

- PEARSON, W. B. (1972). *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. New York: John Wiley.
- RÖST, E. & HAUGSTEN, K. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 3194–3196.
- SCHUBERT, K. (1964). *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*. Berlin: Springer-Verlag.
- SCHUBERT, K. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 193–204.
- SCHUBERT, K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1646–1654.
- WOPERSNOW, W. & SCHUBERT, K. (1976). *J. Less-Common Met.* **48**, 79–87.
- WOPERSNOW, W. & SCHUBERT, K. (1977). *J. Less-Common Met.* **51**, 35–44.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 2639–2644

## Coordination de Constituants des Acides Nucléiques avec des Métaux de Transition. III. Structure Moléculaire et Cristalline du Diaquabis(6-azauracilato)civre(II)

PAR A. MOSSET, J.-J. BONNET ET J. GALY

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

(Reçu le 19 janvier 1977, accepté le 21 février 1977)

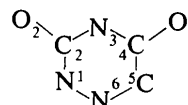
Diaquabis(6-azauracilato)copper(II) crystallizes in space group  $P\bar{1}$  with  $a = 6.774$  (2),  $b = 8.348$  (2),  $c = 4.878$  (2) Å,  $\alpha = 92.75$  (2),  $\beta = 102.16$  (3),  $\gamma = 74.94$  (2)°. The crystal structure has been determined from four-circle diffractometer data recorded at 21 °C and refined by full-matrix least-squares calculations to  $R = 0.031$ . It consists of  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  molecules, where the Cu atom, in a square-planar environment, is a centre of symmetry for one molecule; the Cu is bonded to two monodentate azauracil ligands through the N(3) atoms and two water molecules in a *trans* arrangement. Each molecule is hydrogen bonded to four neighbouring ones in such a way that the structure can be described as a stacking of parallel layers.

### Introduction

De nombreux analogues de constituants des acides nucléiques (6-mercaptopurine, 5-fluorouracile, aza analogues, etc.) sont connus depuis quelques années pour leur activité anticancéreuse et antivirale (Sorm & Keilova, 1958; Sorm & Vesely, 1964; Frei, 1967; Regelson, 1967; Roy-Burman, 1970). Le 6-azauracile, connu par son activité bactériostatique (Sorm, Jakubovic & Slechta, 1956) et comme inhibiteur de la croissance de certaines tumeurs (Bieber, Elion, Nathan & Hitchings, 1957), conduit en milieu bactérien au 6-azauridine (Skoda, Hess & Sorm, 1957), plus actif et moins toxique (Handschumacher, Calabresi, Welch, Bond, Fallon & Frei, 1962). Par ailleurs, certains de ces composés voient leur activité anticancéreuse augmenter s'ils sont administrés sous forme de complexes métalliques (Williams, 1972).

C'est dans ce contexte que nous avons été amenés à l'étude des complexes de constituants d'acides nucléiques avec des métaux de transition (Bonnet, Jeannin & Mosset, 1975; Mosset, Bonnet & Galy, 1976). Le présent article décrit la structure cristalline et moléculaire du complexe 1:2 cuivre(II)–6-azauracile.

La numérotation des atomes dans le ligand recommandée par l'IUPAC pour les cycles pyrimidine a été adoptée.



### Synthèse – analyse

Le composé est obtenu par chauffage à 60 °C, pendant une heure, d'un mélange résultant de l'addition de solutions aqueuses (0,01M) de nitrate de cuivre(II) et de 6-azauracile, dans le rapport stoechiométrique 1:2. Par lente évaporation à température ambiante, la solution laisse déposer des cristaux violets.

L'analyse pondérale du complexe ainsi préparé montre qu'il est du type 1:2 et qu'il répond à la formule globale  $\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , où  $L$  représente le ligand azauracile  $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_2$ . Malgré le grand soin apporté au tri des cristaux l'accord entre le dosage et la formule

Tableau 1. *Composition chimique des cristaux étudiés*

	C	H	N	O	Cu
Mesuré (%)*	23,40	3,17	28,27	27,61	17,55
Calculé (%)	22,10	2,45	25,79	29,47	19,51

\* Dosage effectué par le Service Central de Microanalyse du CNRS, Thiais.

théorique n'est pas parfait. Ce fait s'explique par la morphologie des cristaux fréquemment caractérisés par un tunnel intérieur au sein duquel quelques molécules de ligand peuvent se retrouver piégées, d'où les pourcentages un peu forts sur le carbone, l'hydrogène et l'azote, indiqués par l'analyse (Tableau 1).

