

In view of the fact that our intensities are only approximately corrected for decay due to X-ray exposure and that the same applied to our absorption corrections (North, Phillips & Mathews, 1968), it is indeed remarkable that our reproducibility is so good. The comparisons made in Table 2 extend over eight different crystals and about 2300 reflections (~4600 measurements) and have an average  $R \sim 0.03$ . Preliminary indications from the data processing of some of our other derivatives show that a similar quality of agreement persists and thus, further reassures us of our procedures.

This work has been supported by the National

Science Foundation, Molecular Biology Section, with Grants GB-5686 and GB-7399. The support is very gratefully acknowledged.

#### References

- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 457. *FACS I Program Manual* (1968). Cat. No. 6294, T55-543, Picker Instruments.
- NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351.
- WYCKOFF, H. W., DOSCHER, M., TSEBNOGLOU, D., INAGAMI, T., JOHNSON, L. N., HARDMAN, K. D., ALLEWELL, N. M., KELLY, D. M. & RICHARDS, F. M. (1967). *J. Mol. Biol.* **27**, 563.

*Acta Cryst.* (1971). **B27**, 442

## Structure Moléculaire et Cristalline du Bis(diméthyl-2,5-carboxylate-4-oxazolidine) de Cuivre Dihydraté en Relation avec la Synthèse de la DL-Thréonine

PAR GEORGES LARCHÈRES

*Laboratoire de Chimie-Physique, Centre Universitaire de Marseille-Luminy, 13 Marseille 8e, France*

ET MARCEL PIERROT

*Laboratoire des Mécanismes de la Croissance Cristalline, associé au C.N.R.S.,  
Faculté des Sciences, Sant Jérôme, 13-Marseille 13e, France*

(Reçu le 16 avril 1970)

The structure of the copper(II) complex  $C_{12}H_{24}O_8N_2Cu$ , formed during the synthesis of DL-threonine, has been determined by X-ray diffraction. Unlike other determinations, the molecular structure found here is based on an oxazolidine. The structure is similar to that of the bis-prolinate of copper(II) dihydrate and this is confirmed by the infrared spectra.

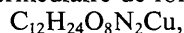
### Introduction

La thréonine (Shoemaker, Donohue, Schomaker & NH<sub>2</sub>

Corey, 1950), de formule  $H_3C-C^*H-C^*H-CO_2H$ , est  
|  
OH

un acide aminé indispensable à la vie; elle n'est pas synthétisée par l'organisme, aussi est-il nécessaire d'en ajouter aux aliments déficients en cet amino acide.

Parmi les méthodes de préparation de la thréonine (Asahi Chemical Industry Co. Ltd., 1965; Sato, Okawa & Akabori, 1957; Takaji, 1965; Maldonado, 1970), l'une des plus avantageuses est la suivante: formation d'un complexe intermédiaire de formule brute



obtenu par condensation, en solution aqueuse basique, de glycolle sur un excès d'acétaldéhyde, et en présence de carbonate basique de cuivre. La décomposition de ce complexe, par H<sub>2</sub>S, libère la thréonine.

L'intérêt de cette synthèse est d'orienter la réaction vers la formation d'une quantité prépondérante de l'isomère DL-thréonine, dans un rapport DL-thréonine/DL-allothréonine = 1,5.

Afin de trouver les conditions qui permettent d'augmenter ce rapport, il est important de connaître le mécanisme de ces réactions et pour cela, la structure du complexe  $C_{12}H_{24}O_8N_2Cu$  doit être connue.

Deux formules développées ont déjà été proposées pour ce complexe. Pour Sato, Takahashi, Imado, Sugimoto & Kotera (1961), le cuivre est lié aux fonctions acide et alcool de la thréonine, formant ainsi un complexe plan carré. Selon ces auteurs, l'acétaldéhyde a réagi sur la thréonine pour former une double liaison C=N, c'est-à-dire une base de Schiff. Belikov, Kuznetsova & Safonova (1967) proposent une formule dans laquelle le cuivre est hexacoordiné, formant 4 liaisons fortes avec la thréonine et 2 liaisons plus faibles avec 2 molécules d'acétaldéhyde. Ces formules ne sont pas satisfaisantes et en particulier, celle publiée par Sato et coll. est déduite d'une étude cristallographique

(Imado, 1961) qui est incomplète et incorrecte (Larchères, 1970).

