

Structure Cristalline de l' α -D-Galactose

PAR JACQUELINE OHANESSIAN ET HÉLÈNE GILLIER-PANDRAUD

U.E.R. de Médecine et de Biologie Humaine (Université Paris XIII), 74 rue Marcel Cachin, 93000 Bobigny, France

(Reçu le 1 mars 1976, accepté le 14 avril 1976)

Crystals of α -D-galactose are orthorhombic with unit-cell constants $a=5.939$ (2), $b=7.871$ (2), $c=15.800$ (4) Å and space group $P2_12_12_1$. The structure has been determined by direct methods and refined by least-squares calculations to a final R of 0.07. Bond distances and bond angles are compared with those of β -D-galactose. The primary hydroxyl group is in the *gauche-trans* conformation. The molecules are held together by an extensive network of hydrogen bonds.

Introduction

A la suite de notre étude structurale du β -D-galactose (Longchambon, Ohanessian, Avenel & Neuman, 1975), il nous a semblé intéressant d'entreprendre celle de l' α -D-galactose. Sous cette forme anomérique, ce monosaccharide est en effet présent dans le raffinose (Berman, 1970) et dans le plantéose (Rohrer, 1972). D'autre part, il a été mis en évidence dans les substances de groupes sanguins: situé à l'extrémité de la chaîne polysaccharidique, l' α -D-galactose est responsable de l'activité antigénique du groupe sanguin B (Kabat, 1970). Récemment, les deux formes anomériques du D-galactose ont été reconnues comme déterminants spécifiques majeurs de la reconnaissance hépatique (Ashwell & Morell, 1974). Les résidus galactosyl sont alors liés par leurs groupements anomériques à des monosaccharides de glycoprotéines sériques circulantes, au préalable désialidées.

Dans cette communication, la structure cristalline de l' α -D-galactose sera comparée à celle du β -D-galactose au niveau des distances interatomiques, des angles de valence et du réseau de liaisons hydrogène. De plus, l'étude comparative des angles dièdres de conformation relatifs à la liaison extracyclique C(5)-C(6) sera étendue aux dérivés mono, di et trisaccharidiques connus, comportant un résidu galactosyl.

Détermination de la structure

Les plaquettes très fines d' α -D-galactose se sont développées par refroidissement lent d'une solution du produit commercial dans un mélange eau-éthanol absolu bouillant suivant la méthode décrite par Sheldrick (1961).

Les paramètres de la maille cristalline, orthorhombique, de groupe spatial $P2_12_12_1$, ont été en premier lieu déduits d'enregistrements sur goniomètre de Weissenberg puis redéterminés d'après les données fournies par un diffractomètre automatique quatre cercles. Les principaux résultats cristallographiques sont regroupés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Données cristallographiques

Formule brute $C_6H_{12}O_6$	$a = 5,939$ (2) Å
M.W. 180	$b = 7,871$ (2)
Système cristallin: orthorhombique	$c = 15,800$ (4)
Groupe spatial: $P2_12_12_1$	$V = 738,58$ Å ³
	$Z = 4$
	$D_{th} = 1,619$ g cm ⁻³

Les intensités de 860 réflexions indépendantes ont été mesurées pour la radiation Cu $K\alpha$. L'application des méthodes directes, exploitée par *MULTAN* (Germain & Woolfson, 1968; Germain, Main & Woolfson, 1970, 1971), a conduit aux positions des 12 atomes de carbone et d'oxygène. L'affinement suivant la procédure X-RAY (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972), a porté sur 784 réflexions observées indépendantes. Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des sections 'série différence'. Le coefficient de reliabilité R s'est stabilisé à 0,07. On peut attribuer aux conditions expérimentales cette valeur relativement forte de R . En effet, la forme des cristaux et leur mosaïcité élevée ont réduit la précision sur les mesures des intensités.

