

*Acta Cryst.* (1976). B32, 591

## Structure Moléculaire et Cristalline du Diaquobis[acide Diamino-2,3-propionique ( $N^2,O$ )]diperchloratocuire(II) – Exemple d'un Acide Aminé Coordiné sous Forme de Zwitterion

PAR A. MOSSET, J.J. BONNET ET Y. JEANNIN\*

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, BP 4142, 31030 Toulouse Cedex, France

(Reçu le 23 juin 1975, accepté le 8 juillet 1975)

The title compound crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with  $a=7.913(5)$ ,  $b=11.214(5)$ ,  $c=9.756(6)$  Å and  $\beta=94.86(2)^\circ$ . The crystal structure has been solved from three-dimensional data recorded at room temperature with a four-circle diffractometer. The atomic parameters were refined by full-matrix least-squares calculations; the final  $R$  index = 0.045. The amino acid acts as a bidentate ligand. The Cu atom is located at the centre of an elongated octahedron with two 'semi-coordinated' perchlorate ions on the apical positions. The nearly square equatorial arrangement involves the N(2-amino) and O(carboxyl) atoms of two ligand molecules. Therefore, the 3-amino group is not used for metal binding and the amino acid molecule is in the zwitterion form:  $NH_3^+-CH_2-CH(NH_2)COO^-$ . The structure consists of sheets, perpendicular to the  $a$  axis, and the cohesion within the sheets is ensured by a hydrogen-bonding network.

### Introduction

L'analyse structurale, par diffraction des rayons X, des complexes que forment les acides aminés et les peptides avec les métaux de transition a pris une grande extension pendant ces dernières années (Freeman, 1967; Nakamoto & MacCarthy, 1968; Gillard & Laurie, 1969). Le but essentiel de ces études est d'essayer de mettre en évidence le mécanisme, fort complexe et mal connu, des interactions métal–protéine, par l'examen de modèles simples (Vallee & Williams, 1968).

L'acide diamino-2,3-propionique,  $NH_2-CH_2-CH(NH_2)COOH$ , n'est pas un acide aminé naturel. Mais il présente le double intérêt d'avoir trois groupes fonctionnels potentiellement capables de se lier à un métal et d'être un analogue simple de la lysine,  $NH_2-(CH_2)_4-CH(NH_2)COOH$ . Pour ces raisons, il nous a paru intéressant d'étudier le mode de coordination de ce ligand avec un ion métallique, en l'occurrence l'ion  $Cu^{II}$ .

### Méthodes expérimentales

Le composé est préparé par addition de solutions aqueuses de perchlorate de cuivre et de chlorhydrate de l'acide diamino-2,3-propionique dans le rapport molaire 1:2. Le pH de la solution est porté à 10 par addition d'une solution de soude diluée. Des cristaux bleus sont obtenus par lente évaporation de cette solution.

L'analyse chimique effectuée sur des cristaux montre que le complexe obtenu est du type 1:2 (Tableau 1), de formule globale  $CuL_2(ClO_4)_2(H_2O)_2$  où L représente le ligand.

Tableau 1. Composition chimique des cristaux étudiés

	C	H	N	Cu	Cl
% mesuré	14,50	4,01	11,62	12,49	13,98
% calculé	14,22	3,98	11,06	12,54	13,99

La maille cristallographique a été déterminée par la méthode de précession, en utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène. Le composé cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres réticulaires suivants:  $a=7,913(5)$ ,  $b=11,214(5)$ ,  $c=9,756(5)$  Å,  $\beta=94,86(2)^\circ$ .

Les extinctions systématiques observées,  $l=2n+1$  pour  $h0l$  et  $k=2n+1$  pour  $0k0$ , indiquent le groupe spatial  $P2_1/c$ .

On en déduit la densité théorique, égale à 1,95, si la maille contient deux molécules de ce complexe. La densité expérimentale, mesurée par la technique de flottation, dans un mélange de tétrabromo-1,1,2,2 éthane et de dichloro-1,2 éthane, est égale à  $1,93 \pm 0,01$ . Cette valeur est donc en bon accord avec la valeur calculée et montre que la maille contient effectivement deux molécules  $CuL_2(ClO_4)_2(H_2O)_2$ .

Le cristal choisi pour l'enregistrement des intensités est un parallélépipède ( $0,25 \times 0,23 \times 0,47$  mm) monté suivant l'axe  $h00$ .

