

## Structure Cristalline de Dérivés d'Acides Aminés. II. Le Composé d'Addition LiBr. L-Alanylglycine. 2H<sub>2</sub>O\*

PAR J. P. DECLERCQ, R. MEULEMANS,† P. PIRET ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie physique et de Cristallographie, Université de Louvain, 39, Schapenstraat, Louvain, Belgique

(Reçu le 1 juin 1970)

Crystals of LiBr.L-alanylglycine.2H<sub>2</sub>O, Li<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>.NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-CH(CH<sub>3</sub>)-CONH-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>.(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, were obtained from aqueous solution. The crystals are monoclinic, space group *P*2<sub>1</sub> with *a*=4.969, *b*=9.804, *c*=11.602 Å, β=99.098°, *Z*=2. The intensities of 1358 independent reflexions were measured on a diffractometer using Mo *K*α radiation, and corrected for absorption. The structure was refined by block-diagonal least-squares to an *R* value of 0.037. The bond lengths and angles and the conformation angles of the molecule are in good agreement with the values found so far in peptides. Both the carboxyl and the peptide group are planar and the two planes are nearly perpendicular. The lithium ion is bonded to four oxygen atoms in a nearly tetrahedral arrangement.

### Introduction

Parmi les dérivés d'acides aminés, nous portons un intérêt spécial aux composés d'addition d'oligopeptides et de sels de métaux alcalins et alcalino-terreux. En effet, d'une part, ils constituent un cas intermédiaire entre les peptides purs (où les interactions moléculaires sont faibles) et les complexes de métaux de transition. Ils peuvent donc nous apporter des renseignements complémentaires sur la conformation des oligopeptides soumis à des conditions différentes. D'autre part, ils nous permettent de poursuivre notre étude sur le mode d'agencement des molécules et des ions dans les complexes de sels alcalins et de molécules organiques (voir par exemple: Durant, Piret & Van Meerssche, 1967).

### Partie expérimentale

Le composé cristallin LiBr.L-alanylglycine.2H<sub>2</sub>O (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-CHCH<sub>3</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>.LiBr.2H<sub>2</sub>O) a été décrit en premier lieu par Pfeiffer (1924). Nous l'avons préparé en dissolvant dans un minimum d'eau des mélanges équimolaires de LiBr et de L-alanylglycine. Il se forme par évaporation lente des plaquettes incolores très friables.

Le cristal appartient au système monoclinique. Seul l'axe 0*k*0 révèle des extinctions systématiques. L'asymétrie de la molécule excluant la présence d'un plan de symétrie, le groupe spatial est nécessairement *P*2<sub>1</sub>.

Les paramètres de la maille ont été déterminés au moyen d'un diffractomètre à quatre cercles, grâce à la

mesure de l'angle de diffraction de plusieurs réflexions *h*00, 0*k*0, et 00*l*.

La précision est estimée à 10<sup>0</sup>/<sub>00</sub>.

$$a = 4,969, \quad b = 9,804, \quad c = 11,602 \text{ \AA}, \\ \beta = 99,098^\circ, \quad V = 558,090 \text{ \AA}^3.$$

La densité, mesurée par 'flottation', (1,578 g.cm<sup>-3</sup>), correspond bien à celle calculée pour deux unités de complexe par maille (1,601 g.cm<sup>-3</sup>).

