

Fig. 3. Projection de la structure suivant *a*.

grande partie de son affinité pour l'ADN. Il est intéressant de voir dans ce cas quel sera le mode d'arrangement dans le cristal. Nous avons déjà entrepris l'étude radiocristallographique de ce dérivé ainsi que celui de la méthoxy-9 ellipticine qui présente une affinité encore beaucoup plus grande pour l'ADN.

Les auteurs tiennent à remercier le Professeur Le

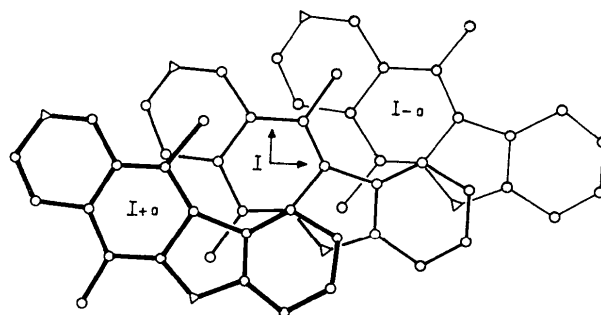


Fig. 4. Empilement des molécules (les molécules $I+a$ et $I-a$ sont projetées sur le plan de la molécule I).

Pecq pour l'intérêt porté à ce travail, et le Dr Dat Xuong qui nous a fourni les cristaux.

Références

- COURSEILLE, C., BUSETTA, B. & HOSPITAL, M. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **275**, 95–98.
 COURSEILLE, C., BUSETTA, B. & HOSPITAL, M. (1973a). *Cryst. Struct. Commun.* **2**, 283–286.
 COURSEILLE, C., BUSETTA, B. & HOSPITAL, M. (1973b). *Acta Cryst.* **B29**, 2349–2355.
 HOSPITAL, M. & BUSETTA, B. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **268**, 1232–1235.
 KURAHASHI, M., FUKUYO, M., SHIMADA, A., FURUSAKI, A. & NITTA, I. (1969). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2174–2179.
 LEGER, J. M. & BIDEAU, J. P. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **275**, 313–315.
 LIDE, D. R. (1962). *Tetrahedron*, **17**, 125.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3^e éd. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 TOLLIN, P. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 613–614.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 2631

Structures Cristallines des Dérivés de la Phénanthridine: Bromhydrate d'Ethidium–Ethanol, Chlorhydrate d'Ethidium–Ethanol et Bromhydrate de Dimidium–Eau

PAR CHRISTIAN COURSEILLE, BERNARD BUSETTA ET MICHEL HOSPITAL

Laboratoire de Cristallographie, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405-Talence, France

(Reçu le 5 juin 1974, accepté le 20 juin 1974)

Ethidium bromide (BET), ethidium chloride (CET) and dimidium bromide (BDI) intercalate DNA. Structures of their solvates were solved by three-dimensional X-ray analysis. The two first are monoclinic ($P2_1/c$) with $a=9.900$ (3) and 9.837 (3), $b=10.580$ (3) and 10.460 (3), $c=20.552$ (5) and 20.465 (5) Å, and $\beta=106.0$ and 105.8° ; $Z=4$. BDI is orthorhombic ($Pna2_1$) with $a=10.720$ (3), $b=12.979$ (4), $c=12.925$ (4) Å; $Z=4$. Block-diagonal least-squares refinement led to R values of 0.06, 0.10 and 0.07 respectively. The molecules have the expected geometry but the terminal amine groups of BET and CET have a pyramidal conformation instead of that usually found for BDI. Hydrogen bonds and stackings of molecules are described and suggest the possibility of a different affinity of BET and BDI for the DNA molecule.

Certains dérivés de la phénanthridine: bromhydrate de diamino-2,7-phényl-9-éthyl-10-phénanthridine (éthidium) (BET), chlorhydrate de diamino-2,7-phényl-

9-éthyl-10-phénanthridine (CET) et bromhydrate de diamino-2,7-phényl-9-méthyl-10-phénanthridine (dimidium) (BDI) inhibent la synthèse des acides nucléiques.

Tableau 1. *Données cristallographiques*

Groupe spatial	BET $P2_1/c$	CET $P2_1/c$	BDI $Pna2_1$
<i>a</i>	9,900 (3) Å	9,837 (3) Å	10,720 (3) Å
<i>b</i>	10,580 (3)	10,460 (3)	12,979 (4)
<i>c</i>	20,552 (5)	20,465 (5)	12,925 (4)
β	106,0 (1) ^o	105,8 (1) ^o	
<i>Z</i>	4 BET + 4 éthanol	4 CET + 4 éthanol	4 BDI + 4 eau
Nombre de réflexions	4208	3370	1710
<i>R</i> final	0,061	0,10	0,07

Certains auteurs (Elliot, 1963; Waring, 1964) ont montré que ces composés inhibaient l'ADN polymérase et l'ARN polymérase. D'autres (Le Pecq & Paoletti, 1967) ont émis l'hypothèse que cette inhibition est due à l'interaction directe de ces composés sur l'ADN par intercalation entre des paires de base consécutives. Par la suite, il a été montré (Paoletti & Le Pecq, 1971) que l'intercalation d'une molécule de BET entraînait pour la molécule d'ADN une torsion de l'hélice de 13° environ. Nous avons entrepris cette étude cristallogra-