Les mesures d'intensité sont réalisées, à la température ambiante, à l'aide d'un diffractomètre semi-automatique à quatre cercles, réalisé au laboratoire. Le positionnement des angles  $\theta$  et  $2\theta$  avant l'enregistrement de chaque tache  $hkl$  se fait manuellement. Le reste du processus est contrôlé par un ordinateur Varian 620L. Le rayonnement est issu d'un tube à anticathode de molybdène, alimenté par un générateur stabilisé CGR Theta 60. Le rayonnement diffracté est monochromatisé à l'aide d'un cristal de graphite orienté, placé devant le compteur à scintillations. Ce compteur est associé à un analyseur mono-

\* Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, Université de Paris VI, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

canal réglé sur l'énergie  $K\alpha$  du molybdène de façon que 90% de l'énergie soit prise en compte. Le réglage de l'angle de prise de vue est de 5°. La distance du foyer du tube au cristal est égale à 22,5 cm et celle du cristal au compteur à 23,5 cm.

1526 taches  $hkl$  indépendantes, appartenant à deux octants et d'angle de Bragg inférieur ou égal à 25°, sont enregistrées à la température ambiante. 69 taches sont considérées comme non observées car leur intensité est inférieure ou égale à l'erreur statistique. L'enregistrement est réalisé en balayage  $\theta-2\theta$  avec une vitesse de défilement de 0,65° min<sup>-1</sup> en  $\theta$ . Le temps de balayage varie avec l'angle de Bragg de telle sorte que les décalages avant  $K\alpha_1$  et après  $K\alpha_2$  restent égaux à 0,7°. Le fond continu est déduit de deux mesures effectuées en position fixe, pendant 20 s

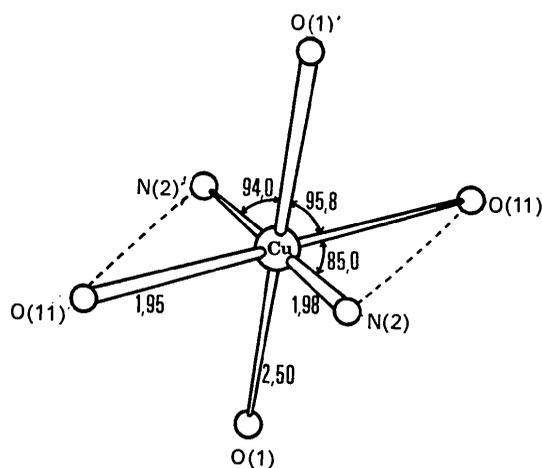


Fig. 1. Environnement du métal

chacune, l'une au début et l'autre à la fin du balayage. Quatre taches, 310, 0,10,0, 513, 215, choisies comme étalons, sont enregistrées toutes les 100 taches afin de vérifier la stabilité du système, qui s'est avérée parfaite.

### Détermination de la structure

La structure est résolue par les méthodes classiques (séries de Patterson et de Fourier) et affinée par moindres carrés en inversant la totalité de la matrice des équations normales. La quantité minimisée est  $\sum |w(|F_o| - k|F_c|)|$ , où  $F_o$  et  $F_c$  sont les amplitudes des facteurs de structure observés et calculés,  $w$  le facteur de pondération pris égal à l'inverse de l'écart standard  $\sigma(F_o)$  et  $k$  un coefficient de mise à l'échelle des facteurs de structure observés et calculés.

Les rapports de convergence utilisés sont définis comme suit:  $R = \sum ||F_o| - k|F_c|| / \sum |F_o|$  et  $Rw = [\sum w^2(|F_o| - k|F_c|)^2 / \sum w^2 F_o^2]^{1/2}$ . Les facteurs de diffusion atomique sont ceux proposés par Cromer & Waber (1965); ceux du cuivre et du chlore sont corrigés de la partie réelle de la diffusion anormale.

Une série tridimensionnelle de Patterson permet de repérer les atomes de cuivre et de chlore. En affectant aux facteurs de structure observés les signes des facteurs de structure calculés sur cette base, une série de Fourier tridimensionnelle est calculée. Les atomes du ligand et les atomes d'oxygène des groupements perchlorate apparaissent alors clairement.