Les coordonnées réduites, les paramètres d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène sont donnés dans le Tableau 2; les coordonnées réduites des atomes d'hydrogène sont regroupées dans le Tableau 3.* Précisons que le paramètre d'agitation thermique isotrope U de ces atomes a été maintenu constant et égal à 0,0507 Å². Les distances interatomiques, les angles de valence et les angles dièdres de conformation sont respectivement présentés dans les Tableaux 4, 5 et 6. La Fig. 1 donne la représentation de la molécule d' α -D-galactose d'après le programme *ORTEP* (Johnson, 1965). La structure de l' α -D-galactose vue parallèlement à b est donnée par la Fig. 2.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31811: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. *Coordonnées réduites et paramètres d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène*

Entre parenthèses est donné l'écart-type de chaque quantité ramené à l'ordre de grandeur de la dernière décimale fournie.
 $T = \exp [-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{23}b^*c^*kl + 2U_{13}a^*c^*hl) \times 10^{-4}]$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃
C(1)	0,5193 (10)	-0,2492 (7)	0,1557 (4)	329 (33)	143 (27)	404 (36)	4 (28)	-23 (27)	-13 (35)
C(2)	0,6641 (10)	-0,3216 (7)	0,2240 (4)	320 (34)	188 (27)	298 (31)	-20 (28)	54 (25)	0 (29)
C(3)	0,8902 (10)	-0,3779 (7)	0,1881 (4)	282 (31)	197 (28)	328 (31)	36 (29)	14 (28)	-15 (30)
C(4)	0,8511 (10)	-0,5095 (7)	0,1180 (4)	298 (34)	110 (25)	354 (35)	20 (28)	-18 (25)	21 (30)
C(5)	0,6916 (10)	-0,4336 (7)	0,0521 (4)	305 (32)	188 (28)	316 (32)	-13 (31)	8 (26)	12 (29)
C(6)	0,6171 (10)	-0,5564 (8)	-0,0160 (4)	339 (36)	283 (35)	397 (37)	76 (33)	87 (32)	-3 (35)
O(1)	0,6261 (8)	-0,1043 (5)	0,1220 (3)	445 (28)	215 (22)	590 (31)	31 (23)	-68 (23)	-39 (27)
O(2)	0,6880 (7)	-0,2006 (5)	0,2923 (3)	332 (24)	139 (19)	373 (23)	23 (21)	28 (18)	1 (22)
O(3)	1,0300 (8)	-0,4469 (5)	0,2533 (3)	338 (24)	204 (20)	454 (25)	-102 (21)	32 (21)	-112 (23)
O(4)	0,7687 (8)	-0,6683 (5)	0,1526 (3)	447 (27)	90 (18)	399 (24)	-3 (20)	-47 (19)	-31 (24)
O(5)	0,4874 (7)	-0,3772 (5)	0,0912 (3)	274 (23)	208 (20)	402 (24)	-11 (21)	44 (20)	-34 (22)
O(6)	0,8115 (8)	-0,6030 (5)	-0,0626 (3)	478 (29)	282 (22)	438 (26)	67 (25)	112 (22)	80 (25)

Description et comparaison de la structure

Distances interatomiques et angles de valence

Pour l'α-D-galactose, les valeurs moyennes des liaisons C-C (1,519 Å) et C-O [1,435 Å en considérant les liaisons extracycliques C(2)-O(2), C(3)-O(3), C(4)-O(4) et C(6)-O(6)] sont comparables aux moyennes calculées pour l'anomère β (respectivement 1,524 et 1,426 Å). Pour les deux monosaccharides, l'effet anomérique provoque le raccourcissement de la liaison C(1)-O(1) par rapport aux longueurs des autres liaisons extracycliques précédemment citées.

Les liaisons C(1)-O(5) et C(5)-O(5) sont équi-

Tableau 3. *Coordonnées réduites des atomes d'hydrogène*

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
HC(1)	0,348	-0,195	0,174
HC(2)	0,578	-0,427	0,255
HC(3)	0,935	-0,280	0,157
HC(4)	0,991	-0,528	0,084
HC(5)	0,797	-0,335	0,025
HC(6)	0,542	-0,513	-0,065
H ^c C(6)	0,538	-0,653	0,006
HO(6)	0,777	-0,670	-0,116
HO(1)	0,524	-0,097	0,065
HO(2)	0,784	-0,134	0,274
HO(3)	1,056	-0,365	0,303
HO(4)	0,762	-0,688	0,219

