octahedral; two alanine molecules are coordinated to the Cd atom as a bidentate ligand with a *cis-O,O-trans-N,N* donor set while the other two coordination positions are occupied by oxygen atoms of water molecules. The amino groups, carboxylic groups and the waters of coordination are fully hydrogen bonded to form sheets parallel to the (001) plane. These sheets are hydrogen bonded by the other water molecule.

Introduction. Au point de vue médical, il est maintenant établi que l'ion Cd²⁺ interfère avec le métabolisme de l'ion Cu²⁺ (Sarkar, 1981); Hill, Matrone, Payne & Barber (1963) ont montré la toxicité du cadmium sur les poulets dont le régime alimentaire présentait un déficit en cuivre et en fer. Ces phénomènes ont été attribués (Starcher, 1969) à une compétition (effet antagoniste) entre les ions cuivre, zinc et cadmium au niveau des sites de fixation sur les protéines intestinales.

D'autre part, nos travaux sur la L- β -phénylalanine (Démaret, Abello, Fourati & Lapluye, 1978; Démaret, Mhiri, Fourati, Abello & Lapluye, 1979; Mhiri, Démaret & Lapluye, 1983) portant sur neuf ions divalents d'éléments de transition ont montré que les complexes à l'état solide (L-Phe)₂M.nH₂O présentaient

un taux d'hydratation maximum correspondant à $n = 2$. Ceci a pu être interprété à partir des modèles que constituent les structures des complexes anhydres [(L-Phe)₂Cu (van der Helm, Lawson & Enwall, 1971)] ou dihydratés [(glycine)₂Ni.2H₂O (Freeman, Guss & Sinclair, 1968) et (L- β -alanine)₂Ni.2H₂O (Jose, Pant & Biswas, 1964)].

Nous avons cherché à établir un parallèle entre L- β -phénylalaninates et L- α -alaninates pour mettre en évidence l'influence du noyau benzénique. Parmi les alaninates, nous avons préparé le composé trihydraté (L- α -Ala)₂Cd.3H₂O (Démaret & Mercier, 1983). Nous présentons les résultats de la détermination structurale de ce composé.

Partie expérimentale. Monocristaux obtenus par la méthode décrite précédemment (Démaret & Mercier, 1983) en forme de prisme à base dodécagonale. Les faces latérales sont les paires (100), (010), (1 $\bar{1}$ 0), (1 $\bar{2}$ 0), (210) et (110) équidistantes de 0,5 mm, les faces latérales (001) sont équidistantes de 0,235 mm. 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 $K\alpha$. 1242 réflexions mesurées pour $2 < \theta < 31^\circ$ et $0 \leq h \leq 8$, $0 \leq k \leq 8$, $0 \leq l \leq 37$, trois réflexions de contrôle ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, $0\bar{1}\bar{1}$, $1\bar{1}\bar{4}$) testées toutes les 80 mesures, 1109 réflexions indépendantes telles que $I \geq 3\sigma(I)$, corrections d'absorption: $\mu = 18,4$ cm⁻¹, $T_{\min} = 0,471$ (251), $T_{\max} = 0,657$ (300).

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents
$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Cd	1191 (1)	0	$\frac{1}{2}$	1,96 (1)
N(1)	1113 (9)	-1092 (9)	2460 (2)	2,3 (1)
C(2)	3604 (11)	-266 (11)	2272 (2)	2,2 (2)
C(3)	4283 (14)	-2211 (13)	2380 (3)	3,4 (2)
C(4)	5473 (11)	2094 (11)	2542 (2)	2,3 (1)
O(5)	4911 (9)	2713 (9)	2964 (2)	2,9 (1)
O(6)	7513 (9)	3249 (10)	2342 (2)	3,6 (2)
O(7)	-2792 (9)	-2944 (9)	3433 (2)	3,2 (1)
O(8)	1879 (11)	0	$\frac{3}{8}$	3,3 (2)

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles significatifs (°) dans Cd(L- α -Ala)₂.3H₂O

Cd-N(1)	2,334 (5)	N(1)-Cd-O(5)	92,2 (2)
Cd-O(5)	2,326 (5)	N(1)-Cd-O(7)	90,7 (3)
Cd-O(7)	2,296 (4)	O(5)-Cd-O(7 ^{vi})	87,2 (4)
		N(1)-Cd-O(5 ^{vi})	98,4 (4)
		N(1)-Cd-O(7 ^{vi})	99,5 (5)
		O(5)-Cd-O(5 ^{vi})	99,2 (5)
		O(7)-Cd-O(7 ^{vi})	91,6 (4)
N(1)-C(2)	1,482 (9)	N(1)-C(2)-C(3)	109,9 (12)
C(2)-C(3)	1,529 (13)	N(1)-C(2)-C(4)	111,7 (8)
C(2)-C(4)	1,539 (7)	C(3)-C(2)-C(4)	108,5 (10)
C(4)-O(5)	1,262 (8)	C(2)-C(4)-O(5)	119,2 (10)
C(4)-O(6)	1,240 (8)	C(2)-C(4)-O(6)	117,7 (9)
		O(5)-C(4)-O(6)	123,0 (12)