Tableau 2(a). *Paramètres atomiques: bromhydrate d'éthidium*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
C(1)	1809 (5)	4269 (4)	-918 (2)	134	76	22	-2	38	3
C(2)	1233 (5)	3072 (4)	-1029 (2)	120	78	28	-13	35	15
C(3)	885 (5)	2448 (4)	-487 (2)	144	65	36	-9	49	-25
C(4)	1074 (5)	3008 (4)	117 (2)	142	67	28	3	45	-13
C(5)	1522 (5)	4314 (4)	1450 (2)	163	71	25	15	46	-25
C(6)	1701 (5)	4976 (4)	2035 (2)	175	98	23	24	54	-7
C(7)	2239 (5)	6223 (4)	2114 (2)	138	89	22	6	30	-3
C(8)	2619 (5)	764 (4)	1581 (2)	145	81	24	-2	42	-13
C(9)	2841 (4)	6645 (3)	424 (2)	122	60	22	5	33	10
N(10)	2612 (4)	6066 (3)	-173 (1)	129	56	21	9	37	-2
C(11)	2020 (4)	4844 (3)	-286 (2)	106	63	24	0	31	2
C(12)	1649 (4)	4235 (3)	248 (2)	109	60	24	13	28	9
C(13)	1865 (4)	4858 (4)	887 (2)	120	68	23	4	37	3
C(14)	2436 (4)	6093 (3)	964 (2)	119	63	21	6	30	-1
C(15)	3577 (5)	7900 (3)	532 (2)	135	62	20	4	37	-6
C(16)	4999 (5)	7934 (4)	820 (2)	132	81	28	3	27	-1
C(17)	5695 (5)	9086 (4)	989 (2)	153	94	34	1	26	-33
C(18)	4937 (6)	10179 (4)	873 (3)	204	80	35	-11	58	-70
C(19)	3508 (6)	10165 (4)	573 (2)	203	66	37	6	48	17
C(20)	2809 (5)	9021 (4)	405 (2)	143	74	33	9	29	10
C(21)	3045 (5)	6697 (4)	-736 (2)	160	65	21	15	44	-3
N(22)	1022 (4)	2477 (4)	-1645 (2)	185	95	29	-31	56	-30
N(23)	2398 (5)	6856 (4)	2715 (2)	183	133	21	-21	40	-51
C(25)	4468 (5)	6272 (4)	-772 (2)	159	100	28	9	58	-7
Br ⁻	-57 (0)	767 (1)	1439 (1)	174	94	38	3	62	-17
C(26)	6140 (7)	6598 (6)	2669 (3)	207	149	45	5	38	31
C(27)	6094 (7)	5234 (6)	2501 (3)	233	169	36	40	52	54
O(28)	7335 (4)	4781 (4)	2362 (2)	237	157	32	-19	50	65

Tableau 2(a) (suite)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(31)	215 (5)	470 (5)	-122 (2)	6
H(33)	51 (4)	165 (4)	-55 (2)	4
H(34)	79 (5)	252 (4)	45 (2)	5
H(35)	108 (4)	353 (3)	139 (2)	4
H(36)	146 (4)	463 (4)	239 (2)	5
H(38)	303 (4)	768 (4)	164 (2)	5
H(56)	551 (5)	713 (4)	83 (2)	6
H(57)	677 (5)	905 (4)	125 (2)	7
H(58)	539 (6)	1093 (5)	92 (3)	9
H(59)	298 (5)	1098 (4)	50 (2)	7
H(60)	176 (5)	895 (4)	15 (2)	6
H(42)	80 (5)	157 (4)	-162 (2)	7
H(52)	117 (7)	300 (6)	-199 (4)	8
H(43)	259 (7)	765 (6)	261 (4)	9
H(53)	161 (6)	668 (6)	302 (4)	9
H(41)	221 (4)	647 (4)	-122 (2)	4
H(51)	313 (4)	764 (3)	-61 (2)	4
H(44)	440 (5)	536 (5)	-89 (2)	8
H(54)	467 (6)	652 (5)	-126 (3)	7
H(64)	522 (5)	651 (6)	-36 (3)	8
H(46)	549 (7)	505 (6)	219 (3)	10
H(66)	589 (9)	469 (8)	289 (4)	11
H(45)	682 (5)	702 (5)	244 (2)	9
H(55)	503 (7)	675 (6)	270 (3)	8
H(65)	660 (5)	669 (5)	317 (2)	9

phique pour préciser les modes d'interactions possibles avec les bases puriques et pyrimidiques.

Données expérimentales

Ces trois composés (voir Fig. 1 pour la nomenclature des molécules) cristallisent sous forme solvatée soit avec l'éthanol (éthidium) soit avec l'eau (dimidium) par lent refroidissement (1°C par 90 min) d'une solution dans un mélange: eau-éthanol (1/1) réalisé à 80°C.

La détermination de deux de ces structures ayant fait l'objet d'une note préliminaire (Hospital & Busetta, 1969; Courseille, Busetta & Hospital, 1972); nous rappellerons seulement, ici, les principales données cristallographiques (Tableau 1).

Les intensités des différentes réflexions ont toutes été mesurées sur diffractomètre automatique Siemens en utilisant la méthode des cinq points et la radiation $K\alpha$ du cuivre.