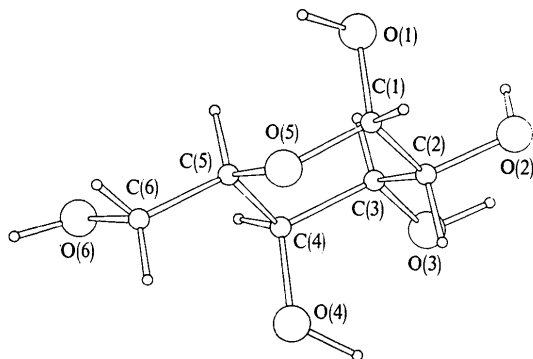


Fig. 1. Molécule d'α-D-galactose.

Tableau 4. *Distances interatomiques exprimées en Å et écarts types correspondants*

C(1)-C(2)	1,494 (9)	C(1)-O(5)	1,445 (7)
C(2)-C(3)	1,524 (9)	C(2)-O(2)	1,445 (7)
C(3)-C(4)	1,534 (8)	C(3)-O(3)	1,430 (7)
C(4)-C(5)	1,529 (9)	C(4)-O(4)	1,449 (7)
C(5)-C(6)	1,513 (9)	C(5)-O(5)	1,431 (8)
C(1)-O(1)	1,409 (7)	C(6)-O(6)	1,418 (8)
Distance moyenne C-H		1,0	
Distance moyenne O-H		1,0	

Tableau 5. *Angles de valence exprimés en degrés et écarts types correspondants*

O(5)-C(1)-C(2)	108,6 (4)	C(3)-C(4)-C(5)	108,7 (5)
O(5)-C(1)-O(1)	110,9 (5)	C(3)-C(4)-O(4)	111,2 (5)
C(2)-C(1)-O(1)	108,8 (8)	O(4)-C(4)-C(5)	112,6 (5)
C(1)-C(2)-C(3)	110,4 (5)	C(4)-C(5)-O(5)	110,6 (5)
C(1)-C(2)-O(2)	110,1 (5)	C(4)-C(5)-C(6)	114,5 (5)
O(2)-C(2)-C(3)	112,5 (5)	C(6)-C(5)-O(5)	104,9 (5)
C(2)-C(3)-C(4)	109,4 (5)	C(1)-O(5)-C(5)	114,1 (5)
C(2)-C(3)-O(3)	110,7 (5)	C(5)-C(6)-O(6)	107,3 (5)
O(3)-C(3)-C(4)	110,6 (5)		

Tableau 6. *Angles dièdres de conformation intracycliques et extracycliques*

L'angle dièdre $A_2A_1B_1B_2$ est positif si dans la représentation de Newman relative à la liaison A_1B_1 , la liaison A_1A_2 éclipe la liaison B_1B_2 après rotation de cet angle dans le sens des aiguilles d'une montre.

Intracycliques	
O(5)-C(1)-C(2)-C(3)	+ 58,7°
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	- 58,1
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	+ 55,0
C(3)-C(4)-C(5)-O(5)	- 55,2
C(4)-C(5)-O(5)-C(1)	+ 59,6
C(5)-O(5)-C(1)-C(2)	- 60,6
Extracycliques	
O(1)-C(1)-C(2)-O(2)	+ 62,7
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	- 62,1
O(2)-C(2)-C(3)-O(3)	+ 56,3
O(2)-C(2)-C(3)-C(4)	+ 178,4
O(3)-C(3)-C(4)-O(4)	+ 52,6
O(3)-C(3)-C(4)-C(5)	+ 177,2
O(4)-C(4)-C(5)-C(6)	- 49,8
O(4)-C(4)-C(5)-O(5)	+ 68,5
C(5)-O(5)-C(1)-O(1)	+ 59,0
C(6)-C(5)-O(5)-C(1)	- 176,4
O(5)-C(5)-C(6)-O(6)	+ 174,1
C(4)-C(5)-C(6)-O(6)	- 64,4

valentes pour l' α -D-galactose, si l'on tient compte de la précision (1,445 et 1,431 Å), alors que la première est plus courte que la seconde pour le β -D-galactose (1,413 et 1,438 Å).

