

Structure Cristalline du Complexe Cobalt(Imidazole)₂(Acetate)₂

PAR ALAIN GADET

Laboratoire de Cristallographie, Tour 44, 11 Quai St Bernard, 75005 Paris, France

(Reçu le 4 juillet 1973, accepté le 27 septembre 1973)

Crystals of $\text{Co}(\text{Im})_2(\text{Ac})_2$ are triclinic, space group $P\bar{1}$, with cell dimensions: $a=8.05$, $b=11.30$, $c=7.80$ Å, $\alpha=101^\circ$, $\beta=96^\circ$, $\gamma=92^\circ$. 1500 reflexions were collected by photographic methods on a Weissenberg goniometer. The structure has been solved by the heavy-atom method and after the refinement of structural parameters $R=0.074$. The conformation of the cobalt neighbourhood is tetrahedral, but shows an important angular deformation with respect to a regular tetrahedron. There is no pseudo-symmetry element. The orientation of the ligands is different. The crystalline cohesion is due to hydrogen bonds and van der Waals contacts between ligands.

Introduction

Le complexe $\text{Co}(\text{Im})_2(\text{Ac})_2$ a été proposé par Dobry-Duclaux & May (1970) comme modèle possible pour l'étude du site actif de la carboxypeptidase. Ces auteurs ont montré que, dans le visible, le spectre d'absorption de l'enzyme est identique à celui du complexe $\text{Co}(\text{Im})_2(\text{Ac})_2$ dissous dans un solvant organique.

La carboxypeptidase possède à l'état naturel un atome de zinc, mais son activité catalytique est augmentée quand on substitue à l'atome de zinc un atome de cobalt. L'analyse aux rayons X de Lipscomb *et al.* (1968) jusqu'à une résolution de 2 Å et les travaux de Bradshaw, Ericsson, Walsh & Neurath (1969) ont montré que, dans l'enzyme, le métal est chélaté à deux restes imidazole histidiniques et à un groupe carboxyle glutamique. L'étude du mécanisme catalytique a conduit Lipscomb (1970) à proposer pour l'atome de zinc une quatrième liaison de coordination qui permettrait une fixation directe du substrat sur le métal.

Il était alors permis d'envisager une certaine analogie entre la conformation du site actif du métalloenzyme à base de cobalt et la structure du complexe $\text{Co}(\text{Im})_2(\text{Ac})_2$ pour lequel le métal se trouve coordonné aux mêmes fonctions chimiques. La détermination de la structure cristalline de ce dernier complexe a été entreprise par la diffraction des rayons X pour apporter des informations précises sur la géométrie de l'environnement de l'ion métallique. Elle a déjà fait l'objet d'une communication préliminaire (Gadet, 1971).

Partie expérimentale

Les cristaux du complexe $\text{Co}(\text{Im})_2(\text{Ac})_2$ se présentent sous la forme de plaquettes rectangulaires. Ils ont été obtenus à partir d'une solution alcoolique. Un cristal de dimension $0,5 \times 0,3 \times 0,1$ mm a été sélectionné et les paramètres de la maille cristalline ont été déterminés à l'aide de clichés de cristal tournant et de Weissenberg. Les principales données cristallographiques sont indiquées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Données cristallographiques

Formule brute	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4\text{Co}$
Système cristallin	triclinique
Groupe spatial	$P\bar{1}$
a	$8,05$ (6) Å
b	$11,30$ (10)
c	$7,80$ (6)
α	101 (1)°
β	96 (1)
γ	92 (1)
V	685 Å ³
Z	2
D_c	$1,52$ g cm ⁻³
D_m	1,52
Radiation utilisée	Co $K\alpha = 1,7902$ Å.

1500 taches de diffraction ont été enregistrées par la méthode photographique des films superposés, avec un goniomètre de Weissenberg utilisé sous l'angle d'équinclinaison. Les corrections de Lorentz-polarisation, de Phillips et de dédoublement $K\alpha_1-K\alpha_2$ ont été apportées aux mesures des intensités diffractées. Les différents facteurs d'échelle ont été obtenus par la méthode de Wilson et la valeur du coefficient d'agitation thermique général est de 3 Å².

