

antiprisms but belonging to the same dipicolinate ribbon, O(3)–O(4), one between O(1) and O(4) where again both oxygen atoms belong to the same dipicolinate ribbon, and one between O(3) and O(1) where the two oxygen atoms belong to adjacent ribbons. This latter hydrogen bond is the only bond between atoms of adjacent dipicolinate ribbons.

Each carboxyl oxygen atom is involved in three bonds. O(2) has two coordinate bonds to strontium ions and a covalent bond to C(1); O(1) is covalently bonded to C(1) and forms hydrogen bonds with two water molecules. The carboxyl oxygen atoms in Ca.DPA.3H₂O (Strahs & Dickerson, 1968) also form three bonds.

The shortest contact distances between heavy atoms of different molecules are 3.398 Å for C(4)–O(3) and 3.488 Å for C(4)–O(4). All other contact distances are greater than 3.5 Å. The Sr–Sr distance is 4.209 Å.

The anisotropic thermal parameters shown in Table 2 are all quite small, including those for the water oxygen atoms. These values suggest that the heavy atoms are rather firmly bound in the crystal. Although the coordination of the cations in Sr.DPA and Ca.DPA is different in the crystalline state, it is evident that both compounds are capable of forming strong bonds to polar groups. This fact probably accounts for the ability of strontium dipicolinate to replace calcium dipicolinate in certain spores (Slepecky, 1961) with only

a small reduction in heat resistance and metabolic inertness.

The authors wish to thank Professor David H. Templeton and Dr Allan Zalkin for several helpful discussions during the course of this investigation. Thanks are also due the Atomic Energy Commission for allowing us to use their computing facilities.

References

- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.
 FUKUDA, A., GILVARG, C. & LEWIS, J. C. (1969). *J. Biol. Chem.* **244**, 5636.
 JAYE, M. & ORDAL, Z. J. (1965). *J. Bacteriol.* **89**, 1617.
 LEWIS, J. C. (1969). *The Bacterial Spore*. Edited by G. W. GOULD & A. HURST, pp. 336–340. London and New York: Academic Press.
 MURRELL, W. G., OHYE, D. F. & GORDON, R. A. (1969). *Spores* IV. Edited by L. L. CAMPBELL, pp. 1–19. Ann Arbor: Amer. Soc. Microbiol.
 PALMER, K. J. & LEE, K. S. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2412.
 RIEMANN, H. & ORDAL, Z. J. (1961). *Science*, **133**, 1703.
 SLEPECKY, R. A. (1961). *Spores* II. Edited by H. O. HALVORSON, pp. 171–179. Minneapolis: Burgess Publ. Co.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
 STRAHS, G. & DICKERSON, R. E. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 571.
 ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 228

Etude Structurale du Violurate de Cuivre, (C₄O₄N₃H₂)₂Cu. 4H₂O

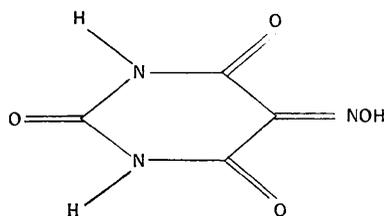
PAR MICHELLE HAMELIN

Laboratoire de Cristallographie, Tour 44, 11 Quai St. Bernard, Paris 5e, France

(Reçu le 3 juillet 1970, revu le 23 Octobre 1970)

Copper(II) violurate tetrahydrate crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$ with one molecule in the unit cell of dimensions $a = 12.66$, $b = 5.14$, $c = 6.36$ Å, $\alpha = 102^\circ$, $\beta = 112^\circ$, $\gamma = 93^\circ$. The violurate anions are almost planar. The copper coordination has been shown to be a distorted octahedron. It consists of two water molecules [O(5) atoms at 2.06 Å] and two oxime nitrogen [N(3) atoms at 1.97 Å] in a planar square configuration and of two more distant neighbours, ketonic oxygen [O(3) atoms at 2.21 Å]. The molecules are linked together by a hydrogen bond network.

L'acide violurique, dont la structure a été déterminée de façon précise (Craven & Mascarenhas, 1964), est représenté par la formule développée suivante:



Cet acide donne des sels très bien cristallisés et de colorations variées pouvant servir à des tests pour l'identification de cations minéraux (van Ligten & van Velthuyzen, 1964).

L'étude structurale de ces composés a été abordée par Gillier (1965) avec le violurate de rubidium et le violurate dihydraté de potassium.

