

This investigation was carried out under the auspices of the Dutch National Carbohydrate Program (IOP-K). We thank AKZO for financial support.

References

- CRAWFORD, T. C., ANDREWS, G. C., FAUBL, H. & CHMURNY, G. N. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2220–2225.
- JEFFREY, G. A. & FASISKA, E. J. (1972). *Carbohydr. Res.* **21**, 187–199.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- KIM, S. H. & JEFFREY, G. A. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 537–545.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1978). *MULTAN78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MAZID, M. A., PALMER, R. A. & BALCHIN, A. A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 885–890.
- SMITS, P. C. C., KUSTER, B. F. M., VAN DER WIELE, K. & VAN DER BAAAN, H. S. (1986). *Carbohydr. Res.* **153**, 227–235.
- SZEYMIES, D., KREBS, B. & HENKEL, G. (1984). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 804–805.
- TEMPLETON, L. K. & TEMPLETON, D. H. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 368–371.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 1158–1160

Hydrolyse Lente du Cycle Oxadiazole: Structure d'un Complexe Binucléaire du Cu^{II} avec le Pyridoyl-2' Pyridinecarbohydrazide

PAR M. LAGRENÉE, S. SUEUR ET J. P. WIGNACOURT

Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide, URA CNRS 452, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille et Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, BP 108, 59652 Villeneuve d'Ascq CEDEX, France

(Reçu le 1 décembre 1989, accepté le 15 octobre 1990)

Abstract. Triqua- $[\mu$ -(2-pyridoyl)pyridinecarbohydrazido-*N,O,N',O',N''*]-dicopper(II) dinitrate dihydrate, $[\text{Cu}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 581$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 7.977$ (5), $b = 15.044$ (6), $c = 16.629$ (5) Å, $\beta = 97.98$ (8)°, $V = 1976.26$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.95$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 22.02$ cm⁻¹, $F(000) = 1148$, $R = 0.042$ for 2763 unique reflexions. The structure characterizes a binuclear complex of the (2'-pyridoyl)pyridinecarbohydrazide ligand obtained by opening the oxadiazole ring in 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole.

Introduction. Au cours de nos investigations relatives aux couplages magnétiques dans les complexes polynucléaires bâtis à partir de ligands polyazotés (Abraham, Capon, Nowogrocki, Sueur & Brémard, 1985; Abraham, Brémard, Lagrenée, Mernari & Sueur, 1986) nous avons mis en évidence le comportement versatile du bis(pyridyl-2)-2,5 oxadiazole-1,3,4 (bpo) dont la complexation conduit à la fois à des espèces mononucléaires (Wignacourt, Sueur & Lagrenée, 1990) ou polynucléaires (Lagrenée, Sueur & Wignacourt, 1988) suivant les conditions imposées.

Dans tous les cas, l'augmentation des temps de contact conduit à l'apparition d'une nouvelle espèce cristalline. Le présent travail est consacré à la caractérisation structurale de cette espèce et permet d'envisager le mécanisme de sa formation.

térisation structurale de cette espèce et permet d'envisager le mécanisme de sa formation.

Partie expérimentale. Le ligand bpo est synthétisé suivant un mode opératoire décrit dans la littérature (Sharma & Tandon, 1984). 0,18 g (8×10^{-4} mol) de bpo dissout dans 10 ml de méthanol est additionné à 40 ml d'une solution aqueuse contenant 0,72 g ($3,2 \times 10^{-3}$ mol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. La moisson cristalline apparue après quelques heures de contact est séparée par filtration. Le filtrat, abandonné une semaine à température ambiante laisse déposer une faible quantité de cristaux d'aspect différent de ceux isolés dans la moisson principale. Les cristaux sont collectés, ils se présentent sous forme d'aiguilles vertes utilisables pour l'étude radiocristallographique.