Résolution de la structure

L'atome de cobalt a été immédiatement localisé par le calcul de la fonction de Patterson tridimensionnelle et la structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'affinement des paramètres structuraux a été effectué par la méthode des moindres carrés en minimisant l'expression $\sum_i w_i (|F_o|_i - |F_c|_i)^2$. Il a donné au facteur R une valeur de 0,084.

Pour tenir compte de la diffusion anormale de l'atome de cobalt, une correction $\Delta f'$ a été évaluée par extrapolation sur une courbe théorique $\Delta f'$ construite en fonction de la longueur d'onde (Cromer, 1965). Pour la radiation utilisée (Co $K\alpha$), nous avons obtenu $\Delta f' = -2$ électrons; $\Delta f''$ a été ignoré. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Schaefer & Marsh (1969).

En fin d'affinement, l'état d'ionisation Co^{2+} et O^- pour les atomes O(1) et O(3) des groupes acétate a été retenu, bien qu'il n'entraîne par rapport à l'état neutre aucune variation significative des paramètres atomiques et du facteur R .

Les atomes d'hydrogène liés aux deux groupes imidazole sont nettement apparus sur les sections de la série différence. Pour les deux groupes méthyle des acétate nous avons retenu l'atome d'hydrogène qui apparaissait le mieux sur les cartes de densité électronique, et calculé la position théorique des deux autres. Les coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes 'lourds' auxquels ils sont liés leur ont été affectés. L'affinement a été poursuivi en gardant constants tous les paramètres relatifs aux atomes d'hydrogène. La valeur finale de R est de 0,074.*

* Les facteurs de structure ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30235, 12 pp., 1 microfiche). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

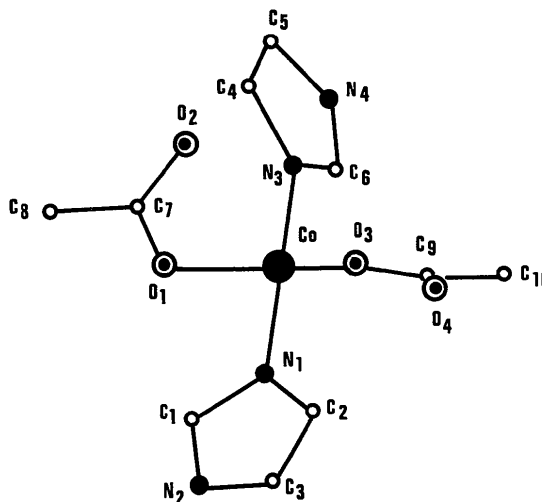


Fig.1. Projection de la structure cristalline du complexe $\text{Co}(\text{Im})_2(\text{Ac})_2$ suivant un axe parallèle à la droite d'intersection des deux plans contenant respectivement les atomes Co , $\text{N}(1)$, $\text{N}(3)$ et Co , $\text{O}(1)$, $\text{O}(3)$.

