

Table 4. Conformations of the aglycone ring observed in various steroids

Ring	A	B	C	D	Lactone	Reference*
chair	chair	chair	chair	envelope	C17 $\beta$	1
chair	chair	chair	chair	envelope	C17 $\beta$	2
flattened	puckered	puckered	puckered	envelope	C17 $\beta$	3
flattened	flattened	flattened	flattened	half chair	C17 $\beta$	4
flattened	flattened	chair	chair	envelope	C17 $\beta$	5
chair	chair	chair	chair	envelope	C17 $\beta$	6
chair	chair	chair	chair	chair	C17 $\beta$	7
chair	half chair	sofa	half chair	half chair	C17 $\beta$ I	10
chair	half chair	chair	half chair	half chair	C17 $\beta$ II	10

\* For references see Table 3.

orientation at C(17), for its activity. Further, except for the hydroxyl substituent at C(11), all the others are in the  $\beta$  orientation which further ensures the activity. One may further add that minor variations observed in the conformation of the steroid nucleus induced by the substituents do not affect the activity of the molecule (Table 4).

The authors thank Dr K. K. Purushothaman of Captain Srinivasa Murthy Research Institute for Ayurveda and Siddha for providing the sample and MN thanks the Council of Scientific and Industrial Research, India, for financial support.

#### References

- BOWMAN, W. C. & RAND, M. J. (1980). *Text Book of Pharmacology*, 2nd ed, pp. 77–78. Oxford: Blackwell.
- CRUICKSHANK, D. W. J., BUJOSA, A., LOVELL, F. M. & TRUTER, M. R. (1961). In *Computing Methods and The Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, edited by R. PEPINSKY & J. M. ROBERTSON. Oxford: Pergamon Press.
- GABE, E. J., LEE, F. L. & LE PAGE, Y. (1985). *Crystallographic Computing 3*, edited by G. M. SHELDRICK, C. KRUGER & R. GODDARD, pp. 167–174. Oxford: Clarendon Press.
- GILARDI, R. D. & KARLE, I. L. (1970). *Acta Cryst.* B26, 207–218.

- GO, K. & KARTHA, G. (1981). *Cryst. Struct. Commun.* 10, 1329–1334.
- GO, K., KARTHA, G. & CHEN, J. P. (1980). *Acta Cryst.* B36, 1811–1819.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- KARLE, I. L. & KARLE, J. (1969). *Acta Cryst.* B25, 436–442.
- KARTHA, G. & GO, K. (1981). *Cryst. Struct. Commun.* 10, 1323–1327.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MESSERSCHMIDT, A. (1980). *Cryst. Struct. Commun.* 9, 1185–1194.
- MESSERSCHMIDT, A., HONE, E. & STRECKENBACH, B. (1981). *Cryst. Struct. Commun.* 10, 141–148.
- MOTHERWELL, W. D. S. & CLEGG, W. (1978). *PLUTO*. Program for plotting molecular and crystal structures. Univ. of Cambridge, England.
- REPKE, K. R. & DITTRICH, F. (1982). In *Current Topics in Membranes and Transport*, edited by F. BONNER & A. KLINZELLER. New York: Academic Press.
- REPKE, K. R. & PORTIUS, H. J. (1966). *Sci. Pharm. Proc.* 1, 39–57.
- ROHRER, D. C., DUAX, W. L. & FULLERTON, D. S. (1976). *Acta Cryst.* B32, 2893–2895.
- ROHRER, D. C. & FULLERTON, D. S. (1980). *Acta Cryst.* B36, 1565–1568.
- ROHRER, D. C., FULLERTON, D. S., YOSHIOKA, K., KITATSUJI, E., AHMED, K. & FROM, A. H. L. (1983). *Acta Cryst.* B39, 272–280.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SHIONO, R. (1968). *A Block-Diagonal Least-Squares Program for the IBM 1130 Computer*. Dept. of Crystallography, Univ. of Pittsburg, USA.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.
- STRYER, L. (1975). *Biochemistry*, p. 774. San Francisco: W. H. Freeman & Co.
- THOMAS, R., BOUTAGY, J. & GELBART, A. (1974). *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 191, 219–231.
- THOMAS, R., BROWN, L., BOUTAGY, J. & GELBART, A. (1980). *Circ. Res. Suppl.* I, 46, 167–172.

*Acta Cryst.* (1988). C44, 1070–1076

## Détermination Structurale du Poly{bis[(butoxycarbonylméthylcarbamoxyloxy)-4 butyl]-1,2 butène-1 yne-3 ylène} [poly(4BCMU)] par Minimisation des Energies d'Interactions Moléculaires

PAR CATHERINE BROUTY, PIERRE SPINAT ET ANNICK WHULER

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie des Universités Pierre et Marie Curie et Paris VII, associé au CNRS (UA 09), 4 place Jussieu, Tour 16, 75252 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 16 novembre 1987, accepté le 3 février 1988)

**Abstract.** (C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)<sub>n</sub>, M<sub>r</sub> = (508)<sub>n</sub>, orthorhombic, Pmab, a = 53.75 (2), b = 10.997 (3), c = 4.880 (5) Å, V = 2885 (7) Å<sup>3</sup>, Z = 4, D<sub>x</sub> = 1.17 Mg m<sup>-3</sup>, λ(Cu Kα)