### Etude radiocristallographique

L'examen des cristaux par la méthode de précession ne révèle aucun élément de symétrie. Un cristal est monté sur le diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius du laboratoire et 25 taches *hkl*, d'angles de Bragg supérieurs à 15°, choisies pour leur répartition spatiale régulière, servent de base à un affinement par

Tableau 2. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des mesures d'intensité

#### (a) Données physiques et cristallographiques

Formule:  $\text{Cu}[\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2$   
 Système cristallin: triclinique  
 Masse moléculaire: 325,7  
 Groupe spatial *P1*  
 $a = 6,774$  (2) Å  $\alpha = 92,75$  (2)°  
 $b = 8,348$  (2)  $\beta = 102,16$  (3)  
 $c = 4,878$  (2)  $\gamma = 74,94$  (2)  
 $\rho_{\text{exp}} = 2,06$  (1) g cm<sup>-3</sup>  $\rho_{\text{x}} = 2,08$  g cm<sup>-3</sup>  
 $V = 260,4$  Å<sup>3</sup>  $F(000) = 163$   
 $Z = 1$   
 Coefficient d'absorption:  $\mu(\lambda\text{Mo}) = 22,2$  cm<sup>-1</sup>  
 Morphologie: parallélépipède allongé suivant l'axe [001]  
 Dimensions: 0,45 × 0,17 × 0,10 mm

#### (b) Conditions d'enregistrement

Température: 21 °C  
 Radiation: molybdène,  $\lambda K\alpha = 0,71069$  Å  
 Monochromatisation: cristal de graphite orienté  
 Distance cristal-détecteur: 208 mm  
 Fenêtre du détecteur: hauteur = 4 mm, largeur = 3,00 + 1,30 tg  $\theta$   
 Angle de 'take-off': 2,75 °\*  
 Mode de balayage:  $\theta-2\theta$   
 Angle de Bragg maximum: 33 °  
 Amplitude de balayage:  $\Delta\theta = \Delta\theta_0 + B \text{tg} \theta$ ;  $\Delta\theta_0 = 1$  °; \*  $B = 0,35$  °\*  
 Valeurs déterminant la vitesse de balayage:  $\sigma_{\text{pre}} = 0,333$  \*  
 $\sigma = 0,008$  \*  $V_{\text{pre}} = 10$  ° min<sup>-1</sup> en  $\theta$  \*  $T_{\text{max}} = 100$  s\*

	Contrôle d'intensité	Contrôle d'orientation
Réflexions choisies	434, 500, 230	004, 500, 004
Périodicité	5 400 s	100 réflexions

#### (c) Conditions d'affinement

Nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires: 25  
 Nombre de réflexions enregistrées: 1 715  
 Nombre de réflexions indépendantes: 1 469  
 Nombre de réflexions utilisées  $|\ > 3\sigma(I) |$ : 1 356  
 Nombre de variables affinées: 100  
 Facteurs de reliabilité:

$$R = \frac{\sum |k|F_o| - |F_c|}{\sum |k|F_o|}$$

$$R_w = \frac{[\sum w^2(k|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w^2 k^2 F_o^2]^{1/2}}$$

\* Valeurs déterminées expérimentalement.

moindres carrés des paramètres réticulaires (Tableau 2).

Calculée sur la base d'une unité formulaire par maille, la masse volumique,  $\rho_x = 2,08$  g cm<sup>-3</sup>, est en bon accord avec la masse volumique mesurée par flottation dans un mélange de tétrachlorure de carbone et de 1,1,2,2-tétrabromoéthane [ $\rho_{\text{exp}} = 2,06$  (1) g cm<sup>-3</sup>].

### Mesures des intensités

Les réflexions sont enregistrées jusqu'à un angle de Bragg maximum égal à 33°. Cette limite est choisie de façon à disposer d'un minimum de 10 réflexions par paramètre.

Les mesures sont effectuées avec un balayage  $\theta-2\theta$ , dont l'amplitude angulaire varie avec l'angle de Bragg  $\theta$  suivant la relation  $\Delta\theta = \Delta\theta_0 + B \text{tg} \theta$ . Dans cette formule, la valeur de  $B$  ne dépend que de la radiation utilisée ( $B = 0,347$  pour le molybdène) alors que la valeur de  $\Delta\theta_0$ , déterminée expérimentalement, est liée à la qualité du cristal ( $\Delta\theta_0 = 1$ °). De cette qualité dépendent également les dimensions de la fenêtre placée devant le détecteur.

