

*Acta Cryst.* (1993). **C49**, 2084–2086

## Complexe Entre un Carboxylate de Rhodium(II) et un Dérivé de la Pyrazine: Synthèse et Structure de Tétrakis-( $\mu$ -acétato)bis[2-(1-pyrrolyle)pyrazine]-dirhodium(II)

B. VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Générale, UFR de Médecine et de Pharmacie, 34 bis rue du jardin des Plantes, 86034 Poitiers CEDEX, France

NGUYEN-HUY DUNG

Laboratoire de Chimie Physique Minérale et Bioinorganique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 5 rue J. B. Clément, 92296 Chatenay-Malabry CEDEX, France

J. C. DARAN

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition (URA 419), Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

J. C. LANCELOT

Laboratoire de Chimie Thérapeutique, UFR de Pharmacie, 1 rue Vaubenard, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 30 novembre 1992, accepté le 19 mai 1993)

### Abstract

The unit cell of the title compound, tetrakis( $\mu$ -acetato)bis{[2-(1-pyrrolyl)pyrazine-*N*<sup>4</sup>]rhodium(II)}-(*Rh*—*Rh*), contains one discrete dimer molecule which has an inversion centre. Of the two N atoms in the pyrazine ring, only N(5) acts as a donor to the Rh atom. The Rh—Rh distance and other parameters for the rhodium acetate cage show no major deviations from the other rhodium(II) complexes we have studied.

### Commentaire

Parmi les ions de la mine du platine susceptibles de former des composés de coordination à activité antitumorale potentielle, le rhodium(II) et en particulier les carboxylates de rhodium(II) suscitent depuis quelques années un intérêt croissant pour leur action comme agent inhibiteur de la synthèse de l'ADN (Howard, Kimball & Bear, 1979; Erck *et al.*, 1974).

De plus, certains complexes du type  $[\text{Rh}_2(\text{acétate})_4] \cdot 2L$  où *L* représente un dérivé du nitroimidazole possèdent des propriétés radio-sensibilisatrices (Chibber *et al.*, 1984; Goodgame, Lawrence, Slawin, Williams & Stratford, 1986). Par ailleurs, nous avons effectué la synthèse et décrit la structure du tétraacétate de dirhodium(II) avec le ténonitrozole, un dérivé du thiazole, utilisé pour ses propriétés trichomonocides (Viostat, Nguyen-Huy Dung, Robert, Lancelot & Robba, 1991). Récemment, nous avons décrit la structure du tétraacétate de dirhodium(II), solvate par une molécule de méthanol (Noinville, Viostat & Nguyen-Huy Dung, 1993).

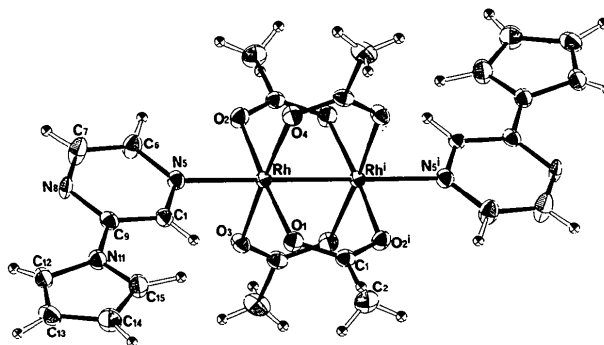


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule dimère et numérotation des atomes.

Dans ce contexte, nous décrivons la synthèse et la structure cristalline du tétrakis( $\mu$ -acétato)bis[2-(1-pyrrolyle)pyrazine]dirhodium(II). Le ligand [2-(1-pyrrolyle)pyrazine] a été décrit antérieurement (Ladurée, El Kashef & Robba, 1983). La Fig. 1 représente la vue en perspective de la molécule dimère et indique la numérotation utilisée dans l'unité asymétrique. L'atome de rhodium(II) est au centre d'un octaèdre déformé (vue stéréoscopique, Fig. 2) dont les quatre positions équatoriales sont occupées par un atome d'oxygène de chaque groupement acétate tandis que les positions axiales sont occupées par l'atome d'azote N(5) du groupement pyrazine et par l'atome de rhodium homologue. La distance Rh—Rh' est voisine de celle que nous avons observée récemment dans la structure du tétraacétate de dirhodium(II)-méthanol (Noinville *et al.*, 1993). Il en est de même pour les autres distances et angles de liaisons de la 'cage' formée par le tétraacétate de dirhodium(II).