**Partie expérimentale**

Les monocristaux du complexe  $C_{12}H_{24}O_8N_2Cu$  se préparent par évaporation de ses solutions dans le méthanol. Les cristaux, de couleur bleue, appartiennent à la classe  $2/m$ , ils ne présentent pas d'effet piézoélectrique. Les extinctions systématiques relevées sur les clichés de diffraction conduisent au groupe spatial  $C_{2h}^5 = P2_1/c$ . L'indexation du cliché du poudre (Tableau 1) aboutit aux paramètres:

$a = 11,32 \pm 0,02 \text{ \AA}$   
 $b = 7,17 \pm 0,02 \text{ \AA}$   
 $c = 10,62 \pm 0,02 \text{ \AA}$   
 $\beta = 100^\circ \pm 1^\circ$   
 $V = 851 \pm 8 \text{ \AA}^3$   
 $Z = 2$ , avec  $d_x = 1,51 \text{ g.cm}^{-3}$  ( $d_m = 1,49 \pm 0,03$ )  
 et  $M = 387,57$

Tableau 1. *Indexation du cliché Debye-Scherrer*

<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I/I<sub>1</sub></i>
100	11,22 Å	100
011	5,92	55
$\bar{1}11$	5,45	35
002	5,23	40
102	5,07	30
210	4,42	1
$\bar{2}11$	4,27	5
$\bar{2}02$	4,19	10
$\bar{1}12$	4,15	20
211	3,89	1
112	3,79	1
300	3,71	5
$\bar{2}12$	3,60	10
202	3,54	20
310	3,300	5
$\bar{3}11$	3,293	10
$\bar{1}13$	3,147	30
311	3,020	10
$\bar{2}21$	2,971	5
$\bar{2}13$	2,935	10

Tableau 2. *Coordonnées, écarts types et coefficients d'agitation thermique des 12 atomes indépendants*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\sigma(x)$	$\sigma(y)$	$\sigma(z)$	<i>B</i>
Cu	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,07
O(1)	0,0279	-0,2970	-0,1235	0,0012	0,0030	0,0013	3,95
O(2)	0,0604	0,1682	-0,1196	0,0010	0,0027	0,0011	2,40
O(3)	0,1899	0,4038	-0,1212	0,0013	0,0034	0,0014	4,58
O(4)	0,3664	-0,0465	0,1060	0,0011	0,0032	0,0012	3,99
N	0,1665	0,0220	0,0993	0,0012	0,0039	0,0012	2,80
C(1)	0,1522	0,2666	-0,0746	0,0018	0,0049	0,0019	3,03
C(2)	0,2222	0,1969	0,0572	0,0018	0,0049	0,0020	3,62
C(3)	0,3525	0,1311	0,0383	0,0017	0,0048	0,0018	2,90
C(4)	0,4520	0,2772	0,0951	0,0021	0,0054	0,0022	5,00
C(5)	0,2527	-0,1327	0,0837	0,0018	0,0048	0,0018	3,20
C(6)	0,2529	-0,2904	0,1734	0,0020	0,0052	0,0022	4,45

Tableau 3. *Valeurs des quantités  $\beta_{ij}$  de l'atome de cuivre*

$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
0,00376	0,01114	0,00425	-0,00067	-0,000037	0,00004

Tableau 1 (*suite*)

<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I/I<sub>1</sub></i>
302	2,809	10
400	2,793	5
$\bar{2}22$	2,724	5
410	2,598	2
320	2,582	1

Le clivage (100) ne permet pas de tailler des cristaux en forme de cylindre. Pour enregistrer les intensités diffractées, nous avons utilisé un cristal prismatique, allongé suivant l'axe binaire *b*, de dimensions:  $0,25 \times 0,50 \times 0,60 \text{ mm}$ . 731 réflexions indépendantes ont été recueillies à l'aide d'une chambre de Weissenberg, placée devant une anticathode de cuivre. Les intensités de 574 d'entre elles ont été mesurées optiquement, et les autres, trop faibles, ont été estimées visuellement. Il n'a pas été procédé à des corrections d'absorption.

**Détermination de la structure**

La structure a été trouvée par l'interprétation des projections, parallèles à l'axe binaire *b*, de la fonction de Patterson et des séries de Fourier-Bragg et de Fourier différence.

La projection de la fonction de Patterson fait apparaître, autour de l'atome de cuivre placé à l'origine de la maille, un cycle pentagonal; les autres atomes ont été localisés par étapes successives, sur les cartes de densité électronique  $\rho_o$  et de densité différence  $\rho_o - \rho_c$ , sans l'aide d'aucune hypothèse chimique. Le passage à la structure tridimensionnelle a été possible grâce à la reconnaissance, sur la projection (010), du motif thréonine et grâce à l'interprétation de la fonction de Patterson projetée suivant l'axe *c*.

La structure finale a été résolue par un affinement, selon une méthode de moindres carrés (Busing & Levy, 1959) en tenant compte de l'anisotropie de l'agitation thermique de l'atome de cuivre.

Le facteur de reliabilité final  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$  est égal à 0,116 pour les 574 tubes mesurées.

les facteurs d'agitation thermique isotrope  $B_j$ , et les déviations standard  $\sigma$  (Cruickshank & Robertson, 1953) des 12 atomes indépendants. L'atome de cuivre ayant une agitation thermique anisotrope, son facteur d'agitation thermique s'exprime, par rapport à la maille du cristal:

Description de la structure

Le Tableau 2 donne les coordonnées atomiques  $x, y, z,$

Tableau 4. Facteurs de structure observés  $F_o$  et calculés,  $F_c$

Les facteurs de diffusion atomique (Moore, 1963) utilisés pour le calcul de  $F_c$ , ont été corrigés, pour le cuivre, de la dispersion anormale (International Tables for X-ray Crystallography, 1962). Les valeurs marquées (ES) ont été estimées visuellement.