Chaque réflexion est d'abord mesurée avec une vitesse fixe ( $V_{\text{pre}} = 10$  ° min<sup>-1</sup>) et l'erreur relative sur l'intensité de la réflexion,  $\sigma_{\text{pre}} = \sigma(I)/I$ , est calculée. L'intensité détectée lors de cette première mesure et la valeur de  $\sigma_{\text{pre}}$  déterminent le choix de la vitesse d'enregistrement.

Deux cas peuvent se présenter:

- Si  $\sigma_{\text{pre}}$  est supérieur à un certain seuil  $\sigma_s$ , déterminé expérimentalement, la réflexion est considérée comme faible et son intensité est déduite de la première mesure.

- Si, au contraire,  $\sigma_{\text{pre}}$  est inférieur à  $\sigma_s$ , l'intensité est déduite d'une deuxième mesure effectuée à la vitesse  $V = V_{\text{pre}}(\sigma/\sigma_{\text{pre}})^2$ .  $\sigma$ , valeur déterminée expérimentalement, est égale au rapport  $\sigma(I)/I$  désiré pour la mesure finale de l'intensité.

Ce processus est modifié dans trois cas particuliers. (1) Si l'intensité détectée pendant la première mesure dépasse 45 000 coups s<sup>-1</sup>, un atténuateur comportant une feuille de zirconium est automatiquement positionné devant le compteur à scintillations. (2) Si le calcul de la vitesse conduit à une valeur de  $V$  supérieure à  $V_{\text{pre}}$ , la réflexion est considérée comme forte et son intensité est déduite de la première mesure. (3) Enfin, si la vitesse  $V$  est telle que le temps de mesure correspondant,  $T = V/\Delta\theta$ , dépasse le temps maximum,  $T_{\text{max}} = 100$  s, imposé par l'expérimentateur, la valeur de  $V$  est recalculée de façon que  $T_{\text{max}}$  soit juste atteint.

La correction de fonds continu est déduite des deux mesures d'intensités effectuées en balayage  $\theta-2\theta$  de part et d'autre du domaine balayé pour la mesure de l'intensité brute. l'amplitude angulaire de chacun de ces balayages est égale à  $\Delta\theta/4$ .

Toutes les conditions d'enregistrement des intensités diffractées sont rassemblées dans le Tableau 2.

## Détermination et affinement de la structure

La structure est résolue par la méthode de l'atome lourd et affinée par moindres carrés en inversant la totalité de la matrice des équations normales. La quantité minimisée est  $\sum |w(k|F_o| - |F_c|)|$ , dans laquelle  $F_o$  et  $F_c$  représentent les facteurs de structure observés et calculés, le facteur de pondération  $w$  est égal à l'inverse de l'écart standard  $\sigma(F_o)$  et le coefficient  $k$  met à l'échelle les facteurs de structures observés et calculés. Les facteurs  $R$  et  $R_w$  utilisés sont donnés dans le Tableau 2.

Les facteurs de diffusion sont ceux proposés par Cromer & Waber (1974); ceux du cuivre sont corrigés de la partie réelle de la diffusion anormale.

La déconvolution de la fonction de Patterson  $P(u,v,w)$  permet de repérer tous les atomes du motif asymétrique, à l'exception des atomes d'hydrogène. L'affinement par moindres carrés des paramètres atomiques et des facteurs d'agitation thermique

Tableau 3. Valeurs des coordonnées atomiques

Les écarts standard, mentionnés entre parenthèses, affectent les derniers chiffres des valeurs indiquées.

	x	y	z
Cu	0	0	0
O	0,1894 (5)	-0,1167 (4)	0,3330 (6)
O(2)	-0,0528 (4)	0,3046 (2)	0,3547 (5)
O(4)	0,3531 (4)	0,0714 (2)	-0,2666 (4)
N(1)	0,2078 (5)	0,4147 (3)	0,2891 (6)
N(3)	0,1496 (4)	0,1762 (2)	0,0488 (5)
N(6)	0,3694 (5)	0,4168 (3)	0,1720 (5)
C(2)	0,0920 (5)	0,2975 (3)	0,2342 (6)
C(4)	0,3058 (5)	0,1746 (3)	-0,0855 (5)
C(5)	0,4164 (5)	0,3000 (4)	-0,0120 (7)
H(O)	0,26	-0,05	0,44
H'(O)	0,11	-0,18	0,43
H(N1)	0,165 (7)	0,503 (5)	0,409 (8)
H(C5)	0,538 (6)	0,281 (4)	-0,021 (8)

Tableau 4. Principales distances interatomiques (Å) et principaux angles de liaison (°)

Les écarts standard, mentionnés entre parenthèses, affectent les derniers chiffres des valeurs indiquées.