Tableau 2. Coordonnées atomiques et facteurs de température

(a) Coordonnées atomiques fractionnaires ($\times 10^4$), coefficients β_{ij} du tenseur d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$). Les écarts-types sont entre parenthèses.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Co	4162 (1)	2456 (1)	6613 (2)	74 (2)	58 (2)	136 (2)	9 (1)	19 (2)	33 (2)
O(1)	4304 (8)	883 (7)	7357 (9)	136 (12)	67 (10)	244 (14)	15 (7)	49 (10)	58 (8)
O(2)	1573 (7)	655 (7)	7326 (9)	119 (11)	69 (10)	251 (14)	12 (7)	-7 (9)	44 (8)
O(3)	3104 (7)	3489 (8)	8490 (7)	139 (10)	56 (11)	135 (10)	12 (7)	35 (8)	34 (8)
O(4)	4021 (7)	4685 (6)	6811 (7)	154 (10)	64 (10)	159 (11)	0 (7)	51 (9)	43 (7)
N(1)	6634 (8)	2674 (8)	6483 (9)	80 (11)	61 (11)	179 (13)	27 (8)	0 (9)	20 (8)
N(2)	9270 (8)	2249 (9)	6663 (9)	83 (12)	77 (13)	223 (16)	18 (8)	20 (10)	42 (11)
N(3)	2974 (8)	2292 (7)	4175 (8)	100 (10)	31 (9)	136 (12)	9 (8)	19 (9)	18 (7)
N(4)	2486 (9)	2557 (8)	1450 (8)	162 (13)	71 (11)	111 (12)	-9 (9)	18 (10)	24 (8)
C(1)	7698 (10)	1883 (10)	6955 (12)	93 (14)	75 (14)	199 (17)	24 (10)	22 (12)	34 (11)
C(2)	7561 (10)	3555 (9)	5909 (12)	113 (14)	30 (13)	224 (18)	-12 (9)	39 (12)	45 (11)
C(3)	9188 (10)	3289 (12)	6013 (12)	89 (14)	110 (17)	193 (18)	0 (10)	26 (12)	54 (13)
C(4)	1755 (10)	1402 (10)	3280 (11)	130 (14)	54 (13)	164 (16)	-13 (9)	38 (9)	23 (10)
C(5)	1457 (11)	1572 (10)	1598 (11)	154 (16)	63 (14)	144 (16)	-30 (10)	20 (12)	8 (10)
C(6)	3362 (10)	2941 (10)	3028 (11)	106 (13)	71 (14)	170 (17)	17 (9)	50 (12)	45 (11)
C(7)	2986 (9)	266 (9)	7574 (10)	103 (14)	39 (14)	132 (14)	5 (9)	17 (10)	16 (9)
C(8)	3226 (13)	-908 (11)	8101 (14)	201 (19)	25 (16)	269 (22)	4 (11)	21 (15)	68 (13)
C(9)	3244 (10)	4521 (12)	8084 (12)	115 (14)	61 (17)	134 (16)	9 (10)	-15 (11)	15 (11)
C(10)	2528 (17)	5554 (12)	9116 (15)	318 (28)	83 (17)	219 (22)	65 (16)	67 (19)	-17 (14)

Tableau 2 (suite)

(b) Coordonnées atomiques fractionnaires ($\times 10^3$) des atomes d'hydrogène et facteurs de température isotrope B (en Å^2).

	x	y	z	B
H(C1)	734	109	751	3,2
H(N2)	1040	179	691	3,5
H(C3)	1023	380	563	3,9
H(C2)	707	436	546	3,3
H(C6)	432	370	333	3,1
H(C4)	121	69	379	3,7
H(C5)	56	106	60	3,7
H(N4)	256	295	30	3,2
H(C101)	170	600	850	5,4
H(C102)	330	624	991	5,4
H(C103)	178	541	1009	5,4
H(C81)	360	-80	940	4,2
H(C82)	401	-150	764	4,2
H(C83)	218	-148	809	4,2

L'étude des variations de $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ en fonction de F_o nous a conduit à modifier la pondération au cours de l'affinement en affectant à chaque réflexion un poids $w = 1/\{[a + b(F_o)] \times \sigma^2\}$; avec $a = 0,56$ et $b = 0$ pour $|F_o| < 8,0$ et $a = -0,9$ et $b = 0,182$ pour $|F_o| \geq 8,0$, σ étant l'écart-type de $|F_o|$ évalué à partir des erreurs sur les mesures d'intensités. Les paramètres atomiques ont été reportés sur les Tableaux 2(a) et 2(b).