Après affinement par moindres carrés des paramètres atomiques de ces atomes, une deuxième série de Fourier permet de repérer les molécules d'eau. A ce stade, les rapports de convergence sont égaux à 0,086 et 0,120. Les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont alors introduits pour chaque atome. Les

Tableau 2. Valeurs des coordonnées atomiques et des composantes des facteurs de température

Les écarts standard, mentionnés entre parenthèses, affectent les derniers chiffres des valeurs indiquées. Le facteur de température anisotrope est de la forme  $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$ . Toutes les valeurs des  $U$  sont multipliées par 10<sup>4</sup>.

	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Cu	0,0	0,0	0,0	439 (5)	438 (5)	424 (5)	-75 (4)	15 (3)	-25 (4)
Cl	0,1251 (1)	-0,3048 (1)	0,0196 (1)	491 (7)	464 (7)	456 (7)	25 (5)	-26 (5)	30 (5)
O(1)	0,1663 (5)	-0,1858 (3)	0,0595 (5)	721 (25)	486 (22)	1004 (34)	39 (19)	-137 (23)	-52 (22)
O(2)	0,2556 (5)	-0,3787 (4)	0,0822 (5)	755 (27)	700 (27)	1042 (36)	243 (22)	-82 (25)	212 (26)
O(3)	0,1172 (6)	-0,3103 (5)	-0,1257 (5)	990 (34)	1419 (48)	526 (26)	40 (32)	-15 (24)	-113 (28)
O(4)	-0,0336 (5)	-0,3348 (4)	0,0686 (6)	638 (26)	1026 (38)	1115 (41)	-145 (25)	116 (25)	283 (30)
O(11)	0,2037 (4)	0,0815 (3)	0,0777 (3)	474 (19)	571 (21)	431 (19)	-121 (16)	36 (15)	-17 (15)
C(1)	0,3110 (6)	0,1068 (4)	-0,0083 (5)	416 (26)	530 (29)	467 (28)	7 (23)	-26 (22)	-17 (24)
C(2)	0,2704 (6)	0,0648 (5)	-0,1564 (5)	421 (27)	719 (36)	424 (27)	-75 (25)	39 (21)	-81 (25)
C(3)	0,3103 (7)	0,1514 (5)	-0,2609 (6)	679 (35)	646 (37)	648 (37)	-137 (29)	-94 (28)	53 (30)
N(1)	0,4954 (6)	0,1837 (4)	-0,2556 (5)	542 (24)	616 (30)	549 (25)	-78 (21)	0 (20)	133 (21)
N(2)	0,0977 (5)	0,0217 (4)	-0,1786 (4)	525 (24)	491 (24)	462 (23)	-54 (18)	12 (19)	-51 (18)
O(22)	0,4473 (4)	0,1585 (3)	0,0226 (4)	497 (19)	699 (24)	478 (20)	-171 (18)	36 (15)	-74 (18)
O	0,6345 (6)	0,0353 (5)	-0,3352 (6)	820 (31)	984 (33)	959 (37)	-70 (27)	109 (27)	23 (28)

	x	y	z	B	x	y	z	B	
H(N <sub>2</sub> )	0,120	-0,045	-0,210	3,15	H'(N <sub>1</sub> )	0,550	0,210	-0,185	3,90
H'(N <sub>2</sub> )	0,030	0,080	-0,215	3,15	H''(N <sub>1</sub> )	0,580	0,140	-0,260	3,90
H(C <sub>2</sub> )	0,350	-0,010	-0,170	3,44	H(C <sub>3</sub> )	0,243	0,226	-0,247	4,26
H(N <sub>1</sub> )	0,500	0,240	-0,300	3,90	H'(C <sub>3</sub> )	0,274	0,118	-0,354	4,26

Tableau 3. Principales distances interatomiques et principaux angles de liaison

Les écarts standard, mentionnés entre parenthèses, affectent le dernier chiffre des valeurs indiquées.

