

carbonate group [C(13), O(3), C(4) and C(15)] is 143.8° . The corresponding angle in HES is 144.2° . The plane of the dithiocarbonate group is at an angle of 86.7° with the chain plane, compared to 83.6° in HES. As in HES, S(2) then comes into close intramolecular contact with one of the hydrogens on the ω -carbon atom in the chain, H(121), 2.63 \AA , and the hydrogen atoms on C(14), 2.81 and 2.97 \AA .

With this bend at S(1) the dithiocarbonate groups come into an interplanar contact of 3.72 \AA . The bulkiness of these groups requires a relative translation along the chain axis so that the ethyl end of one molecule just reaches S(2) of a neighbouring one. This results in a very small region with carbon-chain lateral packing, which is described above. The chain arrangement can roughly be described by the subcell $a_s = 4.19$, $b_s = 5.85$, $c_s = 2.56 \text{ \AA}$, $\alpha_s = 90$, $\beta_s = 90$, $\gamma_s = 126^\circ$. In HES no such regions with chain packing could be formed. The triclinic subcell [with parallel zigzag planes ($T||$)] has the following dimensions (Abrahamsson & Lundén, 1972): $a_s = 4.28$, $b_s = 5.37$, $c_s = 2.53 \text{ \AA}$, $\alpha_s = 72.3$, $\beta_s = 108.8$, $\gamma_s = 117.2^\circ$.

A somewhat distorted monoclinic subcell ($M||$) was recently found in 2-DL-hydroxytetradecanoic acid (Dahlén & Pascher, 1976) with $a_s = 4.74$, $b_s = 4.30$, $c_s = 2.54 \text{ \AA}$, $\alpha_s = 94.7$, $\beta_s = 89.2$, $\gamma_s = 110.9^\circ$. As could be

expected the chain arrangement in DOS does not agree with either $T||$ or $M||$.

We wish to thank Professor A. Fredga for kindly supplying the crystals. We also thank Professor S. Abrahamsson for never-failing support and Mrs M. Varju for technical assistance. Grants in support of this department were obtained from the Swedish Medical Research Council, the Swedish Board for Technical Development, the Wallenberg Foundation and the U.S. Public Health Service (GM-11653).

References

- ABRAHAMSSON, S. & INNES, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 721–725.
 ABRAHAMSSON, S. & LUNDÉN, B.-M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2562–2567.
 DAHLÉN, B. & PASCHER, I. (1976). To be published.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, pp. 201–209. Birmingham: Kynoch Press.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The X-RAY system – version of June 1972. Technical Report TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 2749

Conformation Moléculaire à l'Etat Solide de la *N*-Pivalyl-L-séryl-méthylamide

PAR A. AUBRY ET J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 162, Université de Nancy I, Faculté des Sciences, Centre de 2ème Cycle, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cédex, France

ET M. MARRAUD ET J. NEEL

Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 23, ENSIC, 1 rue Grandville, 54000 Nancy, France

(Reçu le 11 mars 1976, accepté le 6 avril 1976)

The structure of *N*-pivalyl-L-seryl-methylamide has been determined from three-dimensional X-ray diffractometer data. This compound crystallizes in the monoclinic system with cell constants: $a = 9.66$, $b = 6.59$, $c = 17.72 \text{ \AA}$, $\beta = 94.03^\circ$, space group $A2$. The structure was solved by a direct method of phase determination and was refined by least-squares methods. The final reliability index is 0.044. The conformational angles ϕ , ψ and χ_1 are -88 , 151 and 70° respectively.

Introduction

Poursuivant l'étude sur les conformations à l'état solide de peptides condensés possédant des extrémités de chaîne substituées par des groupements inertes, nous avons déterminé la structure cristalline de la *N*-pivalyl-L-séryl-méthylamide. A notre connaissance, aucune

structure cristalline d'oligopeptide linéaire contenant le résidu séryl n'a été résolue à ce jour. Seules sont connues les conformations de la sérine (Frey, Lehmann, Koetzle & Hamilton, 1973), DL-sérine (Kistenmacher, Rand & Marsh, 1974), L-sérine monohydratée (Benedetti, Pedone & Sirigu, 1972), de plusieurs complexes réalisés avec le zinc (van der Helm, Nicholas & Fisher,

1970), le cuivre (van der Helm & Franks, 1969), et le nickel (van der Helm & Hossain, 1969), d'un dipeptide cyclique la cyclo(L-séryl-L-tyrosyl) (Chi-fan-Lin & Webb, 1973) et du ferrichrome A (Zalkin, Forrester & Templeton, 1966).