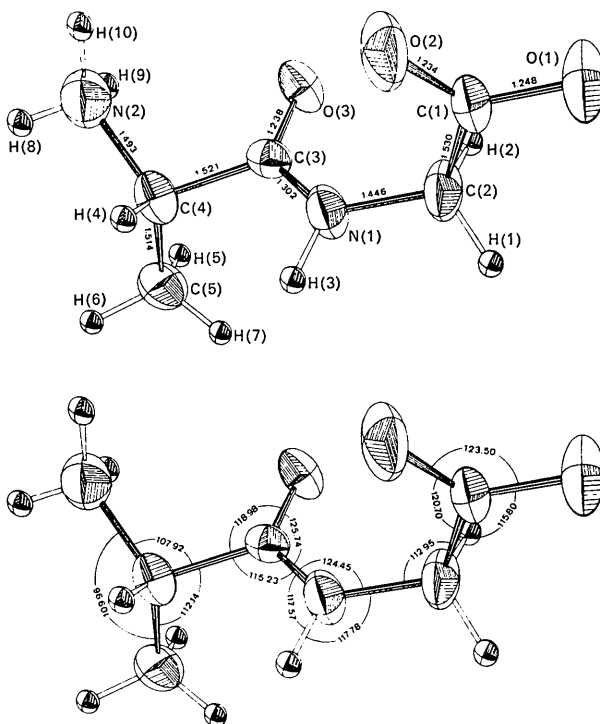


Fig. 1. LiBr.L-alanylglycine.2H<sub>2</sub>O. Distances interatomiques et angles de valence dans la molécule peptidique.

\* Partie I: L-Alanylglycine (Koch & Germain, 1970).

† Titulaire d'une bourse de spécialisation de l'Institut pour l'encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (IRSIA).

La mesure de l'intensité des réflexions a été faite au moyen d'un diffractomètre automatique Picker. Le cristal monté suivant l'axe unique dans un capillaire en verre de Lindemann, était un parallélépipède ayant pour dimensions: 0,15 mm (parallèlement à  $c^*$ ), 0,24 mm ( $a^*$ ) et 0,20 mm ( $b$ ). Conditions expérimentales:

- Rayonnement  $K\alpha$  du molybdène (filtre: zirconium).
- DéTECTEUR à scintillations effectuant un balayage en  $2\theta (\pm 0,65^\circ)$  et une mesure du fond continu de part et d'autre de chaque réflexion.
- $2\theta$  maximum:  $55^\circ$ .
- Nombre de réflexions mesurées: 1358; observées: 1133.
- Coefficient d'absorption linéaire:  $38,98 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons appliqué les corrections habituelles de Lorentz et de polarisation ainsi qu'une correction d'absorption tridimensionnelle suivant la méthode de Busing & Levy (1957), adaptée à la géométrie du diffractomètre par Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966).

### Détermination de la structure

Nous avons réduit les facteurs de structure à l'échelle absolue par la statistique de Wilson (1942), ce qui nous a permis de calculer une constante de température globale:  $3,59 \text{ \AA}^2$ .

La position des atomes de brome a été déterminée à partir d'un diagramme de Patterson à trois dimensions. Les coordonnées des autres atomes ont ensuite été obtenues par la méthode de l'atome lourd. Comme une structure réduite aux seuls atomes de brome appartient au groupe spatial  $P2_1/m$ , les phases calculées à partir de ceux-ci introduisent un faux centre de symétrie. Une dizaine de synthèses de Fourier fut nécessaire pour résoudre entièrement la structure. L'indice de désaccord  $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$  était à ce stade de 0,19.

La structure a été affinée par moindres carrés en utilisant les facteurs de température isotropes, ensuite anisotropes, suivant l'approximation des blocs diagonaux (schéma  $3 \times 3$ ,  $6 \times 6$ ), excepté pour le lithium. Dans la fonction à minimiser:  $\sum W(|F_o| - |F_c|)^2$ , les poids statistiques,  $W$ , ont été calculés suivant un schéma proposé par Cruickshank (1965):  $W = 1/(P_1 + |F_o| + P_2|F_o|^2)$  avec  $P_1 = 7,458$ ,  $P_2 = 0,023$ .

Une synthèse de Fourier des différences nous a indiqué la position des atomes d'hydrogène, position trop imprécise cependant pour permettre un affinement par moindres carrés. Aussi avons-nous établi un programme de calcul qui permet de déterminer les coordonnées des atomes d'hydrogène en admettant les angles et les distances habituels et en tenant compte éventuellement de liaisons hydrogène. Nous avons poursuivi l'affinement anisotrope avec les coordonnées ainsi calculées. Le paramètre thermique de chaque hydrogène fut fixé à 1,3 fois la valeur de celui de l'atome auquel il est lié. L'indice de désaccord pour toutes les

