

Complexe de Sodium de l'Ionophore Nigéricine

PAR Y. BARRANS ET M. ALLÉAUME

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline associé au CNRS, Université de Bordeaux I,
33405 Talence CEDEX, France

ET L. DAVID

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

(Reçu le 26 juin 1979, accepté le 1 janvier 1980)

Abstract. $C_{40}H_{67}NaO_{11}$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 23.673$ (5), $b = 14.556$ (4), $c = 12.079$ (1) Å, $V = 4162.2$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.19$ Mg m⁻³, $F(000) = 1624$. The structure was refined by least squares. The final agreement factor is 0.050 for 1376 independent reflexions such that $I > 3\sigma(I)$. Two hydrogen bonds bind the ligand around the cation which is in close association with five of the O atoms situated inside the cavity.

Introduction. Nous avons eu en notre possession plusieurs souches produisant de la nigéricine. La meilleure nous a semblé être le streptomyces NRRL B 1865.

La souche est utilisée sous forme de mycélium congelé. On ensemence un erlen de 500 ml contenant 100 ml de milieu suivant: farine de soja 3%; glucose 2%; corn-steep solide 0,25%; K_2HPO_4 0,1%. Le pH est ajusté à 7 par NaOH. Cet erlen est agité pendant 4 jours à 300 K à 2000 tours min⁻¹. La culture est ensuite transférée dans un fermenteur de 1 l du même milieu. Cette deuxième préculture est agitée pendant 24 h. Elle sert à inoculer un fermenteur de 20 l contenant 15 l du milieu suivant: glucose 15 g; casamino acid (Difco) 4 g; extrait de viande 1 g; extrait de levure 1 g; eau 1 l. Le pH est ajusté à 7 par NaOH.

Le mycélium est récolté et extrait deux fois par l'éthanol à 368 K. L'éthanol est évaporé sous pression et le résidu est redissous dans de l'éther. La fraction étherée, lavée à l'eau et séchée sur Na_2SO_4 , est concentrée puis purifiée par chromatographie sur gel de silice [Silica Gel (Merck) 0,05–0,2 mm] en utilisant l'éluant cyclohexane 75%, acétate d'éthyle 25% (en volume) en augmentant progressivement la proportion en acétate d'éthyle. La fraction, contenant le sel de sodium de la nigéricine, est obtenue avec l'éluant acétate d'éthyle 100%.

Après évaporation partielle de l'acétate d'éthyle, le précipité est obtenu cristallisé puis filtré (P.F. 523–528 K).

L'ensemble des intensités diffractées jusqu'à $\theta = 60^\circ$ a été mesuré avec un seul cristal prismatique transparent (0,10 × 0,25 × 0,50 mm) sur diffractomètre automatique CAD-4 Enraf–Nonius (rayonnement Cu $K\alpha$ monochromatisé au graphite, balayage $\omega-2\theta$). Sur les 3475 réflexions indépendantes collectées, 1376 ont été considérées comme observées [$I > 3\sigma(I)$]. Aucune correction d'absorption n'a été appliquée ($\mu = 0,79$ mm⁻¹).

Les paramètres de la maille cristalline déterminés sur un ensemble de 25 réflexions sont très voisins de ceux des complexes de potassium (Geddes, Sheldrick, Stevenson & Steinrauf, 1974) ou d'argent (Shiro & Koyama, 1970) et de la grisorixine hydratée (Alléaume, 1974). Les structures cristallines sont isomorphes et les coordonnées atomiques du sel d'argent ont été prises comme point de départ. L'affinement des paramètres atomiques a été effectué par moindres carrés, avec des coefficients d'agitation thermique anisotrope pour les atomes de sodium, carbone et oxygène. En ce qui

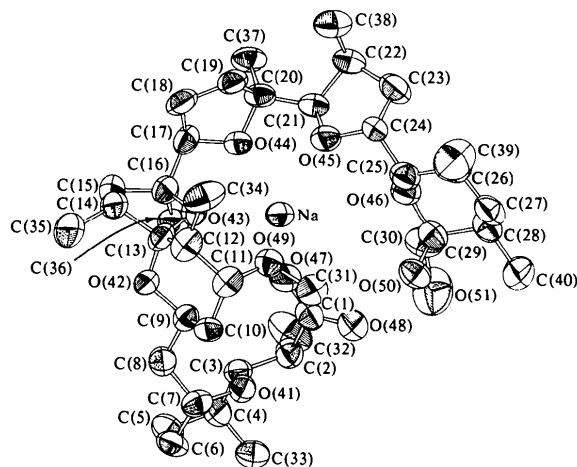


Fig. 1. Projection de la molécule sur un plan voisin du plan des atomes C(6)–C(16)–C(29).