En choisissant des métaux bivalents, il était, en outre, intéressant d'établir le mode de fixation des cations aux anions violurates. Nous avons indiqué antérieurement les configurations moléculaires des violurates de strontium et de cuivre (Hamelin, 1967, 1968).

Une étude plus approfondie pour le complexe cuivrique a permis de déterminer les liaisons intermoléculaires ainsi que celles existant dans la molécule, de comparer l'hétérocycle à celui de l'acide violurique, et de préciser l'environnement autour du cation Cu^{2+} .

Partie expérimentale et données cristallographiques

Des monocristaux de ce composé ont été obtenus en mélangeant en proportion stoechiométrique des solutions ($N/10$) d'acide violurique et de sulfate de cuivre à $5\text{H}_2\text{O}$, à l'ébullition, et en les maintenant 24 heures à 70°C . Ces cristaux, de coloration verte, deviennent rouges, après cinq jours à l'étuve à 110°C .

L'analyse par thermogravimétrie a mis en évidence la présence de 4 molécules d'eau pour la forme verte et de 3 molécules d'eau pour la forme rouge.*

Les cristaux de violurate de cuivre à $4\text{H}_2\text{O}$ se présentent sous forme de plaquettes plus ou moins allongées qui s'éteignent parfaitement en lumière polarisée. La direction d'extinction fait un angle voisin de 18° avec la direction d'allongement.

Les teneurs en carbone, azote, hydrogène, ont été

* Cette forme rouge, mal cristallisée, n'a pu faire l'objet, jusqu'à présent, d'une étude structurale.

contrôlées par des micro-analyses, et les pourcentages en eau et en cuivre par des dosages. La densité, mesurée par la méthode de flottaison, est de $1,98 \pm 0,04$.

Des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg (strates équatoriales) indiquent que ce composé cristallise dans le système triclinique. Les paramètres de la maille cristalline ont été précisés par les données de l'enregistrement d'un diagramme de poudre sur un diffractomètre C.G.R. avec, comme étalon interne, la silice:

$$\begin{aligned} a &= 12,66 \pm 0,01 & b &= 5,146 \pm 0,005 & c &= 6,36 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \alpha &= 102,5 \pm 0,1^\circ & \beta &= 111,9 \pm 0,1^\circ & \gamma &= 93,4 \pm 0,2^\circ \\ D_x &= 2,0 & Z &= 1 \end{aligned}$$

D'autre part, la méthode statistique de Howells, Phillips & Rogers (1950) est en faveur d'une molécule centrée et implique le groupe spatial $P\bar{1}$. Il en résulte que l'atome de cuivre est à l'origine de la maille, en admettant qu'il n'y ait pas de phénomène de désordre.

Le coefficient linéaire d'absorption a comme valeur $\mu = 32 \text{ cm}^{-1}$. Les cristaux prélevés pour cette étude structurale ont été choisis avec de petites dimensions, de l'ordre de $0,02 \times 0,05 \text{ mm}^2$ pour la section perpendiculaire à l'axe de rotation (direction **b**), la hauteur était de 0,3 mm environ. Des corrections d'absorption n'ont donc pas été effectuées.