Les structures du bromhydrate et du chlorhydrate d'éthidium ont été déterminées par la méthode de l'atome lourd alors que celle du bromhydrate de dimi-

Tableau 2(b). Paramètres atomiques: chlorhydrate d'éthidium

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
C(1)	1762 (10)	4192 (10)	-914 (5)	97	106	27	-6	14	-1
C(2)	1162 (9)	2978 (9)	-1029 (5)	72	104	35	-1	26	40
C(3)	836 (10)	2337 (10)	-486 (5)	106	96	39	-18	40	3
C(4)	1038 (10)	2917 (9)	125 (5)	84	99	31	-7	22	-13
C(5)	1482 (10)	4248 (10)	1466 (5)	122	99	29	17	38	8
C(6)	1642 (11)	4907 (10)	2046 (5)	123	113	36	30	44	34
C(7)	2198 (9)	6195 (10)	2131 (5)	83	135	22	24	14	-5
C(8)	2577 (9)	6730 (10)	1596 (5)	79	116	22	1	10	3
C(9)	2796 (10)	6586 (9)	430 (5)	81	81	31	11	15	23
N(10)	2582 (7)	6023 (7)	-173 (4)	67	85	26	12	26	23
C(11)	1956 (9)	4786 (9)	-292 (5)	70	86	28	14	19	19
C(12)	1623 (8)	4180 (8)	253 (4)	53	71	26	-1	-9	55
C(13)	1830 (9)	4784 (9)	897 (5)	70	94	27	3	-3	40
C(14)	2422 (9)	6032 (9)	981 (5)	87	81	31	26	21	19
C(15)	3522 (9)	7865 (9)	528 (5)	75	109	28	-3	30	-4
C(16)	4979 (10)	7905 (10)	841 (5)	101	93	39	8	32	-36
C(17)	5681 (10)	9044 (11)	1009 (6)	77	133	43	-10	27	-10
C(18)	4970 (11)	10166 (11)	881 (6)	115	106	52	-11	13	-27
C(19)	3525 (13)	10160 (10)	552 (6)	163	94	46	21	12	40
C(20)	2807 (11)	9014 (10)	390 (6)	106	104	42	33	16	48
C(21)	2967 (10)	6677 (92)	-727 (5)	106	93	28	20	30	5
N(22)	958 (9)	2359 (9)	-1650 (4)	139	148	32	-43	41	3
N(23)	2354 (10)	6848 (9)	2733 (4)	150	167	24	-11	27	1
C(25)	4420 (11)	6229 (10)	-781 (5)	130	104	35	20	70	14
Cl ⁻	-49 (3)	783 (3)	1472 (2)	135	123	51	3	52	-19
C(26)	6154 (15)	6605 (11)	2703 (7)	211	102	57	-6	17	22
C(27)	6160 (15)	5196 (16)	2541 (8)	189	246	66	-86	84	-9
O(28)	7433 (9)	4811 (9)	2387 (4)	215	208	39	-19	41	3

Tableau 2(b) (suite)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(31)	196 (7)	465 (6)	-135 (3)	3
H(33)	47 (10)	151 (8)	-67 (4)	5
H(34)	75 (10)	246 (9)	56 (4)	6
H(35)	98 (8)	333 (7)	138 (4)	4
H(36)	150 (9)	458 (8)	247 (4)	5
H(38)	301 (14)	777 (12)	164 (8)	7
H(56)	525 (11)	703 (10)	92 (6)	6
H(57)	671 (11)	915 (10)	123 (6)	9
H(58)	539 (11)	1113 (10)	100 (5)	8
H(59)	293 (11)	1107 (9)	48 (5)	9
H(60)	181 (11)	900 (9)	12 (5)	9
H(43)	248 (12)	766 (10)	265 (6)	8
H(53)	183 (10)	660 (9)	306 (5)	9
H(46)	230 (8)	632 (7)	-116 (4)	4
H(66)	298 (10)	764 (9)	-77 (5)	6
H(44)	465 (9)	527 (8)	-82 (4)	10
H(54)	471 (11)	655 (9)	-126 (5)	9
H(64)	507 (12)	670 (10)	-45 (6)	11
H(42)	95 (13)	261 (12)	-201 (7)	10
H(41)	230 (9)	633 (8)	-116 (4)	10
H(51)	298 (10)	764 (9)	-77 (5)	10

dium l'a été par méthode directe à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970) en utilisant la stratégie définie dans le cas d'îles moléculaires (Busetta, 1973).

L'affinement par moindres carrés a été effectué en tenant compte de la dispersion anormale du brome (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962). Presque tous les atomes d'hydrogène ont pu être localisés sur les fonctions différence réalisées après affinement des autres atomes affectés d'un coefficient d'agitation thermique anisotrope.