Tableau 1. *Coordonnées des atomes autres que ceux d'hydrogène ($\times 10^4$) (avec écarts-type) et facteurs d'agitation thermique équivalents (Å^2)*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq}
Na(80)	5247 (2)	3545 (3)	6694 (4)	4,7
C(1)	4386 (4)	3470 (9)	8879 (10)	5,3
C(2)	3812 (5)	3116 (9)	9275 (9)	5,4
C(3)	3339 (4)	3272 (8)	8441 (10)	4,5
C(4)	2760 (5)	2967 (9)	8809 (11)	5,8
C(5)	2327 (5)	3239 (10)	7930 (11)	6,5
C(6)	2371 (5)	4256 (10)	7643 (11)	6,5
C(7)	2978 (5)	4544 (8)	7354 (10)	5,4
C(8)	3149 (5)	4234 (8)	6202 (10)	4,9
C(9)	3759 (5)	4395 (8)	5906 (9)	4,2
C(10)	3947 (5)	5401 (8)	5936 (10)	4,8
C(11)	4560 (5)	5486 (8)	5335 (10)	5,4
C(12)	4620 (5)	5049 (8)	4401 (10)	5,7
C(13)	4376 (5)	4067 (8)	4374 (9)	4,9
C(14)	4344 (5)	3586 (10)	3216 (9)	6,0
C(15)	4314 (5)	2568 (9)	3556 (11)	6,6
C(16)	4625 (5)	2501 (8)	4663 (10)	5,0
C(17)	5193 (5)	2035 (8)	4579 (10)	4,9
C(18)	5612 (6)	2397 (9)	3681 (10)	6,4
C(19)	6161 (5)	2548 (9)	4296 (9)	5,5
C(20)	6099 (5)	2010 (8)	5386 (10)	4,7
C(21)	6386 (5)	2370 (7)	6388 (10)	4,6
C(22)	7043 (5)	2280 (8)	6467 (10)	5,1
C(23)	7162 (5)	2995 (10)	7386 (12)	6,4
C(24)	6758 (5)	3795 (9)	7112 (10)	5,4
C(25)	6535 (5)	4277 (9)	8150 (10)	5,2
C(26)	7012 (5)	4740 (9)	8787 (11)	5,9
C(27)	6822 (5)	5021 (9)	9926 (12)	6,2
C(28)	6518 (5)	4297 (9)	10578 (10)	5,4
C(29)	6034 (5)	3924 (8)	9848 (10)	5,3
C(30)	5759 (5)	3025 (11)	10308 (13)	8,3
C(31)	5023 (6)	5664 (10)	7234 (11)	6,5
C(32)	3873 (6)	2109 (11)	9565 (14)	9,3
C(33)	2602 (5)	3359 (10)	9938 (11)	6,7
C(34)	5235 (6)	5105 (9)	3965 (12)	7,4
C(35)	3863 (6)	3920 (12)	2519 (11)	8,8
C(36)	4274 (5)	2054 (8)	5582 (11)	5,5
C(37)	6230 (5)	986 (8)	5215 (11)	5,8
C(38)	7368 (5)	2530 (10)	5407 (11)	7,2
C(39)	7222 (7)	5571 (12)	8114 (14)	10,5
C(40)	6293 (6)	4665 (12)	11685 (12)	9,3
O(41)	3355 (3)	4249 (5)	8202 (6)	4,5
O(42)	3824 (3)	4049 (5)	4785 (6)	4,6
O(43)	4741 (3)	3457 (5)	4996 (6)	4,3
O(44)	5493 (3)	2127 (5)	5609 (6)	4,4
O(45)	6283 (3)	3351 (5)	6547 (7)	5,1
O(46)	6266 (3)	3582 (5)	8826 (6)	5,3
O(47)	4580 (3)	3227 (6)	7969 (6)	6,1
O(48)	4636 (3)	4012 (6)	9564 (7)	6,9
O(49)	4948 (3)	5115 (5)	6295 (6)	5,2
O(50)	5645 (3)	4619 (5)	9646 (7)	5,6
O(51)	5341 (5)	3232 (8)	11108 (9)	11,5

Tableau 2. *Longueurs de liaisons (Å) et angles de liaisons (°)*

(a) Longueurs de liaisons ($0,014 < \sigma_{C-C} < 0,021 \text{ Å}$;
 $0,013 < \sigma_{C-O} < 0,018 \text{ Å}$)