Détermination de la structure

La N-pivalyl-L-séryl-méthylamide cristallise dans le système monoclinique avec les constantes réticulaires: $a=9,66 \pm 0,02$, $b=6,59 \pm 0,02$, $c=17,72 \pm 0,03$ Å, $\beta=94,03 \pm 0,10^\circ$; $V=1125$ Å³. Pour une densité calculée $d_c=1,19$ g cm⁻³, le nombre de molécules par maille est $Z=4$. L'absence systématique des réflexions de type hkl avec $k+l$ impair conduit alors au groupe d'espace $A2$.

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Nonius CAD3 en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Sur 861 réflexions enregistrées dans le domaine angulaire de Bragg compris entre $\theta=3,5$ et $\theta=57^\circ$, 852 réflexions indépendantes ont été conservées pour résoudre la structure. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée.

Les phases de 202 facteurs de structure normalisés $|E(H)| > 1$ ont été déterminées à l'aide de *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970). Des sections de la densité électronique, utilisant les facteurs de structure normalisés comme coefficients des séries de Fourier, ont fait apparaître l'ensemble de la molécule.

L'affinement par une méthode de moindres carrés avec matrice complète des équations normales (Busing, Martin & Levy, 1962) appliqué aux coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un coefficient d'agitation thermique individuel et isotrope conduit à $R=0,10$. Un schéma de pondération de la forme $w=1/\sigma^2(F_o)$ a été utilisé. Des sections de la différence de la densité électronique ont permis de localiser la totalité des atomes d'hydrogène. Nous avons alors inclus dans l'affinement leurs coordonnées fractionnaires en leur affectant un coefficient d'agitation thermique isotrope égal à celui de l'atome auquel ils sont liés. R final est 0,044 en tenant compte de l'anisotropie d'agitation thermique des atomes autres que ceux d'hydrogène.* Le Tableau 1 donne les coordonnées fractionnaires de chaque atome et leurs écarts-type. Le Tableau 2 rassemble les composantes β_{ij} des tenseurs d'agitation thermique anisotrope déterminés par la relation:

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

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31798: 9 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.

Tableau 1. Coordonnées atomiques fractionnaires et écarts-type ($\times 10^3$ pour les atomes d'hydrogène et $\times 10^4$ pour les autres atomes)

	x	y	z
C(1)	6465 (3)	4279 (11)	2327 (2)
C(2)	5497 (6)	2512 (11)	1175 (3)
C(3)	5725 (5)	6266 (9)	1175 (3)
C(4)	6373 (3)	4284 (8)	1463 (1)
C(5)	7778 (3)	4097 (8)	1125 (1)
C(6)	10273 (3)	3719 (8)	1282 (2)
C(7)	10653 (3)	1517 (8)	1176 (2)
C(8)	12022 (6)	-781 (10)	456 (3)
C(9)	11373 (3)	4808 (8)	1792 (2)
O(1)	7838 (2)	4124 (0)	435 (1)
O(2)	10255 (2)	131 (7)	1572 (1)
O(3)	11666 (2)	3904 (8)	2496 (1)
N(1)	8920 (2)	3933 (7)	1576 (1)
N(2)	11532 (3)	1188 (8)	642 (1)
H(C1)	700 (4)	562 (8)	253 (2)
H'(C1)	671 (5)	281 (9)	245 (2)
H''(C1)	544 (4)	433 (7)	249 (2)
H(C2)	597 (5)	107 (9)	132 (3)
H'(C2)	459 (6)	258 (10)	134 (3)
H''(C2)	547 (6)	220 (10)	63 (4)
H(C3)	573 (5)	627 (8)	65 (3)
H'(C3)	614 (5)	736 (9)	129 (3)
H''(C3)	482 (5)	647 (8)	138 (3)
H(C6)	1032 (4)	455 (7)	85 (2)
H(C8)	1139 (5)	-166 (9)	21 (3)
H'(C8)	1252 (5)	-123 (10)	85 (3)
H''(C8)	1245 (5)	-65 (9)	5 (3)
H(C9)	1096 (4)	662 (8)	181 (2)
H'(C9)	1227 (4)	479 (7)	155 (2)
H(N1)	900 (4)	417 (7)	204 (2)
H(N2)	1161 (5)	228 (7)	39 (2)
H(O3)	1105 (5)	444 (8)	282 (3)