Cu-O(11)	1,949 (3) Å	O(11)-Cu-N(2)	85,0 (2)°
Cu-N(2)	1,980 (4)	O(11)-Cu-O(1)	84,2 (2)
Cu-O(1)	2,506 (4)	N(2)-Cu-O(1)	94,0 (0)
Cl-O(1)	1,421 (4)	O(1)-Cl-O(2)	106,8 (3)
Cl-O(2)	1,421 (4)	O(1)-Cl-O(3)	107,7 (3)
Cl-O(3)	1,415 (5)	O(1)-Cl-O(4)	108,6 (3)
Cl-O(4)	1,421 (4)	O(2)-Cl-O(3)	111,9 (3)
		O(2)-Cl-O(4)	110,4 (3)
C(1)-O(11)	1,276 (6)	O(3)-Cl-O(4)	111,2 (3)
C(1)-O(22)	1,239 (5)	Cu-O(1)-Cl	127,9 (2)
C(1)-C(2)	1,527 (7)	Cu-N(2)-C(2)	110,1 (3)
C(2)-N(2)	1,448 (6)	Cu-O(11)-C(1)	115,0 (3)
C(2)-C(3)	1,461 (8)		
C(3)-N(1)	1,505 (7)	O(11)-C(1)-O(22)	123,9 (4)
N(1)-H(N <sub>1</sub> )	0,768 (4)	O(11)-C(1)-C(2)	117,1 (4)
N(1)-H'(N <sub>1</sub> )	0,834 (5)	O(22)-C(1)-C(2)	119,0 (4)
N(1)-H''(N <sub>1</sub> )	0,835 (5)	C(1)-C(2)-N(2)	111,4 (4)
C(2)-H(C <sub>2</sub> )	1,064 (5)	C(1)-C(2)-C(3)	114,5 (5)
N(2)-H(N <sub>2</sub> )	0,834 (4)	C(3)-C(2)-N(2)	112,0 (4)
N(2)-H'(N <sub>2</sub> )	0,899 (4)	C(2)-C(3)-N(1)	113,7 (5)
C(3)-H(C <sub>3</sub> )	1,005 (6)		
C(3)-H'(C <sub>3</sub> )	1,013 (6)		

rapports de convergence se stabilisent à  $R=0,055$  et  $R_w=0,076$ . Les atomes d'hydrogène des fonctions amine sont repérés à partir d'une série de Fourier différence. Les positions des atomes d'hydrogène, liés aux atomes de carbone, sont calculées *a priori*. Tous ces atomes sont introduits, sans être affinés, dans le dernier cycle d'affinement par moindres carrés. L'affinement ne tient compte que des taches dont les intensités sont supérieures à trois fois l'écart standard. De plus, quatre taches, 020, 021, 002, 101, sont exclues de l'affinement final car la différence entre facteur de structure calculé et facteur de structure observé est très supérieure à l'écart standard, cette différence provenant certainement d'une erreur lors de l'enregistrement de l'intensité. Les rapports de convergence finaux sont  $R=0,045$  et  $R_w=0,060$ .  $F(000)$  est égal à 514.

Le Tableau 2 rassemble les différents paramètres atomiques ainsi que les écarts standards correspondants. Les principaux angles et distances interatomiques sont rassemblés dans le Tableau 3.\*

### Description et discussion de la structure

#### Environnement du cuivre

Le métal, en position (000), est de ce fait centre de symétrie pour le motif. Chaque atome de cuivre est environné, d'une part, dans un plan équatorial, par deux atomes d'oxygène et deux atomes d'azote, d'autre part, par deux atomes d'oxygène d'ions perchlorate en position *trans* (Fig. 1).

Les atomes d'oxygène et d'azote du ligand sont respectivement distants du cuivre de 1,95 et 1,98 Å. Les atomes d'oxygène des ions perchlorate sont situés à 2,50 Å du cuivre. Le métal est donc au centre d'un octaèdre allongé. Cette géométrie qui était considérée, il y a quelques années encore, comme un phénomène rare, est devenue courante pour les complexes du cuivre(II) (Hodgson, Lewis & Hatfield, 1973). Citons, par exemple, les cas du dihistaminéditétrafluoroboratocuire(II) et du dihistaminédiperchloratocuire(II) rencontrés au laboratoire (Bonnet & Jeannin, 1970a, b). Les coordinats en position apicale, conduisant aux distances Cu-ligand les plus longues sont très divers:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NCS}^-$  (Korvenranta & Pajunen, 1970) et même  $\text{H}_2\text{O}$  (Evertsson, 1969). Creighton (1971) relève ainsi de nombreux exemples de complexes du cuivre offrant ce type de déformation octaédrique. Cette déformation est le plus couramment expliquée par l'effet Jahn-Teller. L'effet Jahn-Teller conduit à une distance métal-ligand minimum de 2,30 Å. Un allongement supplémentaire de la liaison