Dans ce tableau et dans le texte, un atome noté $X(n)spqr$ représente l'atome $X(n)$ du Tableau 1 auquel l'opération de symétrie s est appliquée suivie d'une translation $pa + qb + rc$. Code de symétrie: (ii) $-y, x - y, \frac{1}{2} + z$; (iii) $y - x, -x, \frac{3}{2} + z$; (iv) $y, x, -z$; (v) $-x, y - x, \frac{1}{2} - z$; (vi) $x - y, -y, \frac{3}{2} - z$.

Positionnement des atomes de Cd 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 sur l'ensemble des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique anisotropes, $R = 0,031$, $wR = 0,040$ avec $w = 1$, valeurs maximales du rapport $(\Delta/\sigma)_{\max}$ au dernier cycle = 0,03 sur les coordonnées et 0,4 sur les β_{ij} , valeurs minimale et maximale de la densité électronique dans la dernière synthèse de Fourier différence -0,63 et 0,52 e Å⁻³. Corrections de dispersion anormale (Cromer & Liberman, 1970). Facteurs de diffusion atomique (Cromer & Waber, 1965).

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

Chaque molécule d'alanine joue le rôle de bidentate par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène carboxylique et de l'atome d'azote qui coordonnent un même atome

* 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 44166: 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.

de cadmium. Un tel mode de complexation est rencontré dans les complexes d'acides aminés et de nickel (Noguchi, 1962; Jose *et al.*, 1964), de cuivre (Dijkstra, 1966; Freeman, Snow, Nitta & Tomita, 1964) et de cadmium (Low, Hirshfeld & Richards, 1959).

Un atome de cadmium est entouré de deux molécules d'alanine reliées par un axe 2.

La coordination est complétée par deux atomes d'oxygène de molécules d'eau et conduit à une géométrie octaédrique. La configuration autour de l'atome de cadmium est *cis*-O(7) O(7)', *cis*-O(5) O(5)' *trans*-N(1)N(1)'. Le polyèdre de coordination est peu déformé, les trois distances Cd-N et Cd-O sont remarquablement proches (Tableau 2). Une telle coordination octaédrique est présente dans le glycinate de cadmium (Low *et al.*, 1959) mais, dans ce cas, la configuration est *trans* et l'octaèdre plus déformé, la complexation étant assurée par deux molécules de glycine jouant le rôle de chélate et complétée par deux atomes d'oxygène de deux autres molécules de ligand.

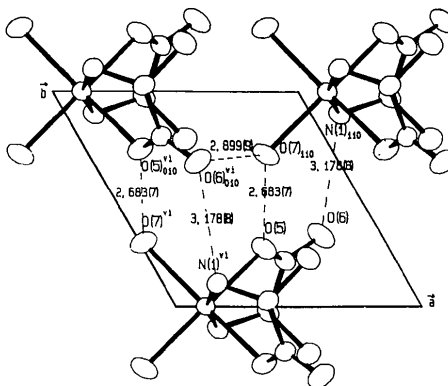


Fig. 1. Cohésion intermoléculaire dans un feuillet perpendiculaire à l'axe c.

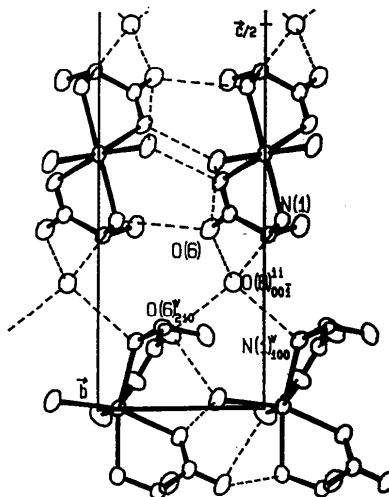


Fig. 2. Les liaisons hydrogène et la cohésion interfeuillet.

Par contre, la géométrie obtenue pour l'alaninate de cadmium est très proche de celle observé dans le di- α -aminoisobutyrate de nickel tétrahydraté (Noguchi, 1962).