= 1.54178 Å, μ = 0.72 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 1096, T = 293 K, R = 0.17. The refinement is not carried out in a trivial way. First, refinement of a structural model for

0108-2701/88/061070-07\$03.00

© 1988 International Union of Crystallography

poly(4BCMU) is based on the minimization of all conformation and van der Waals packing interactions between non-bonded atoms. The viability of the solutions is then checked against the X-ray structure amplitudes of only 40 reflections, owing to the poor quality of the disordered single crystal of poly(4BCMU). The planar conformation of the poly(4BCMU) molecule is stabilized by strong intramolecular N—H...O hydrogen bonds parallel to the backbone. The side-chain conformations are very developed (ribbon width  $\sim 37$  Å). The plane of the polymer molecule is parallel to (920). The polymer ribbon stacking distance, 3.78 Å, of poly(4BCMU) is characteristic of polydiacetylene urethanes ( $\sim 3.8$  Å). The poly(4BCMU) structure is compared with those of poly(4pBPU) and poly(4PU).

**Introduction.** Les polydiacétylènes font aujourd'hui l'objet de nombreuses études tant expérimentales que théoriques, du fait de leurs propriétés électriques et optiques, liées à la délocalisation des électrons  $\pi$  le long de leur chaîne polymère.

Parmi ceux-ci, les poly( $n$ BCMU),\* admettant comme radical  $R=(\text{CH}_2)_n\text{OCONHCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  (avec  $n=3$  et 4), bénéficient d'une attention toute particulière. En effet, contrairement à la plupart des polymères, ils sont solubles dans les solvants organiques courants, ce qui élargit grandement les moyens d'investigation. Par ailleurs, ils présentent un changement de couleur en fonction de la température tant en solution qu'à l'état solide (la composition du solvant peut jouer également).

Il semble aujourd'hui admis que dans l'ensemble de ces phénomènes interviennent à la fois les liaisons hydrogène intramoléculaires, ainsi que l'état conformationnel et électronique de la chaîne polymère. La connaissance de la structure moléculaire, à l'état cristallin, du poly(4BCMU) apparaît donc comme un objectif tout à fait essentiel.

\* Composés diacétyléniques: Lèxique.

1PU ou HDP: 2,4-Hexadiyne 1,6-bis(phényluréthane) ou bis(phénylcarbamate) de hexadiyne-2,4 diy-1,6.

1BCMU ou HDBCMU: 2,4-Hexadiyne 1,6-bis(butylcarboxyméthyluréthane) ou bis(butoxycarbonylméthylcarbamate) de hexadiyne-2,4 diy-1,6.

2BCMU ou ODBCMU: 3,5-Octadiyne 1,8-bis(butylcarboxyméthyluréthane) ou bis(butoxycarbonylméthylcarbamate) de octadiyne-3,5 diy-1,8.

3BCMU ou DDBCMU: 4,6-Décadiyne 1,10-bis(butylcarboxyméthyluréthane) ou bis(butoxycarbonylméthylcarbamate) de décadiyne-4,6 diy-1,10.

4BCMU ou DDBCMU: 5,7-Dodécadiyne 1,12-bis(butylcarboxyméthyluréthane) ou bis(butoxycarbonylméthylcarbamate) de dodécadiyne-4,6 diy-1,12.

Poly 4PU ou poly DDDPU: Poly[5,7-Dodécadiyne-1,12 bis(phényluréthane)] ou poly{bis(phénylcarbamoxy)-4 butyl-1,2 butène-1 yne-3 ylène}.

Poly 4pBPU ou poly DDDpBPU: Poly[5,7-Dodécadiyne-1,12 bis(*p*-bromophényluréthane)] ou poly{bis(*p*-bromophénylcarbamoxy)-4 butyl-1,2 butène-1 yne-3 ylène}.

C'est pourquoi, dans le prolongement de l'étude que nous avons menée sur la polymérisation à l'état solide du 4BCMU, nous avons entrepris de déterminer la structure cristalline de ce composé à l'état quasi-polymère.

**Partie expérimentale.** Les cristaux initiaux de 4BCMU monomère (produit synthétisé par G. N. Patel\*), se présentent sous forme de plaquettes légèrement bleutées, la teinte provenant de la très grande polymérisabilité du composé. Quelques heures sous rayonnement X suffisent pour qu'ils acquièrent un éclat métallique caractéristique des composés polydiacétyléniques.

L'étude cristallographique de la solution-solide monomère-polymère forme (II), avec en particulier l'évolution des paramètres de la maille cristalline en fonction du taux de polymérisation, a déjà fait l'objet d'une publication (Brouty, Spinat, Sichére & Whuler, 1986).

L'examen des clichés de Weissenberg et de précession obtenus à partir de monocristaux de 4BCMU préalablement irradiés aux rayons X, a permis d'établir que la solution-solide forme (II), quasi-polymère (plus de 95% de polymère),† présente le groupe spatial *Pmab* pour une structure centrosymétrique (Brouty *et al.*, 1986), cas généralement observé dans les composés polydiacétyléniques [poly(4pBPU), poly(4PU)...].

Cependant la nature désordonnée de la solution solide et les contraintes cristallines liées à la polymérisation, font que seules les intensités de 43 réflexions, essentiellement de type *hk0*, ont pu être mesurées, la diffraction des plans *hkl* étant extrêmement diffuse.