Cu—O	1,964 (4)	O—Cu—N(3)	90,4 (1)
Cu—N(3)	1,972 (2)	N(1)—C(2)—O(2)	120,2 (3)
N(1)—C(2)	1,389 (4)	N(1)—C(2)—N(3)	116,8 (2)
C(2)—N(3)	1,360 (3)	O(2)—C(2)—N(3)	123,0 (2)
C(2)—O(2)	1,233 (3)	C(2)—N(3)—C(4)	121,5 (2)
N(3)—C(4)	1,354 (4)	N(3)—C(4)—O(4)	122,7 (2)
C(4)—C(5)	1,430 (4)	N(3)—C(4)—C(5)	117,2 (2)
C(4)—O(4)	1,236 (4)	O(4)—C(4)—C(5)	120,0 (2)
C(5)—N(6)	1,316 (4)	C(4)—C(5)—N(6)	123,1 (3)
N(6)—N(1)	1,341 (4)	C(5)—N(6)—N(1)	116,5 (2)
O—H(O)	0,90	N(6)—N(1)—C(2)	124,8 (2)
O—H'(O)	0,90	C(2)—N(3)—Cu	116,0 (2)
N(1)—H(N1)	0,94 (4)	C(4)—N(3)—Cu	122,4 (2)
C(5)—H(C5)	0,80 (4)		

Tableau 5. Valeurs des axes des ellipsoïdes de vibration thermiques selon les axes de maille (Å)

Les écarts standard, mentionnés entre parenthèses, affectent les derniers chiffres des valeurs indiquées.

	Min.	Int.	Max.
Cu	0,1164 (9)	0,1313 (9)	0,1687 (8)
O	0,140 (4)	0,158 (4)	0,214 (4)
O(2)	0,143 (4)	0,185 (3)	0,237 (3)
O(4)	0,137 (3)	0,196 (4)	0,215 (3)
N(1)	0,133 (4)	0,176 (4)	0,262 (4)
N(3)	0,114 (4)	0,153 (4)	0,188 (4)
N(6)	0,124 (4)	0,169 (4)	0,251 (4)
C(2)	0,125 (5)	0,164 (4)	0,182 (5)
C(4)	0,135 (4)	0,153 (4)	0,169 (5)
C(5)	0,125 (5)	0,163 (4)	0,208 (4)

isotropes de ces atomes conduit aux facteurs  $R = 0,093$  et  $R_w = 0,049$ . Les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont alors introduits pour chaque atome et les rapports  $R$  se stabilisent à  $R = 0,062$  et  $R_w = 0,035$ .

Tous les atomes d'hydrogène sont localisés à partir d'une série de Fourier-différence. Dans le dernier cycle d'affinement, la contribution des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau est laissée fixe, tandis que les coordonnées des atomes d'hydrogène du ligand sont affinées. Les facteurs  $R$  finaux sont  $R = 0,031$  et  $R_w = 0,033$ .\* Le Tableau 3 rassemble les différents paramètres atomiques ainsi que les écarts standard correspondants. Les principaux angles et distances interatomiques, ainsi que les valeurs des axes des ellipsoïdes de vibration, sont donnés dans les Tableaux 4 et 5.

## Description et discussion de la structure

Le cuivre, situé à l'origine de la maille, est centre de symétrie pour la molécule composée par ailleurs de deux molécules d'eau et de deux ligands azauracile. L'environnement du cuivre est de type plan carré avec deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène (Fig. 1). Les distances Cu—O et Cu—N(3) sont très voisines et la distorsion affectant la coordination du cuivre est très faible.

La Fig. 1 rend également compte de la géométrie des ligands et de leur disposition autour du cuivre avec les molécules d'eau.