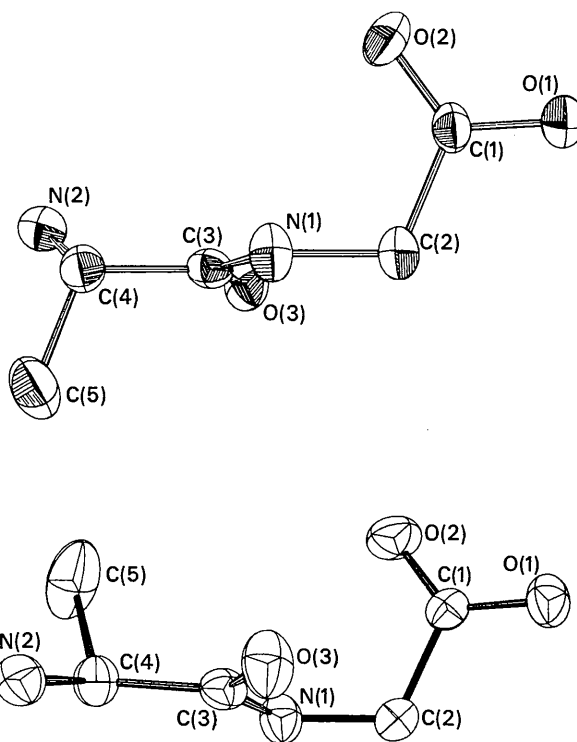


Fig. 2. Projection sur le plan C(1), C(2), N(1) de la molécule de L-alanylglycine du composé avec LiBr (dessin supérieur) et de la molécule non complexée.

réflexions observées descend alors à 0,037. Les positions affinées des atomes d'hydrogène correspondent aux fortes densités électroniques de la synthèse de Fourier des différences.

Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 1, leurs paramètres thermiques anisotropes dans le Tableau 2, et les paramètres des atomes d'hydrogène dans le Tableau 3. Le Tableau des facteurs de structure observés et calculés, et des phases correspondantes, peut être obtenu sur demande au laboratoire.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ )

	x	y	z
Br	712 (1)	000 (2)	1390 (0)
N(1)	5140 (10)	4536 (5)	2865 (4)
N(2)	3958 (12)	3126 (6)	7411 (5)
C(1)	5214 (9)	3166 (5)	4668 (4)
C(2)	6192 (13)	3324 (6)	3489 (5)
C(3)	3492 (10)	663 (5)	7174 (4)
C(4)	4982 (10)	1789 (6)	7919 (5)
C(5)	4552 (16)	1699 (7)	9180 (6)
O(1)	5988 (9)	2115 (5)	5230 (4)
O(2)	3734 (9)	4036 (5)	5014 (4)
O(3)	1114 (8)	861 (5)	6697 (4)
O(4)	315 (13)	3535 (8)	1342 (5)
O(5)	881 (9)	680 (6)	4173 (4)
Li	8437 (16)	641 (9)	5295 (7)

Tableau 2. Paramètres thermiques anisotropes ( $\times 10^4$ )

Les facteurs de température sont de la forme  $\exp [-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{23}kl + B_{13}hl + B_{12}hk)]$ .

	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{23}$	$B_{13}$	$B_{12}$
Br	459 (2)	102 (0)	60 (0)	21 (1)	68 (1)	28 (3)
N(1)	293 (17)	65 (4)	60 (4)	31 (6)	00 (13)	17 (14)
N(2)	473 (24)	90 (6)	54 (4)	-10 (7)	102 (16)	-82 (19)
C(1)	236 (17)	53 (5)	47 (3)	29 (6)	19 (12)	24 (13)
C(2)	441 (25)	55 (5)	59 (4)	33 (7)	94 (17)	69 (18)
C(3)	252 (17)	70 (5)	32 (3)	11 (7)	20 (12)	05 (16)
C(4)	245 (18)	73 (5)	56 (4)	-27 (8)	49 (13)	-19 (17)
C(5)	580 (33)	87 (6)	48 (4)	-24 (9)	-15 (18)	-10 (26)
O(1)	431 (18)	72 (4)	78 (4)	62 (6)	158 (13)	130 (15)
O(2)	435 (19)	90 (4)	66 (3)	29 (7)	95 (13)	225 (16)
O(3)	270 (14)	96 (5)	57 (3)	-17 (6)	-44 (11)	-57 (13)
O(4)	578 (29)	133 (7)	84 (5)	-8 (8)	20 (19)	-95 (22)
O(5)	302 (16)	155 (6)	64 (3)	-45 (8)	66 (12)	-65 (18)
Li	$B = 2,20 \text{ \AA}$					