Il est certain que dans ces conditions, vu le nombre très réduit d'informations, les méthodes classiques de détermination structurale par rayons X ne peuvent être appliquées.

Nous avons donc utilisé le programme *CRYSP* (Pérez, Sarko & Tran, 1985)‡ qui fait appel à des méthodes d'affinement utilisant la minimisation conjointe de l'énergie d'interactions moléculaires et du facteur de fiabilité rayons X.

Le programme repose sur la méthode dite de 'packing', méthode qui a déjà fait ses preuves, en particulier dans les études structurales de biopolymères (Vergelati, 1984).

Elle n'implique de connaître, dans un premier temps, que les informations cristallographiques de l'espace direct, paramètres de maille, éléments de symétrie, et

\* Allied Chemical Corporation, PO Box 6, Solvay, New York 13209, EU.

† Des études complémentaires sur monomères n'ont pas permis de confirmer l'existence de la forme (III) et laissent donc penser à la présence d'un artefact de diffraction.

‡ Communiqué par Serge Pérez du Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CNRS), Université Scientifique et Médicale de Grenoble.

évidemment un modèle moléculaire théorique qui, au cours des affinements, pourra se déformer et se déplacer (rotation–translation) à l'intérieur de la maille cristalline.

Les informations provenant de l'espace réciproque, c'est-à-dire les amplitudes des facteurs de structure, ne sont utilisées qu'en fin de résolution, après affinement en énergie, à titre de sélection puis de vérification du modèle structural retenu. Elles permettent, de plus, d'améliorer la précision de celui-ci.

Cependant, la spécificité de nos molécules liée à la grande flexibilité conformationnelle des branches latérales, a impliqué de tester préalablement l'efficacité du programme.

Pour cela nous avons 'dégradé' les structures cristallographiques du 1PU monomère (Whuler, Spinat & Brouty, 1984) et du 4pBPU polymère (Spinat, Brouty, Whuler & Sichére, 1985) déterminées de façon classique par rayons X, et vérifié que CRYSP régénérerait bien la bonne solution.

Ces études ont permis de préciser notre stratégie et de mettre au point un protocole d'affinement en énergie pour la résolution structurale du poly(4BCMU).

*Solution initiale.* Un modèle moléculaire plan du poly(4BCMU) a été établi en s'appuyant en particulier sur les caractéristiques des branches latérales des composés monomères 1BCMU (Spinat, Whuler & Brouty, 1983), 2BCMU (Whuler, Spinat & Brouty, résultats non publiés), 3BCMU (Enkelmann, Wenz, Müller, Schmidt & Wegner, 1984), ainsi que du poly(4pBPU) (Spinat *et al.*, 1985).

De plus, compte-tenu de l'aspect bleuté et de l'éclat métallique des cristaux utilisés, ainsi que des résultats des différentes études portant sur la configuration électronique des chaînes polymères de polydiacétyléniques (corrélation entre état électronique et

stabilité), nous avons adopté une structure de chaîne acétylénique pour la molécule du poly(4BCMU) (Sixl, 1985; Huber, Sigmund, Kollmar & Sixl, 1985).

Restait à positionner la molécule polymère dans la maille. En fait, les chaînes polymères se développant suivant *c*, il s'agissait donc de déterminer l'orientation et la position par rapport aux deux autres axes cristallographiques, d'un plan parallèle à *c* (Brouty *et al.*, 1986). Plusieurs considérations nous ont conduits à choisir le plan formant un angle de 45° avec les axes *a* et *b*, et passant par le centre de la maille.

En effet, à partir de ce plan, les éléments de symétrie génèrent deux familles de plans parallèles distants de 3,9 Å, valeur proche des 3,75–3,80 Å observés comme distance d'empilements 'inter-rubans polymères' dans les structures de polymères établies à ce jour.

De plus, il existe sur le cliché de diffraction Seeman Bohlin, à la distance interréticulaire  $d = 4,04$  Å, une raie de forte intensité, la 920, pouvant indiquer que la grande densité électronique correspondant au plan polymère est située au voisinage du plan cristallographique (920).

Notons enfin, que cette disposition constitue un point de départ d'autant plus crédible, qu'elle satisfait correctement à l'encombrement spatial des groupements latéraux de la chaîne polymère (largeur de chaîne ~ 35 Å).

*Minimisation de l'énergie.* Dans la première étape, l'affinement en énergie a donc consisté à libérer successivement rotation, puis conformations de l'unité asymétrique polymère passant par le centre  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

Compte-tenu du nombre d'atomes indépendants (38 dont 20 hydrogène), nous avons dû prendre soin de travailler avec un nombre réduit de paramètres conformationnels, judicieusement choisis, afin de faciliter dans la procédure de minimisation, la discrimination de la bonne solution (affinement basé sur environ 300 énergies d'interactions répulsives, intra et intermoléculaires, indépendantes). En effet, le choix des conformations introduites dans les paramètres variables, est apparu comme essentiel, dans la mesure où certaines d'entre elles jouent un rôle charnière dans le processus de recherche des minimums d'énergie [C(4), O(2), C(8), C(10), C(12)].