Dans le ligand, l'angle dièdre formé entre les plans moyens *P*(1) et *P*(2) des deux cycles pyrazine et pyrrole vaut 17,9 (2)°. Parmi les deux atomes d'azote du cycle pyrazine, seul l'atome N(5) agit comme donneur d'électrons vis à vis du rhodium(II). Ceci pourrait s'expliquer par des contraintes stériques de l'atome N(8). La distance Rh—N(5) 2,224 (3) Å cor-

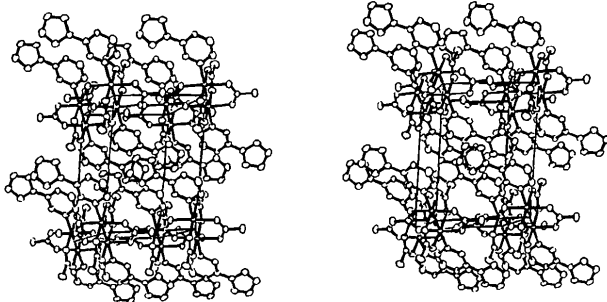


Fig. 2. Vue stéréoscopique du contenu de la maille - l'axe  $c$  est vertical, l'axe  $a$  est horizontal et l'axe  $b$  se dirige à l'arrière de la figure.

respond à celle observée dans Rh—N(pyridine): 2,227 (3) Å (Koh & Christoph, 1978). La cohésion cristalline est assurée par des contacts de van der Waals dont la plus courte vaut 3,285 (5) Å: l'absence de liaisons hydrogène est inhérente à la formule chimique du ligand.

### Partie expérimentale

#### Données cristallines

[Rh<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

$M_r = 732,32$

Triclinique

$P\bar{1}$

$a = 7,576$  (3) Å

$b = 8,212$  (2) Å

$c = 11,242$  (5) Å

$\alpha = 86,84$  (3)°

$\beta = 74,62$  (3)°

$\gamma = 85,38$  (5)°

$V = 671,8$  (4) Å<sup>3</sup>

$Z = 1$

#### Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius  
CAD-4

Balayage  $\theta/2\theta$

Correction d'absorption:  
aucune

2342 réflexions mesurées

2342 réflexions

indépendantes

2174 réflexions observées

$|I| > 3\sigma(I)$

#### Affinement

Affinement basé sur les  $F$

$R = 0,022$

$wR = 0,025$

$S = 2,1$

2174 réflexions

222 paramètres

Affinement ( $x, y, z$ ) des  
atomes H

$w = 1/\sigma^2(F)$

$D_x = 1,81$  Mg m<sup>-3</sup>

$D_m = 1,79$  (3) Mg m<sup>-3</sup>

Mo  $K\alpha$  radiation

$\lambda = 0,71069$  Å

Paramètres de la maille à  
l'aide de 25 réflexions

$\theta = 15-16^\circ$

$\mu = 1,27$  mm<sup>-1</sup>

$T = 298$  K

Parallélépipède

$0,32 \times 0,27 \times 0,16$  mm

Brun-rouge

$\theta_{\max} = 25^\circ$

$h = -8 \rightarrow 8$

$k = -9 \rightarrow 9$

$l = 0 \rightarrow 13$

2 réflexions de référence  
mesurées toutes les 100  
réflexions

variation d'intensité: <1%

Correction d'extinction:  
aucune

Facteurs de diffusion de  
*International Tables for  
X-ray Crystallography*  
(1974, Tome IV)