C(1)–C(2)	1,531	C(16)–C(36)	1,533
C(1)–O(47)	1,244	C(16)–O(43)	1,474
C(1)–O(48)	1,288	C(17)–C(18)	1,560
C(2)–C(3)	1,522	C(17)–O(44)	1,438
C(2)–C(32)	1,513	C(18)–C(19)	1,512
C(3)–C(4)	1,508	C(19)–C(20)	1,540
C(3)–O(41)	1,451	C(20)–C(21)	1,484
C(4)–C(5)	1,529	C(20)–C(37)	1,536
C(4)–C(33)	1,524	C(20)–O(44)	1,469
C(5)–C(6)	1,524	C(21)–C(22)	1,563
C(6)–C(7)	1,537	C(21)–O(45)	1,461
C(7)–C(8)	1,517	C(22)–C(23)	1,548
C(7)–O(41)	1,426	C(22)–C(38)	1,537
C(8)–C(9)	1,506	C(23)–C(24)	1,544
C(9)–C(10)	1,532	C(24)–C(25)	1,530
C(9)–O(42)	1,452	C(24)–O(45)	1,465
C(10)–C(11)	1,533	C(25)–C(26)	1,524
C(11)–C(12)	1,517	C(25)–O(46)	1,447
C(11)–O(49)	1,407	C(26)–C(27)	1,505
C(12)–C(13)	1,542	C(26)–C(39)	1,539
C(12)–C(34)	1,551	C(27)–C(28)	1,498
C(13)–C(14)	1,565	C(28)–C(29)	1,545
C(13)–O(42)	1,399	C(28)–C(40)	1,536
C(13)–O(43)	1,450	C(29)–C(30)	1,564
C(14)–C(15)	1,540	C(29)–O(46)	1,439
C(14)–C(35)	1,497	C(29)–O(50)	1,390
C(15)–C(16)	1,530	C(30)–O(51)	1,415
C(16)–C(17)	1,508	C(31)–O(49)	1,399

(b) Angles de liaisons ($\sigma < 0,10$)

C–C–C		C–C–C		C–C–O	
1–2–3	113,3	21–22–38	115,3	2–1–47	120,6
1–2–32	108,2	23–22–38	110,3	2–1–48	114,5
3–2–32	111,7	22–23–24	103,9	2–3–41	105,0
2–3–4	115,4	23–24–25	112,6	4–3–41	111,7
3–4–5	109,2	24–25–26	111,1	6–7–41	109,9
3–4–33	112,1	25–26–27	111,0	8–7–41	113,8
5–4–33	111,1	25–26–39	108,7	8–9–42	105,6
4–5–6	111,3	27–26–39	111,5	10–9–42	108,8
5–6–7	112,4	26–27–28	115,7	10–11–49	112,4
6–7–8	112,1	27–28–29	107,6	12–11–49	111,5
7–8–9	115,3	27–28–40	112,3	12–13–42	111,1
8–9–10	115,0	29–28–40	111,2	12–13–43	109,5
9–10–11	110,2	28–29–30	113,6	14–13–42	105,3
10–11–12	109,9			14–13–43	102,6
11–12–13	111,9			15–16–43	105,6
11–12–34	111,9			17–16–43	106,1
13–12–34	113,1			36–16–43	107,6
12–13–14	116,9	3–41–7	114,9	16–17–44	109,9
13–14–15	101,2	13–43–16	109,0	18–17–44	104,9
13–14–35	113,2	9–42–13	115,0	19–20–44	101,0
15–14–35	115,2	17–44–20	108,2	21–20–44	104,9
14–15–16	105,7	21–45–24	111,4	37–20–44	109,4
15–16–17	113,5	25–46–29	114,2	20–21–45	112,1
15–16–36	113,4	11–49–31	113,1	22–21–45	103,9
17–16–36	110,0			23–24–45	104,0
16–17–18	117,4			25–24–45	108,7
17–18–19	104,7			24–25–46	107,1
18–19–20	105,3			26–25–46	110,5
19–20–21	118,3			28–29–46	109,1
19–20–37	111,1			28–29–50	109,6
21–20–37	111,1			30–29–46	100,0
20–21–22	118,4	47–1–48	124,9	30–29–50	113,3
21–22–23	99,7	42–13–43	111,1	29–30–51	110,8
		46–29–50	110,7		

concerne les atomes d'hydrogène, au moins l'un d'eux a été localisé sur chaque groupement méthyle d'après les synthèses-différence de Fourier; les autres, ainsi que ceux des groupements CH₂ ou CH, ont été placés en position théorique à 1,00 et 1,05 Å respectivement du carbone porteur; leurs coordonnées atomiques et leurs

coefficients d'agitation thermique isotrope n'ont pas été affinés.

