

Etude Cristallographique du Perchlorate de Dihistamino-Cuivre(II)

PAR J. J. BONNET ET Y. JEANNIN

Département de Chimie Inorganique, Laboratoire Associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, Toulouse, France

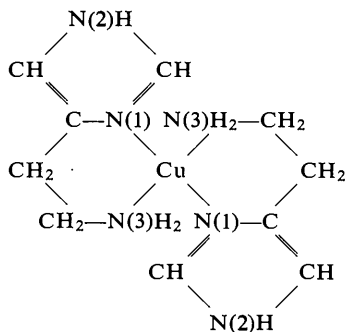
(Reçu le 10 mars 1969)

Dihistaminocopper(II) perchlorate, $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$, crystallizes in the monoclinic system: $a = 8.235 \pm 0.006$, $b = 13.676 \pm 0.009$, $c = 8.084 \pm 0.006$ Å, $\beta = 100^\circ 5' \pm 5'$ and $Z = 2$; space group $P2_1/c$. 1099 independent (hkl) reflexions of a single crystal, shaped like a truncated pyramid, have been measured at room temperature. Convergent refinement by the full-matrix least-squares method, with anisotropic temperature factors, led to a weighted R index of 9.4% including zero reflexions. Two histamine molecules are chelated to one copper atom, each one being bound by two nitrogen atoms, one $-\text{N}(1)-$ belonging to the imidazole ring and one $-\text{N}(3)\text{H}_2$ belonging to the side chain. Perchlorate ions build chains parallel to the a axis; they are 'semi-coordinated' to the copper atom of a complex ion $[\text{Cu}-\text{O}(2) = 2.616 \pm 0.012$ Å] and bound to the nitrogen atom $-\text{N}(2)\text{H}-$ of the imidazole ring of a second complex ion by a hydrogen bond $[\text{O}(4)-\text{N}(2) = 2.93 \pm 0.02$ Å]. The copper atom is thus surrounded by an elongated octahedron, the four coordinated nitrogen atoms making a planar nearly-square arrangement $[\text{Cu}-\text{N}(1) = 1.985 \pm 0.009$ Å, $\text{Cu}-\text{N}(3) = 2.050 \pm 0.010$ Å].

Introduction

L'histamine forme avec certains métaux de transition des composés de coordination dont quelques propriétés physiologiques, pharmacologiques et biologiques importantes ont été mises en évidence par Gurd & Wilcox (1956), Andrews & Lyons (1957), Andrews, Lyons & O'Brien (1962) et Andrews & Romary (1964). En particulier, l'affinité spéciale que l'histamine des neurones, l'un des facteurs de régulation de la croissance cellulaire, présente pour les métaux cancérogènes, est signalée par Hatem (1958, 1960). C'est pourquoi ces composés de coordination ont été récemment étudiés par spectrophotométrie d'absorption ultraviolette et infrarouge par Zarembowitch (1963, 1966). C'est dans le cadre général d'un examen des structures de ces complexes que se place la présente détermination de la structure du perchlorate de dihistamino-cuivre(II).

Une hypothèse structurale a été émise par Mickel & Andrews (1955) pour tenter d'expliquer l'écart observé entre les constantes de stabilité successives des chélates cuivre-histamine par rapport à celles obtenues pour les chélates correspondants du nickel(II) et du cobalt(II): l'atome de cuivre est coordonné aux atomes d'azote $\text{N}(3)$ et $\text{N}(1)$ de chaque molécule d'histamine dans un arrangement plan carré.



Les conclusions de Zarembowitch (1966), tirées de la discussion du spectre infrarouge confirment cette hypothèse.

Méthodes expérimentales

Les cristaux violets de perchlorate de dihistamino-cuivre(II) ont été préparés par lente évaporation d'une solution aqueuse de ce complexe à $\text{pH} = 8,0$, suivant la méthode proposée par Nortia (1959). L'analyse des cristaux obtenus de cette manière a été réalisée par Zarembowitch (1965). Elle fait apparaître une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir de la formule globale $\text{Cu}(\text{Hist})_2(\text{ClO}_4)_2$.

	C(%)	H(%)	N(%)	Cl(%)
Calculé	24,75	3,75	17,35	14,64
Trouvé	24,72	3,82	17,59	14,75

Les cristaux sont donc anhydres.

Utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène et une chambre de précession de Buerger, les plans réciproques contenant les réflexions $h0l$, $h1l$, $h2l$ et $0kl$ ont été photographiés. Les paramètres cristallographiques sont:

$$\begin{aligned} a &= 8,235 \pm 0,006 \text{ \AA} \\ b &= 13,676 \pm 0,009 \text{ (axe binaire)} \\ c &= 8,084 \pm 0,006 \\ \beta &= 100^\circ 5' \pm 5' \\ V &= 898,9 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

On en déduit la densité théorique égale à $1,791 \text{ g.cm}^{-3}$, si la maille contient deux molécules de complexe. La mesure de la densité des cristaux a été faite en utilisant la technique de flottation dans un mélange de 1,2-dibromoéthane et de chloroforme à 0°C . La valeur trouvée, $1,790 \pm 0,005 \text{ g.cm}^{-3}$, en bon accord avec la valeur calculée, montre que la maille contient effectivement deux molécules $[\text{Cu}(\text{Hist})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Les extinctions systématiques observées, $l=2n+1$ pour les plans $(h0l)$ et $k=2n+1$ pour les plans $(0k0)$ permettent de déterminer sans ambiguïté le groupe spatial $P2_1/c$.

Le cristal utilisé avait une forme pyramidale tronquée à base trapézoïdale (hauteur = 0,20 mm, largeur moyenne = 0,12 mm). Il a été placé sur un cercle d'Euler-Stoe (ø = 120 mm). Le rayonnement utilisé, Mo $K\alpha$, était issu d'un tube alimenté par un générateur stabilisé C. G. R. Théta 60. L'intensité du rayonnement diffracté a été mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation suivi d'un discriminateur d'impulsion.

1099 réflexions indépendantes ont été enregistrées à la température ambiante moyenne de 28°C après un réglage du cristal à partir des plans $(20\bar{4})$, (080) et (400) . Le positionnement suivant les trois angles d'Euler a été fait manuellement pour chaque tache hkl . Le comptage a été effectué tandis que le cristal et le compteur tournaient respectivement des angles θ et 2θ . La mesure de l'intensité diffractée par chaque plan (hkl) s'étalait sur une durée de 300 secondes, ce qui correspond à un angle 2θ de 1,76°. Le fond continu a été mesuré de la même manière après un dérèglement, égal à 2°, de l'angle ω .

Compte tenu du très faible temps mort du compteur à scintillation et des plus grandes valeurs d'intensité enregistrées, aucune correction due aux pertes de comptage n'a été effectuée. Les corrections d'absorption ont été calculées suivant la méthode proposée par Busing & Levy (1964); elles sont faibles puisque le coefficient d'absorption est égal à 16,2 cm^{-1} . L'intensité mesurée pour un plan $(nh\ nk\ nl)$ peut être modifiée par la radiation non caractéristique diffractée par les plans $(mh\ mk\ ml)$ quand m est inférieur à n . Une correction a été

appliquée suivant la méthode proposée par Williams & Rundle (1964).