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température isotrope équivalents (Å<sup>2</sup>) et écarts-type

$U_{eq} = \frac{1}{3} \text{trace } U_{ij} \text{ orthogonalisée.}$

	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
Rh	0,07957 (3)	-0,06788 (3)	0,06912 (2)	0,0222
O(1)	-0,0822 (3)	-0,2589 (3)	0,0817 (2)	0,0346
O(2)	0,2299 (3)	0,1305 (3)	0,0484 (2)	0,0337
O(3)	-0,1105 (3)	0,0428 (3)	0,2101 (2)	0,0332
O(4)	0,2590 (3)	-0,1713 (3)	-0,0802 (2)	0,0342
N(5)	0,2268 (4)	-0,1928 (3)	0,1991 (3)	0,0309
N(8)	0,3915 (5)	-0,3481 (4)	0,3716 (3)	0,0430
N(11)	0,2069 (4)	-0,5665 (3)	0,3913 (2)	0,0321
C(1)	-0,1989 (4)	-0,2501 (4)	0,0196 (3)	0,0300
C(2)	-0,3097 (7)	-0,3949 (5)	0,0271 (5)	0,0455
C(3)	0,2351 (5)	-0,1404 (4)	-0,1855 (3)	0,0311
C(4)	0,3643 (7)	-0,2252 (6)	-0,2922 (4)	0,0476
C(6)	0,3607 (6)	-0,1259 (5)	0,2323 (4)	0,0420
C(7)	0,4387 (7)	-0,2034 (5)	0,3180 (5)	0,0487
C(9)	0,2600 (4)	-0,4135 (4)	0,3370 (3)	0,0294
C(10)	0,1765 (4)	-0,3368 (4)	0,2519 (3)	0,0291
C(12)	0,2438 (5)	-0,6352 (5)	0,4971 (3)	0,0365
C(13)	0,1715 (5)	-0,7825 (5)	0,5193 (4)	0,0408
C(14)	0,0881 (6)	-0,8072 (5)	0,4241 (4)	0,0477
C(15)	0,1114 (6)	-0,6739 (5)	0,3468 (4)	0,0445

