

International Tables for X-ray Crystallography (1967). Vol. II, 2nd ed., pp. 302–305. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 MITSUDO, T. A., SASAKI, T., WATANABE, Y. & TAKEGAMI, Y. (1978). *Chem. Commun.* pp. 252–253.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.

NEWTON, M. G., PANTALEO, N. S., KING, R. B. & CHU, C. K. (1979). *Chem. Commun.* pp. 10–12.
 PREWITT, C. T. (1966). *A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 VAND, V., EILAND, F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1144–1149

Complexe de Sodium de l'Ionophore Monensine B Monohydraté

PAR YVETTE BARRANS ET MARC ALLÉAUME

Laboratoire de Cristallographie et Physique Cristalline, LA 144 CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

ET GEORGES JÉMINET

Laboratoire de Chimie Organique Biologique, Université de Clermont-Ferrand, BP 45, 63170 Aubière, France

(Reçu le 7 juillet 1981, accepté le 20 octobre 1981)

Abstract

A sodium complex of monensin B isolated and purified by chromatography has crystallized as a monohydrate (Mon B)Na.H₂O, C₃₅H₅₉NaO₁₁.H₂O, $M_r = 696.8$. The cell is orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, with $a = 12.135$ (1), $b = 14.976$ (2), $c = 20.683$ (1) Å, $V = 3758.8$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.23$ Mg m⁻³, $F(000) = 1580$. The structure has been refined to $R = 0.029$ (for 107 atoms) for 2349 observed reflexions. The heterocyclic part of the anion wraps the cation which is coordinated to six O atoms; two hydrogen bonds between the carboxylate group of one end and the two hydroxyl groups of the other end close the anionic ring. This conformation is very similar to that already known for complexes of monensin A. The water molecule is hydrogen bonded to two anions in a new mode compared to the cell organization of the other complexes.

Introduction

La monensine est un polyéther monocarboxylique doué de propriétés antibiotiques (utilisées contre la coccidiose du poulet) et ionophores (complexation et transport de cations monovalents à travers les membranes, avec spécificité marquée pour les ions Na⁺). En fait, le produit naturel extrait du *Streptomyces monensis* est un mélange des formes voisines A, B et C séparables par chromatographie.

Les structures cristallines actuellement déterminées sont toutes de monensine A, sous forme d'acide libre monohydraté (Lutz, Winkler & Dunitz, 1971) ou sous forme de complexe: (1) anhydre et dihydraté avec le sodium (Duax, Smith & Strong, 1980), (2) anhydre avec le bromure de sodium (Ward, Wei, Hoogerheide & Popov, 1978), (3) dihydraté avec l'argent (Pinkerton & Steinrauf, 1970); les trois dernières structures sont isomorphes. On connaît de plus les mailles de plusieurs autres complexes cristallisés.

Le complexe de sodium monohydraté décrit ci-après est le premier de monensine B, laquelle se différencie de la monensine A par le remplacement d'un groupement éthyle par un groupement méthyle.

Pour plus de commodité, les diverses molécules seront désignées dans ce qui suit par (Mon X)-M.xH₂O (X = A ou B, M = cation monovalent).

Partie expérimentale

La monensine provient d'un don gracieux des Laboratoires Eli Lilly (France). Les complexes de sodium, surtout des formes A et B, ont été séparés sur colonne de chromatographie {gel de silice [Silica Gel (Merck) 0,063–0,200 mm]}, avec un mélange éther-éthanol à 95% ($v:v = 0,97:0,03$) comme éluant. La chromatographie en couche mince a confirmé la pureté de la fraction (Mon B)Na (Haney & Hoehn, 1967) recristallisée ensuite dans le méthanol [p.f.(micro.) 526–531 K]. Des deux formes, seule (Mon B)Na a

donné des cristaux valables pour les mesures de diffraction et l'échantillon utilisé de $0,15 \times 0,30 \times 0,30$ mm résulte de la taille d'une baguette prismatique. La collection des données a été réalisée à 295 K sur diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 équipé d'un monochromateur au graphite ($\lambda K\alpha_1 = 1,5405 \text{ \AA}$). Le Tableau 1 résume les données cristallographiques additionnelles et les conditions de mesures.