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	0	0	68.9	66.9	0	0	4	71.0	69.5	6	0	8	16.8	17.7	12	1	1	8.7	11.3	-3	1	4	12.2	-18.6	6	1	6	(ES)	1.3
2	0	0	155.1	14.0	1	0	4	26.6	25.4	-7	0	10	14.0	12.9	-13	1	2	(ES)	-1.2	-2	1	4	13.8	-17.1	7	1	6	22.4	19.7
3	0	0	35.4	35.5	2	0	4	47.1	45.0	-9	0	10	(ES)	7.3	-12	1	2	(ES)	4.1	-1	4	10.9	13.6	6	1	6	(ES)	6.9	
4	0	0	53.2	45.1	1	0	4	42.2	37.5	-5	0	10	(ES)	-4.3	-11	1	2	(ES)	-3.8	0	1	4	14.9	-14.3	9	1	6	(ES)	1.9
5	0	0	66.7	79.9	6	0	4	36.2	32.6	-4	0	10	10.9	8.1	-10	1	2	(ES)	-5.9	1	4	20.5	17.4	-10	1	7	16.8	18.1	
6	0	0	46.0	44.2	5	0	4	(ES)	10.9	-3	0	10	16.5	16.0	-9	1	2	(ES)	-12.8	2	1	4	27.1	24.8	-9	1	7	11.1	11.4
7	0	0	13.3	8.2	6	0	4	(ES)	10.9	-2	0	10	(ES)	10.1	-5	1	2	(ES)	7.6	-6	3	4	7.9	7.1	-8	1	7	8.6	8.1
8	0	0	26.3	24.0	7	0	4	33.2	28.2	-1	0	10	12.5	10.1	-7	1	2	11.1	-6.6	4	1	4	25.3	-22.7	-7	1	7	15.8	16.0
9	0	0	15.0	9.3	8	0	4	42.0	39.6	0	0	10	23.9	26.2	-6	1	2	9.6	-11.2	5	1	4	(ES)	-2.5	-6	1	7	11.2	12.8
10	0	0	12.7	8.6	9	0	4	29.5	26.7	1	0	10	27.6	24.6	-5	2	2	15.7	-13.6	6	4	(ES)	0.3	-5	1	7	22.6	25.4	
11	0	0	24.2	21.0	10	0	4	25.3	24.4	2	0	10	25.7	25.0	-4	1	2	23.7	-23.5	7	1	4	17.2	15.6	-4	1	7	32.7	32.1
12	0	0	13.7	15.2	-12	0	6	9.9	9.4	3	0	10	12.6	10.2	-3	1	2	20.0	-17.8	8	1	4	(ES)	-1.7	-3	1	7	33.5	34.3
13	0	0	12.0	12.1	-11	0	6	7.7	11.3	4	0	10	15.5	16.3	-2	1	2	24.2	-41.1	9	1	4	19.0	-18.2	-2	1	7	33.0	32.6
-15	0	2	11.8	15.6	-10	0	6	30.3	28.6	5	0	10	27.7	29.4	-1	3	2	01.2	-21.7	-11	5	5	23.9	24.1	-1	1	7	7.3	7.7
-12	0	2	17.5	13.3	-9	0	6	17.2	19.9	6	0	0	18.6	19.1	0	1	2	17.8	25.7	-3	1	5	31.3	31.2	0	1	7	14.8	14.9
-11	0	2	9.7	10.0	-8	0	6	11.8	16.7	1	1	1	30.0	-37.1	1	1	2	19.3	-13.7	-3	1	5	9.6	10.5	1	1	7	39.7	39.2
-10	0	2	(ES)	3.7	-7	0	6	29.0	31.3	2	1	0	22.7	-30.7	2	1	4	50.2	-43.1	-7	1	5	21.8	21.7	2	1	7	37.9	37.1
-9	0	2	36.7	39.6	-6	0	6	34.3	3.9	3	1	0	38.8	-33.6	2	1	4	12.2	-31.4	-3	1	5	24.7	27.1	-3	1	7	27.1	23.2
-8	0	2	9.7	8.0	-5	0	6	38.0	39.2	4	1	0	20.0	31.8	4	1	2	(ES)	-2.4	-5	1	5	31.1	31.7	4	1	7	8.1	8.0
-7	0	2	14.8	-11.7	-4	0	6	49.0	52.2	5	1	0	20.0	17.7	5	1	2	8.1	-7.0	-4	1	5	45.5	49.8	5	1	7	(ES)	8.6
-6	0	2	27.3	24.1	-3	0	6	46.6	45.0	6	1	0	(ES)	-1.4	6	1	2	14.0	-14.3	-1	1	5	23.5	24.5	6	1	7	10.6	10.9
-5	0	2	36.7	29.6	-2	0	6	55.6	55.3	7	1	0	25.4	-19.2	7	1	2	12.1	-9.7	-2	1	5	37.0	30.3	7	1	7	8.9	9.1
-4	0	2	13.2	-7.2	-1	0	6	44.4	45.0	8	1	0	12.8	13.1	8	1	2	(ES)	2.6	-1	1	5	43.7	40.5	8	1	7	17.2	18.0
-3	0	2	(ES)	-3.4	0	0	6	12.4	-11.1	9	1	0	13.6	12.2	9	1	2	11.9	-13.9	0	1	5	10.4	8.3	9	1	7	12.3	14.7