Le ligand azauracile est sensiblement plan; une analyse détaillée rapportée dans le Tableau 6, permet d'apprécier l'écart des différents atomes au plan moyen

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32550: 6 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 6. Equations des plans moyens calculés et distances des atomes du ligand à ces plans (Å)

Plan 1 [N(3)–C(2)–N(1)–N(6)–C(5)–C(4)]:	0,493 X – 0,463 Y + 0,736 Z + 0,192 = 0								
Plan 2 [C(4)–N(3)–C(2)]:	–0,519 X + 0,421 Y – 0,744 Z – 0,071 = 0								
Plan 3 [C(2)–N(1)–N(6)–C(5)–C(4)]:	0,490 X – 0,469 Y + 0,734 Z + 0,221 = 0								
	N(3)	C(2)	O(2)	N(1)	N(6)	C(5)	C(4)	O(4)	
Plan 1	0,024	–0,005	–0,006	–0,008	0,008	–0,001	–0,012	–0,065	
Plan 2	0,0	0,0	0,0323	–0,0663	–0,1213	–0,0818	0,0	0,0779	
Plan 3	0,0391	0,0050	0,0082	–0,0071	0,0042	–0,0002	–0,0016	–0,0499	

calculé pour le cycle (plan 1). L'écart le plus notable concerne l'atome N(3). En fait, le cycle présente une légère cassure le long de C(4)–C(2) puisque l'angle dièdre entre les plans moyens 2 et 3 [C(4)–N(3)–C(2) et C(2)–N(1)–N(6)–C(5)–C(4)] est de 3,2° (Tableau 6). Il résulte de cette cassure un relèvement de N(3) au-dessus du plan moyen du cycle en direction de l'atome de cuivre, lui-même situé à 0,192 Å au-dessus de ce plan.

Il est intéressant de comparer les géométries du ligand azauracile complexé et libre (Hodgson & Singh, 1974). Le Tableau 7 laisse apparaître quelques

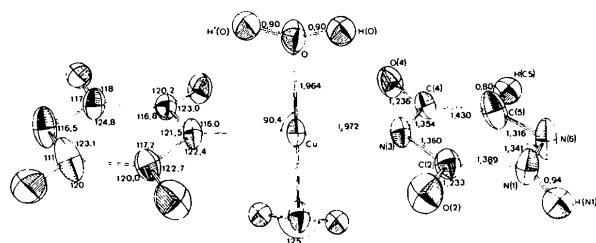
Fig. 1. Géométrie de la molécule Cu(6-azauracilato)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

Tableau 7. Longueurs (Å) et angles (°) de liaison dans le ligand azauracile complexé et libre

	Ligand complexé (cette étude)	Ligand libre (Hodgson & Singh, 1974)	σ ou Δ
N(1)–C(2)	1,389 (4)	1,366 (3)	11,5
C(2)–N(3)	1,360 (3)	1,378 (2)	–9
N(3)–C(4)	1,354 (4)	1,359 (2)	–2,5
C(4)–C(5)	1,430 (4)	1,456 (2)	–13
C(5)–N(6)	1,316 (4)	1,291 (2)	–12,5
N(6)–N(1)	1,341 (4)	1,351 (3)	–5
C(2)–O(2)	1,233 (3)	1,224 (2)	4,5
C(4)–O(4)	1,236 (4)	1,228 (2)	6
N(1)–N(6)–C(5)	116,5 (2)	117,8 (2)	–1,3
N(6)–C(5)–C(4)	123,1 (3)	123,4 (2)	–0,3
C(5)–C(4)–N(3)	117,2 (2)	114,0 (1)	+3,2
C(4)–N(3)–C(2)	121,5 (2)	124,8 (1)	–3,3
N(3)–C(2)–N(1)	116,8 (2)	114,5 (2)	+2,3
C(2)–N(1)–N(6)	124,8 (2)	125,4 (2)	–0,6

différences significatives. Les variations les plus importantes sur les distances concernent C(4)–C(5) (13σ), C(5)–N(6) (12,5σ), N(1)–C(2) (11,5σ) et C(2)–N(3) (9σ). Par ailleurs, des écarts notables affectent les angles du cycle: en C(2) et C(4), les angles augmentent de 2,3 et 3,2° respectivement tandis que l'angle en N(3) diminue de 3,3°. Ces différences montrent un allongement du cycle dans la direction N(6)–N(3) [la distance N(6)–N(3), égale à 2,770 (4) Å, augmente de 0,047 Å] accompagné d'un rétrécissement suivant C(2)–C(4) [la distance C(2)–C(4), égale à 2,368 (4) Å, diminue de 0,057 Å].