Le Tableau 2 rappelle les paramètres des mailles des complexes orthorhombiques de monensines A et B connus: leur comparaison montre que l'isomorphisme de maille des quatre (Mon A)M ne s'étend pas à celle de (Mon B)Na.H₂O: on est donc en présence d'une nouvelle structure cristalline.

Résolution de la structure et affinement

Le complexe supposé dihydraté au début de l'étude représentait 49 atomes à localiser sans compter les 63 atomes d'hydrogène. Nous avons utilisé les méthodes directes de résolution appliquées à un ensemble de 249

réflexions de facteurs normalisés $|E|$ supérieur à 1,57. Voici les réflexions fixant l'origine et les deux symboles nécessaires:

	$ E $	φ		$ E $
	1,0,21	2,47	90°	11,2,7
	0,5,16	2,78	90	5,7,11
	0,2,21	1,74	360	1,64.

Les huit solutions qui ont en découlé représentaient en fait deux possibilités. Les phases de la solution classée en tête, appliquées aux $|E|$, ont donné une synthèse de Fourier dont nous avons examiné les 99 pics les plus intenses. Le premier pic très supérieur aux autres et relativement isolé a été assimilé à l'ion sodium, hypothèse confirmée par l'analyse des plans de Harker de la fonction de Patterson. Plusieurs pics parmi les dix suivants représentaient probablement des atomes d'oxygène de la cage autour du cation, cinq pics mimaient un cycle incomplet et déformé doté de deux substituants. Divers petits ensembles de deux à trois pics formaient des groupes à identifier. A partir des douze pics initialement retenus d'intensité parfois moyenne, il a fallu neuf itérations (calculs de phases et synthèses de Fourier) pour localiser tous les atomes du complexe, à l'exception des deux atomes d'oxygène de l'hydroxyle du cycle E et de la seconde molécule d'eau. 15 atomes n'apparaissaient pas sur la solution de départ et l'intensité de plusieurs autres était faible. Le facteur d'accord classique $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ égal à 0,305 pour les 47 atomes faibles a baissé à 0,22 après le premier cycle d'affinement par moindres-carrés. L'oxygène de la molécule d'eau a été supprimé, celui de l'hydroxyle manquant localisé, puis l'eau a été à nouveau cherchée et seul le pic supprimé à réapparu, toujours peu intense. Son taux d'occupation s'est maintenu égal à 1 dans les calculs, l'agitation thermique étant importante et il a fallu conclure que la structure est monohydratée, avec une eau peu liée. Au stade

Tableau 1. *Données cristallographiques additionnelles et conditions de mesures*

Paramètres de maille affinés sur 25 réflexions
2677 réflexions indépendantes pour $\theta < 55^\circ$ dont 2349 non nulles
 $|I| > 3\sigma(I)$
 $\mu = 0,86 \text{ cm}^{-1}$ (pas de correction d'absorption)
Fenêtre du détecteur: hauteur = 4 mm, largeur $(1,3 + 0,5 \text{ tg } \theta)$ mm
Balayage en θ - ω , rapport de vitesse $\theta/\omega = \frac{1}{2}$
Amplitude de balayage: $(0,5 + 0,15 \text{ tg } \theta)^\circ$
Vitesse de balayage déterminée par:
 $\sigma_{\text{pré}} = 0,5$, $\sigma = 0,01$, $V_{\text{pré}} = 20^\circ \text{ min}^{-1}$, $T_{\text{max}} = 90 \text{ s}$

Contrôles:	d'intensité	d'orientation
Réflexions:	043, 133	10,0,0, 0,10,0, 0,0,16
Périodicité:	5400 s	100 réflexions

Angle d'émergence $4,5^\circ$

Tableau 2. *Rappel des paramètres de maille des complexes de la monensine A avec divers cations monovalents et de la monensine B avec le sodium*

Cristaux monocliniques et de groupe spatial $P2_1$ pour les trois premiers complexes, orthorhombiques et de groupe spatial $P2_12_12_1$ pour les autres.