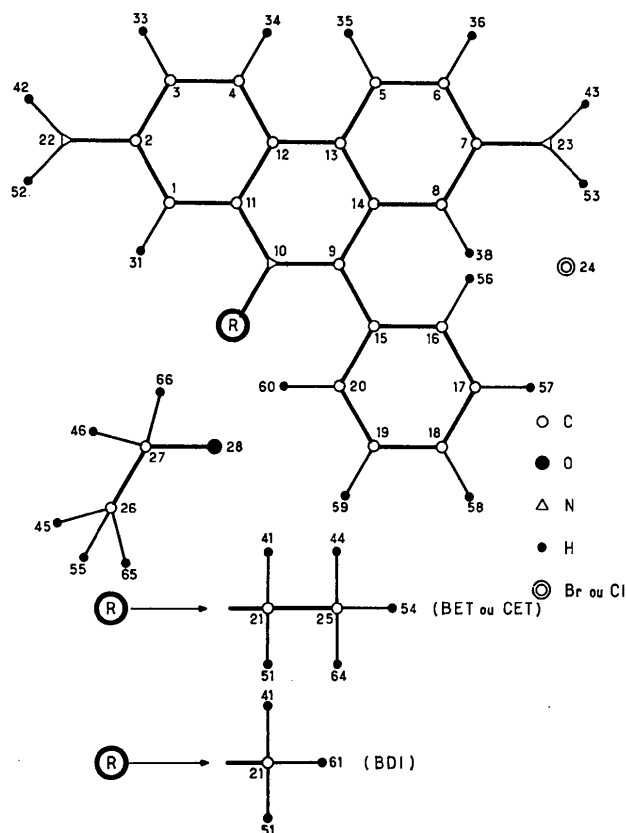


Fig. 1. Nomenclature des molécules.

Tableau 2(c). Paramètres atomiques: bromhydrate de dimidium

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
C(1)	4956 (8)	2997 (6)	8312 (7)	106	57	79	1	16	-6
C(2)	4552 (9)	3932 (6)	7938 (8)	127	45	86	1	40	1
C(3)	3590 (10)	3926 (6)	7191 (8)	163	48	98	14	27	41
C(4)	3091 (9)	3024 (7)	6844 (8)	127	61	104	6	-7	18
C(5)	2054 (10)	1027 (6)	6069 (8)	145	54	95	13	-83	38
C(6)	1673 (9)	107 (8)	5772 (9)	113	107	92	1	-61	-6
C(7)	2182 (8)	-821 (6)	6070 (7)	115	54	76	1	9	-12
C(8)	3140 (8)	-786 (6)	6791 (7)	101	53	82	2	-1	1
C(9)	4529 (7)	218 (6)	7935 (7)	91	51	62	18	15	4
N(10)	4930 (6)	1114 (4)	8298 (5)	97	45	77	6	-5	12
C(11)	4476 (8)	2070 (6)	7925 (7)	111	47	72	7	27	4
C(12)	3515 (8)	2056 (6)	7197 (7)	108	53	77	5	-5	19
C(13)	3044 (8)	1097 (6)	6829 (8)	90	59	86	9	3	-10
C(14)	3561 (7)	172 (6)	7182 (7)	93	54	71	9	8	12
C(15)	5100 (7)	-751 (6)	8341 (7)	88	48	80	1	-12	-9
C(16)	4612 (9)	-1239 (8)	9181 (9)	106	93	118	89	47	33
C(17)	5161 (11)	-2129 (8)	9600 (10)	131	94	180	116	8	1
C(18)	6208 (10)	-2517 (8)	9054 (11)	146	62	139	15	-66	18
C(19)	6718 (10)	-2024 (8)	8241 (10)	131	90	126	-15	-16	76
C(20)	6156 (9)	-1116 (7)	7852 (8)	142	68	86	-1	31	32
C(21)	5855 (9)	1157 (6)	9124 (8)	142	54	96	1	-91	-4
N(22)	5028 (10)	4836 (5)	8304 (8)	188	44	125	7	-13	-5
N(23)	1694 (8)	-1753 (6)	5740 (7)	131	88	90	-14	-62	-22
Br ⁻	2382 (1)	770 (1)	34 (2)	169	87	100	-7	22	13
O(50)	683 (7)	1695 (5)	1846 (7)	153	86	140	-14	-23	12

Tableau 2(c) (suite)

	x	y	z	B
H(31)	552 (6)	296 (5)	898 (6)	4
H(36)	111 (5)	17 (4)	533 (4)	3
H(38)	349 (6)	-142 (5)	687 (6)	4
H(80)	112 (12)	215 (10)	238 (11)	11
H(33)	331 (8)	459 (7)	707 (7)	6
H(34)	245 (6)	304 (5)	614 (5)	4
H(35)	183 (5)	152 (4)	570 (4)	3
H(70)	131 (7)	142 (5)	139 (6)	9
H(43)	78 (5)	-175 (4)	591 (4)	3
H(42)	575 (7)	462 (6)	898 (6)	5
H(53)	207 (6)	-234 (5)	559 (5)	4
H(52)	478 (7)	523 (5)	785 (6)	4
H(56)	373 (11)	-101 (9)	968 (9)	8
H(57)	496 (8)	-248 (7)	1-034 (6)	8
H(58)	648 (12)	-317 (9)	939 (9)	9
H(59)	752 (6)	-223 (5)	788 (5)	4
H(60)	661 (6)	-79 (5)	719 (5)	4
H(41)	563 (8)	159 (6)	978 (7)	8
H(51)	589 (6)	52 (5)	927 (5)	5
H(61)	662 (8)	143 (6)	893 (7)	6

Les Tableaux 2(a), 2(b), 2(c) donne les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique anisotrope des trois composés.*

Conformation des molécules

Les distances et les angles interatomiques de ces trois composés sont reportés sur la Fig. 2(a), (b), (c). Nous avons également reporté ces mêmes valeurs pour un

* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30544: 56 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

autre solvate: bromhydrate d'éthidium hydraté et pour l'ion phénanthridinium calculé par la méthode d'orbitale moléculaire de Hückel (Subramanian, Trotter & Bugg, 1971) [Fig. 3(a), (b)].