-2	0	2	55.1	-36.0	1	0	6	8.6	10.3	10	1	0	10.3	6.1	9	1	3	34.9	39.2	1	1	5	30.8	28.1	-8	1	8	(ES)	-2.5
-1	0	2	66.7	84.5	2	0	6	18.3	17.7	11	1	0	40.0	66.9	10	1	2	26.9	26.6	2	1	5	36.7	41.7	-7	1	8	(ES)	2.5
0	2	0	104.1	115.4	3	0	6	36.5	36.5	-12	1	1	18.2	20.3	-7	1	3	27.6	29.2	3	1	5	29.8	25.8	-6	1	8	(ES)	-9.9
1	0	2	9.4	-2.3	4	0	6	21.4	18.0	-11	1	1	16.0	19.3	-6	1	3	50.5	55.8	4	1	5	30.9	29.2	-5	1	8	(ES)	7.1
2	0	2	96.9	102.5	5	0	6	(ES)	-2.7	-10	1	1	(ES)	2.9	-5	1	3	13.7	13.0	5	1	5	15.8	21.5	-4	1	8	9.5	9.8
3	0	2	47.6	46.1	6	0	6	(ES)	-2.7	-9	1	1	15.6	14.9	-4	1	3	25.2	23.2	6	1	5	22.1	20.3	-3	1	8	10.5	-5.6
4	0	2	50.1	50.6	7	0	6	(ES)	10.7	-8	1	1	36.1	33.9	-3	1	3	21.7	20.6	7	1	5	23.6	27.6	-2	1	8	(ES)	8.0
5	0	2	69.4	55.3	8	0	6	20.6	20.1	-7	1	1	18.4	20.5	-2	1	3	25.4	25.0	8	1	5	14.3	17.6	-1	1	8	(ES)	-2.8
6	0	2	59.0	54.5	9	0	6	23.0	19.1	-6	1	1	51.6	46.0	-1	1	3	95.5	103.6	9	1	5	18.0	20.2	0	1	8	12.7	-7.3
7	0	2	41.0	41.1	10	0	6	16.0	16.0	-5	1	0	14.1	13.0	-2	1	3	18.9	17.5	10	1	5	13.6	12.1	1	1	8	(ES)	-3.1
8	0	2	10.9	3.2	-9	0	6	(ES)	3.3	-4	1	1	7.8	-5.8	1	1	3	17.4	-17.4	-10	1	6	(ES)	1.1	2	1	8	(ES)	-3.9
9	0	2	13.4	14.5	-8	0	6	(ES)	0.1	-2	1	1	31.3	28.7	2	1	3	25.3	28.3	-7	1	6	(ES)	-3.3	3	1	8	(ES)	-2.5
10	0	2	27.7	28.9	-7	0	6	(ES)	9.7	-1	1	1	17.0	15.4	3	1	3	45.3	41.9	-6	1	6	4.4	5.5	4	1	8	(ES)	0.8
-12	0	4	19.7	16.3	-6	0	8	23.2	27.9	0	1	1	87.4	102.2	5	1	3	61.1	57.6	-6	1	6	(ES)	10.5	6	1	8	(ES)	-7.3
-11	0	4	9.6	5.8	-5	0	8	25.5	25.6	1	1	1	9.0	-8.9	6	1	3	16.1	18.4	-5	1	6	(ES)	-3.8	-10	1	9	7.2	8.4
-10	0	4	27.2	26.7	-4	0	8	31.3	26.9	2	1	1	25.1	27.3	7	1	3	19.3	21.7	-4	1	6	15.9	21.4	-9	1	9	(ES)	3.6
-9	0	4	36.0	40.0	-3	0	8	29.2	31.0	3	1	0	40.0	46.4	8	1	3	(ES)	1.2	-6	3	1	(ES)	1.2	-8	4	1	(ES)	1.1
-8	0	4	18.5	18.3	-2	0	8	41.7	46.7	4	1	1	40.0	35.4	9	1	3	14.1	16.2	-7	1	6	(ES)	2.9	-7	1	9	13.2	15.7
-7	0	4	29.1	31.2	-1	0	8	33.6	33.4	5	1	1	61.5	56.1	10	1	3	20.1	23.1	-1	1	6	12.9	-11.2	-6	1	9	14.7	16.5
-6	0	4	32.1	32.8	-8	0	8	34.3	35.0	6	1	1	21.7	19.0	-9	1	3	(ES)	3.7	1	1	6	15.3	-12.5	-5	1	9	10.6	13.7
-5	0	4	(ES)	3.8	-7	0	8	35.2	35.0	7	1	0	10.5	9.8	-8	1	4	(ES)	1.5	-4	1	1	(ES)	1.5	-7	1	1	11.2	11.2
-4	0	4	24.3	17.1	1	0	8	35.8	36.8	8	1	1	31.1	29.7	-7	1	4	(ES)	-2.1	2	1	6	22.5	21.0	-3	1	9	19.2	21.3
-3	0	4	39.1	38.6	3	0	8	29.9	29.8	9	1	1	11.1	11.2	-6	1	4	11.3	13.1	3	1	6	(ES)	2.9	-2	1	9	15.8	16.5
-2	0	4	(ES)	-1.2	0	0	8	15.8	16.2	10	1	1	14.2	10.8	-5	1	4	(ES)	-7.6	4	1	6	(ES)	-2.0	-1	1	9	12.7	16.1
-1	0	4	20.1	24.2	5	0	8	20.7	22.0	11	1	1	14.8	17.6	-4	1	4	(ES)	-0.1	5	1	6	(ES)	1.7	0	1	9	22.2	24.9