Tableau 2. Coefficients des tenseurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	104	433	33	11	26	9
C(2)	163	448	63	-94	26	-56
C(3)	157	331	54	83	24	28
C(4)	90	208	29	4	11	-3
C(5)	117	183	23	17	10	-9
C(6)	92	305	27	29	22	18
C(7)	93	301	27	18	13	8
C(8)	244	365	48	64	42	-13
C(9)	97	315	49	15	26	-17
O(1)	140	645	24	32	10	-31
O(2)	169	263	48	-7	45	16
O(3)	159	480	40	120	-5	-23
N(1)	84	346	22	32	16	13
N(2)	132	307	29	58	27	7

Description de la structure

Conformation moléculaire

La Fig. 1 montre une vue stéréoscopique de la conformation de la molécule (Johnson, 1965). Les Tableaux 3 et 4 donnent respectivement les distances interatomiques et les angles valentiels avec leurs écarts-type. La Fig. 2 fait apparaître les distances intramoléculeaires inférieures à la somme des rayons de van der Waals $[C(7)-O(3)=2,930$, $\sigma=0,005$; $N(1)-O(3)=3,013$, $\sigma=$

0,005; N(2)–C(9)=3,149 Å, $\sigma=0,005$ Å). L'encombrement stérique résultant a pour principal effet d'augmenter la valeur de l'angle C(6)–C(9)–O(3) (114,8, $\sigma=0,3^\circ$).

Le squelette peptidique est contenu dans deux plans et les écarts aux plans moyens, déterminés par une méthode de moindres carrés, figurent dans le Tableau

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et écarts-type

C(4)–C(1)	1,527 (6)	C(6)–C(7)	1,512 (5)
C(4)–C(2)	1,510 (7)	C(7)–O(2)	1,231 (5)
C(4)–C(3)	1,522 (6)	C(7)–N(2)	1,333 (5)
C(4)–C(5)	1,527 (5)	N(2)–C(8)	1,427 (7)
C(5)–O(1)	1,228 (4)	C(6)–C(9)	1,525 (6)
C(5)–N(1)	1,322 (5)	C(9)–O(3)	1,393 (5)
N(1)–C(6)	1,448 (5)		
C(1)–H(C1)	1,08 (5)	N(1)–H(N1)	0,83 (4)
C(1)–H'(C1)	1,02 (5)	C(6)–H(C6)	0,95 (4)
C(1)–H''(C1)	1,06 (4)	N(2)–H(N2)	0,85 (4)
C(2)–H(C2)	1,08 (6)	C(8)–H(C8)	0,93 (6)
C(2)–H'(C2)	0,95 (6)	C(8)–H'(C8)	0,86 (6)
C(2)–H''(C2)	0,98 (6)	C(8)–H''(C8)	0,86 (5)
C(3)–H(C3)	0,93 (5)	C(9)–H(C9)	1,26 (4)
C(3)–H'(C3)	0,85 (5)	C(9)–H'(C9)	0,99 (4)
C(3)–H''(C3)	0,98 (5)	O(3)–H(O3)	0,92 (5)

Tableau 5. Plans moyens de la molécule

I. Equation du plan moyen défini par les atomes C(4), C(5), O(1) et N(1)

$$0,162X + 1,745Y + 0,037Z = 5,987$$

Ecart des atomes au plan moyen (Å)

$$C(4) 0,001; C(5) -0,004; O(1) 0,001; N(1) 0,001; C(6)^* -0,026; H(N1)^* 0,174$$

II. Equation du plan moyen défini par les atomes C(6), C(7), C(8) et N(2)

$$1,328X + 0,189Y + 1,247Z = 16,250$$

Ecart des atomes au plan moyen (Å)

$$C(6) 0,001; C(7) -0,001; C(8) 0,002; N(2) -0,002; O(2)^* 0,068; H(N2)^* -0,153; O(1) 755 02^* -0,559$$

Angle dièdre entre les plans I et II: 78° .

* Atome n'entrant pas dans le calcul des plans moyens.