Le cristal retenu a pour dimensions $0,048 \times 0,0115 \times 0,008$ mm, limité respectivement par des faces du type (100), (010) et (001). Paramètres de maille cristalline à partir de 25 réflexions ($5 < \theta < 20^\circ$). 3138 réflexions [$I > 3\sigma(I)$], collectées sur un diffractomètre à 4 cercles Phillips PW1100, balayage $\omega-2\theta$, ont été corrigées des effets de Lorentz-polarisation et de l'absorption, les facteurs de correction varient de 0,7644 à 0,9218. $(\sin\theta)/\lambda \leq 0,5946$ Å⁻¹. 3 réflexions de référence mesurées toutes les 80 réflexions sans variation d'intensité. 2763 réflexions indépendantes ($0 \leq h \leq 9$; $0 \leq k \leq 17$; $-19 \leq l \leq 19$) sont traitées

Tableau 1. Positions atomiques ($\times 10^5$ pour Cu, $\times 10^4$ pour les autres atomes) et facteurs de température isotropes
$$B_{eq} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j.$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq} (Å ²)
Cu(1)	42572 (7)	20335 (4)	52543 (3)	2,21
N(1)	2068 (5)	2330 (3)	5644 (2)	2,31
C(1)	1686 (6)	3199 (3)	552 (3)	1,94
C(2)	2910 (5)	3741 (3)	5125 (3)	1,88
N(2)	4032 (5)	3228 (2)	4847 (2)	1,90
O(1)	2723 (4)	4576 (2)	5078 (2)	2,37
C(3)	231 (6)	3562 (3)	5764 (3)	2,62
C(4)	-861 (7)	3013 (4)	6116 (4)	3,0
C(5)	-476 (7)	2123 (4)	6218 (3)	2,87
C(6)	1004 (7)	1807 (3)	5981 (3)	2,61
O(2)	6296 (4)	2104 (2)	4724 (2)	2,54
O(3)	5029 (6)	973 (2)	5876 (2)	2,70
N(4)	5351 (5)	3537 (2)	4449 (2)	1,77
C(7)	6414 (5)	2870 (3)	4406 (3)	1,80
C(8)	7867 (5)	3062 (3)	3974 (3)	1,77
C(9)	9125 (6)	2434 (3)	3887 (3)	2,56
C(10)	10478 (6)	2695 (3)	3499 (3)	2,59
C(11)	19564 (6)	3556 (3)	3235 (3)	2,52
C(12)	9270 (6)	4139 (3)	3330 (3)	2,37
N(3)	7935 (5)	3898 (3)	3684 (1)	1,89
Cu(2)	58404 (7)	45788 (3)	37633 (3)	1,84
O(4)	3763 (4)	5221 (3)	3804 (2)	2,7
O(5)	6259 (5)	5490 (2)	2940 (2)	3,45
N(5)	4818 (6)	2681 (3)	2364 (3)	3,17
O(6)	4896 (7)	3506 (3)	2412 (2)	4,89
O(7)	5314 (6)	2280 (3)	1779 (3)	4,76
O(8)	4219 (9)	2253 (4)	2879 (3)	7,63
N(6)	1988 (5)	530 (3)	3934 (3)	2,88
O(9)	1679 (6)	294 (4)	3212 (2)	5,30
O(10)	972 (6)	342 (4)	4404 (3)	5,30
O(11)	3994 (5)	952 (3)	4157 (3)	3,66
O(12)	2930 (5)	-421 (2)	5796 (2)	3,45
O(13)	1862 (6)	5396 (4)	2354 (3)	5,02