Pour chaque facteur de structure $F_o(hkl)$ calculé en tenant compte de ces corrections, un écart standard $\sigma(F_o)$ a été évalué de la manière suivante:

$$\sigma(F_o) = \sqrt{1,1.F_o^2 + \Delta / (L.A)} - F_o$$

avec $\Delta = C.(1,0 + 0,0016C) + F(1,0 + 0,0016F) + 0,01.(R)^2$

où F_o est le facteur de structure observé,

C est le taux de comptage de la tache correspondante,

F est le taux de comptage du fond continu correspondant,

R est la correction due à la radiation non caractéristique,

L est le facteur de Lorentz,

A est le coefficient d'absorption.

Δ tient donc compte de la sorte des erreurs statistiques de comptage et de l'incidence d'erreurs non statistiques.

Détermination de la structure

Compte tenu de la formule et du groupe spatial, l'atome de cuivre a été placé à l'origine de la maille.

A partir d'une série tridimensionnelle de Patterson, il a été possible de localiser les atomes de chlore et d'oxygène des ions perchlorate. Par contre, les pics dus aux atomes de carbone et d'azote de la molécule d'histamine étaient noyés dans un fond continu important, ce qui rendait aléatoire le repérage des positions de ces atomes. Après l'évaluation d'un facteur de température moyen égal à 3,83 suivant la méthode statistique de Wilson & Harker, une série tridimensionnelle affinée de Patterson a été calculée. Elle a permis de préciser la position des atomes du groupement imidazole et de l'atome d'azote de la chaîne latérale lié au cuivre. Par contre, les deux atomes de carbone de la chaîne latérale restaient encore peu visibles.

Les coordonnées des atomes ainsi repérés ont été affinés par la méthode des moindres carrés de Busing & Levy (1962) en utilisant des facteurs de température isotropes et les facteurs de diffusion atomique donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1962); le rapport pondéré, R , de convergence, égal à la somme des différences pondérées entre les facteurs de structure observés et les facteurs de structure calculés, divisée par la somme pondérée des facteurs de structure observés, s'est stabilisé autour de 0,20. Le facteur de pondération lié à chaque facteur de structure $F(hkl)$ a été pris égal à l'inverse de l'écart standard dont l'évaluation a été précisée plus haut.

En utilisant les facteurs de structure observés affectés des signes déduits du raffinement précédent, une série tridimensionnelle de Fourier a été calculée. La position des deux atomes de carbone de la chaîne latérale ressortait alors clairement.

Quelques cycles de raffinement par moindres carrés en inversant la totalité de la matrice des équations normales ont fait baisser le rapport R à 0,15, les atomes

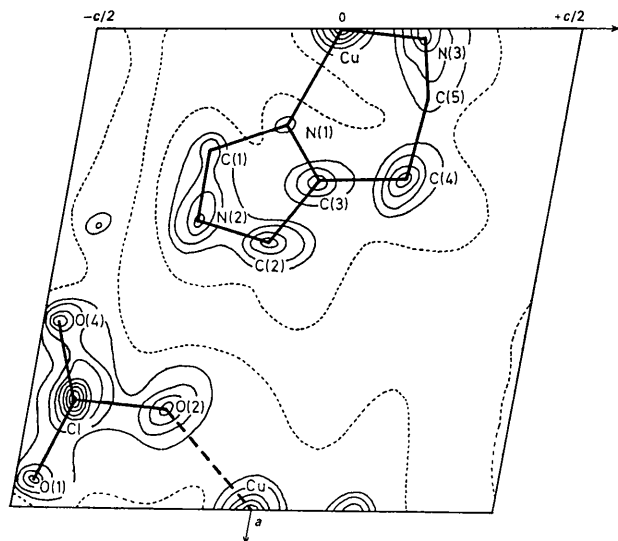


Fig 1.. Projection partielle d'une série de Fourier. Tous les atomes dont la coordonnée y est comprise entre 0 et $\frac{1}{60}$ ont été projetés sur le plan $y = \frac{7}{60}$. La densité électronique nulle est représentée par les lignes en pointillés les autres niveaux correspondent à une échelle arbitraire.

d'hydrogène seuls n'étant pas pris en considération. Les facteurs de température anisotropes ont alors été introduits. Il y avait alors 121 variables pour 1042 données expérimentales utilisées. Après dix cycles de raffinement dont le dernier a modifié les paramètres atomiques d'une valeur inférieure au millièmes de l'écart standard, le facteur R a convergé vers les valeurs suivantes:

R non pondéré, en incluant les intensités observées nulles = 0,131;

R non pondéré, en excluant les intensités observées nulles = 0,101;

R pondéré, en incluant les intensités observées nulles = 0,094;

R pondéré, en excluant les intensités observées nulles = 0,089.

Les facteurs de structure observés et calculés sont donnés dans le Tableau 1.

Une série de Fourier différence tridimensionnelle a laissé apparaître des maximums en des positions qui

Tableau 1. Facteurs de structure observés et calculés

L'indice courant l est indiqué en première colonne, les deuxième et troisième colonnes correspondent respectivement aux facteurs de structure observés et aux facteurs de structure calculés affectés de leur signe.