Tableau 4. Angles valentiels et écarts-type ($^\circ$)

C(1)–C(4)–C(2)	109,2 (4)	C(4)–C(5)–O(1)	119,8 (3)	C(9)–C(6)–C(7)	111,2 (3)
C(1)–C(4)–C(3)	109,4 (3)	C(4)–C(5)–N(1)	119,8 (3)	C(6)–C(7)–O(2)	123,6 (3)
C(2)–C(4)–C(3)	110,0 (4)	O(1)–C(5)–N(1)	120,5 (3)	C(6)–C(7)–N(2)	114,6 (3)
C(1)–C(4)–C(5)	113,8 (3)	C(5)–N(1)–C(6)	121,8 (3)	O(2)–C(7)–N(2)	121,7 (3)
C(2)–C(4)–C(5)	107,3 (3)	N(1)–C(6)–C(7)	111,8 (3)	C(7)–N(2)–C(8)	123,3 (4)
C(3)–C(4)–C(5)	107,0 (3)	N(1)–C(6)–C(9)	110,4 (3)	C(6)–C(9)–O(3)	114,8 (3)
H(C1)–C(1)–C(4)	109 (2)	H'(C3)–C(3)–C(4)	118 (4)	N(2)–C(8)–H(C8)	117 (3)
H'(C1)–C(1)–C(4)	102 (3)	H''(C3)–C(3)–C(4)	111 (3)	N(2)–C(8)–H'(C8)	107 (4)
H''(C1)–C(1)–C(4)	107 (2)	H(C3)–C(3)–H'(C3)	102 (5)	N(2)–C(8)–H''(C8)	107 (3)
H(C1)–C(1)–H'(C1)	128 (4)	H(C3)–C(3)–H''(C3)	116 (4)	H(C8)–C(8)–H'(C8)	118 (5)
H(C1)–C(1)–H''(C1)	109 (3)	H'(C3)–C(3)–H''(C3)	102 (5)	H(C8)–C(8)–H''(C8)	90 (5)
H'(C1)–C(1)–H''(C1)	100 (4)	C(5)–N(1)–H(N1)	127 (3)	H'(C8)–C(8)–H''(C8)	116 (5)
H(C2)–C(2)–C(4)	112 (3)	H(N1)–N(1)–C(6)	110 (3)	C(6)–C(9)–H(C9)	105 (2)
H'(C2)–C(2)–C(4)	111 (4)	N(1)–C(6)–H(C6)	109 (2)	C(6)–C(9)–H'(C9)	109 (2)
H''(C2)–C(2)–C(4)	118 (4)	C(9)–C(6)–H(C6)	98 (3)	H(C9)–C(9)–H'(C9)	108 (3)
H(C2)–C(2)–H'(C2)	111 (5)	C(7)–C(6)–H(C6)	115 (2)	H(C9)–C(9)–O(3)	115 (2)
H(C2)–C(2)–H''(C2)	91 (5)	C(7)–N(2)–H(N2)	109 (3)	H'(C9)–C(9)–O(3)	105 (2)
H'(C2)–C(2)–H''(C2)	111 (5)	H(N2)–N(2)–C(8)	127 (3)	C(9)–O(3)–H(O3)	107 (3)
H(C3)–C(3)–C(4)	108 (3)				

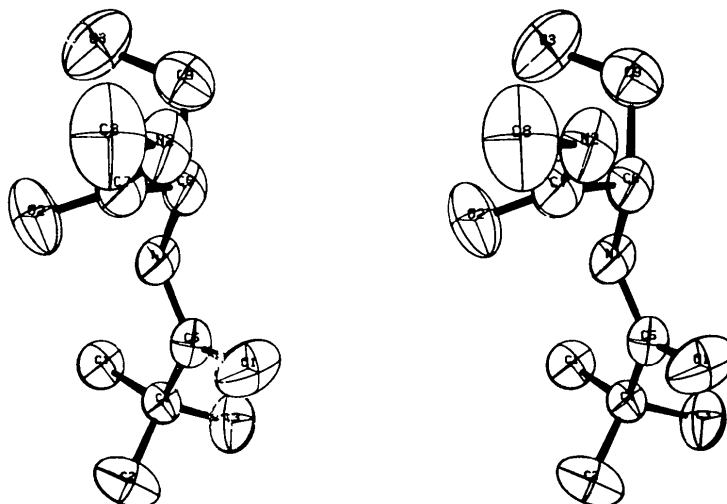


Fig. 1. Vue stéréoscopique de la molécule.