Au cours des différents cycles, distances et angles de valence sont laissés fixes. Nous avons donc volontairement minoré très fortement la contribution des termes d'"énergie conformationnelle", afin de privilégier les solutions correspondant à un minimum d'énergie d'interactions de van der Waals entre atomes non liés. Ces dernières ont été évaluées à partir de fonctions potentielles approchées de type quadratique  $E_{VDW} = k(d_0 - d)^2$  (Pérez, Vergelati & Tran, 1985).

Lors de l'affinement en rotation globale de la molécule polymère autour de l'axe *c*, deux puits de potentiels apparaissent admettant pratiquement une même valeur pour l'énergie d'interactions (Fig. 1).

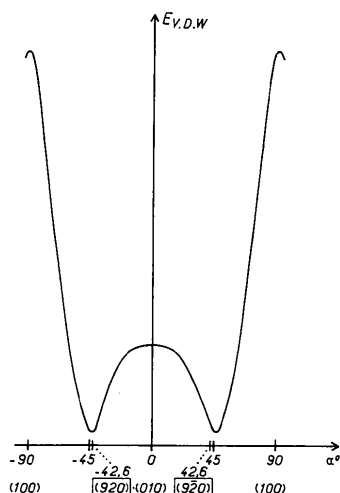


Fig. 1. Variation de l'énergie d'interactions répulsives intra- et intermoléculaires lors de la rotation de la molécule de poly(4BCMU) autour de *c*.

Tableau 1. Angles dièdres conformationnels de la molécule de poly(4BCMU) après affinements (précision  $\pm 1^\circ$ )

	Affinements en énergie		Affinements RX	
	$\varphi_{\text{sol.I}}$	$\varphi_{\text{sol.II}}$	$\varphi_{\text{sol.I}}$	$\varphi_{\text{sol.II}}$
C(4)	-14,5	-3,0	-20,0	+5,0
C(5)	+180,0	+179,0	+175,0	-177,0
C(6)	-171,5	-169,0	-167,0	+174,0
O(1)	-179,5	-179,5	-176,0	+179,0
C(7)	+178,0	+178,0	+175,0	+178,0
O(2)	+5,0	-14,5	+5,0	-14,5
N	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0
C(8)	-150,5	-175,0	-158,0	-177,0
C(9)	-47,5	-40,0	-41,0	+24,0
O(3)	-12,0	-16,5	-28,5	-16,5
O(4)	+168,5	+164,0	+151,5	-170,0
C(10)	+82,0	+97,0	+98,0	+133,0
C(11)	+117,0	+118,0	+124,0	+166,0
C(12)	+96,5	+84,5	+97,5	+106,0
C(13)	+147,0	+144,0	+142,5	+160,0
HI(C13)	+116,5	+129,0	+116,0	+129,0
Facteur de reliabilité R.X.			0,17	0,26

Le premier occupe quasiment la position initiale, le second se situant à environ  $90^\circ$ . Notons qu'en terme de plans cristallographiques, ces deux solutions correspondent sensiblement aux orientations respectives des plans (920) et (9 $\bar{2}$ 0). Bien qu'à priori nous puissions penser qu'il s'agit de deux positions équivalentes, dans la mesure où la maille est orthorhombique et où ces plans sont pratiquement à  $45^\circ$  de part et d'autre du plan (010) pris comme plan de référence, en fait il n'en est rien puisqu'en terme d'empilement de rubans polymères, on constate en analysant la table des interactions intermoléculaires que l'environnement atomique inter-rubans n'est pas strictement identique pour les deux solutions. Ceci a donc impliqué de prendre en considération ces deux cas et de les traiter en parallèle lors des affinements effectués sur les conformations (Tableau 1).

*Minimisation rayons X.* Afin de lever cette indétermination apparaissant lors de la minimisation en énergie, et de confirmer ou d'infirmer la validité de la structure cristalline trouvée, nous avons effectué à partir des deux jeux de coordonnées obtenus, une série d'affinements portant sur les facteurs de structure rayons X.

Pour cela, nous avons utilisé les 43 réflexions indépendantes dont nous avons pu mesurer les intensités: cristal de 4BCMU  $0,9 \times 0,5 \times 0,04$  mm préalablement irradié pendant 700 h aux rayons X [ $\lambda(\text{Cu K}\alpha)$ ],  $T = 293$  K, diffractomètre Philips PW 1100, monochromateur graphite, méthode 'flying step scan', corrections de Lorentz-polarisation, pas de correction d'absorption, facteurs de diffusion atomique (Cromer & Mann, 1968). Compte-tenu du nombre d'atomes indépendants intervenant dans l'unité asymétrique et du nombre extrêmement restreint d'informations rayons X, les variables utilisées pour chaque atome ne peuvent être les coordonnées atomiques, mais uniquement le paramètre conformationnel

(angle dièdre  $\varphi$ ), les caractéristiques de valence restant fixes. De plus, aucun affinement des facteurs de température individuels n'a été effectué. Une même valeur,  $B = 12 \text{ \AA}^2$ , a été fixée pour l'ensemble des atomes, en référence aux valeurs trouvées lors de la détermination structurale à température ambiante du monomère 1BCMU (Spinat *et al.*, 1983).

Dans ces conditions, les valeurs finales du facteur de reliabilité rayons X auxquelles nous avons abouti

$$R_{\text{sol.I}} = 0,17 \text{ et } R_{\text{sol.II}} = 0,26$$

ne laissent aucun doute quant à la solution à retenir ainsi que sur sa validité.