On peut noter, que les angles internes du cycle en N(1) et N(6) (124,8 et 116,5° respectivement) sont en bon accord avec la règle de Singh (1965) qui prévoit un angle de 125° pour les azotes protonés et 115° pour les azotes non protonés dans les hétérocycles à six chaînons. De ce point de vue, le cas particulier de

Tableau 8. Variations de l'angle C–N–C

Composé	Angle C–N–C (°)	Référence
Thymine	126,3 (4) en N(1)	Gerdil (1961)
Thymine monohydraté		
Cu–thymine	117,9 (3)	Kistenmacher, Sorrel & Marzilli (1975)
Pipéridine	≈ 125*	
AgI–pipéridine	112,2 (1,7)	Ansell (1971)
Co–pipéridine	110,9 (2)	Scheidt (1974)
Azauracile	124,8 (1)	Hodgson & Singh (1974)
Cu–azauracile	121,5 (2)	Cette étude

\* D'après la règle de Singh (1965).

Tableau 9. Les liaisons hydrogène

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

N(1)–O(2)	2,951 (4) Å	N(1)–H(N1)···O(2)	175 (4)°
(1) (56602)		(1) (1) (56602)	
O–O(4)	2,684 (4)	O–H(O)···O(4)	163 (7)
(1) (55601)		(1) (1) (55601)	

l'azote N(3) est intéressant à considérer. Le passage de la situation azote protoné, dans le ligand libre, à la situation azote lié au métal, dans le complexe, entraîne une diminution sensible de l'angle interne du cycle en N(3); ce qui semble rapprocher cet atome de l'état électronique d'un azote non protoné. Le même phénomène peut-être constaté, de façon encore plus nette avec les ligands thymine et pipéridine (Tableau 8). Pour tous les exemples cités dans ce tableau, l'azote lié au métal est un azote protoné dans le ligand libre. Il faut donc noter, sans pour cela en faire une conclusion définitive en raison du nombre restreint d'exemples, que le sens de variation de l'angle C–N–C est le même pour tous ces composés.

Le Tableau 9 donne les longueurs et les angles des deux types de liaisons hydrogène existant dans le complexe: N(1)–H(N1)···O(2) et O–H(O)···O(4). Il faut relever que, comme dans le ligand libre, le troisième accepteur potentiel N(6) ne participe pas à la formation de liaisons hydrogène. La Dissymétrie engendrée par la liaison hydrogène O···O(4) permet d'expliquer le léger pincement de l'angle O–Cu–N(3) (89,6°).

La Fig. 2 permet de visualiser le réseau de ces liaisons. Chaque molécule est liée à quatre autres molécules voisines. Il en résulte que la structure peut être décrite comme un empilement de feuillets parallèles au plan (100). La projection sur le plan (001) (Fig. 3)

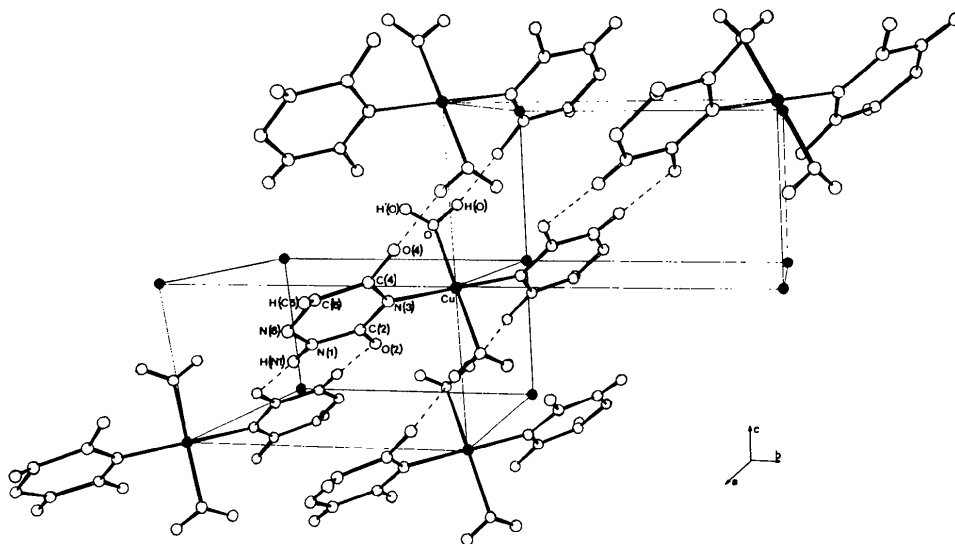


Fig. 2. Visualisation du réseau de liaisons hydrogène.