	Na.2H ₂ O	Ag.2H ₂ O	Na*	Na.2H ₂ O*	K.2H ₂ O	Ag.2H ₂ O*	Tl.2H ₂ O	NaBr*	Na.H ₂ O*
a (Å)	16,3	16,4	9,218	16,387	16,39	16,46	16,35	16,618	12,135
b (Å)	9,3	9,4	12,702	18,684	18,92	18,81	19,57	18,702	14,976
c (Å)	12,7	12,7	16,274	12,792	12,74	12,73	12,59	12,923	20,683
β (°)	86,0	85,5	101,02	—	—	—	—	—	—
V (Å ³)	1920,6	1951,8	1870,4	3916,6	3950,7	3941,4	4028,4	4016,3	3758,8
Référence	(1)	(1)	(3)	(3)	(1)	(1)	(1)	(2)	(4)

Références: (1) Pinkerton & Steinrauf (1970), (2) Ward *et al.* (1978), (3) Duax *et al.* (1980), (4) ce travail.

* Structures cristallines publiées.

Tableau 3. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^4$) *des atomes Na, C, O et H (bloqués) des hydroxyles et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents* (Å^2)

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B_{eq}
Na	590 (1)	-3913 (1)	2046 (1)	3,9 (1)
C(1)	212 (3)	-4303 (2)	4150 (2)	4,2 (1)
C(2)	-614 (3)	-4256 (2)	4708 (2)	4,1 (1)
C(3)	-1541 (3)	-3588 (2)	4579 (2)	3,8 (1)
C(4)	-2235 (3)	-3722 (2)	3961 (2)	3,8 (1)
C(5)	-1711 (3)	-3375 (2)	3337 (2)	3,5 (1)
C(6)	-1383 (3)	-2383 (2)	3349 (2)	3,8 (1)
C(7)	-920 (3)	-2128 (2)	2686 (2)	4,0 (1)
C(8)	-1724 (3)	-2368 (2)	2147 (2)	4,2 (1)
C(9)	-2178 (3)	-3305 (2)	2201 (2)	3,8 (1)
C(10)	-3134 (3)	-3498 (3)	1748 (2)	4,8 (1)
C(11)	-3050 (3)	-4501 (3)	1620 (2)	5,2 (1)
C(12)	-1807 (3)	-4696 (2)	1677 (2)	4,0 (1)
C(13)	-1248 (3)	-4735 (2)	1017 (2)	4,3 (1)
C(14)	-1338 (3)	-3929 (3)	578 (2)	5,1 (1)
C(15)	-298 (3)	-3976 (3)	157 (2)	4,7 (1)
C(16)	487 (3)	-4607 (2)	520 (2)	4,4 (1)
C(17)	1581 (3)	-4228 (2)	734 (2)	3,8 (1)
C(18)	2507 (3)	-4053 (3)	253 (2)	4,9 (1)
C(19)	3274 (3)	-3521 (3)	690 (2)	4,9 (1)
C(20)	2490 (3)	-2937 (2)	1096 (2)	3,8 (1)
C(21)	2791 (3)	-2832 (2)	1808 (2)	3,4 (1)
C(22)	3979 (3)	-2527 (2)	1915 (2)	3,8 (1)
C(23)	4267 (3)	-2611 (3)	2625 (2)	4,4 (1)
C(24)	4051 (3)	-3546 (3)	2879 (2)	4,6 (1)
C(25)	2827 (3)	-3767 (2)	2780 (2)	3,6 (1)
C(26)	2532 (3)	-4726 (2)	2934 (2)	4,3 (1)
C(31)	-5 (3)	-4010 (3)	5334 (2)	5,8 (1)
C(32)	-2850 (4)	-2888 (3)	5302 (2)	6,5 (1)
C(33)	-2594 (3)	-4707 (2)	3881 (2)	5,2 (1)
C(34)	-2346 (4)	-1765 (2)	3531 (2)	5,3 (1)
C(35)	-1576 (3)	-5531 (2)	2071 (2)	5,3 (1)
C(36)	671 (4)	-5487 (3)	161 (2)	6,2 (1)
C(37)	2176 (4)	-3520 (3)	-355 (2)	6,3 (1)
C(38)	4170 (4)	-1564 (3)	1676 (2)	6,2 (1)
C(39)	4406 (4)	-3642 (4)	3588 (2)	7,5 (1)
O(41)	352 (2)	-5041 (2)	3877 (1)	5,6 (1)
O(42)	709 (2)	-3601 (2)	4003 (1)	5,0 (1)
O(43)	-2262 (2)	-3672 (2)	5130 (1)	4,7 (1)
O(44)	98 (2)	-2578 (2)	2548 (1)	4,3 (1)
O(45)	-2541 (2)	-3502 (1)	2838 (1)	3,7 (1)
O(46)	-1346 (2)	-3932 (1)	2014 (1)	3,6 (1)
O(47)	-82 (2)	-4816 (2)	1127 (1)	3,9 (1)
O(48)	1416 (2)	-3370 (1)	1048 (1)	3,6 (1)
O(49)	2598 (2)	-3694 (1)	2097 (1)	3,4 (1)
O(50)	2163 (2)	-3158 (1)	3118 (1)	3,9 (1)
O(51)	1412 (2)	-4907 (1)	2786 (1)	4,2 (1)
O(81)	277 (3)	-1661 (2)	582 (2)	10,0 (3)
H(441)	550	2541	2930	9,7
H(501)	1696	3509	3460	9,7
H(511)	992	4934	3211	9,7