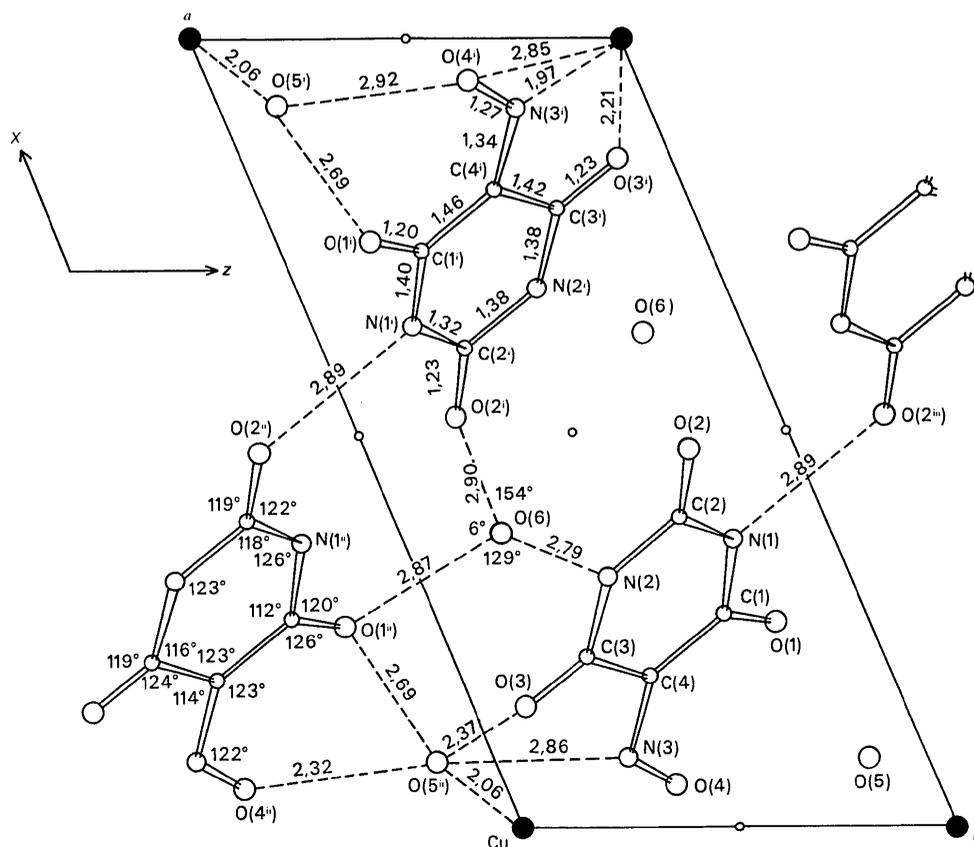


Fig. 1. Projection de la molécule effectuée parallèlement à l'axe *b*.

On a enregistré sur les diagrammes de Weissenberg. (rotation autour de **b**), 1100 réflexions. La méthode statistique de Wilson a été appliquée pour la mise à l'échelle des strates, on a admis un coefficient moyen de température de $2,20 \text{ \AA}^2$.

Détermination de la structure et affinement

Des sections de la fonction de Patterson, perpendiculaires à la direction **b**, obtenues par le programme de Sly & Shoemaker (1960), ont permis de mettre en place tous les atomes de la molécule, sauf l'oxygène O(5) de l'une des deux molécules d'eau de la demi-maille cristalline (Fig. 1). Après trois cycles d'affinement par le programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) (ajustant les facteurs d'échelle, les coefficients de température isotropes et les coordonnées des atomes identifiés) le facteur d'accord *R* atteignait 0,32. Un calcul tridimensionnel de la densité électronique a été entrepris par le programme de Poyer & Fulconis (1967), en utilisant les paramètres atomiques ainsi améliorés. Sur les sections, effectuées perpendiculairement à la direction **b**, les sommets qui correspondent aux atomes introduits s'observent avec des valeurs de densité satisfaisantes et un sommet supplémentaire localise l'atome d'oxygène qui manquait O(5).

L'affinement a été poursuivi par le programme *SAPHIR* (modification du programme *ORFLS*) en tenant compte de la partie réelle de la diffusion anormale due à l'atome de cuivre, qui est de $-2,1\text{é}$ pour la radiation $\text{Cu K}\alpha$. Les facteurs de diffusion *f* de Cu^{2+} ont donc été corrigés de cette valeur. Quand, après les cycles d'affinement, l'indice *R* eut atteint une valeur 0,14, on a adopté des coefficients de température anisotropes. L'indice *R* devint 0,118. Les configurations moléculaires sont représentées par les projections sur les plans $x0z$ (Fig. 1) et $x0y$ (Fig. 2). Sur les sections perpendiculaires à la direction **b**, les séries différence ont mis en évidence des sommets dont l'un atteint $1,1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$.

La recherche des positions des atomes d'hydrogène (Fig. 3, Tableau 1) a été conduite en considérant que les liaisons N-H et O-H ont une longueur de 1\AA , et en confrontant les résultats expérimentaux aux données obtenues théoriquement (Fig. 1).

Tableau 1. Coordonnées des atomes d'hydrogène

	x	y	z
H(1)	0,400	0,320	0,940
H(2)	0,340	0,600	0,340
H(3)	0,440	1,030	0,320
H(4)	0,320	0,900	0,080
H(5)	0,120	0,800	0,760
H(6)	0,140	0,800	0,980
H(5 ⁱ)	0,030	0,640	0,680
H(6 ⁱ)	0,160	0,660	0,880

Un sommet de densité électronique de $0,9 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ situe l'hydrogène H(2) de la fonction imine N(2)-H(2). Cet atome d'azote se lie par pont hydrogène à l'oxygène O(6) de l'une des molécules d'eau: N(2)-O(6) = $2,79 \text{ \AA}$.