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) caractéristiques

Cu(1)—N(1)	1,996 (4)	C(2)—O(1)	1,266 (5)
Cu(1)—N(2)	1,919 (3)	N(2)—N(4)	1,398 (5)
Cu(1)—O(2)	1,957 (3)	N(4)—C(7)	1,322 (6)
Cu(1)—O(3)	1,953 (3)	C(7)—O(2)	1,279 (5)
Cu(1)—O(11)	2,484 (3)	C(7)—C(8)	1,474 (6)
Cu(2)—N(3)	1,980 (4)	C(8)—C(9)	1,400 (7)
Cu(2)—N(4)	2,008 (3)	C(9)—C(10)	1,368 (7)
Cu(2)—O(4)	1,927 (3)	C(10)—C(11)	1,373 (7)
Cu(2)—O(5)	1,998 (4)	C(11)—C(12)	1,379 (7)
C(1)—N(1)	1,349 (6)	C(12)—N(3)	1,336 (6)
C(6)—N(1)	1,336 (6)	N(3)—C(8)	1,351 (6)
C(1)—C(3)	1,383 (7)	N(5)—O(6)	1,245 (6)
C(3)—C(4)	1,388 (7)	N(5)—O(7)	1,254 (6)
C(4)—C(5)	1,379 (8)	N(5)—O(8)	1,221 (7)
C(5)—C(6)	1,380 (8)	N(6)—O(9)	1,244 (6)
C(1)—C(2)	1,505 (6)	N(6)—O(10)	1,234 (6)
C(2)—N(2)	1,314 (6)	N(6)—O(11)	1,233 (6)
N(1)—Cu(1)—N(2)	82,1 (2)	N(4)—C(7)—O(2)	125,3 (4)
N(1)—Cu(1)—O(3)	103,7 (3)	O(2)—C(7)—C(8)	119,1 (4)
N(2)—Cu(1)—O(2)	80,4 (2)	N(4)—C(7)—C(8)	115,6 (4)
O(2)—Cu(1)—O(3)	93,5 (2)	C(7)—C(8)—N(3)	115,4 (4)
O(11)—Cu(1)—O(3)	84,0 (2)	C(7)—C(8)—C(9)	122,8 (4)
O(11)—Cu(1)—O(2)	84,0 (2)	C(9)—C(8)—N(3)	121,7 (4)
O(11)—Cu(1)—N(1)	100,9 (2)	C(8)—C(9)—C(10)	118,2 (5)
O(11)—Cu(1)—N(2)	110,4 (3)	C(9)—C(10)—C(11)	119,5 (5)
N(3)—Cu(2)—N(4)	82,3 (2)	C(10)—C(11)—C(12)	119,4 (5)
N(4)—Cu(2)—O(4)	97,8 (2)	C(11)—C(12)—N(3)	122,2 (5)
O(4)—Cu(2)—O(5)	84,6 (2)	C(12)—N(3)—C(8)	119,0 (4)
O(5)—Cu(2)—N(3)	94,9 (3)	O(6)—N(5)—O(7)	120,7 (5)
C(6)—N(1)—C(1)	118,9 (4)	O(6)—N(5)—O(8)	120,2 (5)
C(3)—C(1)—N(1)	121,8 (4)	O(7)—N(6)—O(8)	119,1 (5)
C(4)—C(3)—C(1)	118,9 (5)	O(9)—N(6)—O(10)	119,1 (5)
C(5)—C(4)—C(3)	119,1 (5)	O(9)—N(6)—O(11)	119,1 (5)
C(6)—C(5)—C(4)	119,1 (5)	O(9)—N(6)—O(11)	119,0 (5)
N(1)—C(6)—C(5)	122,4 (5)	O(10)—N(6)—O(11)	121,9 (5)
C(3)—C(1)—C(2)	122,3 (4)	O(10)—N(6)—O(11)	121,9 (5)
C(2)—C(1)—N(1)	115,9 (4)	C(1)—C(2)—O(1)	119,1 (4)
C(1)—C(2)—N(2)	110,9 (4)	O(1)—C(2)—N(2)	129,9 (4)
O(1)—C(2)—C(1)	119,1 (4)	N(2)—C(2)—C(1)	110,9 (4)
O(1)—C(2)—N(2)	129,9 (4)	C(2)—N(2)—N(4)	124,4 (4)
N(4)—N(2)—C(2)	124,4 (4)	C(2)—N(2)—Cu(1)	117,5 (5)
N(2)—N(4)—C(7)	107,7 (3)	N(4)—N(2)—Cu(1)	116,1 (4)
N(2)—N(4)—Cu(2)	138,4 (6)	O(2)—C(7)—C(8)	119,1 (4)
N(4)—C(7)—C(8)	115,6 (4)	O(2)—C(7)—N(4)	125,3 (4)
C(7)—N(4)—Cu(2)	112,6 (4)		