d'affinement $R = 0,085$, les atomes d'hydrogène des groupements CH ou CH_2 ont été introduits en positions théoriques bloquées. D'après les synthèses-différence de Fourier suivantes, les trois atomes d'hydrogène des hydroxyles et 21 sur les 27 hydrogènes des groupements méthyles ont été localisés. Les atomes absents

ont été placés théoriquement et quelques positions expérimentales rectifiées légèrement. Il a été impossible de localiser ceux de la molécule d'eau trop agitée. Un affinement général des paramètres des 107 atomes a montré une bonne stabilisation des positions atomiques et des coefficients d'agitation thermique isotropes pour les atomes d'hydrogène $B_{\text{iso}}(\text{H})$, anisotropes pour les autres atomes. Les valeurs moyennes des $B_{\text{iso}}(\text{H})$ égales à 9,7 (hydroxyles), 8,5 (méthyles) et 5,2 Å^2 ont été définitivement bloquées au cours des derniers cycles. La valeur finale de R est égale à 0,029. La dernière synthèse-différence de Fourier ne montre aucune anomalie.

Nous n'avons pas déterminé la configuration absolue du complexe (Mon B)Na.H₂O, nous basant sur celle du complexe (Mon A)Ag.2H₂O.

Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) pour les atomes C, O, Na et ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes H. Le programme d'affinement par blocs diagonaux est dérivé de celui de F. R. Ahmed.

Les résultats numériques sont donnés dans le Tableau 3 et sur la Fig. 1.*

Les longueurs moyennes des trois types de liaisons (avec l'écart-type de distribution) se répartissent comme suit: pour les 33 liaisons C—C: 1,529 (0,011) Å; pour les 10 liaisons C—O(éther): 1,446 (0,014) Å; pour les 3 liaisons C—O(hydroxyles): 1,423 (0,020) Å.

Analyse de la structure

Liaisons hydrogène intramoléculaires

Deux liaisons hydrogène entre les deux hydroxyles du cycle A et le groupement carboxylique déprotoné à l'autre extrémité de l'anion participent au maintien d'une conformation cyclique (Tableau 4a). Le groupement carboxylique est trop éloigné du cation (O...Na: 4,07 et 4,15 Å) pour former des liaisons avec lui: (Mon B)Na.H₂O, pas plus que les autres monensines, n'est un sel complexe, alors que c'est le cas par exemple du complexe de sodium de la nigéricine avec une distance O(carboxylique)...Na: 2,25 Å (Barrans, Alléaume & David, 1980).