L'atome d'hydrogène se placerait légèrement hors de cette liaison: l'angle N(2)-H(6)-O(6) est de 160° .

L'atome d'hydrogène H(1) de la fonction imine N(1)-H(1) est identifié par un très faible sommet de valeur $0,3 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$, dans une région négative. Une liaison hydrogène se forme entre cet atome d'azote N(1) et l'atome d'oxygène O(2ⁱⁱⁱ) d'une fonction cétonique voisine (N(1)-O(2ⁱⁱⁱ) = $2,89 \text{ \AA}$). La position de l'atome d'hydrogène H(1) serait proche de la liaison: l'angle O(2ⁱⁱⁱ)H(1)N(1) étant de 157° .

L'atome d'oxygène O(6) de la molécule d'eau située entre les anions violurates est lié, par ponts hydrogène, aux oxygènes O(2ⁱ) et O(1ⁱⁱ) de fonctions cétoniques voisines: O(6)-O(2ⁱ) = $2,90 \text{ \AA}$ et O(6)-O(1ⁱⁱ) = $2,87 \text{ \AA}$. L'angle O(2ⁱ)O(6)O(1ⁱⁱ) n'est que de 76° .

Effectivement, deux sommets de densité respective $0,6$ et $0,8 \text{ é}\text{\AA}^{-3}$ se présentent hors de ces liaisons. Ils contribuent à former avec l'atome d'oxygène O(6) un angle de valence peu différent de celui de la molécule d'eau, qui est de 104° . Ils représentent les atomes d'hydrogène H(3) et H(4). L'angle H(3)-O(6)-H(4) est de 109° . Les angles O(2ⁱ)-H(4)-O(6) et O(1ⁱⁱ)-H(3)-O(6) sont respectivement de 140 et 164° .

L'atome d'oxygène O(5) de la deuxième molécule d'eau est entouré de quatre sommets de densité comprise entre $0,6$ et $1,1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$, qui correspondent à 4 liaisons hydrogène (coordonnées, notées dans le Tableau 1). Cet atome d'oxygène O(5ⁱⁱ) se lie à l'atome d'azote N(3) de la fonction oxime ($d = 2,86 \text{ \AA}$) et à trois atomes d'oxygène d'anions violurates voisins (Fig. 1). Une forte liaison s'établit avec l'oxygène O(1ⁱⁱ) ($d = 2,69 \text{ \AA}$). Avec les oxygènes O(3) et O(4ⁱⁱ), les liaisons sont plus faibles (respectivement $d = 2,97$ et $2,92 \text{ \AA}$).

Le sommet H(5) de densité $1,1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ est le plus proche de la forte liaison O(5)-O(1), (Fig. 3), [O(5)-H(5)-O(1) = 141°]. Il localise l'un des atomes d'hydrogène de cette molécule d'eau. En effet, associé au sommet H(6), il contribue à former un angle de valence, H(5)-O(5)-H(6) de 96° .

En considérant les sommets H(5ⁱ) et H(6ⁱ), l'angle H(5ⁱ)-O(5)-H(6ⁱ) est de 109° , mais les atomes d'hydrogène se placeraient dans la région des faibles liaisons hydrogène. Une configuration HOH plus fermée peut provenir de l'ensemble des liaisons qui entourent l'atome d'oxygène O(5).

Il est cependant possible qu'un phénomène de désordre se produise pour ces atomes d'hydrogène. Une étude par la diffraction des neutrons s'imposerait pour le préciser. Une telle étude pour l'acide violurique monohydraté (Craven & Takei, 1964) n'a pas révélé de phénomène de désordre, mais a prouvé l'existence d'un hydrogène bifide: trois liaisons hydrogène avaient été constatées pour deux atomes d'hydrogène. (Fig. 4).

Un affinement a été entrepris en affectant les atomes d'hydrogène des coefficients de température isotropes des atomes auxquels ils sont liés. En ne considérant que les hydrogènes localisés, les résultats obtenus ont corroboré ceux indiqués pour diverses structures, notamment un complexe cuivrique étudié par Sletten (1969): le fac-

teur de température de l'hydrogène H(1) de faible densité électronique ($0,3 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$) montre un mouvement thermique élevé, le coefficient B atteignant 10, tandis que pour les autres hydrogènes, dont les densités sont de l'ordre de $0,8 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$, les coefficients de température sont peu modifiés.