Tableau 4 (suite)

H	K	L	F <sub>O</sub>	F <sub>C</sub>	H	K	L	F <sub>O</sub>	F <sub>C</sub>	H	K	L	F <sub>O</sub>	F <sub>C</sub>
-2	3	5	28.8	25.7	-4	3	9	12.3	15.5	2	4	3	18.1	-18.9
-1	3	5	12.0	15.6	-3	3	9	10.1	12.1	3	4	3	(ES)	-2.7
0	3	5	15.2	15.6	-2	3	9	17.3	15.3	4	4	3	18.3	-19.6
1	3	5	41.7	50.3	-1	3	9	(ES)	11.7	-5	4	4	19.1	20.9
2	3	5	22.2	23.7	1	4	0	27.8	32.3	-4	4	4	28.0	26.3
3	3	5	20.7	26.5	2	4	0	38.6	37.5	-3	4	4	26.6	27.7
4	3	5	33.5	39.9	3	4	0	19.6	15.4	-2	4	4	14.3	23.2
5	3	5	12.6	15.1	4	4	0	19.6	21.8	-1	4	4	22.6	24.2
6	3	5	13.3	7.7	5	4	0	30.7	29.1	0	4	4	18.6	19.4
7	3	5	9.3	9.1	6	4	0	33.2	32.3	1	4	4	43.5	41.1
-7	3	6	(ES)	-2.8	7	4	0	38.1	34.9	2	4	4	20.4	19.9
-8	3	6	(ES)	-2.6	8	4	0	18.1	19.6	3	4	4	14.2	15.9
-6	3	6	16.8	-10.7	-8	4	1	16.7	15.1	4	4	4	34.1	35.3
-5	3	6	(ES)	-4.8	-7	4	1	(ES)	-2.6	5	4	4	19.7	17.8
-4	3	6	(ES)	20.6	-6	4	1	29.8	-27.8	-2	4	4	(ES)	3.3
-3	3	6	12.8	-7.2	-5	4	1	13.6	-13.4	-1	4	5	21.0	17.5
-2	3	6	(ES)	-6.1	-4	4	1	15.8	-20.4	0	4	5	13.9	15.3
-1	3	6	9.7	13.9	-3	4	1	(ES)	-2.5	1	4	5	8.2	9.1
0	3	6	18.7	21.3	-2	4	1	17.9	-17.2	-4	4	5	(ES)	4.0
1	3	6	19.2	-14.1	-1	4	1	47.5	-40.6	3	4	5	16.7	-9.8
2	3	6	(ES)	3.0	0	4	1	10.4	-12.1	-6	4	6	(ES)	0.7
3	3	6	(ES)	-3.5	1	4	1	5.2	-2.2	-5	4	6	26.0	24.0
4	3	6	(ES)	20.7	2	4	1	18.7	-18.8	2	4	5	(ES)	4.0
-7	3	7	12.2	9.4	3	4	1	9.2	-17.9	-3	4	6	24.6	23.0
-6	3	7	14.1	7.4	4	4	1	(ES)	7.9	-2	4	6	18.7	15.9
-5	3	7	13.9	32.1	5	4	1	12.6	8.2	-1	4	6	(ES)	8.6
-4	3	7	20.7	29.3	6	4	1	6.3	19.4	0	4	6	12.5	10.5
-3	3	7	(ES)	11.3	7	4	1	(ES)	0.4	1	4	6	35.3	33.8
-2	3	7	12.5	15.0	-8	4	2	15.2	11.2	2	4	6	20.6	18.0
-1	3	7	12.7	10.7	-7	4	2	31.5	34.6	3	4	6	31.8	32.2
0	3	7	26.6	25.0	-6	4	2	33.1	31.8	4	4	6	24.7	26.9
1	3	7	28.0	30.7	-5	4	2	11.0	11.2					
2	3	7	11.3	14.1	-4	4	2	18.3	20.5					
-8	3	8	(ES)	-0.1	-3	4	2	18.3	20.5					
-7	3	8	9.8	10.6	-2	4	2	43.0	40.5					
-6	3	8	(ES)	5.9	-1	4	2	56.6	46.2					
-5	3	8	(ES)	-0.3	0	4	2	19.5	28.0					
-4	3	8	(ES)	-9.1	1	4	2	21.0	24.0					
-3	3	8	(ES)	-10.5	2	4	2	25.6	27.2					
-2	3	8	9.4	12.4	3	4	2	9.5	11.3					
-1	3	8	9.7	14.9	4	4	2	33.9	33.4					
0	3	8	18.5	-8.2	5	4	2	28.0	25.9					
1	3	8	(ES)	1.2	6	4	2	21.2	20.7					
2	3	8	15.0	-9.8	7	4	2	16.5	17.7					
3	3	8	(ES)	-4.3	-4	4	3	(ES)	-2.4					
4	3	8	(ES)	3.9	-3	4	3	10.1	9.7					
5	3	8	(ES)	-0.6	-2	4	3	13.9	-10.4					
-7	3	9	11.4	7.7	-1	4	3	16.5	-9.3					
-6	3	9	(ES)	20.4	0	4	3	12.0	-13.3					
-5	3	9	17.0	29.2	1	4	3	31.6	-30.0					