Distances interatomiques et angles de valence

En première approximation les quatre conformations trouvées sont identiques pour le noyau phénanthridinium. Pour les cycles on retrouve au même endroit les distances interatomiques les plus courtes: C(1)-C(2), C(7)-C(8) et surtout C(3)-C(4) et C(5)-C(6). La plus courte est toujours C(3)-C(4) pour les trois molécules d'éthidium. Les autres valeurs C-C sont toutes supérieures à 1,40 Å (valeur moyenne 1,415 Å). La répartition des distances courtes et longues le long du noyau est en bon accord avec la conformation calculée. On notera également que dans toutes les structures, la distance C(9)-N(10) observée est toujours plus courte que celle calculée.

Les groupements éthyles portés par l'azote N(10) sont identiques pour les trois molécules d'éthidium; la distance plus courte C(21)-N(10) 1,46 Å trouvée pour le CET peut s'expliquer par un manque de netteté dans la position de l'atome C(21).

Par contre, les cycles aromatiques portés par le carbone C(9) présentent de légères différences dans la localisation des plus courtes liaisons le long du cycle lorsque l'on passe d'une structure à une autre.

La différence la plus notable semble toutefois résider au niveau des distances C(2)-N(22) et C(7)-N(23). Pour le BET+ethanol et le CET+ethanol ces deux distances sont égales alors qu'elles sont différentes pour le BDI+eau et BET+eau.

La conformation du groupement amide lui-même est assez remarquable. Les projections de Newman

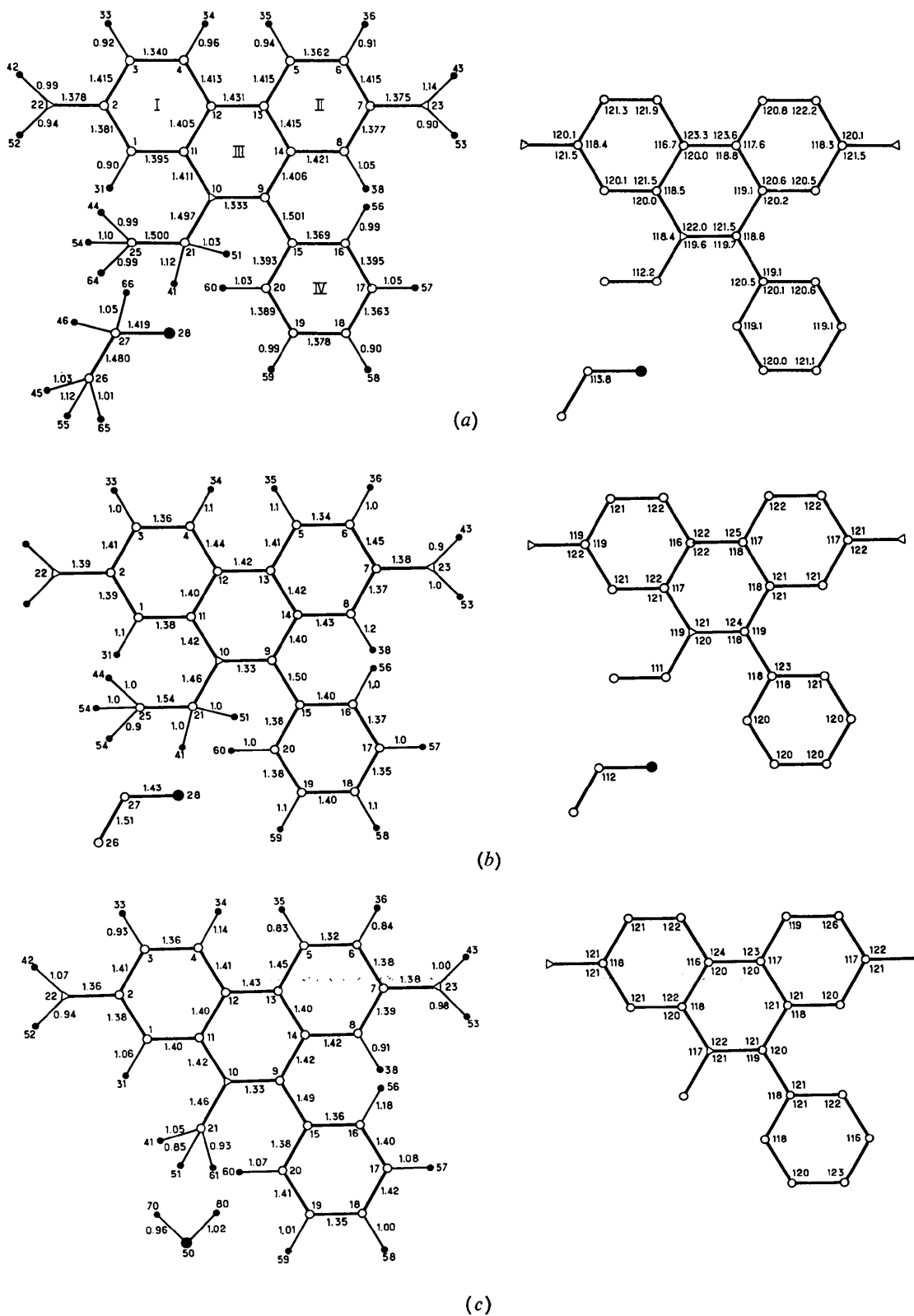


Fig. 2. Distances interatomiques et angles de valence. (a) BET + éthanol. (b) CET + éthanol. (c) BDI + eau.