Avant d'achever l'affinement des paramètres atomiques, on a appliqué aux divers facteurs de structure un poids évalué par la méthode de Cruickshank (1961). On a affecté aux facteurs de structure non observés la moitié de la valeur du facteur de structure minimum par zone de $\sin \theta$. Ils représentent 7% des réflexions.

L'affinement fut poursuivi en introduisant tous les atomes de la molécule, sans faire varier les paramètres relatifs aux atomes d'hydrogène. L'indice d'accord R s'est peu modifié. Après trois cycles d'affinement, sa valeur est 0,115.

Les paramètres de position et d'agitation thermique des atomes, ainsi que leurs écarts-type, sont indiqués respectivement dans les Tableaux 2 et 3. Les erreurs sur les positions atomiques évaluées en \AA sont inférieures à $0,012 \text{ \AA}$.

Tableau 2. *Coordonnées atomiques*

Les écarts-type (notés entre parenthèses) sont multipliés par 10^4

	x	y	z
C(1)	0,2681 (06)	0,1195 (21)	0,6765 (15)
C(2)	0,3903 (07)	0,4989 (22)	0,6672 (16)
C(3)	0,2163 (07)	0,3040 (22)	0,3205 (15)
C(4)	0,1885 (07)	0,1305 (23)	0,4433 (15)
N(1)	0,3629 (07)	0,3288 (21)	0,7717 (13)
N(2)	0,3155 (06)	0,4886 (20)	0,4417 (13)
N(3)	0,0908 (06)	-0,0446 (17)	0,3155 (11)
O(1)	0,2561 (05)	-0,0349 (16)	0,7853 (10)
O(2)	0,4775 (05)	0,6709 (18)	0,7627 (12)
O(3)	0,1538 (05)	0,3085 (17)	0,1196 (10)
O(4)	0,0562 (05)	-0,2240 (15)	0,3939 (10)
O(5)	0,0828 (06)	-0,2785 (17)	-0,1408 (12)
O(6)	0,3758 (07)	0,8726 (19)	0,2397 (13)
Cu	0,0	0,0	0,0

La liste des facteurs de structure observés et calculés pour chaque réflexion hkl est donnée dans le Tableau 4.

Tableau 3. *Coefficients d'agitation thermique anisotrope*

Le facteur de température est de la forme:

$$\exp [-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + 2B_{12}hk + 2B_{13}hl + 2B_{23}kl)].$$

Les écarts-type (notés entre parenthèses) sont multipliés par 10^4

C(1)	0,0020 (05)	0,0123 (71)	0,0156 (26)	-0,0027 (13)	0,0012 (09)	0,0033 (31)
C(2)	0,0036 (06)	0,0129 (74)	0,0180 (28)	0,0005 (15)	0,0026 (11)	-0,0052 (32)
C(3)	0,0042 (06)	0,0122 (72)	0,0176 (28)	-0,0003 (15)	0,0035 (10)	0,0017 (32)
C(4)	0,0034 (06)	0,0202 (71)	0,0153 (28)	0,0015 (15)	0,0026 (11)	0,0022 (31)
N(1)	0,0046 (06)	0,0303 (67)	0,0139 (23)	-0,0017 (14)	0,0005 (09)	0,0089 (29)
N(2)	0,0036 (05)	0,0280 (62)	0,0157 (23)	0,0005 (13)	0,0025 (09)	0,0051 (27)
N(3)	0,0042 (05)	0,0102 (57)	0,0112 (20)	0,0008 (12)	0,0026 (08)	0,0023 (23)
O(1)	0,0043 (05)	0,0242 (52)	0,0158 (20)	0,0003 (11)	0,0016 (07)	0,0089 (24)
O(2)	0,0035 (05)	0,0429 (58)	0,0213 (22)	0,0023 (12)	0,0008 (08)	0,0113 (27)
O(3)	0,0041 (04)	0,0322 (51)	0,0121 (18)	0,0005 (11)	0,0010 (07)	0,0030 (21)
O(4)	0,0036 (04)	0,0167 (48)	0,0152 (18)	-0,0014 (09)	0,0019 (07)	0,0018 (21)
O(5)	0,0058 (06)	0,0286 (54)	0,0182 (21)	-0,0014 (13)	0,0027 (08)	0,0011 (24)
O(6)	0,0077 (07)	0,0376 (62)	0,0238 (25)	0,0011 (15)	0,0021 (10)	0,0172 (30)
Cu	0,0029 (01)	0,0115 (14)	0,0101 (05)	-0,0006 (02)	0,0009 (02)	-0,0003 (05)

Les facteurs de structure non observés sont inscrits avec les valeurs $F_{\min}/2$.