$$f_{Cu} = f_0 Cu \exp [ -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl) ] .$$

Les valeurs des  $\beta_{ij}$  sont données dans le Tableau 3. La liste des facteurs de structure observés  $F_o$ , et des facteurs de structure  $F_c$  calculés à partir des données des Tableaux 2 et 3, est reportée dans le Tableau 4.

La molécule du complexe  $Cu(C_6H_{12}O_4N)_2$  est représentée sur la Fig. 1. L'atome de cuivre étant centre de

symétrie, chaque partie asymétrique de la molécule se caractérise par 2 cycles:

- un cycle correspondant au chelate cuivre-acide aminé:  $Cu-N-C(2)-C(1)-O(3)-O(2)-Cu$
- un cycle oxazolidine résultant de la combinaison de l'acétaldéhyde et de la thréonine:  $N-C(5)-C(6)-O(4)-C(3)-C(4)-N$ .

L'atome de cuivre est hexacoordiné. Il est lié par 4 liaisons fortes à 2 molécules de thréonine ( $Cu-N = 2,01$ ;  $Cu-O(2) = 1,96 \text{ \AA}$ ; angle  $N-Cu-O(2) = 84^\circ$ ), et par 2 liaisons plus faibles à 2 molécules d'eau ( $Cu-O(1) = 2,54 \text{ \AA}$ ). La liaison cuivre-eau fait un angle de  $80^\circ$  avec le plan des autres liaisons.

Le complexe est donc le bis(diméthyl-2,5-oxazolidine-carboxylate-4) de cuivre dihydraté.

Les Tableaux 5 et 6 donnent les longueurs et angles de liaison dans la molécule, ainsi que les déviations standard sur ces valeurs (Ahmed, Hall, Pippy & Saunderson, 1967), ces distances et ces angles sont tout à fait comparables à ceux que l'on trouve dans la thréonine cristallisée (Shoemaker *et al.*, 1950), dans le bis-prolinate de cuivre hydraté (Mathieson & Welsh, 1952) et dans le complexe glycolle-cuivre (Freeman, Snow, Nitta & Tomita, 1964).

En ce qui concerne le groupement carboxyle  $C(1), O(3), O(2)$ ,

l'atome de carbone ayant l'hybridation  $sp^2$ , les 4 atomes  $C(1), C(2), O(2)$  et  $O(3)$  doivent se trouver dans même plan. Cela est effectivement réalisé dans la structure puisque la somme des angles de sommet  $C(1)$  est égale à  $360^\circ$ . Les 2 longueurs de liaison carbone-oxygène  $C(1)-O(3)$  et  $C(1)-O(2)$ , qui sont égales dans la thréonine (1,24 et 1,25 Å) sont différentes dans le complexe, = 1,216 et 1,278 Å. Freeman a constaté un phénomène tout à fait analogue lors de la complexation du glycolle par le cuivre.

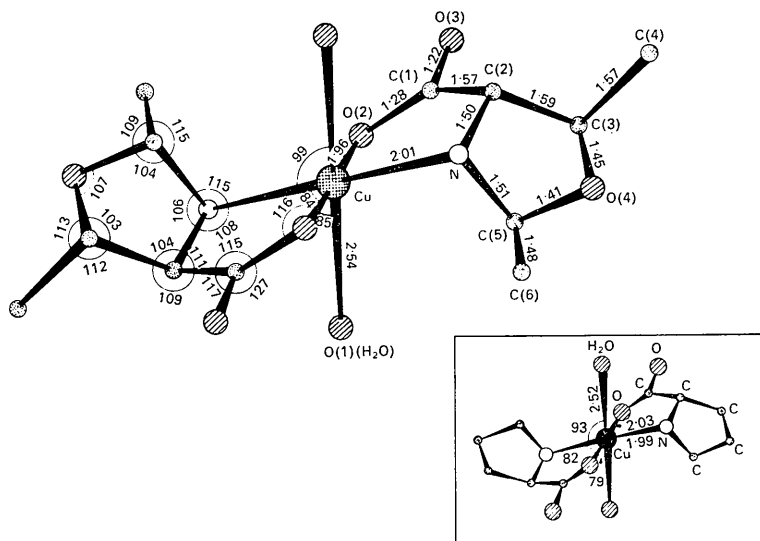


Fig. 1. Distances et angles trouvés dans la molécule du complexe  $Cu(C_6H_{12}O_4N)_2$ . La molécule du prolinate de cuivre, d'après Mathieson & Welsh (1952), est représentée en médaillon.