En effet, cette valeur de  $R = 0,17$  représente dans ce mode d'affinement, un excellent critère de crédibilité pour la structure trouvée (Zugenmaier & Sarko, 1976).

Les facteurs de structure sont reportés dans le Tableau 2, et les coordonnées atomiques dans le Tableau 3. Les caractéristiques de valence et de conformation sont récapitulées dans le Tableau 4.\*

**Discussion.** Le polymère (Fig. 2) se développe avec une périodicité de  $4,880 \text{ \AA}$  (c), la partie acétylénique de la chaîne formant un angle  $\gamma = 15,6^\circ$  avec le vecteur translatore **c** (Fig. 3). La molécule présente une conformation très développée dont les caractéristiques sont comparées dans le Tableau 5 à celles du poly(4pBPU) et du poly(4PU). Tous les atomes C, N, O, jusqu'à la fonction uréthane comprise, sont quasiment contenus dans le plan polymère ( $\pm 0,1 \text{ \AA}$ ), ce plan polymère étant, après affinement, pratiquement parallèle ( $\Delta \sim 4^\circ$ ) à la famille des plans cristallographiques (920). Seuls les carbones du butyl situés à l'extrémité des groupements latéraux et l'oxygène O(3) de l'ester carbonyle s'en écartent notablement ( $\Delta[\text{O}(3)] = 1,2 \text{ \AA}$ ).

La position trouvée pour O(3) est d'ailleurs en accord avec les prévisions faites par Chang & Hsu (1985) dans leur étude du poly(4BCMU) en spectroscopie IR. En effet, ils estimaient que le groupement C=O de l'ester carbonyle devait former un angle important avec l'axe de la chaîne polymère; or nous trouvons dans la structure un angle de  $72^\circ$  entre C(9)-O(3) et l'axe **c**. De même, ils prévoient que le plan de la fonction uréthane devait être contenu dans le plan polymère, ce qui est pratiquement le cas ici, puisque ces deux plans ne forment entre eux qu'un angle de  $9^\circ$ .

Notons par ailleurs que les faibles écarts au plan polymère observés pour les quatre  $\text{CH}_2$  reliant les groupements latéraux à la chaîne polymère, se traduisent par des conformations voisines de la position

\* La liste des coordonnées atomiques des hydrogène a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44751: 1 p.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Liste des facteurs de structure (facteur de pondération  $w$  différent de 1,0 pour les réflexions présentant une incertitude de mesure)

H	K	L	w	$F_{obs}$	$F_{calc}$
2	0	0	1,0	183	158
4	0	0	1,0	183	173
6	0	0	1,0	69	91
8	0	0	1,0	17	20
10	0	0	1,0	107	119
12	0	0	1,0	22	8
14	0	0	1,0	9	5
16	0	0	1,0	47	39
18	0	0	1,0	42	55
20	0	0	1,0	43	26
22	0	0	1,0	17	15
0	-2	0	1,0	17	23
-1	-2	0	1,0	54	66
-2	-2	0	1,0	17	30
-3	-2	0	1,0	68	71
-4	-2	0	1,0	86	85
-5	-2	0	1,0	32	31
-6	-2	0	1,0	91	91
-7	-2	0	1,0	99	99
-8	-2	0	1,0	22	41
-9	-2	0	1,0	204	195
-10	-2	0	1,0	183	251
-11	-2	0	1,0	161	127
-12	-2	0	1,0	103	112
-13	-2	0	1,0	54	25
-14	-2	0	1,0	28	29
-15	-2	0	1,0	22	30
-16	-2	0	1,0	54	35
-17	-2	0	1,0	17	8
-18	-2	0	1,0	32	21
-19	-2	0	1,0	28	43
0	-4	0	0,3	43	60
-1	-4	0	0,1	17	17
-2	-4	0	0,1	17	31
-3	-4	0	0,3	43	40
-4	-4	0	0,1	9	8
-5	-4	0	0,1	9	4
-6	-4	0	0,1	9	4
-7	-4	0	0,1	22	41
-8	-4	0	0,3	86	74
-9	-4	0	0,1	17	22
-10	-4	0	0,3	65	31
0	0	1	0,5	26	18

Tableau 3. Positions atomiques ( $\times 10^4$ ) (précision suivant les trois directions  $\sim 0,04$  Å)

	x	y	z
C(1)	4974	5102	6210
C(2)	4929	5329	9090
C(3)	4749	6197	9850
C(4)	4666	7138	7875
C(5)	4459	7875	9120
C(6)	4328	8652	7050
O(1)	4150	9361	8525
C(7)	4022	10212	7020
O(2)	4006	10506	4600
N	3870	10752	8855
C(8)	3652	11380	8065
C(9)	3640	12188	5600
O(3)	3828	12705	4810
O(4)	3424	12350	4245
C(10)	3294	13333	4795
C(11)	3249	14026	2025
C(12)	3002	13725	930
C(13)	2878	14834	-415

d'équilibre et tout à fait équivalentes à celles existant dans le poly(4pBPU) (Tableau 6). Contrairement aux hypothèses avancées par Chance (1985) et Eckhardt, Prusik & Chance (1985), il n'existe donc pas de distorsions significatives, révélatrices de contraintes moléculaires importantes créées par les liaisons hydro-