*H ₀ 0 k 0	C 23 -14	7 0 -5	3 58 -59	*H ₁ 5 k 1	1 30 37	-1 34 26	-1 75 66	-2 60 62	-3 54 57
2 72 78	1 241 248	0 2k 5	4 29 26	0 35 32	2 4 1	-2 10 5	-2 35 35	-3 32 30	-4 34 -33
4 18 62	1 37 -57	5 12 3	5 12 3	3 25 31	3 25 31	-3 25 31	-3 25 31	-4 16 18	-5 17 17
6 10 19	3 100 107	1 74 72	6 4 2	2 12 -11	*H ₁ 1 k 2	-4 13 -3	-4 57 56	-5 24 21	-6 9 10
8 23 14	5 75 -73	0 42 45	3 28 27	3 28 27	3 25 21	*H ₁ 2 k 2	-5 95 -53	-6 11 11	-7 24 24
*H ₀ 0 k 1	5 17 26	0 42 45	4 21 19	1 21 -10	1 21 -10	*H ₁ 1 k 1 1/2	-6 48 48	-7 27 -28	*H ₀ 6 k 2
2 136 -127	6 0 3	4 0 -1	1 33 24	5 42 41	2 11 20	-1 19 20	-1 15 13	*H ₀ 4 k 7	-1 16 10
3 13 9	7 16 11	3 18 12	2 10 24	3 10 24	3 10 24	3 10 24	3 10 24	3 10 24	3 10 24
4 11 -8	*H ₀ 1 k 4	6 12 11	3 28 -23	*H ₀ 5 k 2	*H ₀ 5 k 2	-3 23 -13	*H ₀ 3 k 3	-2 34 -29	-3 26 24
5 106 102	0 76 71	4 34 37	4 34 37	C 71 65	0 17 -13	-1 19 13	-1 89 88	-3 31 26	-4 15 10
6 19 16	1 89 -40	*H ₀ 2 k 6	5 12 3	1 27 24	1 9 0	-1 19 13	-1 89 88	-3 31 26	-4 15 10
7 16 -3	2 79 78	0 36 30	0 36 30	2 22 21	2 1 -5	-1 29 31	-3 101 105	-5 54 55	-6 28 29
8 10 -5	0 -16	1 0 0	1 0 0	3 10 29	3 10 29	3 10 29	3 10 29	3 10 29	3 10 29
*H ₀ 0 k 2	4 24 27	2 79 82	1 65 66	4 19 28	*H ₀ 7 k 4	*H ₀ 7 k 4	-5 53 56	*H ₀ 4 k 8	-4 28 25
0 151 147	5 3 -1	3 0 1	2 11 -17	5 16 19	0 47 45	-1 11 11	-6 34 35	-2 52 49	-2 42 -25
2 2 80 80	6 59 54	4 37 37	3 41 45	4 37 37	1 3 0	*H ₀ 2 k 3	-2 55 51	-3 42 43	-4 27 27
3 100 93	7 14 11	5 41 -41	4 30 34	C 27 -19	2 13 35	-2 83 83	-8 12 -6	-4 25 10	-6 0 8
4 30 32	6 20 24	6 20 24	6 20 24	2 9 1	*H ₀ 3 k 4	*H ₀ 3 k 4	-8 87 84	-5 8	*H ₀ 6 k 4
5 39 35	C 61 -80	7 0 2	0 51 54	3 37 36	1 7 13	-6 13 3	-2 59 57	*H ₀ 4 k 9	-2 72 75
6 27 19	1 120 128	*H ₀ 2 k 7	1 11 -4	4 0 -4	2 21 18	-1 155 150	-5 9 4	-2 41 36	-1 15 -11
7 28 -25	2 26 21	1 88 90	2 61 65	5 7 5	2 21 -18	-1 155 150	-5 9 4	-2 41 36	-1 15 -11
8 15 13	3 82 80	2 61 65	3 21 -20	*H ₀ 5 k 4	*H ₀ 5 k 4	-2 71 -71	-6 56 59	-3 28 23	-5 0 2
1 115 126	4 53 39	2 26 -27	3 21 -20	4 12 12	*H ₀ 7 k 6	*H ₀ 7 k 6	-2 71 -71	-6 56 59	-3 28 23
2 6 -12	5 29 31	3 0 3	0 15 16	1 3 0	1 3 0	1 3 0	1 3 0	1 3 0	1 3 0
3 0 0	6 12 4	4 23 -20	0 15 16	1 13 15	1 3 0	1 3 0	1 3 0	1 3 0	1 3 0
4 25 -26	*H ₀ 1 k 8	6 0 0	1 8 12	3 6 10	*H ₀ 7 k 4	*H ₀ 7 k 4	-4 19 19	*H ₀ 4 k 10	-2 15 15
5 0 -1	0 77 79	*H ₀ 2 k 8	2 14 -9	4 32 31	C 19 19	-7 41 38	-2 32 30	-2 21 9	-4 18 16
6 8 15	4 8 15	3 13 16	3 13 16	3 13 16	1 5 10	-1 5 10	-1 5 10	-3 10 -13	-3 24 25
7 36 35	2 43 44	1 24 -27	4 0 8	*H ₀ 5 k 5	*H ₀ 5 k 5	*H ₀ 5 k 5	*H ₀ 5 k 5	-4 8 -6	-4 33 31
8 18 -13	4 46 48	3 22 -21	0 38 40	3 22 -21	3 22 -21	3 22 -21	3 22 -21	3 22 -21	3 22 -21
*H ₀ 0 k 4	4 46 48	3 22 -21	1 10 -10	2 27 27	0 30 29	-3 31 35	*H ₀ 10 k 5	-1 41 43	-3 42 43
0 139 -133	5 18 -18	4 40 39	2 27 27	2 27 27	2 27 27	2 27 27	2 27 27	2 27 27	2 27 27
1 2 0 11	3 8 20	6 20 23	3 0 11	4 16 19	0 21 -20	-5 4 5	4 12 5	5 3 5	5 3 5
2 58 58	0 -11	*H ₀ 2 k 9	5 0 2	0 19 18	-6 40 46	-2 59 67	*H ₀ 4 k 12	*H ₀ 6 k 7	-2 32 28
3 57 59	0 16 -17	1 52 56	1 26 31	0 28 25	*H ₀ 8 k 6	*H ₀ 8 k 6	-4 30 40	-2 11 9	-2 15 -13
4 52 36	1 15 -6	2 35 35	3 18 -13	4 5 11	0 18 -14	-3 67 70	-7 15 -17	-2 26 -25	-5 14 19
5 35 38	3 27 29	3 18 10	0 10 -1	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21
*H ₀ 0 k 5	3 27 29	3 18 10	C 96 98	3 18 -13	3 18 -13	3 18 -13	3 18 -13	3 18 -13	3 18 -13
1 78 79	4 15 14	4 10 -1	2 10 -13	4 5 11	0 18 -14	-3 67 70	-7 15 -17	-2 26 -25	-5 14 19
2 63 64	3 27 29	3 18 10	0 10 -1	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21
3 75 76	6 0 10	2 10 -13	4 5 11	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21
4 18 18	0 16 -17	1 52 56	1 26 31	0 28 25	*H ₀ 8 k 6	*H ₀ 8 k 6	-4 30 40	-2 11 9	-2 15 -13
5 0 13	0 61 -57	2 35 35	3 18 -13	4 5 11	0 18 -14	-3 67 70	-7 15 -17	-2 26 -25	-5 14 19
6 0 -9	1 24 17	2 20 13	1 63 65	2 14 11	0 22 11	-8 6 4	-4 11 5	-2 13 12	*H ₀ 6 k 8
7 0 0	3 27 29	3 18 10	0 10 -1	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21
*H ₀ 0 k 6	3 27 29	3 18 10	3 18 -13	4 5 11	0 18 -14	-3 67 70	-7 15 -17	-2 26 -25	-5 14 19
0 139 -133	5 18 -18	4 40 39	2 27 27	2 27 27	2 27 27	2 27 27	2 27 27	2 27 27	2 27 27
1 2 0 11	3 8 20	6 20 23	3 0 11	4 16 19	0 21 -20	-5 4 5	4 12 5	5 3 5	5 3 5
2 58 58	0 -11	*H ₀ 2 k 9	5 0 2	0 19 18	-6 40 46	-2 59 67	*H ₀ 4 k 12	*H ₀ 6 k 7	-2 32 28
3 57 59	0 16 -17	1 52 56	1 26 31	0 28 25	*H ₀ 8 k 6	*H ₀ 8 k 6	-4 30 40	-2 11 9	-2 15 -13
4 52 36	1 15 -6	2 35 35	3 18 -13	4 5 11	0 18 -14	-3 67 70	-7 15 -17	-2 26 -25	-5 14 19
5 35 38	3 27 29	3 18 10	0 10 -1	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21
*H ₀ 0 k 5	3 27 29	3 18 10	C 96 98	3 18 -13	3 18 -13	3 18 -13	3 18 -13	3 18 -13	3 18 -13
1 78 79	4 15 14	4 10 -1	2 10 -13	4 5 11	0 18 -14	-3 67 70	-7 15 -17	-2 26 -25	-5 14 19
2 63 64	3 27 29	3 18 10	0 10 -1	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21
3 75 76	6 0 10	2 10 -13	4 5 11	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21
4 18 18	0 16 -17	1 52 56	1 26 31	0 28 25	*H ₀ 8 k 6	*H ₀ 8 k 6	-4 30 40	-2 11 9	-2 15 -13
5 0 13	0 61 -57	2 35 35	3 18 -13	4 5 11	0 18 -14	-3 67 70	-7 15 -17	-2 26 -25	-5 14 19
6 0 -9	1 24 17	2 20 13	1 63 65	2 14 11	0 22 11	-8 6 4	-4 11 5	-2 13 12	*H ₀ 6 k 8
7 0 0	3 27 29	3 18 10	0 10 -1	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21
*H ₀ 0 k 6	3 27 29	3 18 10	3 18 -13	4 5 11	0 18 -14	-3 67 70	-7 15 -17	-2 26 -25	-5 14 19
0 139 -133	5 18 -18	4 40 39	2 27 27	2 27 27	2 27 27	2 27 27	2 27 27	2 27 27	2 27 27
1 2 0 11	3 8 20	6 20 23	3 0 11	4 16 19	0 21 -20	-5 4 5	4 12 5	5 3 5	5 3 5
2 58 58	0 -11	*H ₀ 2 k 9	5 0 2	0 19 18	-6 40 46	-2 59 67	*H ₀ 4 k 12	*H ₀ 6 k 7	-2 32 28
3 57 59	0 16 -17	1 52 56	1 26 31	0 28 25	*H ₀ 8 k 6	*H ₀ 8 k 6	-4 30 40	-2 11 9	-2 15 -13
4 52 36	1 15 -6	2 35 35	3 18 -13	4 5 11	0 18 -14	-3 67 70	-7 15 -17	-2 26 -25	-5 14 19
5 35 38	3 27 29	3 18 10	0 10 -1	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21
*H ₀ 0 k 5	3 27 29	3 18 10	C 96 98	3 18 -13	3 18 -13	3 18 -13	3 18 -13	3 18 -13	3 18 -13
1 78 79	4 15 14	4 10 -1	2 10 -13	4 5 11	0 18 -14	-3 67 70	-7 15 -17	-2 26 -25	-5 14 19
2 63 64	3 27 29	3 18 10	0 10 -1	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21
3 75 76	6 0 10	2 10 -13	4 5 11	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21
4 18 18	0 16 -17	1 52 56	1 26 31	0 28 25	*H ₀ 8 k 6	*H ₀ 8 k 6	-4 30 40	-2 11 9	-2 15 -13
5 0 13	0 61 -57	2 35 35	3 18 -13	4 5 11	0 18 -14	-3 67 70	-7 15 -17	-2 26 -25	-5 14 19
6 0 -9	1 24 17	2 20 13	1 63 65	2 14 11	0 22 11	-8 6 4	-4 11 5	-2 13 12	*H ₀ 6 k 8
7 0 0	3 27 29	3 18 10	0 10 -1	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21
*H ₀ 0 k 6	3 27 29	3 18 10	3 18 -13	4 5 11	0 18 -14	-3 67 70	-7 15 -17	-2 26 -25	-5 14 19
0 139 -133	5 18 -18	4 40 39	2 27 27	2 27 27	2 27 27	2 27 27	2 27 27	2 27 27	2 27 27
1 2 0 11	3 8 20	6 20 23	3 0 11	4 16 19	0 21 -20	-5 4 5	4 12 5	5 3 5	5 3 5
2 58 58	0 -11	*H ₀ 2 k 9	5 0 2	0 19 18	-6 40 46	-2 59 67	*H ₀ 4 k 12	*H ₀ 6 k 7	-2 32 28
3 57 59	0 16 -17	1 52 56	1 26 31	0 28 25	*H ₀ 8 k 6	*H ₀ 8 k 6	-4 30 40	-2 11 9	-2 15 -13
4 52 36	1 15 -6	2 35 35	3 18 -13	4 5 11	0 18 -14	-3 67 70	-7 15 -17	-2 26 -25	-5 14 19
5 35 38	3 27 29	3 18 10	0 10 -1	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21	4 8 -21
*H ₀ 0 k 5	3 27 29	3 18 10	C 96 98	3 18 -13	3 18 -13	3 18 -13	3 18 -13	3 18 -13	3 18 -13
1 78 79	4 15 14	4 10 -1	2 10 -13	4 5 11	0 18 -14	-3 67 70	-7 15 -17		