Un calcul tridimensionnel de la densité électronique a été effectué sans introduire les atomes d'hydrogène. Les courbes d'égale densité électronique sont représentées au niveau de chaque atome sur la Fig. 5.

Les longueurs des liaisons, les angles de valence et les écarts-type correspondants ont été évalués par le programme *DISTAL* (Busing, Martin & Levy, 1964) (modification *ORFFE*) (Tableaux 5 et 6). Ce même programme a permis de calculer les déplacements quadratiques moyen des atomes, du fait de l'agitation thermique, suivant les trois axes des ellipsoïdes (Tab-

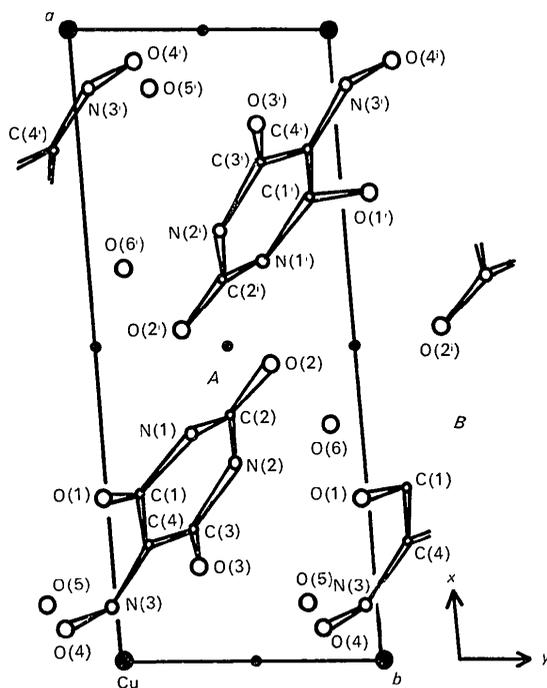


Fig. 2. Projection de la molécule effectuée parallèlement à l'axe c .

leau 7). Les coefficients B de Debye-Waller ont été déterminés à partir de ces données:

$$B = 8\pi\bar{u}^2 [\bar{u}^2 = \frac{1}{3}(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)].$$

Tableau 5. Longueurs des liaisons et écarts-type (Å)

Les notations sont conformes à la Fig. 1

C(1)—N(1)	1,40 (0,01)	O(6)—O(1 ⁱⁱ)	2,87 (0,01)
N(1)—C(2)	1,32 (0,01)	O(6)—O(2 ⁱ)	2,90 (0,01)
C(2)—N(2)	1,38 (0,01)	N(2)—O(6)	2,79 (0,01)
N(2)—C(3)	1,38 (0,01)	N(1)—O(2 ⁱⁱⁱ)	2,89 (0,02)
C(3)—C(4)	1,42 (0,01)	O(5 ⁱⁱ)—O(3)	2,97 (0,01)
C(4)—C(1)	1,46 (0,01)	O(5 ⁱⁱ)—O(4 ⁱⁱ)	2,92 (0,01)
C(1)—O(1)	1,20 (0,01)	O(5 ⁱⁱ)—O(1 ⁱⁱ)	2,69 (0,01)
C(2)—O(2)	1,23 (0,01)	O(5 ⁱⁱ)—N(3)	2,86 (0,01)
C(3)—O(3)	1,23 (0,01)	Cu—O(3)	2,21 (0,01)
C(4)—N(3)	1,34 (0,01)	Cu—N(3)	1,97 (0,01)
N(3)—O(4)	1,27 (0,01)	Cu—O(5 ⁱⁱ)	2,06 (0,01)

Tableau 6. Angles de valence et écarts-type (°)

Les notations sont conformes à celles des Figs. 1 et 2

C(1)—N(1)—C(2)	126,8 (0,8)
N(1)—C(2)—N(2)	118,1 (0,9)
C(2)—N(2)—C(3)	123,1 (0,9)
N(2)—C(3)—C(4)	116,2 (1,0)
C(3)—C(4)—C(1)	123,2 (0,9)
C(4)—C(1)—N(1)	112,0 (1,0)
C(4)—C(1)—O(1)	126,9 (0,9)
O(1)—C(1)—N(1)	120,9 (0,9)
N(1)—C(2)—O(2)	122,2 (0,9)
O(2)—C(2)—N(2)	119,6 (1,0)
N(2)—C(3)—O(3)	119,4 (1,4)
O(3)—C(3)—C(4)	124,4 (1,0)
C(3)—C(4)—N(3)	113,7 (0,8)
N(3)—C(4)—C(1)	123,3 (0,8)
C(4)—N(3)—O(4)	122,3 (0,8)
N(2)—O(6)—O(2B ⁱ)	154,1 (0,4)
N(2)—O(6)—O(1B ⁱⁱ)	129,2 (0,5)
O(1B ⁱⁱ)—O(6)—O(2B ⁱ)	76,1 ₄ (0,7)