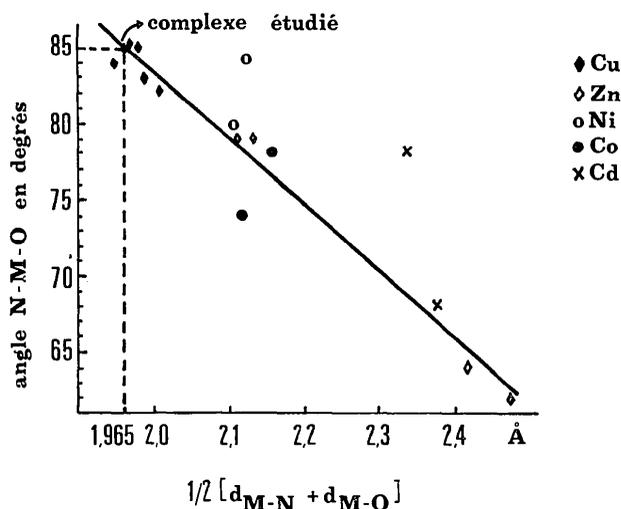


Fig. 2. Graphe des angles N-M-O dans les cycles de chélation des acides  $\alpha$ -aminés en fonction des distances moyennes métal-ligand du plan équatorial (d'après Freeman, 1967).

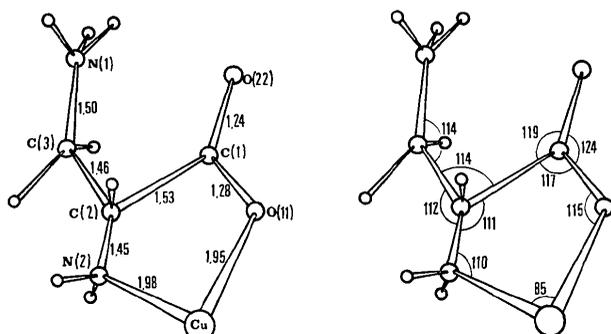


Fig. 3. Géométrie du ligand.

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31264: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

peut s'expliquer, selon Freeman (1975), par un fort champ de ligand dans le plan équatorial.

Cependant, si on appelle  $R_L$  la longueur cuivre-ligand la plus grande dans l'octaèdre de coordination et  $R_S$  la longueur moyenne des liaisons cuivre-ligand courtes, il est intéressant de considérer la valeur du rapport  $R_S/R_L$ . En effet, Hathaway (1971) a remarqué que, dans les complexes octaédriques du cuivre(II), la différence  $R_L - R_S$  croît rapidement avec la taille des ligands, alors que le rapport  $R_S/R_L$  reste sensiblement constant et compris entre 0,78 et 0,81. Dans le composé étudié, le rapport  $R_S/R_L$  s'inscrit effectivement dans cet intervalle ( $R_S/R_L = 0,784$ ). Le terme de 'semi-coordination' est utilisé pour décrire cette situation structurale qui pourrait donc simplement s'expliquer par un effet d'encombrement stérique.

Enfin, il est intéressant de comparer la coordination cuivre-ligand dans le composé étudié à celles rencontrées dans différents complexes de ce métal avec les acides aminés naturels. Le Tableau 4 donne les distances Cu-N (amine) et Cu-O (carboxyle) ainsi que l'angle N-Cu-O; les valeurs moyennes indiquées sont celles observées par Freeman (1967) à partir de cinq complexes du cuivre avec des acides aminés. La coïncidence entre les deux groupes de valeurs est excellente.

Freeman (1967) fait également remarquer la remarquable constance de la distance N-O puisque la valeur moyenne, calculée à partir de quinze complexes

Tableau 4. *Coordination cuivre-acide aminé*

	Valeurs moyennes	Complexe étudié
Cu-N	1,990 (8) Å	1,980 (4) Å
Cu-O	1,96 (2) Å	1,949 (3) Å
N-Cu-O	84,0° (6)	85,0° (2)

de différents métaux de transition avec des acides aminés, est égale à  $2,66 \pm 0,01$  Å. La valeur trouvée dans cette étude ( $2,655 \pm 0,005$  Å) confirme cette remarque. Cette distance semble donc indépendante de la nature du métal et de la géométrie de la coordination. Ceci implique une relation linéaire entre l'angle N-M-O et les distances M-N et M-O (Fig. 2). Là encore, le complexe étudié est en parfait accord avec les études précédentes.