par les méthodes directes à l'aide du programme *SHELX76* (Sheldrick, 1976), puis synthèses de Fourier-différence. Après identification des positions atomiques, l'affinement de 324 paramètres a été conduit en utilisant les facteurs de diffusion des atomes neutres, corrigés de la dispersion anormale (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974, Tome IV). Facteurs d'agitation thermique, isotrope pour l'hydrogène et anisotropes pour les autres atomes. En fin d'affinement $R = 0,0426$, $wR = 0,0466$ avec $w = 1,7586/[\sigma^2(F) + 0,001288F^2]$; $S = 0,03$; $\Delta\rho_{\min} = -0,64$; $\Delta\rho_{\max} = +0,6$ e Å⁻³. Calculateur MicroVAX II.

Discussion. Les positions atomiques, les distances et les angles caractéristiques de la structure sont reportés respectivement dans les Tableaux 1 et 2.*

La structure démontre l'existence d'un complexe binucléaire formé à partir du ligand tétradentate pyridoyl-2' pyridinecarbohydrazide issu de l'ouverture du cycle oxadiazole de bpo (Fig. 1).

* Les listes des facteurs de structure, des plans moyens, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 53654: 17 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CHI 2HU, Angleterre.

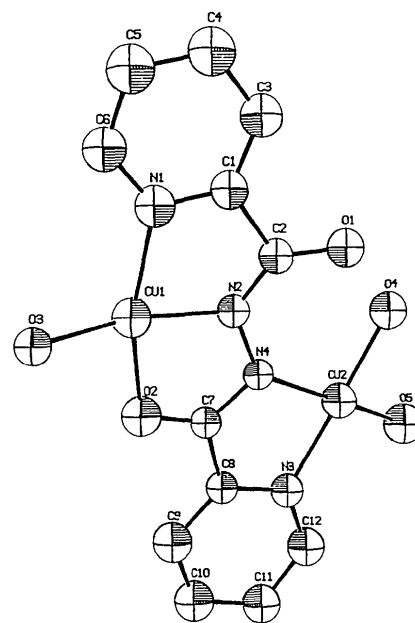
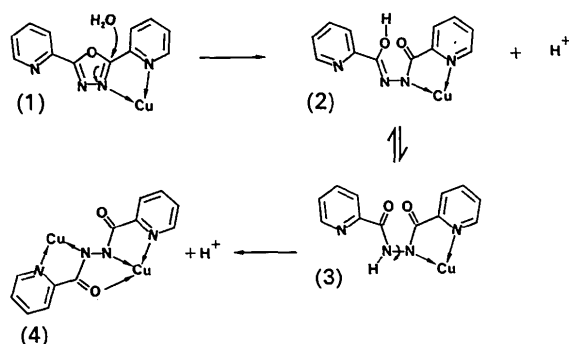


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule.