(Fig. 4) montrent clairement la position particulière des atomes d'hydrogène par rapport au plan moyen de l'extrémité de la molécule. L'atome N(22) présente toujours une conformation normale (somme des angles de l'azote égale à 360° et les deux atomes d'hydrogène H(42) et H(52) situé très près du plan moléculaire). L'atome N(23) dans la structure du BDI a toujours la conformation normale (somme des angles de l'azote égale à 360°) mais les atomes d'hydrogène sont net-

tement situés de part et d'autre du plan moyen de la molécule. L'atome N(23) de la structure du BET et du CET + ethanol présente une conformation pyramidale: la somme des angles de l'azote vaut 340° et les deux atomes d'hydrogène sont situés du même côté du plan moléculaire.

La molécule d'éthanol rencontrée dans les structures est conforme aux données théoriques et son agitation thermique importante ne permet pas de lo-

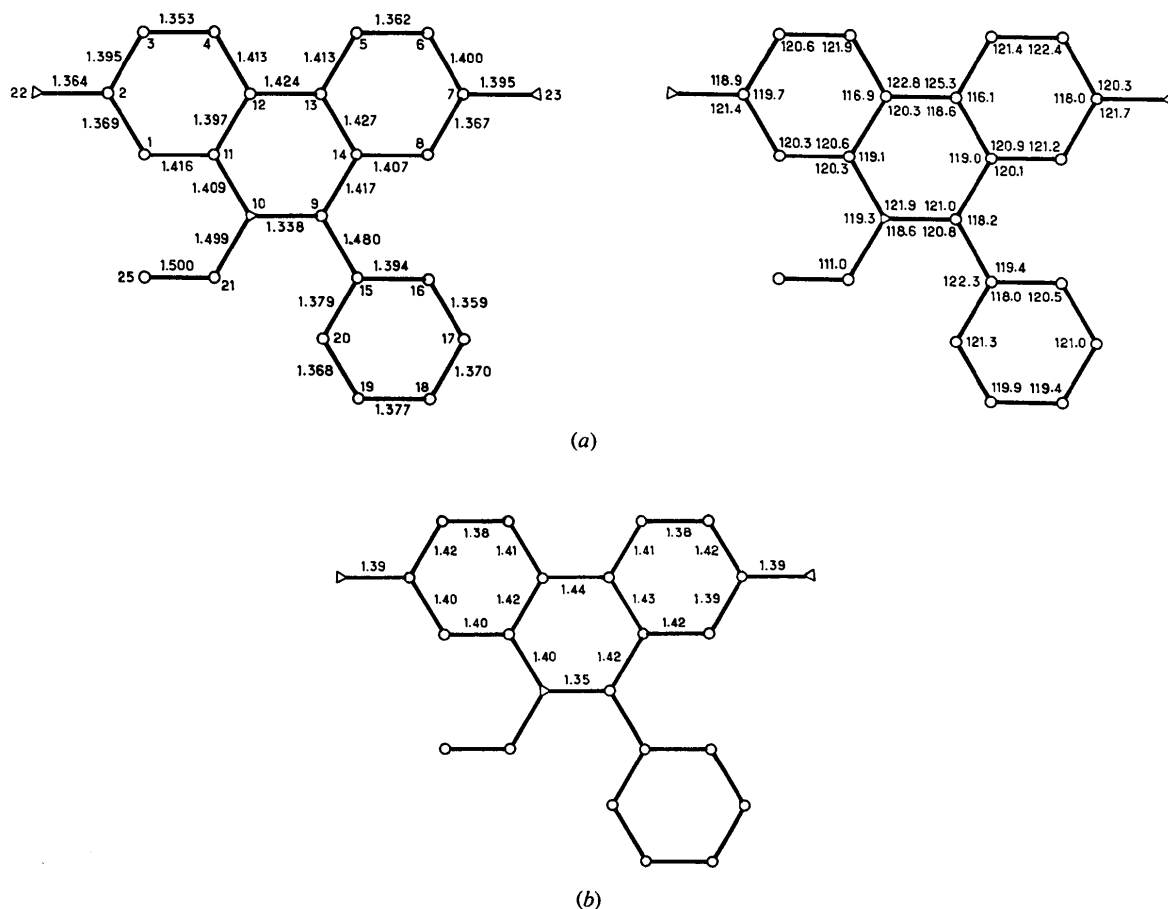


Fig. 3. Distances interatomiques et angles de valence. (a) BET + eau. (b) Phénanthridinium calculé.

Tableau 3. Géométrie des liaisons hydrogène

Les hydrogènes marqués d'un astérisque n'ont pas pu être trouvés sur les sections différences.

	Donneur $D \cdots$	Accepteur A	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
BET	N(23)-H(43)	$ xyz \cdots Br^- -x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z $	3,45 Å	165°
	N(23)-H(53)	$ xyz \cdots O(28) 1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z $	3,11	159
	O(28)-H*	$ xyz \cdots Br^- 1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z $	3,28	
CET	N(23)-H(43)	$ xyz \cdots Cl^- -x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z $	3,32	162
	N(23)-H(53)	$ xyz \cdots O(28) 1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z $	3,12	168
	O(28)-H*	$ xyz \cdots Cl^- 1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z $	3,14	
BDI	N(23)-H(43)	$ xyz \cdots O(50) -x, -y, \frac{1}{2} + z $	2,92	155
	N(23)-H(53)	$ xyz \cdots Br^- \frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z $	3,48	166
	N(22)-H(42)	$ xyz \cdots Br^- x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, 1 + z $	3,46	170
	N(22)-H(52)	$ xyz \cdots O(50) \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z $	3,15	165
	O(50)-H(70)	$ xyz \cdots Br^- xyz $	3,20	166