Tableau 3. Paramètres des atomes d'hydrogène ( $\times 10^3$ )

	$x$	$y$	$z$
H(1)	550 (22)	243 (12)	309 (10)
H(2)	822 (22)	340 (11)	374 (10)
H(3)	328 (21)	448 (11)	237 (10)
H(4)	706 (18)	166 (11)	778 (9)
H(5)	268 (21)	194 (14)	920 (11)
H(6)	590 (22)	237 (13)	975 (12)
H(7)	477 (24)	73 (13)	938 (11)
H(8)	478 (23)	-133 (13)	224 (11)
H(9)	787 (23)	-164 (11)	242 (11)
H(10)	385 (22)	327 (12)	665 (11)
H(11)	39 (23)	263 (19)	145 (10)
H(12)	18 (25)	376 (14)	75 (11)
H(13)	64 (24)	45 (13)	370 (11)
H(14)	211 (22)	102 (13)	443 (11)

Analyse de la structure

Description de la molécule de L-alanylglycine

La Fig. 1 représente la molécule de L-alanylglycine. Les distances et les angles intramoléculaires sont comparés dans les Tableaux 4 et 5 aux valeurs correspon-

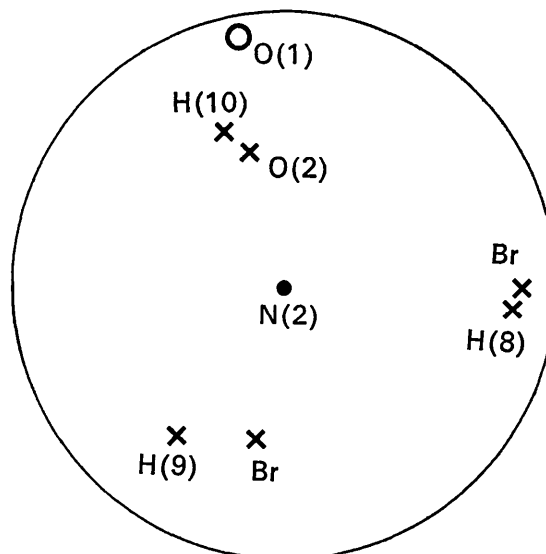


Fig. 4. Projection stéréographique de l'entourage de l'atome d'azote terminal autour de la liaison C(4)-N(2).

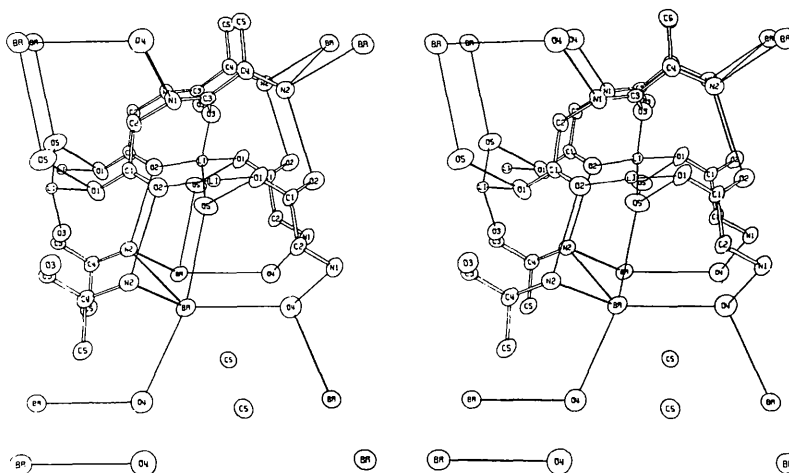


Fig. 3. Vue d'ensemble de la structure suivant l'axe  $c$ , l'axe  $b$  étant horizontal.

dantes observées dans la L-alanyl-glycine non complexée (Koch & Germain, 1970) et aux valeurs moyennes (Marsh & Donohue, 1967). Les seules différences significatives sont celles des longueurs de liaisons C(3)-O(3) et C(3)-N(1) dans le groupe peptidique. La présence d'une liaison entre l'atome d'oxygène O(3) et le lithium favorise la forme (II) du groupe peptidique:

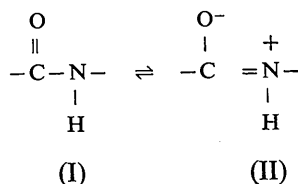


Tableau 4. Distances intramoléculaires (Å) comparées aux valeurs obtenus dans la molécule non complexée et aux valeurs moyennes

Liaison	L-Ala-gly- (LiBr. 2H <sub>2</sub> O)	L-Ala-gly	Valeur moyenne Marsh & Donohue, 1967
C(1)-O(1)	1,248 (7)	1,263	1,25
C(1)-O(2)	1,234 (7)	1,240	1,25
C(1)-C(2)	1,530 (8)	1,522	1,53
C(2)-N(1)	1,446 (7)	1,443	1,45
C(3)-N(1)	1,302 (7)	1,334	1,32
C(3)-O(3)	1,238 (6)	1,215	1,24
C(3)-C(4)	1,521 (8)	1,524	1,51
C(4)-C(5)	1,514 (9)	1,514	1,52
C(4)-N(2)	1,493 (8)	1,489	1,49
C(2)-H(1)	1,029	1,137	
C(2)-H(2)	1,009	1,068	
N(1)-H(3)	1,010	0,946	
C(4)-H(4)	1,076	0,945	
C(5)-H(5)	0,964	-	
C(5)-H(6)	1,087	-	
C(5)-H(7)	0,982	-	
N(2)-H(8)	0,870	0,812	
N(2)-H(9)	0,984	0,790	
N(2)-H(10)	0,881	0,946	

Tableau 5. Angles intramoléculaires (degrés) et comparaison avec la molécule non complexée et les valeurs moyennes

Angle	L-Ala-gly (LiBr. 2H <sub>2</sub> O)	L-Ala-gly	Valeur moyenne
O(1)-C(1)-O(2)	123,50 (50)	124,36	125,6
O(1)-C(1)-C(2)	115,80 (46)	115,76	116,4
O(2)-C(1)-C(2)	120,70 (47)	119,90	118,0
C(1)-C(2)-N(1)	112,95 (47)	114,20	110,5
C(2)-N(1)-C(3)	124,45 (48)	120,21	122,0
N(1)-C(3)-O(3)	125,74 (50)	124,01	123,5
N(1)-C(3)-C(4)	115,23 (46)	114,33	116,0
O(3)-C(3)-C(4)	118,98 (46)	121,63	120,5
C(3)-C(4)-N(2)	107,92 (45)	108,44	110,5
C(3)-C(4)-C(5)	112,14 (48)	111,00	111,5
N(2)-C(4)-C(5)	109,96 (49)	109,59	110,5
C(1)-C(2)-H(1)	100,56	104,20	
H(1)-C(2)-H(2)	115,92		
C(1)-C(2)-H(2)	101,03	110,82	
N(1)-C(2)-H(1)	114,44	104,37	
N(1)-C(2)-H(2)	110,72	109,01	
C(2)-N(1)-H(3)	117,78	119,10	
C(3)-N(1)-H(3)	117,57	120,65	
C(3)-C(4)-H(4)03	1,09	109,53	

Tableau 5 (suite)

Angle	L-Ala-gly (LiBr. 2H <sub>2</sub> O)	L-Ala-gly	Valeur moyenne
C(5)-C(4)-H(4)	114,87	110,03	
N(2)-C(4)-H(4)	108,46	108,18	
C(4)-C(5)-H(5)	106,91	-	
C(4)-C(5)-H(6)	112,62	-	
C(4)-C(5)-H(7)	104,62	-	
H(5)-C(5)-H(6)	109,75	-	
H(5)-C(5)-H(7)	108,08	-	
H(6)-C(5)-H(7)	114,44	-	
C(4)-N(2)-H(8)	100,37	116,66	
C(4)-N(2)-H(9)	113,33	114,72	
C(4)-N(2)-H(10)	119,53	114,70	
H(8)-N(2)-H(9)	106,60		
H(8)-N(2)-H(10)	112,58		
H(9)-N(2)-H(10)	104,42		

Les groupes peptidique et carboxylique sont plans. Le Tableau 6 donne les équations de ces plans calculées par moindres carrés et les distances des atomes par rapport à ceux-ci.