La distance O(44)...O(50) est voisine de celle de 2,96 Å observée dans (Mon A)Na.2H₂O, proximité que les auteurs ont considérée comme une liaison hydrogène. La position trouvée ici pour l'hydrogène

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36537: 19 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

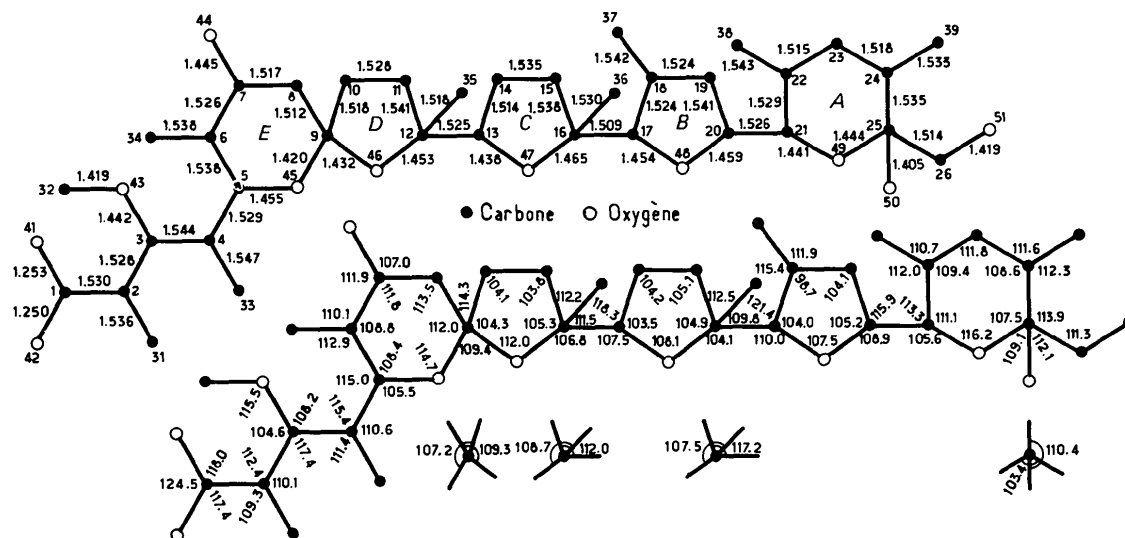


Fig. 1. Numérotation atomique, longueurs (Å) et angles de liaisons (°). Ecart-type moyens: $\sigma(\text{C-C})$ 0,005, $\sigma(\text{C-O})$ 0,004 Å; $\sigma(\text{C-C-C})$ 0,3, $\sigma(\text{C-C-O})$ 0,3, $\sigma(\text{C-O-C})$ 0,2°.

Tableau 4. Analyse de la structure

(a) Liaisons hydrogène et distances Na...O intramoléculaires ($\sigma = 0,01$ Å) et angles O-H...O ($\sigma = 0,4^\circ$)

O(41)...O(51)	2,60	Na...O(44)	2,33
O(41)...H(511)	1,59	Na...O(46)	2,35
O(42)...O(50)	2,63	Na...O(47)	2,47
O(42)...H(501)	1,65	Na...O(48)	2,43
O(50)...O(44)	2,90	Na...O(49)	2,46
O(50)...H(441)	2,20	Na...O(51)	2,35
O(41)...H(511)-O(51)	176,5	O(44)-H(441)...O(50)	128,9
O(42)...H(501)-O(50)	153,5		

(b) Relations intermoléculaires ($\sigma = 0,01$ Å); code de symétrie: (I) x, y, z ; (II) $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$; (III) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$; (IV) $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$

O(81)...O(48)	3,06	O(48)...O(81)...O(41.IV - b)	136,7
O(81)...O(41.IV - b)	2,78		
H(221)...H(102,1 + a)	2,21	H(381)...H(152,III)	2,27
H(393)...H(541,1 + a)	2,30	O(51)...H(571.IV)	2,59
H(392)...H(363,II + b)	2,26	H(333)...H(383,IV)	2,32
O(43)...H(131,II - a + b)	2,47	H(353)...H(571,IV)	2,17
H(312)...H(323,III + c)	2,17		

(c) Environnement du méthyle C(36)

H(361,1)...H(341,IV)	2,45	H(363,1)...H(392,II + b - c)	2,26
H(362,1)...C(32,II - a + b - c)	3,25		