5. La planéité de la liaison peptidique N-terminale est meilleure que celle de la liaison peptidique C-terminale. Pour cette dernière, les liaisons issues de l'atome de carbone C(7) adoptent une conformation légèrement pyramidale. Les angles utilisés conventionnellement pour décrire la conformation de la molécule (IUPAC-IUB Commission on Biological Nomenclature, 1970) sont mentionnés dans le Tableau 6. La liaison C(1)-C(4) du groupement *tert*-butylique est en position éclipsée par rapport à la liaison N(1)-C(5). Les atomes d'hydrogène du groupement méthyle C(1) sont en position étoilée par rapport aux carbones C(2), C(3) et C(5). Il en est de même des hydrogènes du groupement méthyle C(2) par rapport à C(1), C(3) et C(5) et de ceux du groupement méthyle C(3) par rapport à C(1), C(2) et C(5). La liaison C(8)-H''(C8) est éclipsée par rapport à la liaison N(2)-H(N2).

Tableau 6. Angles conformationnels

	$\varphi = -92^\circ$	$\psi = 151^\circ$
	$\chi_1 = 70$	$\chi_2 = -88$
ω_1	C(4)-C(5)-N(1)-C(6)	179°
ω_2	O(1)-C(5)-N(1)-C(6)	-2
ω_3	C(6)-C(7)-N(2)-C(8)	180
ω_4	O(4)-C(7)-N(2)-C(8)	4
θ_1	O(1)-C(5)-C(4)-C(1)	-178
θ_2	O(1)-C(5)-C(4)-C(2)	60
θ_3	O(1)-C(5)-C(4)-C(3)	-58
	C(5)-C(4)-C(1)-H(C1)	66
	C(5)-C(4)-C(1)-H'(C1)	-72
	C(5)-C(4)-C(1)-H''(C1)	-177
	C(5)-C(4)-C(2)-H(C2)	58
	C(5)-C(4)-C(2)-H'(C2)	-177
	C(5)-C(4)-C(2)-H''(C2)	-47
	C(5)-C(4)-C(3)-H(C3)	53
	C(5)-C(4)-C(3)-H'(C3)	-62
	C(5)-C(4)-C(3)-H''(C3)	-180
	C(7)-N(2)-C(8)-H(C8)	71
	C(7)-N(2)-C(8)-H'(C8)	-66
	C(7)-N(2)-C(8)-H''(C8)	170

Liaisons intermoléculaires

La Fig. 2 montre l'enchaînement moléculaire le long de **c**. Chaque molécule de type I est liée à une molécule de type II par deux liaisons hydrogène symétriques N(2)-H(N2)···O(1) de longueur 2,814 Å ($\sigma=0,004$ Å) et à deux molécules de type III, se déduisant l'une de l'autre par une translation unitaire le long de **b**, par deux autres liaisons hydrogène symétriques O(3)-H(O3)···O(2) de longueur 2,693 Å ($\sigma=0,004$ Å). Le proton porté par l'atome d'azote N(1) ne participe pas à la cohésion cristalline, la distance intermoléculaire la plus courte dans laquelle intervient l'atome d'azote N(1) étant N(1)-O(2)=3,413 Å ($\sigma=0,004$ Å). Le proton porté par l'atome d'azote N(2) s'écarte notablement du plan de la liaison peptidique C-terminale pour