Tableau 2. Valeurs des coordonnées atomiques et des composantes du facteur de température

Les écarts standard correspondants, mentionnés entre parenthèses, affectent les derniers chiffres des valeurs indiquées. Le facteur de température anisotrope a la forme $\exp [-2\pi^2(h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + k^2 \cdot b^{*2} \cdot U_{22} + l^2 \cdot c^{*2} \cdot U_{33} + 2hk \cdot a^*b^* \cdot U_{12} + 2hl \cdot a^*c^* \cdot U_{13} + 2kl \cdot b^*c^* \cdot U_{23})]$.

	Coordonnées atomiques			Composantes du facteur de température					
	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cu	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,036 (1)	0,034 (1)	0,042 (1)	0,000 (1)	0,007 (1)	-0,001 (1)
Cl	0,2228 (4)	-0,1352 (2)	0,3846 (4)	0,044 (2)	0,047 (2)	0,054 (2)	-0,002 (1)	0,008 (1)	0,003 (1)
O(1)	0,0878 (13)	-0,1008 (12)	0,4564 (15)	0,058 (7)	0,202 (15)	0,100 (10)	-0,002 (4)	0,020 (3)	-0,033 (5)
O(2)	0,1912 (15)	-0,1135 (10)	0,2100 (13)	0,103 (9)	0,121 (10)	0,052 (7)	0,003 (4)	0,037 (3)	0,006 (3)
O(3)	0,2433 (16)	-0,2371 (10)	0,3976 (23)	0,098 (10)	0,071 (9)	0,242 (18)	-0,004 (4)	-0,012 (5)	0,029 (5)
O(4)	0,3712 (12)	-0,0860 (10)	0,4626 (14)	0,048 (6)	0,154 (12)	0,078 (8)	-0,023 (3)	0,007 (3)	-0,016 (4)
N(1)	0,2044 (12)	0,0478 (7)	-0,0724 (12)	0,043 (6)	0,036 (6)	0,039 (6)	0,004 (2)	0,006 (3)	0,000 (3)
N(2)	0,4001 (13)	0,0758 (8)	-0,2219 (15)	0,049 (7)	0,057 (7)	0,061 (8)	-0,003 (3)	0,011 (3)	0,006 (3)
N(3)	0,0139 (14)	0,1078 (8)	0,1780 (14)	0,063 (7)	0,048 (7)	0,062 (8)	-0,009 (3)	0,016 (3)	-0,010 (3)
C(1)	0,2550 (16)	0,0320 (9)	-0,2203 (17)	0,051 (8)	0,035 (8)	0,068 (10)	-0,002 (3)	0,017 (4)	0,001 (3)
C(2)	0,4471 (16)	0,1223 (10)	-0,0694 (19)	0,051 (8)	0,052 (9)	0,062 (10)	-0,008 (3)	0,008 (4)	0,005 (4)
C(3)	0,3263 (16)	0,1072 (8)	-0,0226 (18)	0,049 (8)	0,021 (7)	0,073 (10)	-0,008 (3)	0,006 (4)	0,004 (3)
C(4)	0,3128 (11)	0,1403 (11)	0,1943 (18)	0,069 (10)	0,056 (9)	0,061 (10)	-0,006 (4)	0,006 (4)	-0,014 (4)
C(5)	0,1425 (19)	0,1876 (12)	0,1947 (22)	0,071 (10)	0,099 (13)	0,018 (4)	-0,017 (4)	0,017 (5)	-0,016 (5)

pourraient être celles d'atome d'hydrogène. Cependant, ces maximums étaient de l'ordre de grandeur de l'erreur commise sur le calcul de la densité électronique, erreur qui a été évaluée suivant la méthode proposée par Cruickshank (1965). D'ailleurs le placement d'atomes d'hydrogène dans les positions repérées sur cette série différence n'a apporté aucune diminution significative du rapport R .