La distorsion angulaire-systématique pour les pyranoses – relative aux deux angles extracycliques C(4)–C(5)–C(6) et C(6)–C(5)–O(5) (le premier est toujours supérieur au second) – apparaît pour l' α et le β -D-galactose. Une autre déformation angulaire spécifique de l'anomérisation α ou β différencie ces deux composés: dans le cas de l' α -D-galactose, l'angle O(5)–C(1)–O(1) est supérieur à l'angle O(1)–C(1)–O(2) (110,9 et 108,8°); l'inverse se produit pour le β -D-galactose (107,1 et 109,8°).

Angles dièdres de conformation

La conformation adoptée par l' α -D-galactose et le β -D-galactose est 4C_1 , conformation la plus fréquente pour les cycles pyraniques. Les angles dièdres intracycliques, de même valeur moyenne (57,8°) pour les deux composés, fluctuent nettement plus pour le β -D-galactose (valeurs limites 52,4 et 63,3°) que pour l'anomère α (valeurs limites 55,0 et 62,6°).

La conformation relative à la liaison C(5)–C(6) de l' α -D-galactose est telle que la liaison C(6)–O(6) se trouve en position *gauche* par rapport à la liaison C(4)–C(5) et en position *trans* par rapport à la liaison C(5)–O(5) (*gauche-trans*). Pour le β -D-galactose, c'est la conformation *trans-gauche* qui existe. Les fréquences des trois possibilités de conformation *trans-gauche*, *gauche-trans* et *gauche-gauche* peuvent être étudiées parmi treize composés connus à résidu galactosyl. Outre les dix cités dans l'étude du β -D-galactose (Longchambon *et al.*, 1975), nous incluons ici l' α et le β lactose.7H₂O.CaBr₂ (Bugg, 1973), les méthyl chloro-2 désoxy-2 α et β -D-galactopyranosides (Hoge & Trotter 1969) et l' α -D-galactose qui fait l'objet de cette étude. La conformation *trans-gauche* (*tg*) est adoptée par 57,1 % des dérivés galactosyl, la conformation *gauche-trans* (*gt*) par 28,6 % et la conformation *gauche-gauche* (*gg*) par 14,3 %. Il apparaît donc que la conformation *trans-gauche* soit la plus probable et la plus stable pour les dérivés monocristallisés du galactose.

Liaisons hydrogène

Le réseau de liaisons hydrogène dans les cristaux d' α -D-galactose est mis en évidence par le Tableau 7 et la Fig. 2. Une molécule s'associe à sept molécules voisines au moyen de neuf ponts hydrogène. L'oxygène anomérique engage son hydrogène dans une telle liaison mais n'est pas accepteur contrairement à son comportement dans la molécule de β -D-galactose. Pour les deux anomères, on remarque qu'aucune liaison hydrogène n'aboutit à l'oxygène cyclique.

Les conformations *gauche-trans* et *trans-gauche* autour de la liaison C(5)–C(6) adoptées respectivement par l' α -D-galactose et le β -D-galactose interdisent l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre les deux groupements hydroxyle O(4)–H et O(6)–H.

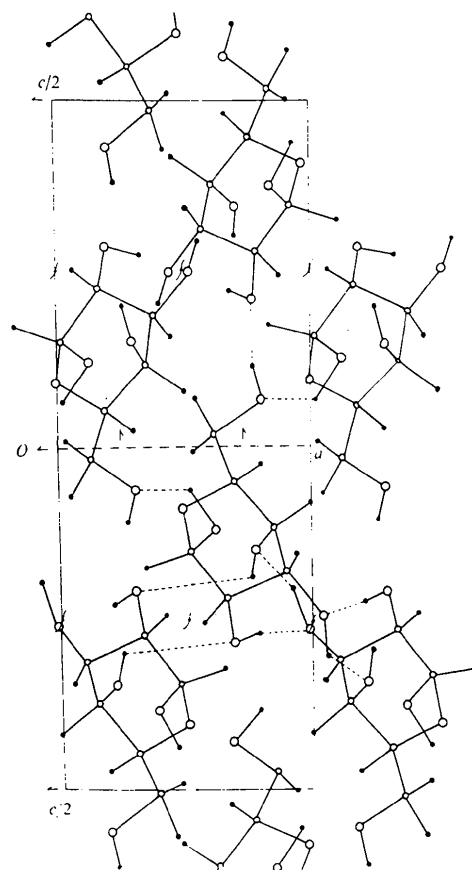


Fig. 2. Structure de l' α -D-galactose vue parallèlement à b.