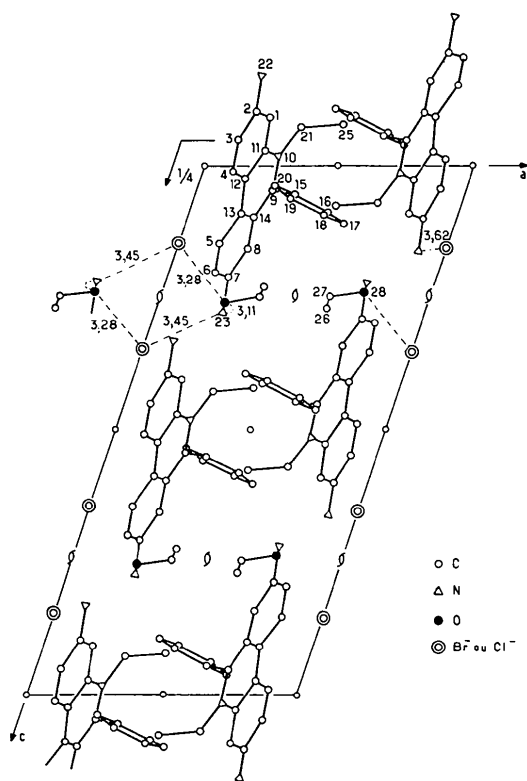


Fig. 8. Projection de la structure du BET+éthanol suivant l'axe *b*.

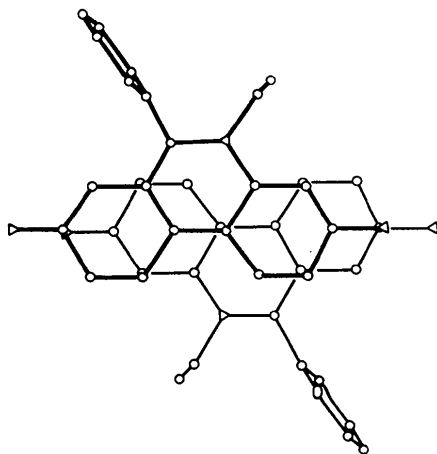


Fig. 9. Superposition de deux molécules de BET.

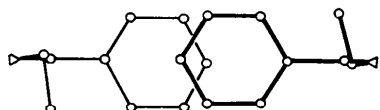


Fig. 10. Superposition des cycles phényles du BET.

Liaisons hydrogène

(1) BET-éthanol et CET-éthanol

Nous traiterons ensemble ces deux structures qui ont un système de liaisons hydrogène identique (voir Tableau 3). Les deux groupements amines de la molécule ne jouent pas le même rôle.

L'atome N(23) est lié d'une part à l'anion (Br^- ou Cl^-) et d'autre part à l'éthanol qui est lui-même lié à l'anion (Fig. 6). L'atome d'hydrogène de la fonction alcool de l'éthanol n'a pas pu être clairement localisé mais la courte distance existant entre O(28) et Br(24) ou Cl(24) (3,28 Å pour le BET et 3,14 pour le CET) et la présence déjà mentionnée pour le BET, du reste électronique diffus à mi-distance des deux atomes permet de penser que l'on est en présence d'une liaison hydrogène relativement forte. La direction de ces liaisons hydrogène semble imposer la conformation pyramidale du groupement amine déjà constatée.

L'atome N(22) situé à l'autre extrémité de la molécule ne participe à aucune liaison hydrogène; la distance $\text{N}(22) \cdots \text{Br}(24)$ ou $\text{Cl}(24)$: 3,62 ou 3,45 Å est trop longue pour être qualifiée de liaison. Rappelons d'ailleurs que l'atome N(22) présente la conformation normale du groupement amine.

(2) BDI+eau

Dans le cas du BDI, le rôle joué par les deux groupements amines lors de l'établissement des liaisons hydrogène est identique. La longueur des liaisons $\text{N}-\text{H} \cdots \text{Br}$ est égale pour chaque extrémité de la molécule (3,48 et 3,46 Å). La légère différence provient uniquement des liaisons $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ (3,15 et 2,92 Å). La plus courte valeur est celle qui implique l'azote N(23) dont la configuration est la plus perturbée (Fig. 7).

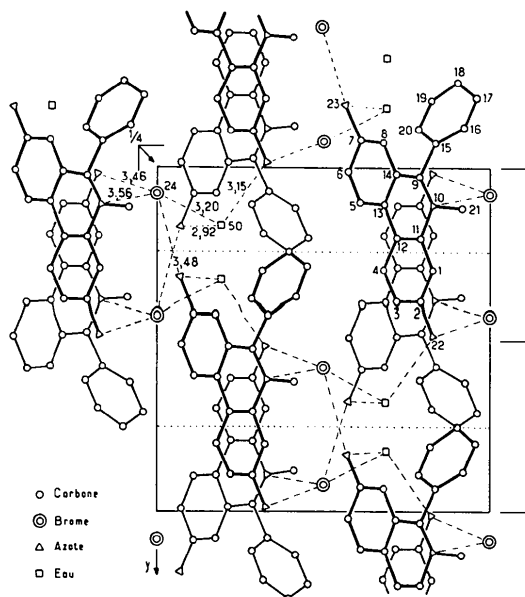


Fig. 11. Projection de la structure de BDI suivant l'axe *a*.