Un affinement par groupe rigide a été effectué en optimisant simultanément les paramètres de position et d'orientation des quatre coordinats considérés comme groupes rigides, les coordonnées de l'atome de cobalt, les paramètres d'agitation thermique isotrope et anisotrope de tous les atomes et les facteurs d'échelle. A la suite de cet affinement, le facteur R a pris une

valeur de 0,070 et la très faible variation des paramètres atomiques observés par rapport à ceux obtenus par l'affinement en matrice complète n'entraîne pas de modification significative de la géométrie de l'environnement de l'atome de cobalt.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés dans les calculs sont ceux donnés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

Les calculs nécessaires à cette étude ont été effectués au *CIRCE* sur une calculatrice IBM 36075, sauf pour le programme *ORION* mis au point sur l'ordinateur Univac 1108 de l'Université de Paris XI à Orsay. Les programmes suivants ont été utilisés: *FOTO* (Riche, 1969) pour la correction et la remise à l'échelle des mesures; *SIRIUS*, programme d'affinement en matrice complète, adapté du programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962); *ORION*, programme d'affinement par groupes rigides (André, Fourme & Renaud, 1971); *MINIMAX*, adaptation du calcul de séries de Fourier (Poyer & Fulconis, 1965); *NRC 12* pour le calcul des distances interatomiques, *NRC22* pour le calcul des plans moyens (Pippy & Ahmed, 1967).

Résultats et discussion

La 'molécule' est représentée sur la Fig. 1.

(a) Environnement de l'atome de cobalt

L'environnement tétraédrique de l'atome de cobalt (Fig. 2) présente une forte déformation par rapport à un tétraèdre régulier, cette distorsion résultant beaucoup plus de l'écart important observé entre les six angles de valence que des différences de longueurs entre les quatre liaisons de coordination (Tableau 3). Le tétraèdre constitué par les atomes O(1), O(3), N(1) et N(3) n'admet aucun pseudo-élément de symétrie. Un calcul de plans moyens dont les résultats sont portés sur le Tableau 4, montre que les quatre coordinats sont plans, leur plan moyen *Pi* faisant avec leur liaison de coordination un angle θ_i faible ($0,8^\circ$, $5,5^\circ$, $3,4^\circ$ et $1,7^\circ$). Ils ont des orientations très différentes les uns par rapport aux autres; les angles dièdres relatifs à ces plans moyens *Pi* prennent les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} \angle P1-P2 &= 116,4^\circ & \angle P2-P3 &= 66,3^\circ & \angle P3-P4 &= 128,3^\circ \\ \angle P4-P1 &= 173,2^\circ & \angle P1-P3 &= 125,1^\circ & \angle P2-P4 &= 115,8^\circ \end{aligned}$$

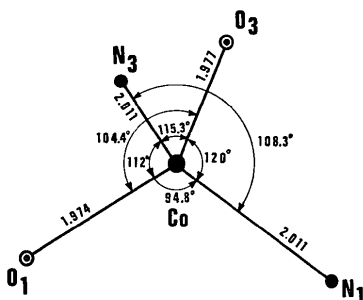


Fig. 2. Environnement tétraédrique de l'atome de cobalt. Longueurs de liaisons en Å et angles de valence en $^\circ$.

Une distorsion comparable à celle que nous venons de décrire a déjà été observée dans plusieurs autres complexes tétraédriques (Tableau 5). Il est intéressant de constater qu'une déformation surtout angulaire de l'environnement tétraédrique du métal est observée dans des composés où les coordinats sont de nature différente, que ces derniers soient des chélates ou non, qu'il existe ou non des liaisons hydrogène entre les coordinats.

Tableau 3. Distances interatomiques (en Å) et angles de valence (en $^\circ$) relatifs à l'environnement tétraédrique de l'atome de cobalt

Co-O(1)	1,974 (8)	O(1)-Co-O(3)	104,4 (0,3)
Co-O(3)	1,977 (6)	O(1)-Co-N(1)	94,8 (0,4)
Co-N(1)	2,011 (6)	O(1)-Co-N(3)	112,0 (0,4)
Co-N(3)	2,011 (6)	O(3)-Co-N(1)	120,0 (0,3)
		O(3)-Co-N(3)	115,3 (0,4)
		N(1)-Co-N(3)	108,3 (0,3)

Tableau 4. Plans moyens des coordinats

L'équation des plans moyens est de la forme $Ax + By + Cz - D = 0$, x est parallèle à a , y est dans le plan (a, b) et z est perpendiculaire à x et à y .