Tableau 4. Longueurs (Å) et angles ( $^\circ$ ) de liaison dans la molécule de poly(4BCMU) [C—H 1,00; N—H 0,93; code de symétrie (i) 1-x, 1-y, 1-z; précision  $\pm 0,01$  Å et  $\pm 2^\circ$ ]

C(1)—C(1)	1,23	C(1)—C(1)—C(2)	117
C(1)—C(2)	1,45	C(1)—C(2)—C(2')(+e)	116
C(2)—C(2')(+e)	1,37	C(2')(+e)—C(2)—C(3)	124
C(2)—C(3)	1,41	C(1)—C(2)—C(3)	119
C(3)—C(4)	1,48	C(2)—C(3)—C(4)	121
C(4)—C(5)	1,50	C(3)—C(4)—C(5)	110
C(5)—C(6)	1,50	C(4)—C(5)—C(6)	112
C(6)—O(1)	1,43	C(5)—C(6)—O(1)	107
O(1)—C(7)	1,38	C(6)—O(1)—C(7)	116
C(7)—O(2)	1,23	O(1)—C(7)—O(2)	137
C(7)—N	1,35	O(1)—C(7)—N	104
N—C(8)	1,41	O(2)—C(7)—N	119
C(8)—C(9)	1,50	C(7)—N—C(8)	122
C(9)—O(3)	1,22	N—C(8)—C(9)	123
C(9)—O(4)	1,35	C(8)—C(9)—O(3)	120
O(4)—C(10)	1,32	C(8)—C(9)—O(4)	120
C(10)—C(11)	1,57	O(3)—C(9)—O(4)	120
C(11)—C(12)	1,47	C(9)—O(4)—C(10)	118
C(12)—C(13)	1,54	O(4)—C(10)—C(11)	108
		C(10)—C(11)—C(12)	110
		C(11)—C(12)—C(13)	112

gène; celles-ci contribuent, par contre, à stabiliser fortement la structure plane de la chaîne polymère (Chang & Hsu, 1985).

Comme dans tous les polydiacétylènes uréthanes, la rigidité du plan polymère est assuré par des liaisons hydrogène intramoléculaire N—H...O [N...O(2) 2,91; H(N)...O(2) 1,98 Å; angle N—H(N)...O(2) 176°] situées ici sensiblement dans ce plan ( $\Delta < 0,2$  Å). Le poly(4BCMU) possède donc des liaisons hydrogène plus fortes que le poly(4pBPU) [N...O(2) 2,98; H(N)...O(2) 2,16 Å; angle N—H(N)...O(2) 161°] et presque parallèles à la direction C(2)...C(2') de la chaîne polymère [angle de 6° pour le poly(4BCMU), 35° pour le poly(4pBPU)].

Toutes ces caractéristiques expliquent très certainement le rôle important que semblent jouer les liaisons hydrogène dans le phénomène de 'thermochromisme' (rouge  $\leftrightarrow$  jaune) observé pour ce composé.

En effet Walters, Painter, Ika & Frisch (1986), dans leur étude du poly(4BCMU), attribuent à la rupture des liaisons hydrogène intramoléculaires, le changement de couleur ainsi que le pic endothermique des diagrammes ATD apparaissant vers 388–393 K. Cette interprétation qui s'appuie sur l'analyse des spectres IR est en bon accord avec les hypothèses que nous avons émises à partir des diagrammes ATD réalisés avec des produits cristallisés, et selon lesquelles, à 392 K, il y a fusion intramoléculaire du poly(4BCMU) (Brouty *et al.*, 1986).

L'arrangement structural global du poly(4BCMU) est tout à fait semblable à celui du poly(4PU) (Fig. 4). Il se caractérise par des empilements de rubans plans se développant suivant *c* [longueur de chaîne  $\sim 2400$  unités de base (Patel & Walsh, 1979)], disposés en forme de 'chevrons' et parallèles à la famille de plans (920). La largeur de ces rubans est définie par

l'encombrement latéral des molécules de poly(4BCMU), soit sensiblement 37 Å. Les caractéristiques d'empilement de ces rubans polymères sont très voisines de celles observées dans le poly(4pBPU) et le poly(4PU). En effet la distance d'empilement est égale à 3,78 Å pour des distances de 3,775 et 3,748 Å

déterminées respectivement dans la cas du poly(4pBPU) et du poly(4PU); de plus dans ces composés, deux rubans consécutifs se correspondent sensiblement par un glissement latéral relatif  $T$  de 3,8–3,9 Å.