Il s'est avéré par la suite que le réglage du cercle d'Euler n'était pas parfait. Ceci explique sans doute d'une part la forte valeur du facteur R bien qu'une bonne stabilisation ait été observée lors de l'affinement par moindres carrés et d'autre part le nombre relativement important des données (57) qui ont dû être éliminées du raffinement.

Une série de Fourier projetée sur le plan $(x, \frac{z}{60}, z)$ et comprenant tous les atomes dont la coordonnée y est comprise entre 0 et $\frac{14}{60}$ est représentée sur la Fig. 1. Elle montre clairement la disposition de la molécule d'histamine et de l'ion perchlorate autour du cuivre.

Dans le Tableau 2 sont précisées les valeurs finales des paramètres atomiques de tous les atomes à l'exclusion des atomes d'hydrogène, les valeurs des composantes des coefficients de température anisotropes ainsi que les écarts standard correspondants. Les principales distances interatomiques ainsi que les principaux angles de liaison avec les erreurs standard correspondantes sont rassemblés dans le Tableau 3; la disposition des deux molécules d'histamine et des deux ions perchlorate autour de l'atome de cuivre est schématisé sur la Fig. 2.

Discussion des résultats

L'atome de cuivre et ses quatre voisins les plus proches, deux atomes d'azote $-NH_2$ de la chaîne latérale et deux atomes d'azote $=N-$ du cycle imidazole des deux molécules d'histamine chélatées sont strictement dans un même plan puisque l'atome de cuivre est placé au centre de symétrie. Les distances cuivre-azote peu différentes, $Cu-N(1)=1,985 \pm 0,009 \text{ \AA}$ et $Cu-N(3)=2,050 \pm 0,010 \text{ \AA}$, sont comparables à celles observées pour des composés de coordination du cuivre(II) où l'atome de cuivre est coordonné soit à l'atome d'azote d'une fonction amine primaire soit à un atome d'azote $=N-$ (Tableau 4). L'angle $N(1)-Cu-N(3)=91,3 \pm 0,4^\circ$ est proche de 90° ; les atomes d'azote liés au cuivre sont donc disposés aux sommets d'un carré légèrement distordu.

Les atomes d'oxygène O(2) des ions perchlorate sont les plus proches de l'atome de cuivre; ils en sont distants de $2,616 \pm 0,012 \text{ \AA}$. Cette longueur est trop courte pour que seules des forces de van der Waals agissent entre ces deux atomes, mais trop grande pour qu'une liaison de coordination cuivre - oxygène puisse être prise en considération. Elle est voisine du domaine 2,5 à 2,6 \AA pour lequel Brown, Lee, Melsom, Hathaway, Procter & Tomlinson (1967) ont suggéré une 'semi-coordination' entre l'anion et le cuivre. Ils ont en effet montré par spectrophotométrie d'absorption infrarou-








ge du fluoroborate de diéthylènediamino-cuivre(II), qu'une faible liaison existe entre un atome de cuivre et un atome de fluor de l'ion fluoroborate, par suite de

l'abaissement de symétrie observé de l'ion BF_4^- . Par ailleurs, ceci confirmait le résultat cristallographique de Brown, Lee & Melsom (1968), suivant lequel la distance

Tableau 3. Principales distances interatomiques et principaux angles de liaison

Distances		Angles	
Cl—O(1)	1,422 ± 0,010 Å	O(1)—Cl—O(2)	108,7 ± 0,8°
Cl—O(2)	1,422 ± 0,011	O(1)—Cl—O(3)	112,8 ± 0,9
Cl—O(3)	1,403 ± 0,013	O(1)—Cl—O(4)	109,5 ± 0,7
Cl—O(4)	1,440 ± 0,009	O(2)—Cl—O(3)	106,3 ± 0,9
O(1)—O(2)	2,310 ± 0,015	O(2)—Cl—O(4)	109,1 ± 0,7
O(1)—O(3)	2,352 ± 0,020	O(3)—Cl—O(4)	110,4 ± 0,8
O(1)—O(4)	2,337 ± 0,013	O(2)—Cu—N(3)	91,0 ± 0,4
O(2)—O(3)	2,261 ± 0,017	O(2)—Cu—N(1)	86,6 ± 0,4
O(2)—O(4)	2,331 ± 0,015	N(1)—Cu—N(3)	91,3 ± 0,4
O(3)—O(4)	2,334 ± 0,017	Cu—N(1)—C(1)	127,9 ± 0,8
Cu—O(2)	2,617 ± 0,012	N(1)—C(1)—N(2)	110,2 ± 1,1
Cu—N(1)	1,985 ± 0,009	C(1)—N(2)—C(2)	108,2 ± 1,0
Cu—N(3)	2,050 ± 0,010	N(2)—C(2)—C(3)	107,4 ± 1,2
N(1)—C(1)	1,353 ± 0,015	C(3)—N(1)—C(1)	105,8 ± 0,9
C(1)—N(2)	1,340 ± 0,014	C(3)—N(1)—Cu	124,3 ± 0,9
N(2)—C(2)	1,386 ± 0,017	C(3)—C(4)—C(5)	110,6 ± 1,0
C(2)—C(3)	1,347 ± 0,017	C(4)—C(5)—N(3)	109,3 ± 1,1
C(3)—C(4)	1,485 ± 0,018	C(5)—N(3)—Cu	122,2 ± 0,8
C(4)—C(5)	1,535 ± 0,019	N(1)—C(3)—C(4)	121,1 ± 1,1
C(5)—N(3)	1,509 ± 0,017	Cu—N(1)—C(3)	126,3 ± 0,8
N(1)—C(3)	1,415 ± 0,015	C(2)—C(3)—N(1)	108,4 ± 1,1

Tableau 4. Distances cuivre-azote dans quelques complexes du cuivre(II)

Distances	Type de liaison	Complexes	Références
1,98 Å		Perchlorate de dihistamino-cuivre(II)	Travail présent
2,05	Cu—NH ₂ —		
1,97		Bis(glycylglycinato)cuprate(II) de potassium hexahydraté	Sujihara <i>et al.</i> (1968)
2,04	Cu—NH ₂ —		
1,98		Bis(N-2-hydroxyéthylsalicyladiminato)-cuivre(II)	Boyko <i>et al.</i> (1966)
1,97		Bis(8-hydroxyquinolinato)-cuivre(II)	Rust & Wright (1968)
1,96		Bis(N-éthylsalicyladiminato)-cuivre(II)	Panattoni <i>et al.</i> (1967)
1,95			
1,95		7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane-bis-(8-hydroxyquinolinato)-cuivre(II)	Wallwork & Williams (1967)
2,02	Cu—NH ₂ —	Fluoroborate de bis(éthylènediamino)-cuivre(II)	Brown <i>et al.</i> (1968)
2,03	Cu—NH ₂ —		
2,04	Cu—NH ₂ —	Perchlorate de bis(éthylènediamino)-cuivre(II)	Pajunen (1967)
2,04	Cu—NH ₂ —		
2,01	Cu—NH ₂ —	Di(L-alanino)-cuivre(II)	Dijkstra (1966)
2,02	Cu—NH ₂ —		
2,06	Cu—NH ₂ —	Thiocyanate de thiocyanato-triéthylènediamino-cuivre(II)	Jain & Lingafelter (1967)
2,07	Cu—NH ₂ —		
2,16	Cu—NH ₂ —		

cuivre-fluor = 2,56 Å était nettement inférieure à la longueur d'une liaison de van der Waals, mais nettement supérieure à celle d'une liaison de covalence. Ils ont donc émis l'hypothèse suivante: deux anions polyatomiques, en position *trans* de part et d'autre du plan d'un complexe plan carré du cuivre(II), s'ils sont situés à une distance du cuivre variant de 2,5 à 2,6 Å peuvent être considérés comme étant partiellement liés à l'atome de cuivre d'où la dénomination 'semi-coordinés'.