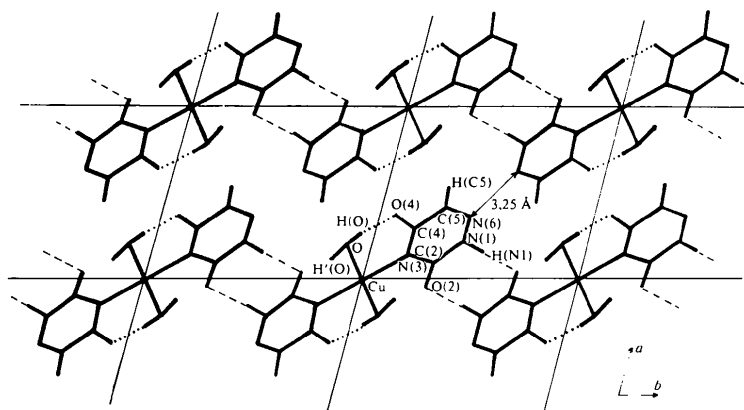


Fig. 3. Projection sur le plan (001) de l'enchaînement des motifs moléculaires.

montre la trace de deux de ces feuillets parallèles. Aucune liaison ne les relie entre eux. La plus courte distance entre feuillets est égale à 3,25 Å (Fig. 3), distance supérieure à deux fois le rayon de van der Waals de l'azote.

Tous les calculs ont été effectués sur ordinateur CII Iris 80. Outre quelques programmes locaux, les programmes utilisés sont des versions du programme *NUCLS* de Ibers et Doedens, du programme *FOURIER* de Zalkin, du programme *ORFFE* de Busing, Martin & Levy (1964) et du programme *ORTEP* (Johnson, 1965).

#### Références

- ANSELL, G. B. (1971). *J. Chem. Soc. (B)*, pp. 443-446.
- BIEBER, S., ELION, G. B., NATHAN, H. C. & HITCHINGS, G. H. (1957). *Proc. Amer. Assoc. Cancer Res.* **2**, 188-195.
- BONNET, J.-J., JEANNIN, Y. & MOSSET, A. (1975). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **280**, 827-829.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Table 2.2.A. Birmingham: Kynoch Press.
- FREI, E. (1967). *Cancer Chemotherapy*, édité par J. BRODSKY, S. B. KAHN & J. H. MOYER, p. 185. New York: Grune and Stratton.
- GERDIL, R. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 333-344.
- HANDSCHUMACHER, R. E., CALABRESI, P., WELCH, A. D., BOND, V., FALLON, H. & FREI, E. (1962). *Cancer Chemother. Rep.* No. 21, pp. 1-5.
- HODGSON, D. J. & SINGH, P. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1430-1435.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KISTENMACHER, T. J., SORREL, T. & MARZILLI, L. G. (1975). *Inorg. Chem.* **14**(10), 2479-2485.
- MOSSET, A., BONNET, J.-J. & GALY, J. (1976). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **283**, 127-129.
- REGELSON, W. (1967). *Cancer Chemotherapy*, édité par J. BRODSKY, S. B. KAHN & J. H. MOYER, p. 84. New York: Grune and Stratton.
- ROY-BURMAN, P. (1970). *Recent Results in Cancer Research*. Monograph n° 25. New York.
- SCHEIDT, W. R. (1974). *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 84-89.
- SINGH, C. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 861-864.
- SKODA, J., HESS, V. F. & SORM, F. (1957). *Experientia*, **13**, 150-151.
- SORM, F., JAKUBOVIC, A. & SLECHTA, L. (1956). *Experientia*, **12**, 271-272.
- SORM, F. & KEILOVA, H. (1958). *Experientia*, **14**, 215.
- SORM, F. & VESELY, J. (1964). *Neoplasia*, **11**, 123-125.
- WILLIAMS, D. R. (1972). *Chem. Rev.* **72** (3), 203-213.