Coefficients de l'équation du plan		Distances des atomes au plan (en Å) et écarts-types entre parenthèses	
Plan moyen de l'acétate [O(1), O(2), C(7), C(8)] noté P1			
A	0,0419	O(1)	0,0007 (67)
B	-0,2724	O(2)	0,0007 (66)
C	-0,9613	C(7)	-0,0033 (76)
D	-5,2362	C(8)	0,0017 (105)
Plan moyen de l'imidazole [N(3), N(4), C(4), C(5), C(6)] noté P2			
A	0,7758	N(3)	-0,0041 (66)
B	-0,5716	N(4)	-0,0003 (77)
C	-0,2671	C(4)	0,0075 (92)
D	-0,4344	C(5)	-0,0047 (96)
		C(6)	0,0054 (90)
Plan moyen de l'acétate [O(3), O(4), C(9), C(10)] noté P3			
A	-0,7880	O(3)	-0,0010 (55)
B	-0,0799	O(4)	-0,0009 (59)
C	-0,06104	C(9)	0,0065 (82)
D	-5,4715	C(10)	-0,0031 (126)
Plan moyen de l'imidazole [N(1), N(2), C(1), C(2), C(3)] noté P4			
A	-0,0281	N(1)	0,0031 (70)
B	-0,3642	N(2)	0,0014 (78)
C	-0,9309	C(1)	-0,0045 (91)
D	-5,4727	C(2)	-0,0039 (91)
		C(3)	0,0017 (99)

(b) Groupe acétate

Les caractères géométriques des deux groupes acétate donnés dans le Tableau 6 sont comparables à ceux observés dans de nombreuses études. Nous citerons par exemple celle de Cotton, DeBoer, La Prade, Pipal & Ucko (1971). La disposition relative de ces groupes n'est absolument pas symétrique par rapport

Tableau 5. *Caractères géométriques de l'environnement du métal de quelques complexes tétraédriques*

	Distances en Å		Angles en °			Principales particularités
(a) Co(Im) ₂ (Ac) ₂	1,974	1,977	94,8	104,4	108,3	Liaisons hydrogène entre les coordina- tins.
	2,011	2,011	112,0	115,3	120,0	
(b) Co(C ₉ H ₁₃ N ₂) ₂	1,981	2,066	83,5	121,8	123,5	Le métal est coordiné à deux chélates bidentés.
			126,2			
(c) Zn(Im) ₂ Cl ₂	1,995	2,020	104,1	105,2	105,5	Les cycles imidazole et les ions halo- gènes sont liés par des liaisons hydrogène.
	2,239	2,258	108,5	111,5	112,0	
(d) CoCl ₄ C ₃ H ₁₁ N ₃	2,233	2,277	105,7	106,2	108,7	L'ion (CoCl ₄) ²⁻ présente une défor- mation angulaire bien qu'aucune liaison hydrogène n'ait été observée.
	2,286	2,295	109,4	111,5	115,3	

Références:

- (a) Présente étude.
 (b) Bis-(*N*-ter-butylpyrrole-2-carboxaldimino)cobalt(II) (Chin Hsuan Wei, 1972).
 (c) Di-imidazole-zinc(II) dichloride (Lundberg, 1966).
 (d) Tétrachlorocobaltate(II) d'histamine diprotonée (Bonnet & Jeannin, 1972).

à l'atome de cobalt et les angles Co-O(1)-C(7) et Co-O(3)-C(9) prennent respectivement les valeurs 121,9° (0,6) et 102,9° (0,6).