Or, dans les études structurales du perchlorate de tétrakis-(3,5-diméthylpyridino)-nickel(II) (Madaule-Aubry & Brown, 1968a) et du perchlorate de tétrakis-(3,4-diméthylpyridino)-nickel(II), (Madaule-Aubry & Brown, 1968b) ont montré que dans le premier cas, l'ion perchlorate est lié à l'atome de nickel puisque la distance Ni-O est égale à 2,187 ± 0,004 Å et que, dans le second cas, l'ion perchlorate n'est pas lié à l'atome de nickel puis-

que la distance Ni-O la plus courte est égale à 3,343 ± 0,007 Å. Comme les liaisons nickel-oxygène et cuivre-oxygène conduisent à des distances interatomiques habituellement très voisines, la valeur trouvée, Cu-O(2) = 2,616 ± 0,012 Å permet d'envisager que chaque ion perchlorate est 'semi-coordiné' à l'atome de cuivre par l'intermédiaire de cet atome d'oxygène O(2). Les deux atomes d'oxygène des deux ions ClO₄⁻, ainsi reliés à l'atome de cuivre, complètent l'octaèdre construit à partir du 'carré' que forment les quatre atomes d'azote liés au cuivre, puisque les angles O(2)-Cu-N(1) et O(2)-Cu-N(3) sont respectivement égaux à 86,6 ± 0,4° et 91,0 ± 0,4°. L'environnement octaédrique déformé du cuivre, déjà signalé à diverses reprises (Pajunen, 1967; Brown, Lee & Melsom, 1968; Dijkstra, 1966; Freeman & Smith, 1966) est donc rencontré une nouvelle fois.

Tableau 5. Distances et angles entre atomes du cycle imidazole

Type de liaison	Travail présent		Travaux antérieurs sur des complexes	Chlorhydrate d'histidine monohydraté
CH=N	C(1)H-N(1)	1,353 ± 0,015 Å	1,32-1,36 Å	1,319 Å
CH-NH	C(1)H-N(2)H	1,340 ± 0,014	1,29-1,41	1,314
NH-CH	N(2)H-C(2)H	1,386 ± 0,017	1,29-1,41	1,359
CH=C	C(2)H=C(3)	1,347 ± 0,017	1,34-1,38	1,358
C-N	C(3)=N(1)	1,415 ± 0,015	1,32-1,42	1,386
C-N=CH	C(3)-N(1)=C(1)H	105,8 ± 0,9°	106-111°	108,5°
N=CH-NH	N(1)=C(1)-N(2)H	110,2 ± 1,1	107-111	108,7
CH-NH-CH	C(1)H-N(2)H-C(2)H	108,2 ± 1,0	108-109	109,6
NH-CH=C	N(2)H-C(2)H=C(3)	107,4 ± 1,0	104-109	106,9
CH=C-N	C(2)H=C(3)-N(1)	108,1 ± 1,0	106-111	106,2

Travaux antérieurs: di(L-histidino)zinc(II) dihydraté: Kretsinger & Cotton (1963).
 di(L-histidino)zinc(II) pentahydraté: Harding & Cole (1963).
 glycyl-L-histidinocuvire(II): Blount, Fraser, Freeman, Szymanski & Wang (1967).
 chlorure de di-imidazolozinc(II): Lundberg (1966).
 nitrate de bis-L-histidinocuvire(II) dihydraté: Evertsson (1969).
 Chlorhydrate d'histidine monohydraté: Donohue & Caron (1964).

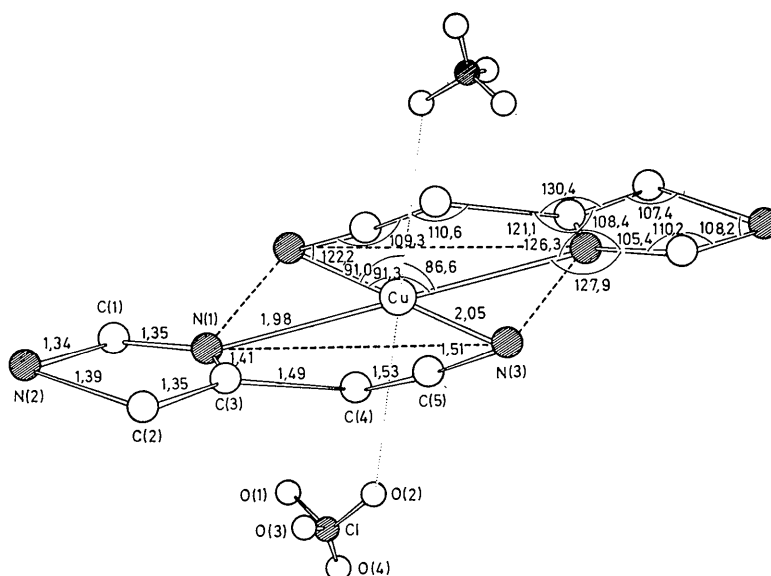


Fig.2. Arrangement des atomes dans l'octaèdre [Cu(Hist)₂](ClO₄)₂.

Les longueurs et les angles de liaisons du cycle imidazole formé des atomes N(1), C(1), N(2), et C(3) sont du même ordre de grandeur que ceux déjà trouvés dans des composés de coordination où ce groupement est présent (Tableau 5). Il est intéressant de constater que la chélation de la molécule d'histamine avec l'atome de cuivre n'affecte pas les dimensions du groupement imidazole que l'on rencontre dans le chlorhydrate d'histidine monohydraté: dans ce cas l'atome d'azote N(1) est fixé à un proton au lieu d'un métal. Ce fait, qu'a signalé Freeman (1966), est attribué aux fortes contraintes géométriques imposées à un cycle à cinq atomes.

L'angle que forme le plan moyen du cycle imidazole avec le plan contenant l'atome de cuivre et les quatre atomes d'azote coordonnés au cuivre a été trouvé égal à $21,4^\circ$.

Les résultats de l'étude structurale du chlorhydrate d'histidine monohydraté faite par Donohue & Caron (1964) prouvent la planéité du cycle imidazole. Dans le cas présent, les distances des atomes du cycle imidazole au plan moyen déterminé par moindres carrés sont rassemblés dans le Tableau 6. Nos résultats, relatifs à un cycle imidazole coordonné à un métal par l'azote $-N=$, montrent que ce cycle est pratiquement plan comme Donohue & Caron l'ont observé.