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

Rh—Rh <sup>i</sup>	2,3870 (4)	Rh—O(1)	2,043 (3)
Rh—O(2)	2,030 (2)	Rh—O(3)	2,037 (2)
Rh—O(4)	2,037 (2)	Rh—N(5)	2,224 (3)
O(1)—C(1)	1,259 (4)	O(2)—C(1 <sup>i</sup> )	1,257 (4)
O(3)—C(3 <sup>i</sup> )	1,266 (4)	O(4)—C(3)	1,254 (4)
N(5)—C(6)	1,335 (6)	N(5)—C(10)	1,331 (4)
N(8)—C(7)	1,333 (5)	N(8)—C(9)	1,322 (5)
N(11)—C(9)	1,407 (4)	N(11)—C(12)	1,374 (4)
N(11)—C(15)	1,377 (6)	C(1)—C(2)	1,496 (6)
C(3)—C(4)	1,497 (5)	C(6)—C(7)	1,362 (7)
C(9)—C(10)	1,379 (5)	C(12)—C(13)	1,351 (6)
C(13)—C(14)	1,410 (7)	C(14)—C(15)	1,353 (6)
O(1)—Rh—Rh <sup>i</sup>	88,19 (7)	C(2)—C(1)—O(1)	117,1 (3)
O(2)—Rh—O(1)	175,82 (9)	O(4)—C(3)—O(3)	125,6 (3)
O(3)—Rh—O(1)	90,6 (1)	C(4)—C(3)—O(4)	117,8 (3)
O(4)—Rh—Rh <sup>i</sup>	87,95 (7)	C(6)—C(7)—N(8)	123,6 (5)
O(4)—Rh—O(2)	91,04 (9)	C(10)—C(9)—N(8)	122,3 (3)
N(5)—Rh—Rh <sup>i</sup>	179,5 (5)	C(9)—C(10)—N(5)	121,2 (3)
N(5)—Rh—O(2)	92,2 (1)	C(14)—C(13)—C(12)	107,6 (4)
N(5)—Rh—O(4)	92,5 (1)	C(14)—C(15)—N(11)	108,1 (4)
O(2)—Rh—Rh <sup>i</sup>	87,63 (7)	C(1)—O(2)—Rh	119,9 (2)
O(3)—Rh—Rh <sup>i</sup>	87,94 (7)	C(3)—O(4)—Rh	119,3 (2)
O(3)—Rh—O(2)	89,10 (9)	C(10)—N(5)—Rh	120,0 (3)
O(4)—Rh—O(1)	88,9 (1)	C(9)—N(8)—C(7)	115,4 (4)
O(4)—Rh—O(3)	175,9 (1)	C(15)—N(11)—C(9)	125,9 (3)
N(5)—Rh—O(1)	92,0 (1)	O(2)—C(1)—O(1)	125,7 (3)
N(5)—Rh—O(3)	91,6 (1)	C(2)—C(1)—O(2)	117,2 (4)
C(1)—O(1)—Rh	118,6 (2)	C(4)—C(3)—O(3)	116,6 (3)
C(3)—O(3)—Rh	119,1 (2)	C(7)—C(6)—N(5)	120,3 (4)
C(6)—N(5)—Rh	122,7 (2)	N(11)—C(9)—N(8)	117,0 (3)
C(10)—N(5)—C(6)	117,2 (3)	C(10)—C(9)—N(11)	120,7 (3)
C(12)—N(11)—C(9)	125,7 (3)	C(13)—C(12)—N(11)	108,3 (4)
C(15)—N(11)—C(12)	108,3 (3)	C(15)—C(14)—C(13)	107,7 (4)

Code de symétrie: (i)  $-x, -y, -z$ .

Correction des facteurs de Lorentz-polarisation. Localisation de l'atome lourd par la méthode de Patterson puis affinement par la méthode des moindres carrés avec *CRYSTALS* (Carruthers & Watkin, 1984). Paramètres affinés: coordonnées  $x, y, z$  des atomes, paramètres thermiques anisotropes des atomes non-hydrogènes, facteur d'agitation thermique général  $B$  initialement affecté aux atomes d'hydrogène. Calcul de l'angle dièdre avec le programme *BEST PLANES* (Ito & Sugawara, 1983). Dessins de la structure à l'aide du programme *ORTEPII* (Johnson, 1976).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, et des distances et angles des atomes d'hydrogène, ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 71344: 15 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre. [Référence de CIF: DU1036]

## Références

- Carruthers, B. & Watkin, D. W. J. (1986). *CRYSTALS User Guide*. Chemical Crystallography Laboratory, Univ. d'Oxford, Angleterre.
- Chibber, R., Stratford, I. J., Ahmed, I., Robbins, A. B., Goodgame, D. & Lee, B. (1984). *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* **10**, 1213–1215.
- Erck, A., Rainen, L., Whileyman, J., Chang, I. M., Kimball, A. P. & Bear, J. (1974). *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **145**, 1278–1283.
- Goodgame, D. M. L., Lawrence, A. S., Slawin, A. M. Z., Williams, D. J. & Stratford, I. J. (1986). *Inorg. Chim. Acta*, **125**, 143–149.
- Howard, R. A., Kimball, A. P. & Bear, J. L. (1979). *Cancer Res.* **39**, 2568–2573.
- Ito, T. & Sugawara, Y. (1983). *BP7C*. Institut de Recherche en Physique et en Chimie, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Koh, Y. B. & Christoph, G. G. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 2590–2596.
- Ladurée, D., El Kashef, H. & Robba, M. (1983). *Heterocycles*, **20**, pp. 447.
- Noinville, V., Viossat, B. & Nguyen-Huy Dung (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 1297–1298.
- Viossat, B., Nguyen-Huy Dung, Robert, F., Lancelot, J. C. & Robba, M. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 2550–2553.