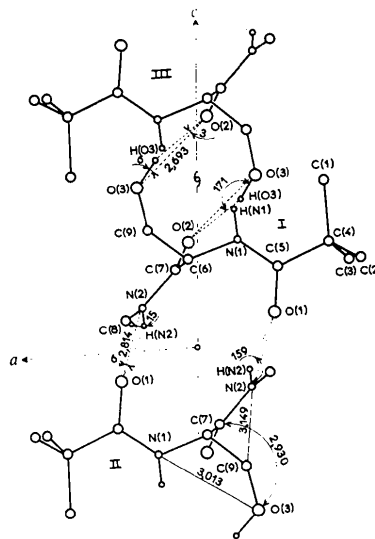
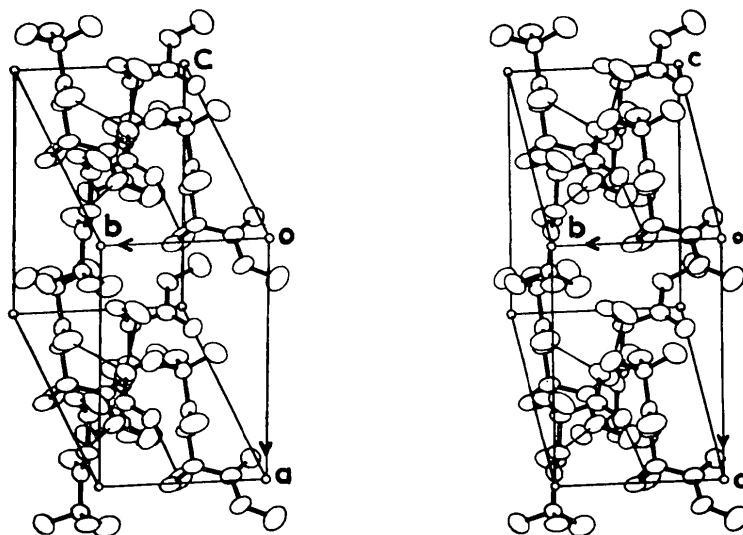
Fig. 2. Enchaînement moléculaire le long de **c**.

Fig. 3. Représentation stéréoscopique de l'empilement moléculaire.

Tableau 7. Distances intermoléculaires les plus courtes

Les notations des atomes équivalents sont celles utilisées dans le programme ORTEP (Johnson, 1965)

C(1)—O(3)	755 04	3,545 Å
C(1)—O(2)	755 04	3,645
C(6)—O(1)	755 02	3,665
C(8)—O(1)	755 02	3,604
C(9)—O(2)	755 04	3,400
O(2)—N(1)	745 04	3,413
N(2)—N(2)	755 02	3,604

réaliser une liaison hydrogène aussi linéaire que possible.

La structure est constituée d'un ensemble de feuilles parallèles aux plans réticulaires (100). A l'intérieur de ceux-ci les molécules sont fortement liées par les liaisons hydrogène O(3)—H(O3)···O(2) et N(2)—H(N2)···O(1). La Fig. 3 donne une représentation stéréoscopique de l'empilement moléculaire dans la maille unitaire et le Tableau 7 les distances intermoléculaires les plus courtes excepté les interactions réalisées par liaisons hydrogène. Toutes les valeurs sont supérieures à la somme des rayons de van der Waals.

Conformation des résidus séryle à l'état solide

Le Tableau 8 (voir aussi Fig. 4) rassemble les caractéristiques géométriques des résidus séryle mesurées à partir de diverses structures cristallines. Pour l'acide aminé, et à l'exception du complexe réalisé avec le zinc, l'angle ψ oscille entre -160 et -180° et diffère sensiblement de celui trouvé dans notre étude ($+151^\circ$). Les valeurs de χ_1 sont comprises entre 58 et 72° pour huit des neuf structures examinées et ces valeurs semblent donc assez caractéristiques de la conformation du résidu séryle à l'état solide.

Conclusion

La *N*-pivalyl-L-sérilyl-méthylamide est le premier oligopeptide linéaire non ionique de la sérine dont la structure cristalline ait été résolue. Le squelette peptidique adopte une conformation proche de la structure β anti-parallèle. Chaque molécule participe à la formation de quatre liaisons hydrogène fortes symétriques deux à deux. Le caractère 'donneur de proton' plus accentué du radical hydroxyle par rapport au groupement amidique N(1)—H(N1) favorise la formation de la liaison hydrogène intermoléculaire O(3)—H(O3)···O(2). Le

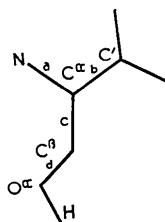


Fig. 4. Géométrie du résidu séryle.