Tableau 6. Distances des atomes au plan moyen

Distances des atomes du cycle imidazole au plan moyen déterminé par moindres carrés. L'équation de ce plan moyen du cycle imidazole dans l'espace réel est

$$-15,2600 \cdot X + 30,2541 \cdot Y - 11,1542 \cdot Z - 1 = 0$$

	Distances
N(1)	-0,0092 Å
C(1)	0,0001
N(2)	0,0044
C(2)	-0,0055
C(3)	0,0071

Distances des différents atomes de la molécule d'histamine au plan formé par les atomes Cu, N(1) et N(3). L'équation de ce plan [Cu, N(1), N(3)] est

$$X - 1,3775 \cdot Y + 1,3317 \cdot Z = 0$$

	Distances
N(1)	0,0000 Å
C(1)	-0,4057
N(2)	-0,2432
C(2)	0,2902
C(3)	0,4226
C(4)	0,9317
C(5)	-0,1159
N(3)	0,0000

X, Y, Z sont en Å et se réfèrent à un système orthogonal de coordonnées; X parallèle à a , Y parallèle à b et Z parallèle à la normale au plan déterminé par les axes a et b .

Les distances et angles du cycle imidazole dans le chlorhydrate d'histidine monohydraté sont tels que ce cycle a été considéré comme résonant par Marsh & Donohue (1967). Il semble que cette hypothèse puisse être également retenue pour ce cycle engagé dans le complexe $Cu(Hist)_2(ClO_4)_2$. En effet, d'une part, nous

venons de voir que ce cycle a été trouvé plan; d'autre part, les distances $C(1)-N(2)=1,340 \pm 0,014$ Å et $C(2)-N(2)=1,386 \pm 0,017$ Å sont plus courtes que la distance moyenne $C-N=1,41$ Å, et la distance $N(1)-C(1)=1,353 \pm 0,015$ Å est plus grande que la distance moyenne $C=N=1,28$ Å. Une telle modification des longueurs ne peut s'interpréter que par une délocalisation des électrons des doubles liaisons sur l'ensemble du cycle, ce qui revient à le considérer comme étant résonant.

De toutes les distances intermoléculaires entre deux groupes octaédriques $[Cu(Hist)_2(ClO_4)_2]$ inférieures à 4 Å, seule celle de l'atome d'azote N(2) d'un groupement imidazole d'un premier octaèdre à l'atome d'oxygène O(4) de l'ion perchlorate d'un deuxième octaèdre est anormalement courte: $N(2)-O(4)=2,93 \pm 0,02$ Å. Cette longueur suggère la présence d'une liaison hydrogène $NH \dots O$. Chaque ion perchlorate possède donc deux atomes d'oxygène engagés dans des liaisons chimiques de faible énergie: l'une assure la 'semi-coordination' de l'ion perchlorate avec l'atome de cuivre d'un premier ion complexe $[Cu(Hist)_2]^{2+}$ par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène O(2), l'autre établit une liaison hydrogène entre l'atome d'oxygène O(4) du même ion perchlorate et l'azote N(2) du cycle imidazole d'un deuxième ion complexe. Dans ces conditions, il est légitime de considérer que l'ion perchlorate présente la symétrie C_{2v} . Les liaisons de l'ion ClO_4^- à deux ions différents $[Cu(Hist)_2]^{2+}$ permettent l'édification d'une

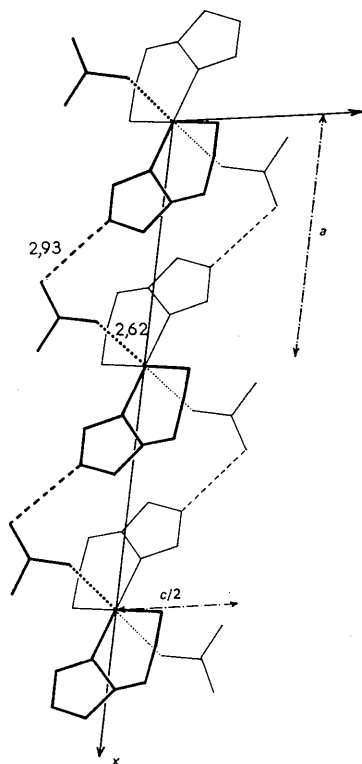


Fig. 3. Enchaînement parallèle à l'axe a des anions ClO_4^- aux ions complexes $[Cu(Hist)_2]^{2+}$.

chaîne qui court parallèlement à l'axe a comme le montre la Fig. 3.

Le cristal est donc formé par un ensemble de deux séries de chaînes parallèles, la première contenant des atomes situés en (x, y, z) , la seconde des atomes situés en $(x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2})$. Toute distance interatomique entre un quelconque des atomes pris dans le premier enchaînement et un quelconque des atomes pris dans le second enchaînement est supérieure à 4 Å et ne peut donc correspondre qu'à un contact de van der Waals.

Les amplitudes de vibration thermique de chaque atome suivant les trois axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique ont été déterminées suivant le mode de calcul de Busing & Levy (1964). Elles sont rassemblées avec les angles que forment les axes principaux des ellipsoïdes avec les axes cristallographiques dans le Tableau 7.

Conclusion

L'étude structurale du perchlorate de dihistamino-cuivre(II) a donc mis en évidence l'environnement

octaédrique allongé du cuivre, les quatre atomes d'azote qui assurent la chélation de deux molécules d'histamine au cuivre se disposant aux sommets d'un parallélogramme très sensiblement carré et les deux atomes d'oxygène qui établissent la 'semi-coordination' de deux ions ClO_4^- au cuivre se situant sur l'axe allongé de l'octaèdre.

Chaque ion ClO_4^- qui est d'une part, 'semi-coordiné' par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène à un premier ion complexe $[\text{Cu}(\text{Hist})_2]^{2+}$ et d'autre part, engagé dans une liaison hydrogène par l'intermédiaire d'un autre atome d'oxygène à un deuxième ion complexe, possède vraisemblablement la symétrie C_{2v} . Ces deux liens permettent l'établissement d'une chaîne parallèle à l'axe a .

Les cinq atomes qui constituent le cycle imidazole sont pratiquement dans un plan. Celui-ci forme avec le plan contenant l'atome de cuivre et les quatre atomes d'azote coordonnés au cuivre un angle égal à 21,4°. Aucune distortion significative du cycle imidazole, dont un atome d'azote assure en partie la chélation de chaque molécule d'histamine au cuivre, n'a été observé, par