Tableau 7. Déplacements quadratiques moyens des atomes suivant les trois axes des ellipsoïdes d'agitation thermique (Å) et coefficients B de Debye-Waller (Å²)

$(B = 8\pi^2\bar{u}^2)$

B	u_1	u_2	u_3	B
C(1)	0,12 (2)	0,13 (2)	0,21 (2)	2,0
C(2)	0,05 (9)	0,17 (1)	0,18 (1)	1,7
C(3)	0,12 (2)	0,18 (1)	0,21 (1)	2,3
C(4)	0,14 (2)	0,15 (1)	0,18 (2)	1,9
N(1)	0,12 (2)	0,15 (1)	0,24 (1)	2,5
N(2)	0,14 (1)	0,17 (1)	0,18 (1)	2,1
N(3)	0,09 (2)	0,16 (1)	0,20 (2)	1,9
O(1)	0,12 (2)	0,16 (1)	0,21 (1)	2,2
O(2)	0,14 (1)	0,15 (1)	0,26 (1)	2,9
O(3)	0,12 (1)	0,17 (1)	0,23 (1)	2,5
O(4)	0,13 (1)	0,16 (1)	0,17 (1)	1,9
O(5)	0,15 (1)	0,20 (1)	0,24 (1)	3,1
O(6)	0,15 (1)	0,23 (1)	0,27 (1)	3,9
Cu	0,10 (06)	0,14 (04)	0,16 (03)	1,5

Description et discussion de la structure

La planéité de la molécule a été étudiée par la méthode de Schomaker, Waser, Marsh & Bergman (1959). Les

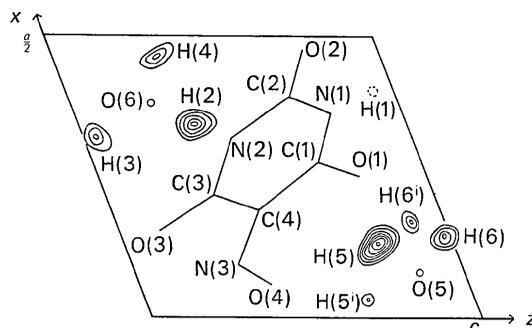


Fig. 3. Courbes d'égalité de densité électronique tracées au niveau des positions possibles des atomes d'hydrogène, sur des sections d'une série de différences, parallèles au plan ac . Les intervalles sont de $0,1 \text{ e.Å}^{-3}$ à partir $0,5 \text{ e.Å}^{-3}$.

équations des plans moyens relatifs à quatre groupes d'atomes sont indiquées dans le Tableau 8A. Les distances, à ces plans, des N atomes qui ont contribué à les établir, sont données dans le Tableau 8B. Ces calculs ont été effectués, en utilisant le programme NRC22 (Pippy & Ahmed, 1967) qui a permis d'évaluer également la valeur $\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{\sigma(p_i)^2}$; p_i est la distance de l'atome i au plan moyen et $\sigma(p_i)$ l'écart-type relatif à cette distance. Les valeurs des $\sigma(p_i)$ sont inférieures à $0,012 \text{ Å}$.

Tableau 8. Plans moyens

Les équations des plans moyens, de la forme: $lx + my + nz - p = 0$, sont établies par rapport à un système d'axes orthogonaux (x le long de a , y dans le plan ab , z le long de c^*). Les coordonnées xyz des atomes et les distances des atomes à ces plans sont exprimées en Å.