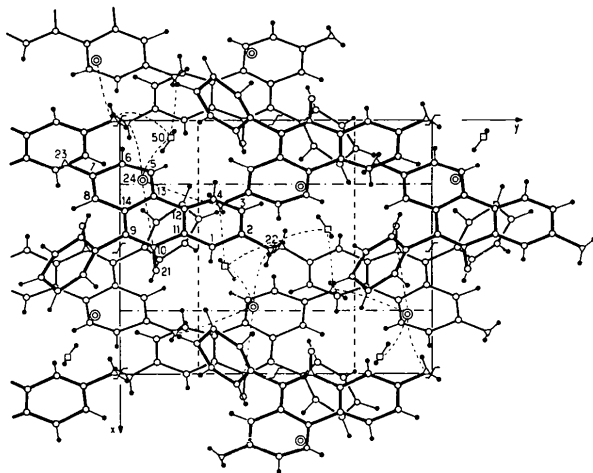
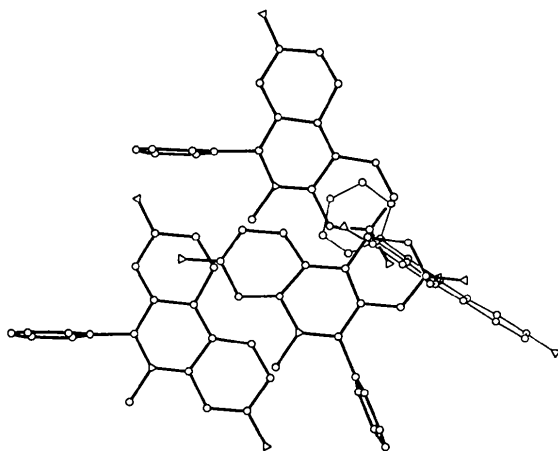
Fig. 12. Projection de la structure de BDI suivant l'axe *c*.

Fig. 13. Superposition de deux molécules de BDI.

Contacts intermoléculaires entre molécules superposées

(1) *BET* + éthanol et *CET* + éthanol

La Fig. 8 montre une projection de la structure du *BET* + éthanol suivant l'axe *b*.

Les deux structures sont isomorphes et la surface de superposition de deux molécules se déduisant l'une de l'autre par un centre de symétrie est importante. Les deux plans moyens du noyau phénanthridinium sont respectivement distants de 3,50 et 3,47 Å pour le *BET* et le *CET*. Cette association sous forme de dimère est l'élément de base de la cohésion du cristal suivant l'axe *a* (Fig. 9) et semble se conserver en solution comme des études de r.m.n. l'ont montré (Thomas & Roques, 1972). Ces dimères s'associent entre eux suivant la direction *c* avec un arrangement en chevron.

La cohésion entre dimères est principalement assurée dans cette direction par les liaisons hydrogène faisant intervenir les anions et l'éthanol de solvation. Dans la direction *b* les cycles phényles portés par le carbone C(9) et appartenant à deux dimères voisins se superposent partiellement (Fig. 10). La distance séparant les cycles est de 3,6 Å.

(2) *BDI* + eau

L'organisation de la structure est constituée par deux catégories de molécules dont les plans moyens sont orientés de deux façons différentes. La première catégorie [molécules en gros trait sur les projections (Fig. 11 et 12)] est faite de molécules ayant leurs plans moyens parallèles et distants de 3,60 Å. Si on prend comme axe moléculaire celui des deux groupements amines les deux molécules en contact font un angle de 60° environ et la superposition des deux cycles phénanthridinium ne se fait qu'au niveau d'un groupement amine de l'un et d'un cycle aromatique de l'autre (Fig. 13). La deuxième catégorie (molécules en traits fins sur la figure) présente exactement la même organisation que la première. Les molécules des deux catégories ont leurs plans moyens pratiquement perpendiculaires.

En résumé pour les solvates étudiés :

- la conformation de la molécule est approximativement la même;
- l'arrangement des molécules suivant des plans parallèles existe dans tous les cas, ce qui est favorable à une intercalation entre les plateaux de base de l'ADN;
- mais les différences constatées dans la conformation des groupements amines terminaux et dans l'importance de la superposition de deux molécules voisines pour le *BET* et le *BDI* peuvent laisser envisager une différence de valeur pour le coefficient d'association avec l'ADN.

Références

- BUSETTA, B. (1973). Thèse d'Etat, Université de Bordeaux I.
 COURSEILLE, C., BUSETTA, B. & HOSPITAL, M. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **275**, 95-98.
 ELLIOT, W. H. (1963). *Biochem. J.* **86**, 562-573.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274-285.
 HOSPITAL, M. & BUSETTA, B. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **268**, 1232-1235.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 LE PECQ, J. B. & PAOLETTI, C. (1967). *J. Mol. Biol.* **27**, 87-106.
 PAOLETTI, J. & LE PECQ, J. B. (1971). *J. Mol. Biol.* **59**, 43-62.
 SUBRAMANIAN, E., TROTTER, J. & BUGG, C. E. (1971). *J. Cryst. Mol. Struct.* **1**, 3-15.
 THOMAS, G. & ROQUES, B. (1972). *FEBS Lett.* **26**, 169-175.
 WARING, M. J. (1965). *J. Mol. Biol.* **13**, 269-282.