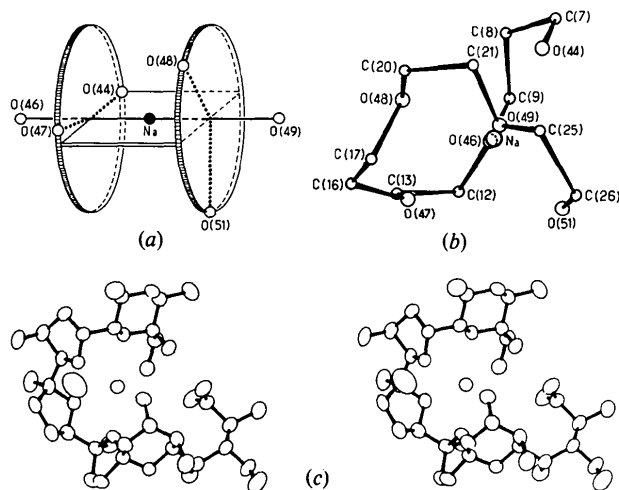


Fig. 2. (a) Schéma de l'environnement oxygéné du sodium. (b) Enchaînement polyoxyméthylénique autour du sodium. (c) Projection stéréoscopique (ORTEP, Johnson, 1965).

fixé sur O(44), à 2,20 Å de O(50) avec un angle voisin de 129° , nous conduit à émettre des réserves quant à cette interprétation.

Interactions intramoléculaires cation-ligandes

Six autres atomes d'oxygène, quatre des hétérocycles A, B, C et D et deux d'hydroxyles, entourent le cation sodium à des distances comprises entre 2,33 et 2,47 Å (Tableau 4a). On notera que les plus courtes distances O...Na qui impliquent les atomes O(46), O(44) et O(51) fixés respectivement sur les cycles extrêmes (E du spiro et A) sont inférieures de 0,1 Å aux autres. Rien d'aussi net n'existe dans les autres complexes de

monensine. La cage de celle-ci semble être la plus resserrée qu'on ait observée jusqu'à présent [moyenne des distances O...Na(Å) (Mon A)Na: 2,45; (Mon A)Na.2H₂O: 2,43; (Mon B)Na.H₂O: 2,40]. Comme dans les autres structures de complexes de polyéthers carboxyliques que nous avons examinées, lorsque le cation est dans le plan bissecteur des orbitales libres de l'oxygène de l'hétérocycle, il correspond à cette position une distance oxygène...cation courte: c'est le cas ici pour O(46)...Na. Cette organisation est en accord avec l'hypothèse d'une interaction oxygène éther...cation de type essentiellement électrostatique (Pullman, 1974).

L'analyse des distances et des angles entre le sodium et les six ligandes O(44), O(46), O(47), O(48), O(49) et

O(51) nous amène à schématiser l'environnement du cation non par un octaèdre déformé mais par l'arrangement de la Fig. 2(a): les quatre atomes O(44), O(47), O(48) et O(51) sont aux sommets d'un scalénoèdre déformé, les atomes O(46) et O(49) étant très voisins respectivement des plans $\text{Na}\cdots\text{O}(44)\cdots\text{O}(47)$ et $\text{Na}\cdots\text{O}(48)\cdots\text{O}(51)$: on a ainsi deux groupes d'atomes dont la réorganisation en fonction du cation ou éventuellement de molécules d'eau peut être décrite par des rotations autour de $\text{O}(46)\cdots\text{Na}\cdots\text{O}(49)$.

Rôle de la molécule d'eau

La molécule d'eau, très agitée, forme pont entre l'oxygène carboxylique O(41) d'un anion et l'oxygène éther O(48) du cycle *B* d'un autre anion; l'angle correspondant, proche de 137° , indique que les deux atomes d'hydrogène, non localisés au cours de la détermination de structure, participent très probablement à ces interactions. Cette molécule d'eau occupe, par rapport au cation, une position différente de celle de l'atome de brome dans (Mon A)NaBr ou de celle de l'une ou de l'autre des molécules d'eau de (Mon A)Na.2H₂O. Le mode d'hydratation de cette dernière fait intervenir les atomes O(44) et O(50) d'un anion, et O(43) et O(51) d'un autre anion: ce mode est à rapprocher de celui indiqué pour (Mon A)Ag.2H₂O où les atomes concernés sont O(44) et O(50) d'un anion, et seulement O(51) d'un autre anion. Néanmoins dans ces trois complexes hydratés, l'eau est en relation au total avec six atomes d'oxygène différents qui témoignent du caractère hydrophile de certaines zones 'externes' de la molécule (Sandeaux, Seta, Jéminet, Alléaume & Gavach, 1978). D'autre part dans les trois structures de complexes de sodium, la relation entre l'hydratation et les distances cation-ligandes ne semble se manifester que par l'oxygène O(51). En effet, les distances homologues rappelées dans le Tableau 5 sont les mêmes pour (Mon B)Na.H₂O et (Mon A)Na, tandis que (Mon A)Na.2H₂O, hydratée sur O(51) présente des valeurs significativement différentes.