*Acta Cryst.* (1993). **C49**, 2086–2089

## Structure of an Erbium Complex with L-Proline

NING-HAI HU, ZENG-LIN WANG, CHUN-JI NIU AND JIA-ZUAN NI

*Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022,  
People's Republic of China*

(Received 22 December 1992; accepted 25 May 1993)

### Abstract

In the structure of *catena*-poly[{triaqua(L-proline-O)erbium(III)}-bis- $\mu$ -(L-proline-O:O')-{triaqua(L-proline-O)erbium(III)}-bis- $\mu$ -(L-proline-O:O') hexaperchlorate], each Er<sup>3+</sup> ion is coordinated by five carboxyl O atoms from the L-proline molecules and three water molecules. Four of the six L-proline

molecules act as bidentate bridging ligands to link the Er<sup>3+</sup> ions through the carboxyl groups, thus producing a one-dimensional chain structure. The other two ligands coordinate unidentately to the rare-earth ions. Hydrogen bonds formed between the coordinated water molecules and between the water and unidentate proline ligand stabilize the polymeric chain.

### Comment

There is an increasing interest in the stereochemistry of rare-earth ion–amino acid interactions in order to gain understanding into the biological effects of rare-earth elements. The present structure determination was undertaken as part of crystallographic studies of rare-earth (Ln<sup>3+</sup>) complexes with amino acids. We reported recently the structure of a praseodymium complex with L-proline in the monoclinic form (Wang, Hu, Niu & Ni, 1993), which is isostructural with a neodymium complex previously reported by Legendziewicz, Głowiak, Huskowska & Dao (1988). The title complex crystallizes in the triclinic system and shows a different bonding mode for the amino acid to rare-earth ion bond.

In the structure, the L-proline molecule exists in its zwitterion form with the carboxyl group deprotonated and the N atom protonated. Unlike Pr<sup>3+</sup>–proline (Wang *et al.*, 1993) and Nd<sup>3+</sup>–proline complexes (Legendziewicz *et al.*, 1988) in which the Ln<sup>3+</sup> ions are bridged alternately by four and two bidentate ligands to form a linear polymer, the title compound has two proline ligands bridging Er(1) and Er(2) by their carboxyl groups and the other two ligands bridging Er(2) and Er(1<sup>ii</sup>) ( $x, y, z + 1$ ), thus creating a one-dimensional chain in the *c* direction. The Er...Er separations are approximately equal [4.980 (1) and 4.951 (1) Å], differing obviously from those found in the Pr<sup>3+</sup> complex [Pr...Pr = 4.596 (1) and 5.323 (1) Å]. The remaining two proline molecules coordinate to the rare-earth ions as unidentate ligands. Each Er<sup>3+</sup> ion is also coordinated by three water molecules to complete an eight-coordination dodecahedron. The average Er—O<sub>carboxyl</sub> bond length is 2.32 (2) Å and the average Er—O<sub>water</sub> bond length is 2.41 (2) Å. The differences in Ln—O<sub>carboxyl</sub> distances between this structure, and those of the monoclinic Pr<sup>3+</sup> [2.44 (1) Å] and Nd<sup>3+</sup> [2.42 (2) Å] complexes, in which the coordination polyhedra consist of six carboxyl O atoms and two water molecules, correspond well with the reduction of ionic radius from Pr<sup>3+</sup> or Nd<sup>3+</sup> to Er<sup>3+</sup> [ionic radii: 1.126 for Pr<sup>3+</sup>, 1.109 for Nd<sup>3+</sup> and 1.004 Å for Er<sup>3+</sup> (Shannon, 1976)]. The differences in Ln—O<sub>water</sub> distances [2.58 (2) for Pr<sup>3+</sup> and 2.56 (2) Å for Nd<sup>3+</sup> complexes] are significantly larger than the change of ionic radii.