Tableau 6. *Distances interatomiques (en Å) et angles de valence (en °) des deux groupes acétate*

Les écarts-types sont entre parenthèses.			
O(1)-C(7)	1,292 (11)	O(3)-C(9)	1,268 (11)
O(2)-C(7)	1,243 (10)	O(4)-C(9)	1,268 (11)
C(7)-C(8)	1,473 (16)	C(9)-C(10)	1,457 (17)
O(1)-C(7)-C(8)	117,6 (0,8)	O(3)-C(9)-C(10)	119,8 (0,9)
O(1)-C(7)-O(2)	120,5 (0,8)	O(3)-C(9)-O(4)	122,4 (0,9)
O(2)-C(7)-C(8)	121,9 (0,8)	O(4)-C(9)-C(10)	118,8 (0,9)

(c) *Cycles imidazole*

Le Tableau 7 montre que la conformation des deux cycles imidazole ne présente pas de différence significative par rapport à celle du cycle imidazole étudié à basse température (-150°C) par Martinez-Carrera (1966).

(d) *Edifice cristallin*

La Fig. 3 montre que des liaisons hydrogène du type O...HN entre groupes acétate et imidazole assurent la cohésion cristalline dans les directions **a** et **c** du réseau. Leurs caractéristiques sont précisées dans le Tableau 8.

Tableau 7. *Longueurs de liaisons (en Å) et angles de valence (en °) des cycles imidazole du complexe Co(Im)₂(Ac)₂, les caractéristiques du cycle imidazole étudié à basse température par Martinez-Carrera sont indiquées dans la colonne notée MC*

				MC
N(1)-C(2)	1,390 (12)	N(3)-C(4)	1,397 (12)	1,378
C(2)-C(3)	1,351 (12)	C(4)-C(5)	1,362 (12)	1,358
C(3)-N(2)	1,365 (16)	C(5)-N(4)	1,392 (13)	1,369
N(2)-C(1)	1,372 (11)	N(4)-C(6)	1,341 (11)	1,349
C(1)-N(1)	1,334 (12)	C(6)-N(3)	1,315 (12)	1,326
N(1)-C(2)-C(3)	109,3 (0,8)	N(3)-C(4)-C(5)	108,2 (0,8)	109,8
C(2)-C(3)-N(2)	106,0 (0,9)	C(4)-C(5)-N(4)	106,9 (0,9)	106,3
C(3)-N(2)-C(1)	109,4 (0,8)	C(5)-N(4)-C(6)	106,6 (0,7)	107,2
N(2)-C(1)-N(1)	107,9 (0,9)	N(4)-C(6)-N(3)	112,0 (0,8)	111,3
C(1)-N(1)-C(2)	107,4 (0,7)	C(6)-N(3)-C(4)	106,3 (0,7)	105,4

Tableau 8. *Liaisons hydrogène*

O(2)...H(N2')	1,68 Å	O(3)...H(N4')	1,73 Å
H(N2)-N(2')	1,08	H(N4)-N(4')	1,08
O(2)-N(2')	2,71	O(3)-N(4')	2,80
O(2)...H(N2')-N(2)	157,2°	O(3)...H(N4')-N(4')	168°

Par contre suivant l'axe **b**, on observe seulement des contacts de van der Waals. Les distances les plus courtes sont: O(4)...C(2')=3,46 Å et O(3)...C(6')=3,32 Å.

Conclusion

La résolution de la structure du complexe Co(Im)₂(Ac)₂ par les rayons X a permis de mettre en évidence une importante distorsion angulaire de l'environnement du métal par rapport à un tétraèdre régulier et de préciser la géométrie de cette distorsion. L'absence de pseudo-élément de symétrie rend peu applicable l'utilisation de certaines théories (orbitales moléculaires, théorie du champ des coordina-...) pour une étude de la structure électronique de ce composé. Une distorsion de même type observée dans des complexes tétraédriques très différents (Tableau 5) pourrait laisser supposer que l'encombrement stérique n'est pas un critère suffisant pour en expliquer l'origine. Il serait intéressant de connaître l'influence que pourrait avoir cette distorsion angulaire sur le spectre d'absorption de ce composé.