Tableau 6. Equation des plans peptidiques et carboxyliques et distance (Å) des atomes par rapport à ceux-ci

Plan peptidique: C(2), C(3), C(4), N(1), O(3)	
$0,481x - 0,338y - 0,809z + 3,171 = 0$	
Distance	
C(2)	0,010 (6)
C(3)	-0,016 (5)
C(4)	0,011 (6)
N(1)	-0,009 (5)
O(3)	0,003 (4)
H(3)	0,066 (113)
Plan carboxylique: C(1), C(2), O(1), O(2)	
$-0,749x - 0,488y - 0,488z + 5,208 = 0$	
Distance	
C(1)	-0,003 (5)
C(2)	0,001 (6)
O(1)	0,001 (5)
O(2)	0,001 (5)

Dans le Tableau 7 nous comparons la conformation décrite au moyen des angles  $\varphi$  et  $\psi$  (Edsall, Flory, Kendrew, Liquori, Nemethy & Ramachandran, 1966) à celle de la molécule complexée. La seule différence marquante apparaît pour l'angle  $\varphi$ . Celle-ci est mise en évidence par la projection des deux molécules sur le plan C(1), C(2), N(1), (Fig. 2). Il est à remarquer que, dans les deux cas, les groupes carboxylique et peptidique sont à peu près perpendiculaires, ce qui correspond à un minimum d'énergie potentielle (Lakshminarayanan, Sasisekharan & Ramachandran, 1967).

Tableau 7. Conformation de la molécule

Angle	L-Ala-gly(LiBr. 2H <sub>2</sub> O)	L-Ala-gly
$\psi(2)$	318,0°	
$\varphi$	280,2	107,3°
$\psi(1)$	177,1	155,3
$\psi(2)$	358,9	334,5
Angle peptide carboxyle	-79,1	84

*Entourage du lithium* (Fig. 3)

L'ion  $\text{Li}^+$  est entouré tétraédriquement par quatre atomes d'oxygène: celui d'une molécule d'eau, O(5), deux oxygènes carboxyliques O(1) et O(2) et un oxygène carbonyle O(3), appartenant à trois molécules différentes. Les longueurs et angles de liaison sont donnés dans le Tableau 8. Les liaisons  $\text{Li-O}(1)\text{-C}(1)\text{-O}(2)\text{-Li-O}(1)$  produisent des chaînes parallèles à l'axe  $b$  et sont reliées entre elles par les liens  $\text{Li-O}(3)$ .

*Liaisons hydrogène* (Fig. 3)

Les distances et les angles correspondant aux liaisons hydrogène sont rapportés dans les Tableaux 9 et 10.

L'atome d'azote terminal N(2) est lié à deux atomes de brome et à un atome d'oxygène carboxylique. Les liaisons avec les deux atomes de brome engendrent la formation de chaînes  $\cdots\text{N}(2)\text{-Br-N}(2)\text{-Br-N}(2)\cdots$  allongées suivant l'axe  $a$ .

La Fig. 4 est une projection stéréographique de l'entourage de l'azote terminal autour de la liaison  $\text{N}(2)\text{-C}(4)$ . On remarque que l'atome d'hydrogène H(10) est lié uniquement à O(2) et ne forme pas de liaison bifurquée avec O(1) et O(2). Ceci est confirmé par la distance  $\text{N}(2)\text{-O}(1)$  (3,035 Å) et l'angle  $\text{N}(2)\text{-H}(10)\text{-O}(1)$  (130,84°).

L'atome d'azote peptidique est donneur de proton dans une liaison avec l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau, O(4).

Les deux molécules d'eau ont des entourages fort différents. L'atome d'oxygène O(4) est lié en tant que donneur de protons à deux atomes de brome et en tant qu'accepteur à l'azote peptidique. Les liaisons avec les atomes de brome forment des chaînes  $\cdots\text{Br-O}(4)\text{-Br-O}(4)\text{-Br}\cdots$  dirigées suivant l'axe  $b$  de la maille. On remarque que cette molécule d'eau ne forme aucune liaison avec le cation. C'est à notre connaissance la seule structure de composé d'addition avec un halogénure alcalin où ce cas se présente. L'atome d'oxygène O(5) est lié par l'intermédiaire de ses deux atomes d'hydrogène à un brome et à un oxygène carboxylique: O(1). Comme on l'a remarqué plus haut, l'atome O(5) forme également une liaison avec le cation.