Les molécules du complexe se placent aux sommets de la maille et au centre de la face (100). Elles réalisent un empilement serré dans le plan (100) et plus lâche dans la direction de l'axe *a*. Dans cette direction, on ne trouve aucune distance intermoléculaire inférieure à 3,7 Å. Cela implique que les liaisons intermoléculaires dans cette direction sont faibles, ce qui rend compte de l'existence du plan de clivage (100) signalé dans la partie expérimentale.

Au contraire, dans le plan (100) nous avons relevé des distances nettement plus courtes, et 3 d'entre elles sont inférieures à 3 Å (Fig. 2):

$$O(2)_{[0,1/2,1/2]} - O(1)_{[000]} = 2,76 \text{ \AA};$$

$$O(3)_{[000]} - O(1)_{[010]} = 2,82$$

$$O(3)_{[0,1/2,1/2]} - N_{[000]} = 2,98.$$

Ces 3 distances anormalement courtes peuvent cor-

respondre à des liaisons hydrogène puisqu'elles concernent:

- d'une part les atomes d'oxygène O(2) et O(3) de la fonction polaire carboxyle;

- d'autre part l'atome d'azote de la fonction amine et l'atome d'oxygène O(1) de la molécule d'eau.

Mathieson & Welsh (1952) ont d'ailleurs trouvé des liaisons H identiques dans le prolinat de cuivre hydraté.

Cependant il ne faut pas exclure la possibilité que l'une de ces 3 distances ne corresponde pas à une liaison H. En effet, la distance intramoléculaire séparant l'atome d'azote de la molécule d'eau est égale à 3,0 Å; elle pourrait éventuellement correspondre à une liaison H.

### Conclusion

L'analyse de la structure cristalline du composé  $C_{12}H_{24}O_8N_2Cu$  nous a permis de trouver sa véritable formule développée. Ce complexe se replace bien

Tableau 5. Longueurs de liaisons et déviations standard

Liaisons	Longueurs	Déviations standard	Longueurs correspondantes dans la thréonine cristallisée (Schoemaker <i>et al.</i> , 1950)	Bis-prolinat de cuivre (Mathieson & Welsh, 1952)
Cu—O(1)	2,542 Å	0,020 Å		2,52 ± 0,04 Å
Cu—O(2)	1,962	0,015		2,03
Cu—N	2,013	0,014		1,99
O(2)—C(1)	1,278	0,029	1,25 ± 0,01 Å	1,24
C(1)—O(3)	1,216	0,037	1,24	1,24
C(1)—C(2)	1,569	0,032	1,52	1,50
C(2)—N	1,501	0,041	1,49	1,52
C(2)—C(3)	1,595	0,031	1,54	1,52
C(3)—O(4)	1,463	0,038	1,42	
C(3)—C(4)	1,569	0,041	1,50	
O(4)—C(5)	1,415	0,029		
C(5)—N	1,506	0,038		1,53
C(5)—C(6)	1,483	0,043		

Tableau 6. Angles de liaisons et déviations standard

Liaisons	Angles	Déviations standard	Angles correspondants dans la thréonine cristallisée	Angles correspondants dans le bis-prolinat de cuivre
O(1)—Cu—O(2)	95,46°	0,59°		101 ± 5°
O(1)—Cu—N	98,75	0,69		93
O(2)—Cu—N	83,86	0,72		82
O(3)—C(1)—O(2)	127,40	2,40	127 ± 1°	122
O(2)—C(1)—C(2)	115,33	2,14	116	120
O(3)—C(1)—C(2)	117,27	2,27	117	118
C(1)—C(2)—N	110,61	2,05	110	108
C(1)—C(2)—C(3)	108,93	2,05	113	112
N—C(2)—C(3)	103,59	1,96	108	108
O(4)—C(3)—C(2)	102,53	1,87	104	
O(4)—C(3)—C(4)	112,61	2,03	110	
C(2)—C(3)—C(4)	111,95	2,09	113	
O(4)—C(5)—N	103,85	1,92		
O(4)—C(5)—C(6)	108,51	2,12		
N—C(5)—C(6)	115,39	2,15		
Cu—N—C(2)	108,31	1,49		112
C(2)—N—C(5)	106,09	1,87		108
C(5)—N—Cu	116,38	1,50		113
C(3)—O(4)—C(5)	106,54	1,81		
Cu—O(2)—C(1)	115,95	1,50		116