#### *Géométrie de l'acide aminé*

La Fig. 3 rend compte de cette géométrie et indique les longueurs de liaison ainsi que les angles de liaison.

Prenons comme référence le plan  $P$  formé par l'atome de métal et les deux atomes de l'acide aminé qui lui sont coordonnés. Le plan moyen  $Q$  du cycle de chélation (Tableau 5, plan 2) fait un angle de  $10,1^\circ$  avec le plan  $P$ . L'atome de cuivre se trouve à  $0,294$  Å au-dessus du plan  $Q$ . Par ailleurs le groupement C(2)-COO est plan (plan 3). La plus grande déviation est de  $0,016$  Å pour l'atome C (1).

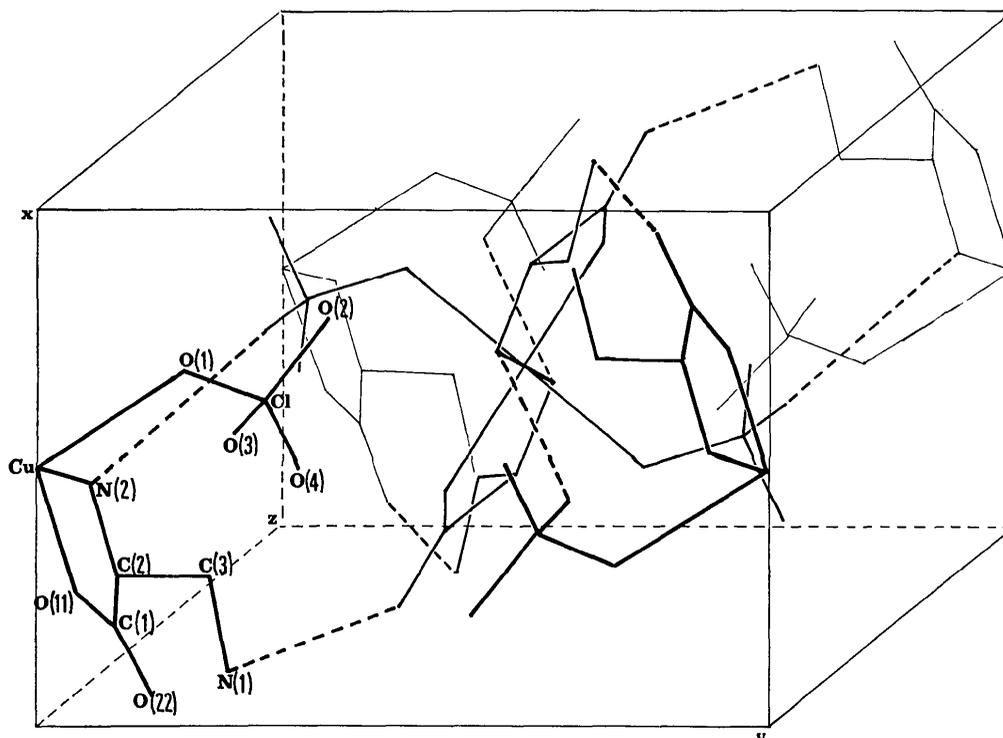


Fig. 4. Vue générale de la maille élémentaire montrant le réseau des liaisons hydrogène.

Tableau 5. Distances des atomes aux différents plans moyens calculés (Å)

Equation du plan 1 (P):  $0,460x - 0,879y + 0,121z = 0$   
 Equation du plan 2 (Q) [O(11), C(1), C(2), N(2)]:  $0,310x - 0,930y + 0,195z + 0,294 = 0$   
 Equation du plan 3 [O(11), C(1), O(22), C(2)]:  $-0,447x + 0,869y - 0,211z + 0,062 = 0$

Plan	O(11)	C(1)	C(2)	N(2)	Cu
Plan 2	0,071	-0,071	0,023	0,013	0,294
Plan 3	0,005	0,016	-0,001	-0,014	

Tableau 6. Liaisons C-O du groupement carboxyle

	C(1)-O(11) (Å)	C(1)-O(22) (Å)
Cu-acide glutamique	1,296	1,242
Cu-sérine	1,276	1,237
Cu-isoleucine	1,293	1,224
Complexe étudié	1,276	1,239