La structure du poly(4BCMU) (Fig. 2) est constituée par un assemblage de chaînes polymères dont la cohésion intermoléculaire est assurée par des forces d'interaction du type van der Waals. Ces contacts inter-rubans polymères, à l'exception de l'oxygène O(3) situé hors du plan polymère, sont généralement faibles, y compris ceux assurant la cohésion entre molécules polymères consécutives disposées en 'chevrons'. La

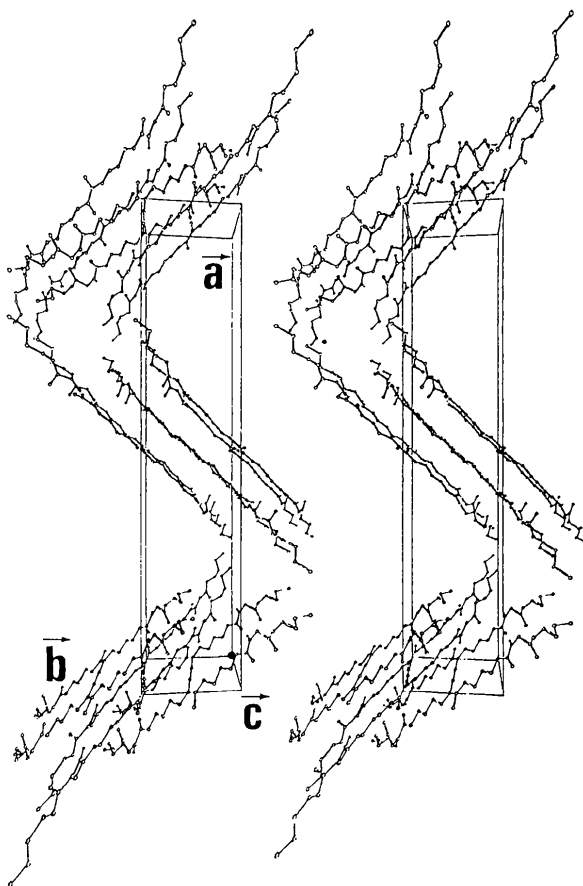


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la maille cristalline du poly(4BCMU).

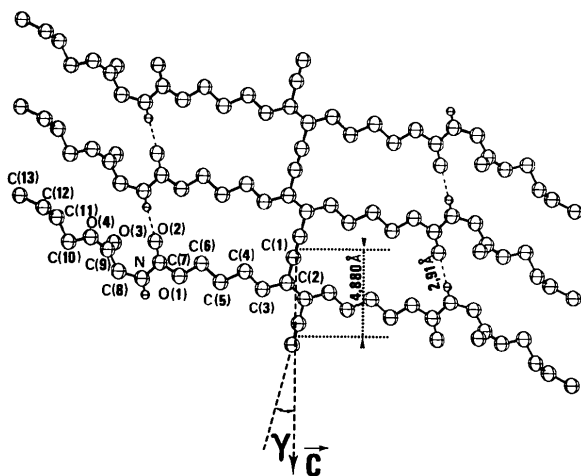


Fig. 3. Projection sur le plan (920) de la molécule de poly(4BCMU).

Tableau 5. Conformations des molécules polymères diacétyléniques (précision  $\pm 1^\circ$ )

Angle ( $^\circ$ ) entre plans moyens	Poly(4BCMU)	Poly(4pBPU)	Poly(4PU)
Polydiacétylène/ <i>n</i> -butyl	13	20	28
Polydiacétylène/amide	9	12	17
<i>n</i> -Butyl/amide	4	8	15
Polydiacétylène/butoxy-carbonylméthyl	62		
Polydiacétylène/phényle		40	39
Amide/butoxycarbonylméthyl	55		
Amide/phényle		31,5	31,5

Tableau 6. Comparaison entre les caractéristiques conformationnelles des atomes définissant le plan polymère dans le poly(4BCMU) et dans le poly(4pBPU) (précision  $\pm 1^\circ$ )

Angle ( $^\circ$ ) de torsion	Poly(4BCMU)	Poly(4pBPU)
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	-20	-23
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	175	-173,5
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	-167	-177
C(4)–C(5)–C(6)–O(1)	-176	-179
C(5)–C(6)–O(1)–C(7)	175	-174,5
C(6)–O(1)–C(7)–O(2)	5	0,5
C(6)–O(1)–C(7)–N	180	180

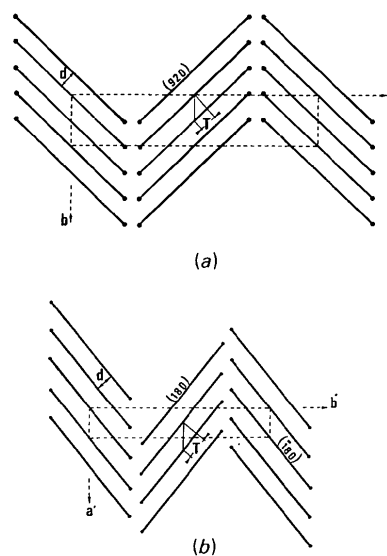


Fig. 4. Représentation schématique de l'empilement des feuillets de rubans polymères dans (a) le poly(4BCMU) et (b) le poly(4PU).

faiblesse des forces d'interactions intermoléculaires contraste donc avec la grande rigidité des rubans polymères assurée par la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires fortes.

Nous remercions très vivement le Dr Pérez pour nous avoir communiqué le programme CRYSP, et le Dr Patel pour nous avoir fourni le composé.