Tableau 7. Axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique

	Axe principal	Amplitude	Angles avec les axes cristallographiques		
			a	b	c
Cu	1	$0,172 \pm 0,003$ Å	142,5°	71,8°	49,2°
	2	$0,186 \pm 0,003$	68,0	22,0	93,0
	3	$0,211 \pm 0,003$	118,7	78,1	139,1
Cl	1	$0,186 \pm 0,005$	137,1	122,5	57,2
	2	$0,220 \pm 0,005$	130,1	41,8	93,2
	3	$0,242 \pm 0,005$	102,8	113,3	147,0
O(1)	1	$0,175 \pm 0,017$	146,9	77,2	50,3
	2	$0,290 \pm 0,015$	56,9	67,9	50,1
	3	$0,484 \pm 0,017$	88,7	154,1	64,9
O(2)	1	$0,220 \pm 0,015$	93,1	79,8	163,4
	2	$0,328 \pm 0,014$	10,9	99,8	104,8
	3	$0,349 \pm 0,015$	100,5	165,8	97,5
O(3)	1	$0,226 \pm 0,017$	83,9	160,2	72,6
	2	$0,298 \pm 0,015$	22,6	77,7	81,1
	3	$0,533 \pm 0,019$	68,3	105,3	160,4
O(4)	1	$0,174 \pm 0,015$	153,8	110,9	95,6
	2	$0,264 \pm 0,013$	110,3	78,1	15,9
	3	$0,419 \pm 0,015$	74,2	155,7	75,2
N(1)	1	$0,173 \pm 0,016$	125,7	126,1	49,3
	2	$0,194 \pm 0,016$	92,0	45,1	45,3
	3	$0,222 \pm 0,014$	144,2	66,8	106,5
N(2)	1	$0,179 \pm 0,018$	137,6	118,0	52,7
	2	$0,245 \pm 0,015$	131,4	49,7	105,0
	3	$0,266 \pm 0,016$	97,8	126,9	138,8
N(3)	1	$0,186 \pm 0,017$	91,0	145,9	123,2
	2	$0,199 \pm 0,016$	37,4	70,9	130,0
	3	$0,299 \pm 0,015$	52,6	117,0	57,6
C(1)	1	$0,168 \pm 0,020$	147,6	108,6	55,2
	2	$0,202 \pm 0,019$	106,0	18,7	77,9
	3	$0,286 \pm 0,017$	117,4	88,8	142,5
C(2)	1	$0,203 \pm 0,021$	144,5	112,4	55,0
	2	$0,225 \pm 0,019$	123,0	40,3	104,3
	3	$0,275 \pm 0,020$	101,7	121,4	141,3
C(3)	1	$0,137 \pm 0,023$	94,7	170,9	81,5
	2	$0,224 \pm 0,017$	4,7	94,7	99,5
	3	$0,270 \pm 0,018$	90,1	97,8	167,2
C(4)	1	$0,209 \pm 0,021$	93,5	138,0	130,2
	2	$0,250 \pm 0,020$	12,2	84,8	111,0
	3	$0,335 \pm 0,021$	78,3	131,6	47,6
C(5)	1	$0,177 \pm 0,022$	60,8	140,0	119,8
	2	$0,260 \pm 0,018$	34,4	55,8	102,2
	3	$0,291 \pm 0,019$	106,6	71,8	147,4

rapport à la configuration qu'il possède lorsqu'il a fixé un proton dans le chlorhydrate d'histidine monohydraté.

Ce travail a été rendu possible grâce à l'utilisation de l'ordinateur IBM 7044 du Centre de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Toulouse. Nous remercions très vivement toutes les personnes de ce centre qui nous ont permis de toujours exploiter dans les meilleurs délais les différents programmes utilisés.

Références

- ANDREWS, A. C. & LYONS, T. D. (1957). *Science*, **126**, 561.
 ANDREWS, A. C., LYONS, T. D. & O'BRIEN, T. D. (1962). *J. Chem. Soc.* p. 1776.
 ANDREWS, A. C. & ROMARY, J. K. (1964). *J. Chem. Soc.* p. 405.
 BLOUNT, J. F., FRASER, K. A., FREEMAN, H. C., SZYMANSKI, J. T. & WANG, C.-H. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 396.
 BOYKO, E. R., HALL, D., KINLOCH, M. E. & WATERS, T. N. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 614.
 BROWN, D. S., LEE, J. D. & MELSOM, B. G. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 730.
 BROWN, D. S., LEE, J. D., MELSOM, B. G. A., HATHAWAY, B. J., PROCTER, I. M. & TOMLINSON, A. A. G. (1967). *Chem. Comm.* p. 369.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 BUSING, W. R. & LEVY, M. A. (1964). ORNL-TM 306. *A Fortran Crystallographic Function and Error Program*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, p. 107. 1st ed. Oxford: Pergamon Press.
 DIJKSTRA, A. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 588.
 DONOHUE, J. & CARON, A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1178.
 EVERTSSON, B. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 30.
 FREEMAN, H. C. (1966). *Proc. Symp. Biochem. Copper*, p. 77-113. New York: Harriman, 1965.
 FREEMAN, H. C. & SMITH, J. E. W. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 153.
 GURD, F. R. N. & WILCOX, P. E. (1956). *Advanc. Protein Chem.* **11**, 311.
 HARDING, M. M. & COLE, S. J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 643.
 HATEM, S. (1958). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **246**, 2433.
 HATEM, S. (1960). *Helv. Chim. Acta*, **175**, 1431.
 HATEM, S. (1960). *Chimia*, **14**, 130.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, p. 202. Birmingham: Kynoch Press.
 JAIN, P. C. & LINGAFELTER, E. C. (1967). *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 724.
 KRETSINGER, R. H. & COTTON, F. A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 651.
 LUNDBERG, B. K. S. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 901.
 MADAULE-AUBRY, F. & BROWN, G. M. (1968a). *Acta Cryst.* **B24**, 745.
 MADAULE-AUBRY, F. & BROWN, G. M. (1968b). *Acta Cryst.* **B24**, 754.
 MARSH, R. & DONOHUE, J. (1967). *Advanc. Protein Chem.* **22**, 235.
 MICKEL, B. L. & ANDREWS, A. C. (1955). *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 5291.
 NORTIA, T. (1959). *Suomen Kemi*. **B32**, 245.
 PAJUNEN, A. (1967). *Suomen Kemi*. **B40**, 32.
 PANOTTONI, C., BOMBIERI, G. & GRAZIANI, R. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 537.
 RUST, P. MURRAY & WRIGHT, J. D. (1968). *J. Chem. Soc.* **A2**, 247.
 SUJIHARA, A., ASHIDA, T., SASADA, Y. & KAKUDO, M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 203.
 WILLIAMS, D. E. & RUNDLE, R. E. (1964). *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 1660.
 WILLIAMS, R. M. & WALLWORK, S. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 448.
 ZAREMBOWITCH, Z. (1963). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **256**, 1290.
 ZAREMBOWITCH, Z. (1965). *Communication personnelle*.
 ZAREMBOWITCH, Z. (1966). *J. Chim. Phys.* **63**, 445.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 326

The Crystal Structure of *trans*-Bicyclo[4.2.0]octyl 1-3,5-Dinitrobenzoate

BY B. L. BARNETT AND RAYMOND E. DAVIS

Department of Chemistry, The University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712, U.S.A.

(Received 10 February 1969)

The structure of *trans*-bicyclo[4.2.0]octyl 1-3,5-dinitrobenzoate has been studied by single-crystal X-ray diffraction techniques. This compound (C₁₅H₁₆N₂O₆) crystallizes in the monoclinic space group *P*2₁/*c*, with *a* = 9.606, *b* = 6.276, *c* = 25.276 Å, β = 92.02°. The structure was determined by the symbolic addition procedure and was refined by block-diagonal least-squares methods to a final *R* value of 0.052, including hydrogen atoms. The cyclobutane ring is non-planar with a dihedral angle of 147°. The C-C bond distances average 1.544 Å for the cyclobutane ring. The six-membered ring, which is in a slightly flattened chair conformation, accommodates the strain of the bicyclic system.

Introduction

Early investigations of bicyclic systems centered around the interest in the information these studies gave re-

garding reaction mechanisms and reaction intermediates. These studies involved investigating reaction rates of various derivatives of bicyclic systems in solvolysis reactions. In addition to this information,