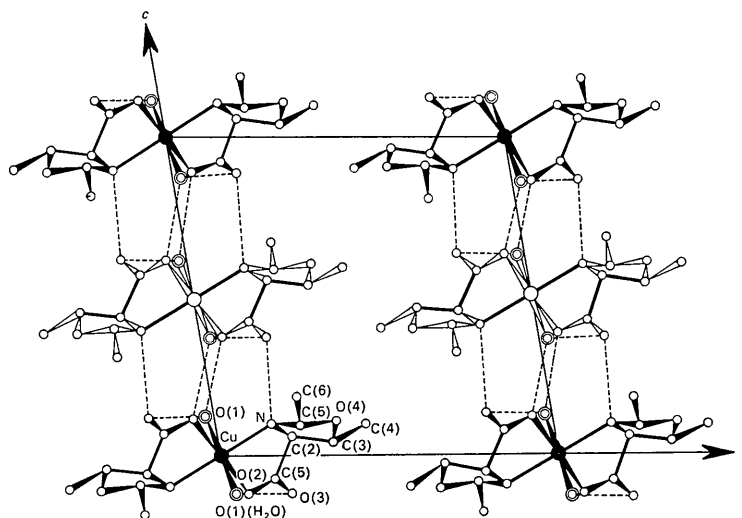


Fig. 2. Projection de la structure suivant l'axe binaire *b*. Les liaisons hydrogène sont représentées par des pointillés.

parmi d'autres chélates déjà connus du cuivre et d'acides aminés (Freeman, 1967).

Cette formule permet de donner une interprétation satisfaisante des spectres d'absorption dans le visible et dans l'infrarouge (Larchères, 1970). Les bandes caractéristiques du spectre infrarouge sont les suivantes :

- une bande faible à  $2200\text{ cm}^{-1}$  qui apparaît dans tous les  $\alpha$  amino-acides non disubstitués; elle est attribuée à la vibration de tension de N-H.

- on trouve dans la région  $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  une série de bandes considérée par Bergman, Zimkin & Pinchas (1952) comme caractéristique des cycles oxazolidines, et dans la région  $830\text{--}890\text{ cm}^{-1}$  une bande qui d'après Habermehl (1963) est encore plus caractéristique des oxalidines que les précédentes.

- vers  $1620\text{ cm}^{-1}$  se situe un pic caractéristique du groupement carboxyle.

- 2 petites bandes à  $1670\text{ cm}^{-1}$  et une bande large vers  $3450\text{ cm}^{-1}$  ont été également observées dans le prolinat de cuivre hydraté par Graddon & Munday (1961); ces auteurs les considèrent comme caractéristiques des complexes de cuivre et d'acides aminés hydratés, et ils les attribuent aux liaisons hydrogène intermoléculaires. Nous avons vu que les liaisons intermoléculaires étaient les mêmes dans ces 2 produits, ce qui explique la similitude de leurs spectres infrarouge.

Enfin, grâce à cette étude cristallographique, il a été possible de proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du complexe étudié (Aune, Larchères, Maldonado & Pierrot, 1970).

Ce travail a été fait en collaboration avec l'Institut de Pétrochimie de la Faculté des Sciences de Marseille - Saint Jérôme.

### Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & SAUNDERSON, C. P. (1967). *NRC Crystallographic Programs for the IBM 360 System*, Divisions of Pure Physics and Chemistry, National Research Council, Ottawa, Canada.
- Asahi Chemical Industry Co. Ltd. (1965). *Fr.* 1, 406, 157 (cl. c. 07) du 16 juillet 1965.
- AUNE, J. P., LARCHÈRES, G., MALDONADO, P. & PIERROT, M. (1970). *Chem. Comm.* p. 1351.
- BELIKOV, V. M., KUZNETSOVA, N. I. & SAFONOVA, E. N. (1967). *Khim. Priv. Soedin.* 3 (1), 31.
- BERGMANN, E. D., ZIMKIN, E. & PINCHAS, S. (1952). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 71, 168.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1959). Oak Ridge National Laboratory 59-4-37.
- CRUICKSHANK, D. W. J. & ROBERTSON, A. P. (1953). *Acta Cryst.* 6, 698.
- FREEMAN, H. C. (1967). *Advanc. Protein Chem.* 22, 257.
- FREEMAN, H. C., SNOW, M. R., NITTA, I. & TOMITA, K. (1964). *Acta Cryst.* 17, 1463.
- GRADDON, D. P. & MUNDAY, L. (1961). *J. Inorg. Chem.* 23, 231.
- HABERMEHL, G. (1963). *Chem. Ber.* 96, 2029.
- IMADO, S. (1961). *Yakugaku Zasshi*, 81, 832.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- LARCHÈRES, G. (1970). Thèse Doctorat 3ème cycle, Marseille.
- MALDONADO, P. (1970). Thèse Doctorat Sciences Physique, Marseille, Cent. Doc. C.N.R.S.
- MATHIESON, A. A. & WELSH, H. K. (1952). *Acta Cryst.* 5, 599.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* 16, 1169.
- SATO, M., OKAWA, K. & AKABORI, S. (1957). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30, 937.
- SATO, Y., TAKAHASHI, T., IMADO, S., SUGIMOTO, N. & KOTERA, K. (1961). *Yakugaku Zasshi*, 81, 819.
- SHOEMAKER, D. P., DONOHUE, J., SCHOMAKER, V. & COREY, R. B. (1950). *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 2328.
- TAKAJI, J. (1965). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1746.