#### Références

- BROUTY, C., SPINAT, P., SICHÈRE, M. C. & WHULER, A. (1986). *Z. Kristallogr.* **176**, 13–28.
- CHANCE, R. R. (1985). *Polydiacetylenes*, édité par D. BLOOR & R. R. CHANCE, pp. 239–256. Dordrecht: Martinus Nijhoff.
- CHANG, C. & HSU, S. L. (1985). *Makromol. Chem.* **186**, 2557–2567.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–323.
- ECKHARDT, H., PRUSIK, T. & CHANCE, R. R. (1985). *Polydiacetylenes*, édité par D. BLOOR & R. R. CHANCE, pp. 25–39. Dordrecht: Martinus Nijhoff.
- ENKELMANN, V., WENZ, G., MÜLLER, M. A., SCHMIDT, M. & WEGNER, G. (1984). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **105**, 11–39.
- HUBER, R., SIGMUND, E., KOLLMAR, C. & SIXL, H. (1985). *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds*, Partie VII, *Polydiacetylene*, édité par H. KUZMANY, M., MEHRING & S. ROTH, pp. 249–252. Berlin: Springer.
- PATEL, G. N. & WALSH, E. K. (1979). *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **17**, 203–208.
- PÉREZ, S., SARKO, A. & TRAN, V. H. (1985). Communication privée.
- PÉREZ, S., VERGELATI, C. & TRAN, V. H. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 262–267.
- SIXL, H. (1985). *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds*, Partie VII, *Polydiacetylene*, édité par H. KUZMAN, M. MEHRING & S. ROTH, pp. 240–245. Berlin: Springer.
- SPINAT, P., BROUTY, C., WHULER, A. & SICHÈRE, M. C. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 1452–1455.
- SPINAT, P., WHULER, A. & BROUTY, C. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 1084–1087.
- VERGELATI, C. (1984). Thèse de doctorat de 3ème cycle. Univ. Scientifique et Médicale de Grenoble, France.
- WALTERS, G., PAINTER, P., IKA, P. & FRISCH, H. (1986). *Macromolecules*, **19**, 888–894.
- WHULER, A., SPINAT, P. & BROUTY, C. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 693–696.
- ZUGENMAIER, P. & SARKO, A. (1976). *Biopolymers*, **15**, 2121–2136.

*Acta Cryst.* (1988). **C44**, 1076–1080

## Structure of Clitocine at 173 K

BY STEVEN B. LARSON, RANDALL J. MOSS,\* GANESH D. KINI AND ROLAND K. ROBINS

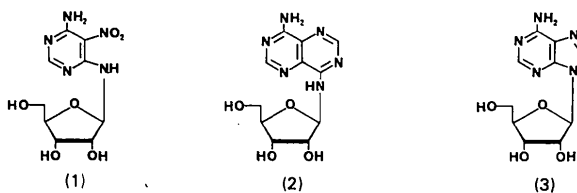
*Nucleic Acid Research Institute, 3300 Hyland Avenue, Costa Mesa, California 92626, USA*

(Received 2 November 1987; accepted 15 February 1988)

**Abstract.** 5-Nitro-4-( $\beta$ -D-ribofuranosylamino)pyrimidine-6-amine,  $C_9H_{13}N_5O_6$ ,  $M_r = 287.23$ , monoclinic,  $C2$ ,  $a = 8.162(2)$ ,  $b = 6.4803(15)$ ,  $c = 21.680(4)$  Å,  $\beta = 90.94(2)^\circ$ ,  $V = 1146.5(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.664$  g cm<sup>-3</sup>,  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 1.54178$  Å),  $\mu = 11.704$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 600$ ,  $T = 173$  K,  $R = 0.0374$  for 2300 reflections ( $F \geq 4\sigma_F$ ); at  $T = 295$  K,  $a = 8.210(3)$ ,  $b = 6.523(2)$ ,  $c = 21.736(6)$  Å,  $\beta = 91.09(2)^\circ$ ,  $V = 1163.9(6)$  Å<sup>3</sup> and  $D_x = 1.639$  g cm<sup>-3</sup>. The non-sugar portion is planar with each O atom of the nitro group intramolecularly hydrogen bonded to the H atoms of the two adjacent amino functions. The base is in the *anti* conformation,  $\chi(O1'-C1'-N4-HN4) = 80.2(2)^\circ$ . The sugar moiety is disordered around the twofold axis. Conformer I is  $C_{1'}$ -*exo* of form  $1T^2$ ,  $P = 134.3^\circ$  and  $\tau_m = 42.5^\circ$ ; conformer II is  $O_{4'}$ -*endo*- $C_{1'}$ -*exo* of form  $1T$ ,  $P = 108.9^\circ$  and  $\tau_m = 38.9^\circ$ .

**Introduction.** Clitocine (1) was recently isolated from the mushroom *Clitocybe inversa*. The compound

exhibits strong insecticidal activity against the pink bollworm *Pectinophora gossypiella*. Based on the NMR spectrum, Kubo, Kim, Wood & Naoki (1986) suggested that there exists an intramolecular hydrogen bond between the 4-amino hydrogen and the nitro group. The total synthesis of clitocine was initiated to investigate its antiparasitic, antitumor and antiviral



activity. Clitocine has been shown to be both a substrate and an inhibitor of adenosine kinase (Moss *et al.*, 1988). The exocyclic amino nucleoside, 4-amino-8-( $\beta$ -D-ribofuranosylamino)pyrimido[5,4-*d*]pyrimidine (2), reported by Berman, Rousseau, Mancuso, Kreishman & Robins (1973), has been shown to be a substrate for adenosine kinase. Thus, the crystal

\* Present address: Department of Chemistry, University of California at Los Angeles, Los Angeles, California 90024, USA.