Contacts intermoléculaires

Outre le pont formé par la molécule d'eau, divers contacts de van der Waals peu étroits existent entre chaque molécule et six voisines, surtout entre groupements méthyles. Les deux distances O...H sont à la limite du contact (Tableau 4b).

Tableau 5. Environnement de l'atome O(51) (Å)

	(Mon B) Na.H ₂ O	(Mon A) Na	(Mon A) Na.2H ₂ O
O(41)...O(H ₂ O)	2,78 (1)	—	—
O(51)...O(H ₂ O)	—	—	2,85
O(41)...O(51)	2,60 (1)	2,58	2,51
O(51)...Na	2,35 (1)	2,38	2,45

Tableau 6. Angles de torsion ($^\circ$) ($\sigma = 0,9^\circ$) dans l'enchaînement polyoxyméthylénique (atomes 1 à 26 = carbone, atomes 41 à 51 = oxygène)

41-1-2-3	-120,9	12-13-47-16	-164,6
42-1-2-3	59,8	13-47-16-17	150,7
1-2-3-4	56,9	47-16-17-48	-67,9
2-3-4-5	-80,4	16-17-48-20	-165,9
3-4-5-45	-175,3	17-48-20-21	-115,7
4-5-45-9	-173,9	48-20-21-49	48,6
5-45-9-46	65,9	20-21-49-25	179,9
45-9-46-12	92,5	21-49-25-26	179,2
9-46-12-13	122,1	49-25-26-51	-59,1
46-12-13-47	58,7		

Conformation

L'anion est replié autour du cation grâce aux torsions successives de l'enchaînement polyoxyméthylénique (Tableau 6, Fig. 2b, c). Les valeurs des angles sont comparables à celles trouvées pour (Mon A)Na et (Mon A)Na.2H₂O, sans toutefois permettre de superposition avec l'un de ces anions.

La conformation des cycles est caractérisée par leurs divers angles dièdres. Les valeurs observées ici sont très voisines de celles de (Mon A)Na.2H₂O pour les cycles *A*, *B* et *C*, de celles de l'acide (Mon A)H pour le cycle *D* et de celles de (Mon A)Na pour le cycle *E*. Les deux cycles pyranes extrêmes ont une forme chaise déformée; parmi les trois cycles furannes intermédiaires, le cycle *C*, située au milieu, paraît le plus souple: il adopte ici une conformation de type enveloppe par rapport à C(13), proche de celle observée dans (Mon A)Na.2H₂O.

Dans la Mon B, un groupement méthyle [C(36)] a remplacé le groupement éthyle [C'(30)-C'(31)] fixé sur le carbone C(16) du cycle *C* de la Mon A. Cette substitution ne montre pas de répercussion directe sur la conformation locale de l'anion dans ce complexe: ceci semble logique, car l'encombrement au niveau du méthylène C'(30) n'est guère modifié et la suppression du groupement méthyle C'(31) qui est rejeté vers l'extérieur de l'anion, donc très dégagé, est sans effet local. Par contre, cette variation d'encombrement n'est plus négligeable par rapport à l'environnement et des molécules voisines viennent en contact par trois groupements avec les trois atomes d'hydrogène liés à C(36) (Tableau 4c).

Conclusion

En comparant les structures des complexes de monensine A et B avec le sodium, nous retiendrons pour (Mon B)Na.H₂O trois points:

(i) il n'apparaît pas de perturbation intramoléculaire due au remplacement du groupement éthyle par un groupement méthyle sur le carbone C(16);

(ii) l'existence d'une zone hydrophile externe importante est confirmée;

(iii) la légère variation de la cage complexante s'explique par la variation du type d'hydratation, mais l'organisation cristalline n'induit pas d'autre modification intramoléculaire significative.