Tableau 8. Caractéristiques géométriques autour du carbone α (voir Fig. 4)

	a	b	c	d	ab	ac	bc	cd	ϕ	ψ	χ_1	χ_2
L-Sérine (1)	1,485 (3)	1,527 (3)	1,510 (3)	1,433 (3)	110,8 (2)	109,7 (2)	112,6 (2)	110,2 (2)	$\phi_1 - 56,6$ $\phi_2 63,7$ $\phi_3 - 176,3$	$\psi_1 1,7$ $\psi_2 - 178,7$	60,2	-104,8
DL-Sérine (1)	1,490 (5)	1,523 (5)	1,530 (5)	1,424 (5)	110,7 (1)	109,7 (1)	111,6 (2)	109,7 (2)	$\phi_1 - 55,3$ $\phi_2 64,8$ $\phi_3 - 172,2$	$\psi_1 1,4$ $\psi_2 - 179,7$	70,0	-88
L-Sérine · H ₂ O (3)	1,487 (1)	1,513 (1)	1,518 (1)	1,414 (1)	109,6 (2)	111,7 (1)	111,5 (1)	111,4 (1)	$\phi_1 - 54,5$ $\phi_2 68,7$ $\phi_3 - 165,9$	$\psi_1 2,1$ $\psi_2 - 179,3$	70,2	-94,6
Bis-(L-sérinato)Cu (4)	1,488 (2)	1,527 (3)	1,519 (3)	1,413 (4)	110,6 (1)	111,2 (2)	110,9 (2)	111,8 (2)	$\phi_1 - 54,5$ $\phi_2 68,7$ $\phi_3 - 165,9$	$\psi_1 2,1$ $\psi_2 - 179,3$	70,2	-94,6
Bis-(L-sérinato)Ni (5)	1,493 (6)	1,540 (7)	1,502 (7)	1,411 (7)	108,5 (4)	113,6 (4)	111,7 (4)	109,5 (4)	$\phi_1 - 56,6$ $\phi_2 63,7$ $\phi_3 - 176,3$	$\psi_1 1,7$ $\psi_2 - 178,7$	60,2	-104,8
Bis-(L-sérinato)Zn (6)A	1,446 (8)	1,528 (9)	1,511 (10)	1,418 (9)	109,6 (6)	113,1 (6)	113,5 (6)	109,4 (6)	$\phi_1 - 56,6$ $\phi_2 63,7$ $\phi_3 - 176,3$	$\psi_1 1,7$ $\psi_2 - 178,7$	60,2	-104,8
Bis-(L-sérinato)Zn (6)B	1,478 (8)	1,559 (7)	1,547 (3)	1,419 (3)	109,4 (5)	108,4 (5)	108,0 (5)	109,5 (5)	$\phi_1 - 56,6$ $\phi_2 63,7$ $\phi_3 - 176,3$	$\psi_1 1,7$ $\psi_2 - 178,7$	60,2	-104,8
Cyclo-(L-sér-L-tyr) (7)	1,477 (7)	1,521 (8)	1,525 (3)	1,446 (12)	110,9 (4)	113,2 (5)	113,4 (5)	109,6 (6)	$\phi_1 - 56,6$ $\phi_2 63,7$ $\phi_3 - 176,3$	$\psi_1 1,7$ $\psi_2 - 178,7$	60,2	-104,8
Ferrichrome A (8)	1,450 (10)	1,511 (12)	1,531 (13)	1,416 (11)	112,8 (6)	110,5 (7)	109,6 (7)	109,7 (7)	$\phi_1 - 56,6$ $\phi_2 63,7$ $\phi_3 - 176,3$	$\psi_1 1,7$ $\psi_2 - 178,7$	60,2	-104,8
Présent travail	1,44 (2)	1,51 (2)	1,57 (2)	1,12	114 (1)	111 (1)	108 (1)	117	$\phi_1 - 56,6$ $\phi_2 63,7$ $\phi_3 - 176,3$	$\psi_1 1,7$ $\psi_2 - 178,7$	60,2	-104,8
	1,47 (2)	1,52 (2)	1,47 (2)	1,42	104 (1)	114 (1)	114 (1)	114	$\phi_1 - 56,6$ $\phi_2 63,7$ $\phi_3 - 176,3$	$\psi_1 1,7$ $\psi_2 - 178,7$	60,2	-104,8
				1,42 (2)				113				
	1,448 (4)	1,512 (7)	1,525 (5)	1,393 (5)	111,8 (3)	110,4 (3)	111,2 (3)	114,8 (3)	$\phi_1 - 56,6$ $\phi_2 63,7$ $\phi_3 - 176,3$	$\psi_1 1,7$ $\psi_2 - 178,7$	60,2	-104,8

(1) Kistenmacher *et al.*, 1974. (2) Benedetti *et al.*, 1972. (3) Frey *et al.*, 1973. (4) van der Helm & Franks, 1969. (5) van der Helm & Hossain, 1969. (6) van der Helm *et al.*, 1970. (7) Chi-fan-Lin & Webb, 1973. (8) Zalkin *et al.*, 1966.

groupement amidique N(1)–H(N1) se trouve alors libre de toute interaction.