La molécule d'eau O(7), non seulement participe à la coordination du cadmium, mais contribue également à la cohésion du cristal en reliant entre elles trois molécules (L- α -Ala)₂Cd.2H₂O (Fig. 1) par l'intermédiaire de deux liaisons hydrogène échangées avec des atomes d'oxygène carboxylique; il est remarquable que les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau O(7)H₂ sont pratiquement sur ces liaisons puisque l'angle O(6^{vi})₁₀₀-O(7)-O(5)₁₁₀ vaut 106,4(4)°. Une liaison hydrogène plus faible entre l'azote de la fonction amine et un oxygène carboxylique [N(1)-O(6)₁₁₀ = 3,178 (7) Å] vient renforcer cette cohésion. Cet assemblage conduit à la formation de feuillets parallèles au plan (001) équidistants de $z = \frac{1}{3}$. Ces plans (001) sont les plans de clivage des monocristaux. La cohésion entre ces feuillets est assurée par les molécules d'eau O(8)H₂ dont le rôle est également double: elles échangent des liaisons hydrogène (a) avec deux atomes d'oxygène O(6) [O(8ⁱⁱ)₁₀₁-O(6) = O(8ⁱⁱ)₁₀₁-O(6^v)₂₁₀ = 2,766 (8) Å (Fig. 2)] en utilisant les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau [O(6)-O(8ⁱⁱ)₁₀₁-O(6^v)₂₁₀ = 105,9 (4)°]; et (b) avec deux atomes d'azote N(1) [O(8ⁱⁱ)₁₀₁-N(1) = O(8ⁱⁱ)₁₀₁-N(1^v)₁₀₀ = 3,092 (9) Å]. Un atome d'azote échange donc deux liaisons hydrogène, l'une intrafeuillelet et l'autre interfeuillelet, les atomes d'hydrogène de la fonction amine sont vraisemblablement très proches de ces liaisons, en effet: O(8ⁱⁱ)₀₀₁-N(1)-O(6)₁₁₀ = 112,1(4)°, de plus C(2)-N(1)-O(6)₁₁₀ = 114,2(6)° et C(2)-N(1)-O(8ⁱⁱ)₀₀₁ = 95,9

(6)°. L'alaninate de cadmium contient donc deux types de molécules d'eau qui remplissent un rôle totalement différent; il est remarquable que, dans ces conditions, le départ des deux types de molécules ne puisse être discerné par analyse thermogravimétrique et par analyse thermique différentielle (Démaret & Mercier, 1983).

Références

- 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., ABELLO, L., FOURATI, M. & LAPLUYE, G. (1978). *J. Chem. Res.* pp. 354-355 (S), 4339-4343 (M).
 DÉMARET, A. & MERCIER, D. (1983). *J. Appl. Cryst.* **16**, 279-281.
 DÉMARET, A., MHIRI, T., FOURATI, M., ABELLO, L. & LAPLUYE, G. (1979). *J. Chem. Res.* pp. 328-329 (S), 3757-3781 (M).
 DIJKSTRA, A. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 588-590.
 FREEMAN, H. C., GUSS, J. M. & SINCLAIR, R. L. (1968). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 485-487.
 FREEMAN, H. C., SNOW, M. R., NITTA, I. & TOMITA, K. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1463-1470.
 HILL, C., MATRONE, G., PAYNE, W. L. & BARBER, P. W. (1963). *J. Nutr.* **80**, 227-235.
 JOSE, P., PANT, L. M. & BISWAS, A. B. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 24-28.
 LOW, B. W., HIRSHFELD, F. L. & RICHARDS, F. M. (1959). *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4412-4416.
 MHIRI, T., DÉMARET, A. & LAPLUYE, G. (1983). *J. Soc. Chem. Tunisie*, **3**, 19-33.
 NOGUCHI, T. (1962). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **35**, 99-104.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 SARKAR, B. (1981). *Metal Ions in Biological Systems*, édité par H. SIGEL, Tome 12, pp. 233-282. New York: Dekker.
 STARCHER, B. C. (1969). *J. Nutr.* **97**, 321-326.
 VAN DER HELM, D., LAWSON, M. B. & ENWALL, E. L. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2411-2418.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 2069-2074

Bicyclic Nickel(II) Cyclidene Complexes Bridged by Cyclohexane and Bis(phenoxy)butane Groups

BY NATHANIEL W. ALCOCK*

Department of Chemistry, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, England

AND COLIN CAIRNS, ALAN J. JIRCITANO, DENNIS L. NOSCO AND DARYLE H. BUSCH*

Department of Chemistry, The Ohio State University, Columbus, Ohio 43210, USA

(Received 8 April 1987; accepted 23 June 1987)

Abstract. Complex (1): (2,12,14,20-tetramethyl-3-, 11,15,19,22,26-hexaazatricyclo[11.7.7.1^{5,9}]octacosane-1-, 12,14,19,21,26-hexaene- κ^4N)nickel(II) hexafluoro-

phosphate; nickel[*cis*-1,3-bis(methylene)cyclohexane-[16]cyclidene-N₄] hexafluorophosphate; [Ni(C₂₆H₄₂-N₆)²⁺.2[PF₆]⁻, $M_r = 787.3$, orthorhombic, *Pnma*, $a = 16.752$ (2), $b = 11.258$ (2), $c = 17.604$ (3) Å, $U = 3320$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.57$, $D_m = 1.57$ (1) g cm⁻³,

* To whom correspondence should be addressed.