Ce travail a été fait dans le cadre de la Recherche Coopérative sur Programme 80/605 du CNRS.

Références

- BARRANS, Y., ALLÉAUME, M. & DAVID, L. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 936–938.
- DUAX, W. L., SMITH, G. D. & STRONG, P. D. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6725–6729.
- HANEY, M. E. & HOEHN, E. E. (1967). *Antimicrob. Agents Chemother.* pp. 349–352.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LUTZ, W. K., WINKLER, F. K. & DUNITZ, J. D. (1971). *Helv. Chim. Acta*, **54**, 1103–1108.
- PINKERTON, M. & STEINRAUF, L. K. (1970). *J. Mol. Biol.* **49**, 533–546.
- PULLMAN, A. (1974). *Mol. Quantum Pharmacol.* pp. 401–411.
- SANDEAUX, R., SETA, P., JÉMINET, G., ALLÉAUME, M. & GAVACH, C. (1978). *Biochim. Biophys. Acta*, **511**(3), 499–509.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- WARD, D. L., WEI, K. T., HOogerHEIDE, J. G. & POPOV, A. I. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 110–115.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1149–1154

Structures of *N,N'*-Propylenebis[(2-hydroxy-1-naphthyl)methaniminato]nickel(II) and *N,N'*-Propylenebis[(2-hydroxy-1-naphthyl)methaniminato]copper(II)-0.5-Dimethyl Sulphoxide

BY FARIDA AKHTAR AND MICHAEL G. B. DREW

Department of Chemistry, The University, Whiteknights, Reading RG6 2AD, England

(Received 24 April 1981; accepted 27 October 1981)

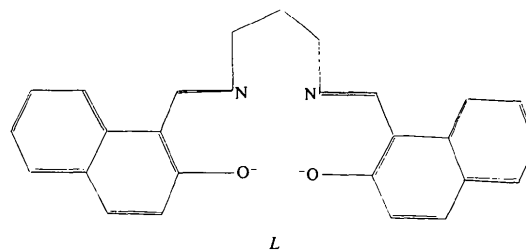
Abstract

$C_{25}H_{20}N_2NiO_2$, [NiL], $M_r = 438.9$, is orthorhombic, space group $Cmc2_1$, with $a = 30.78$ (1), $b = 8.498$ (6), $c = 7.76$ (1) Å, $U = 2030.2$ Å³, $Z = 4$. $C_{25}H_{20}CuN_2O_2 \cdot 0.5C_2H_6OS$, [CuL.0.5Me₂SO], $M_r = 482.8$, is monoclinic, space group $C2/c$, with $a = 23.416$ (11), $b = 9.24$ (1), $c = 20.194$ (11) Å, $\beta = 102.1$ (1)°, $U = 4272.7$ Å³, $Z = 8$. 722 above-background diffractometer-measured reflections have been refined to $R = 0.058$ for [NiL] and 1276 to 0.075 for [CuL.0.5Me₂SO]. In both structures the metal coordination sphere is square planar. In [NiL] the molecule has crystallographically imposed m symmetry with Ni–O 1.866 (6) and Ni–N 1.871 (8) Å. The two parts of the molecule are folded so as to form an angle of 37.0 (1)° between the two metalocycle planes. In [CuL] the bond lengths are Cu–O 1.904 (11), 1.917 (10) and Cu–N 1.989 (12), 1.971 (13) Å. The two metalocycles intersect at 6.1 (1)°. The trimethylene group is slightly disordered. The solvent Me₂SO group is also disordered over two possible

orientations around the twofold axis. It seems likely that this variation in the conformation of the two molecules as indicated by the different folds is due to packing effects.

Introduction

The crystal structure of the 1:1 molecular complex of nickel and *N,N'*-ethylenebis[(2-hydroxy-1-naphthyl)-methanimine] and a comparison of its characteristics with the corresponding salicylideneimine complex have



0567-7408/82/041149-06\$01.00

© 1982 International Union of Crystallography