La conformation décrite est différente de celle des deux conformères reconnus en solution diluée dans un solvant inerte (Marraud & Neel, 1972) où le radical hydroxyle est engagé dans une chélation intramoléculaire avec l'un ou l'autre des groupements carbonyle. Cependant, l'association de deux molécules par deux liaisons hydrogène N(2)···O(1) a déjà été observée dans les agrégats des dipeptides dérivés de la glycine et de la L-alanine en solution (Cung, Marraud, Neel & Aubry, 1976) et dans la structure cristalline de la N-pivalyl-glycyl-isopropylamide (Aubry, Marraud, Protas & Neel, 1973).

Enfin les valeurs de χ_1 voisines de 60° semblent être assez caractéristiques de la conformation du résidu séryle à l'état solide.

Références

- AUBRY, A., MARRAUD, M., PROTAS, J. & NEEL, J. (1973). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **276**, 1089–1092.
- BENEDETTI, E., PEDONE, C. & SIRIGU, A. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 35–37.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CHI-FAN-LIN & WEBB, L. E. (1973). *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 6803–6811.
- CUNG, M. T., MARRAUD, M., NEEL, J. & AUBRY, A. (1976). *J. Chim. Phys.* **73**, 213–225.
- FREY, M. N., LEHMANN, M. S., KOETZLE, T. F. & HAMILTON, W. C. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 876–884.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
- IUPAC–IUB COMMISSION ON BIOLOGICAL NOMENCLATURE (1970). *Biochemistry*, **9**, 3471–3479.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- KISTENMACHER, T. J., RAND, G. A. & MARSH, R. E. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2573–2578.
- MARRAUD, M. & NEEL, J. (1972). *J. Chim. Phys.* **69**, 835–840.
- VAN DER HELM, D. & FRANKS, W. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 451–457.
- VAN DER HELM, D. & HOSSAIN, M. B. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 457–463.
- VAN DER HELM, D., NICHOLAS, A. F. & FISHER, C. G. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1172–1178.
- ZALKIN, A., FORRESTER, J. D. & TEMPLETON, D. H. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1810–1814.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 2754

Very Short Hydrogen Bonds and Crystallographic Symmetry

BY MICHELE CATTI AND GIOVANNI FERRARIS

Istituto di Mineralogia, Cristallografia e Geochimica

'G. Spezia' dell'Università, Via S. Massimo 24, 10123 Torino, Italy

(Received 13 January 1976; accepted 10 April 1976)

From data on very short hydrogen bonds, the symmetrical location of the proton is shown to be only apparent in disordered structures, and to be doubtful in some other cases (ambiguity of the space group, twin peaks in the electron density map). Analyses of the thermal motion and of the O–H vs O···O distances suggest that the chemical–physical properties of both symmetrical and asymmetrical very short hydrogen bonds are basically the same; bond symmetry should then merely be a crystallographic event due to a peculiar arrangement of the neighbourhood.

Introduction

The concept of a symmetrical hydrogen bond A···H···A has concerned crystallographers since the fifties for KHF₂ (Peterson & Levy, 1952) and investigations have continued by diffraction (Speakman, 1972) and spectroscopic (Novak, 1974) methods. However, one characteristic has always been perplexing: the proton is normally required to lie on a crystallographic element of symmetry [type *A* (Currie & Speakman, 1970) or symmetry-restricted (SR) hydrogen bonds (Catti & Ferraris, 1974)].* Since simulation of higher

symmetry in crystal structures is not rare, chemical results which arise directly from crystallographic constraints should be considered very cautiously.

Disordered structures*

Let us consider a system which is shown by diffraction analysis to be B–A···H···A–B, where A···H···A is a SR hydrogen bond and B represents one or more atoms, which, at least in part, are disordered over positions related by the symmetry element on which H is supposed to lie. The symmetry element is then true

* Only one symmetry free (SF) hydrogen bond is known, which is symmetrical within the e.s.d.'s (Ellison & Levy, 1965).

* The concept of static disorder is used here in a pragmatic sense; the effect could be simulated, e.g. by undetected superstructures or twinnings by merohedry (Catti & Ferraris, 1976).