L'indice résiduel final *R* est égal à 0,066 pour 1960 réflexions y compris les réflexions non observées telles

Tableau 3. *Interactions Na...nigéricine* (Å)

Na ⁺ ...O(43)	2,38 (1)	Na ⁺ ...O(47)	2,25 (1)
Na ⁺ ...O(44)	2,52 (1)	Na ⁺ ...O(49)	2,44 (1)
Na ⁺ ...O(45)	2,48 (1)		

que $F_o < F_c < 3F_o$ et 0,050 pour les seules réflexions considérées comme observées.*

Discussion. Les coordonnées des atomes C,O,Na sont données dans le Tableau 1. La configuration de la molécule est représentée sur la Fig. 1.

Les longueurs de liaisons sont réunies dans le Tableau 2(a) et les angles de liaisons dans le Tableau

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des coordonnées des atomes d'hydrogène non affinés ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35002: 24 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.

2(b). Les longueurs des liaisons C—C se distribuent autour d'une valeur moyenne de 1,530 (0,020) Å, celles des liaisons C—O dans les hétérocycles autour de 1,447 (0,021) Å.

Le Tableau 3 donne les principales distances impliquées dans l'interaction sodium-nigéricine. La très courte distance (2,25 Å) entre le cation et l'oxygène O(47) du groupement carboxylique montre que l'on a affaire à un sel complexe, comme dans le complexe nigéricine-argent.

La fermeture du macrocycle autour du cation est assurée par deux liaisons hydrogène: O(48)...O(50) = 2,55 Å et O(47)...O(51) = 2,75 Å.

Références

- ALLÉAUME, M. (1974). *Abstr. Second Eur. Crystallogr. Meet.*, p. 405.
 GEDDES, A. J., SHELDRIK, B., STEVENSON, W. T. J. & STEINRAUF, L. K. (1974). *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **60**(4), 1245–1251.
 SHIRO, M. & KOYAMA, H. (1970). *J. Chem. Soc. B*, pp. 243–253.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 938–940

The Structure of Phenyl(pyridine)mercury(II) Trifluoroacetate

BY JOAN HALFPENNY* AND R. W. H. SMALL

Chemistry Department, The University, Lancaster, England

(Received 14 December 1979; accepted 17 January 1980)

Abstract. [Hg(C₆H₅)(C₅H₅N)]C₂F₃O₂, C₁₁H₁₀Hg-N⁺.C₂F₃O₂⁻, orthorhombic, *Pca*2₁, $a = 34.43$ (3), $b = 7.404$ (7), $c = 10.64$ (1) Å, $D_m = 2.216$, $D_x = 2.212$ Mg m⁻³ with $Z = 8$. The structure has been determined from 1256 diffractometer-measured intensities with least-squares refinement to $R = 0.057$. In the structural unit there are two independent [HgPhpy]⁺ ions and two CF₃CO₂⁻ ions. N and C attached to Hg could not be reliably differentiated; Hg—C(N) distances are: to Hg(1), 2.01 (4), 2.11 (4) Å; to Hg(2), 2.09 (4), 2.19 (4) Å. There are seven Hg...O contacts within the range 2.66 to 2.98 Å.

Introduction. Mercury trifluoroacetate readily reacts with benzene to give phenyl(trifluoroacetato)mercury(II), the structure of which has been determined (Grdenić, Kamenar & Hergold-Brundić, 1976). Recrystallization of this compound from pyridine gave

* Present address: School of Chemistry, Brunel University, Uxbridge, England.

lath-like crystals of the title compound, the forms {100}, {010}, {001} being observed. Weissenberg photographs, taken with Cu K α radiation ($\lambda = 1.542$ Å), were used for the determination of the unit-cell dimensions and space group. Crystals were mounted with b aligned on the axis of a Stoe STADI-2 automatic two-circle diffractometer; 1556 independent intensities in the range $4^\circ < 2\theta < 40^\circ$ were measured with Mo K α radiation ($\lambda = 0.7107$ Å). Irradiation with X-rays caused decomposition of the crystals with progressive diminution of intensity and broadening of reflexions: it was necessary to use three crystals to collect data from the layers $k = 0$ to 7. Separate absorption corrections ($\mu = 10.53$ mm⁻¹) were made for each crystal using the *SHELX* program (Sheldrick, 1976). During data reduction, intensities for which $I < 3\sigma(I)$ were eliminated and the 1256 values remaining were used in the structure determination and refinement. Subsequent calculations were made with XRAY 72 (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972).