Les calculs relatifs à la détermination de la structure ont été effectués à l'aide des programmes de calcul de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966).

Les dessins sont tracés à l'aide du programme de Johnson (1965).

Les calculs et les dessins ont été exécutés au centre de calcul de l'Université sur l'ordinateur IBM 360/40 et sur le traceur IBM 1627 II.

Tableau 8. *Entourage du lithium*

Liaison	Distance	Liaisons	Angle
$\text{Li-O}(1)$	1,883(10) Å	$\text{O}(1)\text{-Li-O}(2)$	106,40 (45)°
$\text{Li-O}(2)$	1,909 (10)	$\text{O}(1)\text{-Li-O}(3)$	107,50 (45)
$\text{Li-O}(3)$	1,943 (9)	$\text{O}(1)\text{-Li-O}(5)$	115,65 (47)
$\text{Li-O}(5)$	1,916 (9)	$\text{O}(2)\text{-Li-O}(3)$	122,70 (48)
		$\text{O}(2)\text{-Li-O}(5)$	106,79 (45)
		$\text{O}(3)\text{-Li-O}(5)$	98,22 (42)

Tableau 9. *Longueur des liaisons hydrogène*

Liaison	Distance	Liaison	Distance
$\text{N}(2)\text{-Br}$	3,341 (6) Å	$\text{O}(4)\text{-Br}$	3,472 (8) Å
$\text{N}(2)\text{-Br}$	3,423 (6)	$\text{O}(4)\text{-Br}$	3,444 (6)
$\text{N}(2)\text{-O}(2)$	2,906 (7)	$\text{O}(5)\text{-Br}$	3,285 (5)
$\text{N}(1)\text{-O}(4)$	2,914 (8)	$\text{O}(5)\text{-O}(1)$	2,990 (7)

Tableau 10. *Angles intervenant dans les liaisons hydrogène*

Liaisons	Angle	Liaisons	Angle
$\text{C}(4)\text{-N}(2)\text{-Br}$	96,89 (33)°	$\text{N}(2)\text{-H}(8)\text{-Br}$	171,49°
$\text{C}(4)\text{-N}(2)\text{-Br}$	121,42 (35)	$\text{N}(2)\text{-H}(9)\text{-Br}$	146,53
$\text{C}(4)\text{-N}(2)\text{-O}(2)$	127,35 (38)	$\text{N}(2)\text{-H}(10)\text{-O}(2)$	167,22
$\text{C}(2)\text{-N}(1)\text{-O}(4)$	102,98 (36)	$\text{N}(1)\text{-H}(3)\text{-O}(4)$	153,87
$\text{C}(3)\text{-N}(1)\text{-O}(4)$	130,45 (38)		
$\text{Br-O}(4)\text{-Br}$	115,51 (18)	$\text{H}(11)\text{-O}(4)\text{-H}(12)$	115,68
$\text{N}(1)\text{-O}(4)\text{-Br}$	106,70 (21)	$\text{O}(4)\text{-H}(11)\text{-Br}$	169,93
$\text{N}(1)\text{-O}(4)\text{-Br}$	113,93 (22)	$\text{O}(4)\text{-H}(12)\text{-Br}$	170,15
$\text{O}(1)\text{-O}(5)\text{-Br}$	112,76 (18)	$\text{H}(13)\text{-O}(5)\text{-H}(14)$	127,56
$\text{Li-O}(5)\text{-Br}$	138,01 (34)	$\text{O}(5)\text{-H}(13)\text{-Br}$	161,07
$\text{Li-O}(5)\text{-O}(1)$	108,59 (33)	$\text{O}(5)\text{-H}(14)\text{-O}(1)$	179,21

Nous remercions le Fonds National de la Recherche Scientifique (FNRS) pour l'aide matérielle accordée au laboratoire.

### Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *World List of Crystallographic Computer Programs*. 2nd ed.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). Dans *Computing Methods in Crystallography*. Ed. J. S. ROLLETT. Oxford: Pergamon press.
- DURANT, F., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 780.
- EDSALL, J. T., FLORY, P. J., KENDREW, J. C., LIQUORI, A. M., NEMETHY, G. & RAMACHANDRAN, G. N. (1966). *J. Mol. Biol.* **15**, 399.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP, a FORTRAN Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*. ORNL 3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KOCH, M. H. & GERMAIN, G. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 410.
- LAKSHMINARAYANAN, A. V., SASISEKHARAN, V. & RAMACHANDRAN, G. N. (1967). *Conformation of Biopolymers*, **1**, 61.
- MARSH, R. E. & DONOHUE, J. (1967). *Advanc. Protein Chem.* **22**, 235.
- PFEIFFER, P. (1924). *Z. Physiol. Chem.* **133**, 57.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 152.

*Acta Cryst.* (1971). **B27**, 544

## The Crystal Structure of L-Leucine Hydriodide

BY M. O. CHANEY,\* O. SEELY† AND L. K. STEINRAUF

*Biochemistry Department, Indiana University School of Medicine, Indianapolis, Indiana 46202, U.S.A.*

(Received 20 August 1969 and in revised form 15 April 1970)

The crystal and molecular structure of L-leucine hydriodide has been determined by three-dimensional X-ray crystallography using Mo  $K\alpha$  radiation. The unit cell is orthorhombic with  $a=7.693$ ,  $b=23.38$ ,  $c=5.682$  Å and contains four molecules. The space group is  $P2_12_12_1$ . The crystal structure was found to be isomorphous with that of L-leucine hydrobromide which provided immediate comparisons between the hydrobromide and the hydriodide ions in a similar environment.

The structure determination of L-leucine hydriodide was undertaken to determine the influence of iodide on the crystal conformations of amino acids, polypeptides, and proteins. This compound is one of a series of iodine-containing amino acid structures currently under investigation in our laboratory (Hamilton & Steinrauf, 1967; Seely, 1966). During our work on this structure, results appeared for the structure of L-leucine hydrobromide (Subramanian, 1967) which permits very direct comparisons to be made for the hydrogen-bond distances and angles around the halide ions, since the two structures are isomorphous.

Poorly formed, flat crystalline plates of L-leucine hydriodide, elongated in the  $c$  direction, were obtained from a solution of the free amino acid in 47% hydriodic acid. A crystal with dimensions  $0.005 \times 0.01 \times 0.03$  cm was sealed in a thin-walled glass capillary tube and three-dimensional data around the  $c$  axis were collected ( $l=0-6$ ) using Zr-filtered Mo  $K\alpha$  radiation to record reflections with spacings greater than 0.8 Å. A total of 1205 non-zero, independent reflections were

measured using a Supper-Pace Autodiffractometer. The unit-cell data were obtained from Weissenberg photographs with calibration lines from aluminum ( $a_0=4.0489$  Å at 20°C) superimposed:

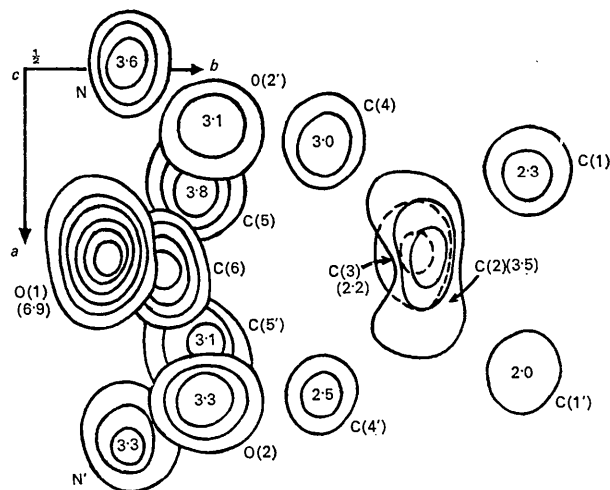


Fig. 1. Heavy-atom Fourier synthesis of L-leucine hydriodide showing pseudo-symmetry and peak heights ( $e.\text{Å}^{-3}$ ).

\* Lilly Research Laboratories, Eli Lilly & Company, Indianapolis, Indiana, U.S.A.

† Now at California State College, Dominguez Hills, California, U.S.A.