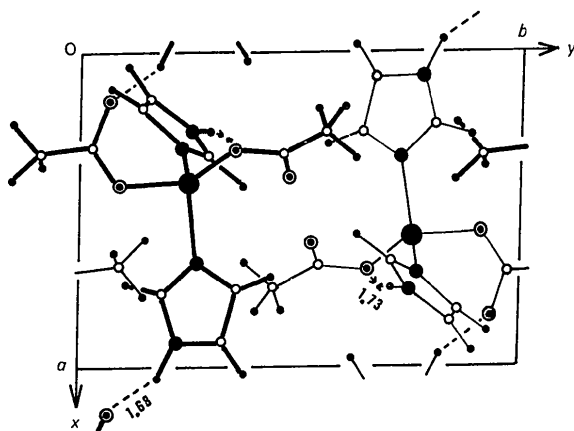


Fig. 3. Projection de la structure suivant l'axe c dans le plan (a, b) .

En utilisant le complexe $\text{Co}(\text{Im})_2(\text{Ac})_2$ comme modèle du site actif de la carboxypeptidase, Dobry-Duclaux a souligné les difficultés que cette méthode présentait. En particulier, la comparaison des spectres d'absorption a été faite lorsque les deux corps (le métalloenzyme et le complexe) étaient en solution. Dans cet état, la constitution du complexe, par suite de la dissociation, peut être différente de sa constitution à l'état cristallin.

D'après Ptak (1970), l'explication des distorsions dans les complexes simples permettrait de mieux comprendre les systèmes ions-macromolécules où certaines déformations de l'environnement du métal sont prévues et ont déjà été observées; dans le cas de la carboxypeptidase, Yon (1970) dit même que ce fait pourrait permettre et faciliter l'activité de ce métalloenzyme.

L'auteur tient à remercier Mme Dobry-Duclaux qui, après avoir effectué les cristallisations, a suggéré cette étude; Mlle Stora pour l'intérêt qu'elle a manifesté au cours de ce travail et Mme Lefèbvre pour l'aide constante qu'elle m'a apportée.

Références

- ANDRE, D., FOURME, R. & RENAUD, M. (1971). *Acta Cryst.* **27**, 2371-2380.
- BONNET, J. J. & JEANNIN, Y. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1079-1085.
- BRADSHAW, R. A., ERICSSON, L. H., WALSH, K. A. & NEURATH, H. (1969). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **63**, 1389.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CHIN HSUAN WEI (1972). *Inorg. Chem.* **5**, 1100-1105.
- COTTON, F. A., DEBOER, B. G., LA PRADE, M. D., PIPAL, J. R. & UCKO, D. A. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1664-1671.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17-23.
- DOBRY-DUCLAUX, A. & MAY, A. (1970). *Bull. Soc. Chim. Biol.* **52**, 1447-1465.
- GADET, A. (1971). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **272**, 1299-1301.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 202. Birmingham: Kynoch Press.
- LIPSCOMB, W. N. (1970). *Acc. Chem. Res.* **3**, 81-89.
- LIPSCOMB, W. N., HARTSUCK, J. A., REEKE, G. N., QUIOCHO, F. A., BETHGE, P. H., LUDWIG, M. L., STEITZ, T. A., MUIRHEAD, H. & COPPOLA, J. C. (1968). *Brookhaven Symp. Biol.* **21**, 24-90.
- LUNDBERG, B. K. S. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 901-909.
- MARTINEZ-CARRERA, S. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 783-789.
- PIPPY, M. E. & AHMED, F. R. (1967). *NRC 22; NRC 12*. National Research Council of Canada.
- POYER, N. & FULCONIS, A. (1965). *Programmes pour la détermination des structures cristallines*. C.N.R.S. Publication N° FP/1915/A1.
- PTAK, M. (1970). Ecole d'été de Roscoff: éditions du C.N.R.S. p. 70.
- RICHE, C. (1969). Diplôme d'Etudes Supérieures de Sciences Paris.
- SCHAEFFER, W. P. & MARSH, R. E. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1675-1682.
- YON, J. (1970). Ecole d'été de Roscoff: éditions du C.N.R.S. p. 99.