Dans les acides aminés libres, les deux liaisons C-O du groupement carboxyle ont même longueur: 1,252 Å (valeur moyenne donnée par Freeman, 1967). Dans ce composé, on constate un allongement de la liaison C(1)-O(11) (1,276 Å), O(11) étant l'atome coordonné au cuivre, et un raccourcissement de la liaison C(1)-O(22) (1,239 Å) (Tableau 6). Ce fait est assez fréquent dans les complexes du cuivre avec les acides aminés (Gramaccioli & Marsh, 1966; van der Helm & Franks, 1969; Weeks, Cooper & Norton, 1969). La longueur observée pour C(1)-O(11) est proche de la valeur habituellement observée par une simple liaison C-O:  $1,29 \pm 0,02$  Å.

La Fig. 3 indique la présence de trois atomes d'hydrogène liés à l'azote N(1) non coordonné au métal. Ces trois atomes ont été repérés à partir d'une série de Fourier différence. Cette même série ne montre aucun atome d'hydrogène lié à la fonction carboxyle. Par conséquent, le ligand se présente sous forme d'un zwitterion,  $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$ . Les complexes où l'acide aminé se coordine à un métal de transition sous forme de zwitterion sont peu fréquents. A notre connaissance, seuls certains complexes de la

glycine (Acland & Freeman, 1971; Lindqvist & Rosenstein, 1960) et la glycyglycine (Rao & Viswamitra, 1972) présentent cette situation.

Il faut noter, dans le complexe étudié, la présence d'un groupement fonctionnel non coordonné au métal. C'est un cas assez rare pour être souligné. En effet, dans les complexes des acides aminés possédant trois

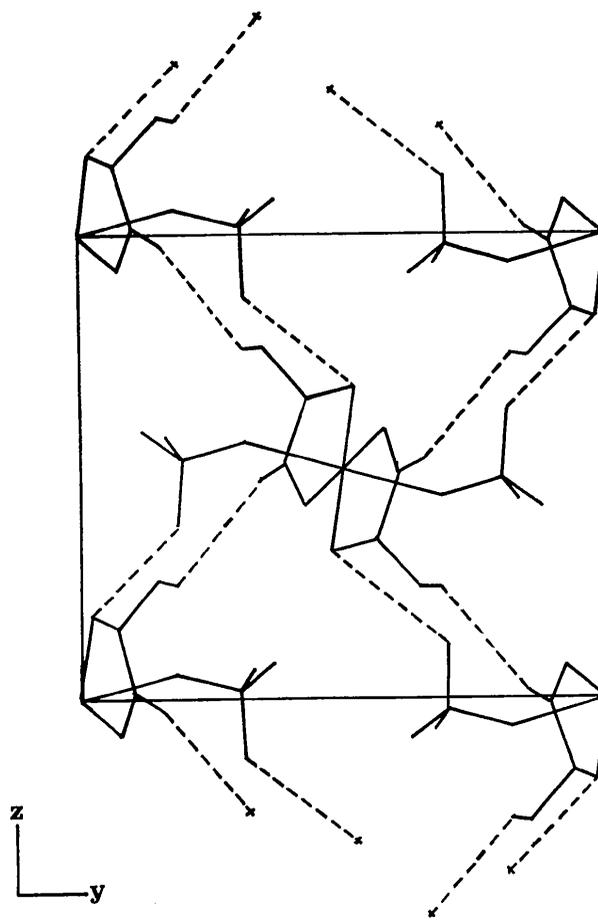
Fig. 5. Projection sur le plan  $yOz$ .

Tableau 7. Liaisons hydrogène

Les notations entre parenthèses, portées sous chaque atome, indiquent la position de l'atome considéré dans la maille suivant le code utilisé pour le programme ORFFE (Busing, Martin & Levy, 1964).