A. Equations des plans moyens pour quatre groupes d'atomes.

- (1) $0,7331x - 0,5741y - 0,3647z - 0,0762 = 0$
- (2) $0,7347x - 0,5782y - 0,3550z - 0,0994 = 0$
- (3) $0,7349x - 0,5782y - 0,3545z - 0,1060 = 0$
- (4) $0,7333x - 0,5799y - 0,3549z - 0,0969 = 0$

B. Atomes ayant contribué à établir les équations des plans moyens avec leurs distances respectives à ces plans

(1)	C(1) 0,04	C(2) -0,0004	C(3) 0,023
	C(4) -0,04	N(1) -0,02	N(2) 0,0007
(2)	N(1) 0,0000	N(2) -0,0009	O(2) 0,0004
	O(3) 0,0004		
(3)	C(2) 0,008	C(3) 0,01	N(1) -0,004
	N(2) -0,006	O(2) -0,003	O(3) -0,005
	O(4) -0,001		
(4)	C(2) 0,0008	C(3) 0,01	N(1) -0,002
	N(2) -0,005	N(3) -0,02	O(2) -0,006
	O(3) -0,0006	O(4) 0,01	

L'hétérocycle n'est pas rigoureusement plan [équation (1), Tableau 8A]. En se référant aux tests de Cruickshank (1949), les distances des atomes C(1) et C(4) à ce plan, respectivement de $0,04$ et $-0,04 \text{ Å}$ sont significatives ($d/\sigma = 2,7$).

Les atomes N(1), N(2), O(2), O(3) sont coplanaires

De nombreux complexes cuivriques ont fait l'objet d'études structurales récentes. Les hybridations donnent le plus souvent un environnement carré plan autour du cation Cu^{2+} , parfois pyramidal avec la coordinence 4+1. La coordinence 6 et l'octaèdre distordu observé a déjà été signalée. Les quatre liaisons courtes se retrouvent avec des longueurs voisines (1,97 à 2,05 Å), mais l'octaèdre est plus ou moins allongé. Nous indiquerons les valeurs de 2,45 Å (Bryan, Poljak & Tomita, 1961), 2,61 Å (Bonnet & Jeannin, 1970), 2,67 Å (Cingi, 1969), mais au-delà de 2,50 Å, la coordinence n'est plus typiquement covalente. L'exemple du formiate de cuivre (Kay, 1968) présente l'intérêt de deux sortes d'octaèdres peu distordus, très analogues à ceux du violurate de cuivre, les liaisons longues étant respectivement de 2,30 et 2,36 Å.

Dans cette molécule de violurate de cuivre tétrahydratée, l'agitation thermique est relativement faible.

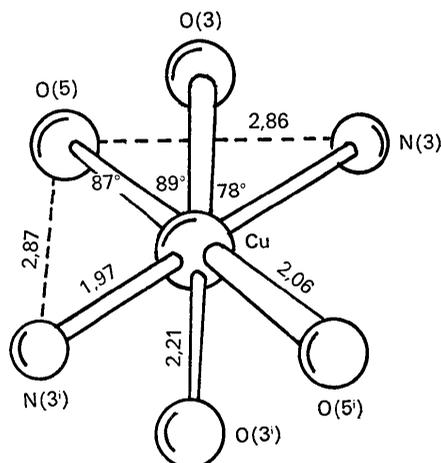


Fig. 6. Environnement autour de l'atome de cuivre.

Références

- BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 318.
 BRYAN, R. F., POLJAK, R. J. & TOMITA, K. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1125.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORNL-TM-305. *ORFLS: A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). ORNL-TM-306. *ORFFE: A Fortran Crystallographic Function and Error Program*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 CINGI, M. B., GUASTINI, C., MUSATTI, A. & NARDELLI, M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1833.
 CRAVEN, B. M. & MASCARENHAS, Y. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 407.
 CRAVEN, B. M. & TAKEI, W. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 415.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing methods and the Phase Problem in X-ray crystal analysis*. p. 45. Oxford: Pergamon Press.
 GILLIER, H. (1965). *Bull. Soc. Chim.* **88**, 2373.
 HAMELIN, M. (1967). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **264**, 2034.
 HAMELIN, M. (1968). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **266**, 19.
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.
 KAY, M. I., ALMODOVAR, I. & KAPLAN, S. F. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1312.
 LIGTEN, J. W. L. VAN & VAN VELTHUYZEN, H. (1964). *Microchim. Acta*, **5**, 759.
 PIPPY, M. E. & AHMED, F. R. (1967), NRC 11. Division of Pure Physics, Nat. Res. Council, Ottawa, Canada.
 POYER, N. & FULCONIS, A. (1967). *Programmes pour la Détermination des Structures Cristallines*. Publication No. XXM/17. II. 6/21. Institut 'Blaise Pascal', C.N.R.S.
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
 SLETTEN, E. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1480.
 SLY, W. G. & SHOEMAKER, D. P. (1960). *MIFRI Two and three dimensional cryst. Fourier summations program for the IBM 704*. Department of Chemistry M.I.T.