Le mécanisme des principales étapes de cette ouverture est décrit dans le schéma suivant:



La complexation d'un atome de cuivre(II) sur un azote du cycle oxadiazole provoque la fragilisation de l'hétérocycle en induisant un déficit électronique au niveau du carbone lié à cet azote. L'attaque nucléophile d'une molécule d'eau au niveau du carbone déficitaire, suivie de la migration du proton sur l'oxygène de l'oxadiazole provoque la rupture de la liaison carbone-oxygène de l'hétérocycle. Le composé (2) obtenu après perte d'un proton est en équilibre tautomérique avec la forme (3). La libre rotation autour de la liaison N—N et la coordination d'un deuxième atome de cuivre(II) conduit alors au complexe binucléaire (4) objet de l'étude radiocristallographique. Toutes les tentatives de synthèse directe réalisées à partir de la pyridol-2' pyridine-carbohydrazide conduisent systématiquement à la précipitation du complexe sous forme d'une poudre microcristalline. Seule l'hydrolyse lente du cycle aromatique sous l'effet de la complexation permet la cristallogenèse du complexe binucléaire.

Sa géométrie est décrite par deux plans faisant entre eux un angle de 9,24 (5)° et qui contiennent chacun un Cu^{II}, un cycle pyridine, une molécule d'eau d'hydratation, ainsi qu'un atome de carbone provenant de l'ouverture du cycle oxadiazole. Les atomes contenus dans ces plans sont reliés par la liaison N(2)—N(4); ces deux atomes présentent une hybridation *sp*² déformée comme l'indiquent leurs angles de coordination.

L'atome Cu(1) est en coordination plan carré déformée: deux atomes du ligand N(1), O(2) sont parfaitement coplanaires, mais les atomes N(2) et O(3) sont nettement hors du plan. Par contre, la coordination de Cu(2) est assurée par deux atomes N(3) et N(4) du ligand et par deux molécules d'eau O(4) et O(5), la géométrie plan carré est ici moins déformée.

Deux anions nitrate par unité formulaire assurent l'équilibre des charges; enfin huit molécules d'eau de solvatation, identifiées dans la maille, ne jouent pas de rôle particulier dans la structure.

Références

- ABRAHAM, F., BRÉMAR, C., LAGRENÉE, M., MERNARI, B. & SUEUR, S. (1986). *Proc. XXIV International Conference on Coordination Chemistry*, Athènes, 24–29 août, 1986, p. 300.
- ABRAHAM, F., CAPON, J. M., NOWOGROCKI, G., SUEUR, S. & BRÉMAR, C. (1985). *Polyhedron*, **4**(10), 1761–1767.
- LAGRENÉE, M., SUEUR, S. & WIGNACOURT, J. P. (1988). *Proc. XXVI International Conference on Coordination Chemistry*, Porto, 28 août–2 septembre, 1988, D. 16.
- SHARMA, B. L. & TANDON, S. K. (1984). *Pharmazie*, **39**, H-12, 858–859.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- WIGNACOURT, J. P., SUEUR, S. & LAGRENÉE, M. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 394–396.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 1160–1163

Structure of Tetrakis(μ -*N*-chloroacetyl-L-leucinato)-dicopper(II)

BY MANINDER SINGH HUNDAL,* SARJIT SINGH SANDHU AND GEETA SOOD

Department of Chemistry, Guru Nanak Dev University, Amritsar-143005, India

AND VICKY MCKIE AND SANTOKH SINGH TANDON

Department of Chemistry, University of Canterbury, Christchurch, New Zealand

(Received 9 August 1990; accepted 14 November 1990)

Abstract. [Cu(C₈H₁₃ClNO₃)₂]₂, *M_r* = 953.1, monoclinic, *P*2₁, *a* = 13.121 (4), *b* = 13.977 (5), *c* = 13.158 (5) Å, β = 110.18 (1)°, *V* = 2264.94 Å³, *Z* = 2,

D_m = 1.41 (1), *D_x* = 1.40 g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$ = 0.71069 Å, μ = 11.76 cm⁻¹, *F*(000) = 988, *T* = 150 K, *R* = 0.058, *wR* = 0.052 for 2784 reflections with *I* > 2.5 σ (*I*). The title compound has a polymeric structure, each unit of which has four carboxylates

* Author to whom correspondence should be addressed.