N(1)-O(22) (1) (55404)	2,796 (6) Å	N(1)-H(N1)-O(22) (1) (1) (55404)	154,4 (4)°
N(2)-O(3) (1) (55403)	3,088 (7)	N(2)-H'(N2)-O(3) (1) (1) (55403)	159,2 (3)
O-O(11) (1) (65502)	2,770 (6)	O-N(1) (1) (1)	2,827 (7) Å
O-O(2) (1) (65403)	3,163 (7)	O-O(2) (1) (54404)	3,187 (7)
O(2)-O-O(2) (65403) (1) (54404)	106,8 (2)°	O(11)-O-N(1) (65502) (1) (1)	94,2 (2)°
O(11)-O-O(2) (65502) (1) (65403)	131,2 (2)	O(11)-O-O(2) (65502) (1) (54404)	121,7 (2)
N(1)-O-O(2) (1) (1) (65403)	82,3 (2)	N(1)-O-O(2) (1) (1) (54404)	87,3 (2)

groupes fonctionnels, les deux situations les plus fréquentes sont les suivantes: le ligand est tridentate [Co-acide aspartique (Freeman, 1967)] ou la troisième fonction est coordonnée à un deuxième atome de métal [Cu-acide glutamique (Gramaccioli & Marsh, 1966)]. Cette particularité du complexe étudié le rapproche de la situation observée dans les complexes métalprotéine où de nombreux groupes fonctionnels, potentiellement capables de se coordonner au métal, restent libres.

#### *Liaisons hydrogène et empilement des motifs*

Le Tableau 7 donne les longueurs et les angles correspondant à ces liaisons. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau n'ont pas pu être repérés. Les liaisons hydrogène auxquelles participent vraisemblablement ces molécules ne peuvent donc être déduites qu'à partir des distances entre atomes d'oxygène et d'azote. Le Tableau 7 montre les différentes possibilités de liaisons hydrogène.

Les Figs. 4 et 5 indiquent en pointillés les différentes liaisons hydrogène intermoléculaires, à l'exception de celles impliquant les molécules d'eau.

Trois groupes de liaisons hydrogène peuvent être distingués: (a) liaison entre le groupement amine non lié au métal et l'atome d'oxygène non coordonné du groupement carboxyle: N(1)-H(N1)...O(22); (b) liaison entre le groupement amine lié au métal et un atome d'oxygène du groupement perchlorate N(2)-H'(N2)...O(3); (c) liaison impliquant les molécules d'eau.

Les deux premiers groupes de liaisons établissent la cohésion à l'intérieur de feuillets qui se développent perpendiculairement à l'axe *a*, puisque, en effet, ils n'établissent pas de liaisons entre les atomes de coordonnées *x, y, z* et les atomes de coordonnées *x+1, y, z*. La cohésion entre ces feuillets est assurée par les liaisons hydrogène du troisième groupe: liaisons du type *A...H-O-H...B*, les atomes *A* et *B* appartenant à des feuillets différents.

#### Références

- ACLAND, C. B. & FREEMAN, H. C. (1971). *Chem. Commun.* p. 1016.
- BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1970a). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **270**, 1329-1332.
- BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1970b). *Acta Cryst.* **B26**, 318-326.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Oak-Ridge National Laboratory Report No. ORNL-TM-306.
- CREIGHTON, J. A. (1971). *Essays in Chemistry*, Vol. 2, édité par J. N. BRADLEY, R. D. GILLARD & R. F. HUDSON, p. 45.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- EVERTSSON, B. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 30-41.
- FREEMAN, H. C. (1967). *Advanc. Protein Chem.* **22**, 257-424.
- FREEMAN, H. C. (1975). Communication personnelle.
- GILLARD, R. D. & LAURIE, S. H. (1969). *Aminoacids, Peptides and Proteins*, Vol. 1. London: The Chemical Society.
- GRAMACCIOLI, C. M. & MARSH, R. E. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 594-600.
- HATHAWAY, B. J. (1971). *Essays in Chemistry*, Vol. 2, édité par J. N. BRADLEY, R. D. GILLARD & R. F. HUDSON, p. 61.
- HODGSON, D. J., LEWIS, D. L. & HATFIELD, W. E. (1973). Meeting of the American Crystallographic Association.
- KORVENRANTA, J. & PAJUNEN, A. (1970). *Suom. Kemistil. B*, p. 119.
- LINDQVIST, I. & ROSENSTEIN, R. (1960). *Acta Chem. Scand.* **14**, 1228.
- NAKAMOTO, K. & MACCARTHY, P. J. (1968). *Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds*. New York: John Wiley.
- RAO, J. K. M. & VISWAMITRA, M. A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1484-1496.
- VALLEE, B. L. & WILLIAMS, R. P. J. (1968). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **59**, 498.
- VAN DER HELM, D. & FRANKS, W. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 451-457.
- WEEKS, C. M., COOPER, A. & NORTON, D. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 443-450.