Tableau 7. Liaisons hydrogène auxquelles participe la molécule dont les coordonnées atomiques sont données dans les Tableaux 2 et 3

O(1)–HO(1)···O(6)	$x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, -z$	2,652 (7) Å	2,01 Å
O(2)–HO(2)···O(3)	$2 - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$	2,704 (6)	1,89
O(2)···HO(4)–O(4)	$1 - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$		
O(3)–HO(3)···O(4)	$2 - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$	2,906 (6)	2
O(3)···HO(2)–O(2)	$2 - x, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$		
O(4)–HO(4)···O(2)	$1 - x, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$	2,861 (6)	2,68*
O(4)···HO(3)–O(3)	$2 - x, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$		
O(6)–HO(6)···O(2)	$\frac{1}{2} - x, 1 - y, z - \frac{1}{2}$	2,765	1,78
O(6)···HO(1)–O(1)	$x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, -z$		

* Cette valeur élevée est due à l'imprécision sur la position de l'hydrogène HO(4).

Références

- ASHWELL, G. & MORELL, A. G. (1974). *Advanc. Enzymol.* **41**, 99–128.
 BERMAN, H. M. (1970). *Acta Cryst.* **26**, 290–299.
 BUGG, C. E. (1973). *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, (3), 908–913.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.

- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 91–96.
- HOGUE, R. & TROTTER, J. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2170–2174.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- KABAT, E. A. (1970). *Blood and Tissue Antigens*, edited by DAVID AMINOFF. New York: Academic Press.
- LONGCHAMBON, F., OHANESSIAN, J., AVENEL, D. & NEUMAN, A. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2623–2627.
- ROHRER, D. C. (1972). *Acta Cryst.* B28, 425–433.
- SHELDRIK, B. (1961). *J. Chem. Soc.* pp. 3157–3158.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The X-RAY system, Technical Report TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland.

Acta Cryst. (1976). B32, 2813

The CrB and Related Structure Types Interpreted by Periodic Unit-Cell Twinning of Close-Packed Structures

BY ERWIN PARTHÉ

Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, Université de Genève, 24 quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4, Switzerland

(Received 2 April 1976; accepted 30 April 1976)

It is shown that the CrB, the two TbNi and the FeB structure types can be geometrically derived from close-packed element structures with stackings $(c)_3$, $(hcc)_2$, $(hhhhcc)_3$ and $(h)_2$ respectively. Twinning at the unit-cell level of these close-packed structures leads to the formation of trigonal prismatic holes at the twin planes which are assumed to be occupied by the alloying partner. If the twin planes are placed as close as possible, atom arrangements result which correspond to the CrB, the two TbNi and the FeB structure types respectively. The concept of unit-cell twinning not only allows one to predict other related structure types but also offers a suggestion for a possible formation mechanism of compounds having such structures.

Introduction

Twinning at the unit-cell level as a structure-building operation in the solid state has been discussed by Andersson & Hyde (1974) and Hyde, Bagshaw, Andersson & O'Keeffe (1974). It has been shown by these authors that the unit-cell twinning of the hexagonal and the cubic close-packed structures along particular planes leads to the formation of trigonal prismatic holes on the twin planes. These holes in a twinned close-packed structure formed by atoms M can be occupied by the alloying partner X. By varying the width of the untwinned segments, different crystal structures of composition $MX_{0 \leq x \leq 1}$ can be obtained. In particular the above authors could interpret the FeB structure as a hexagonal close-packed Fe structure with closely spaced twin planes where the B atoms occupy the trigonal prismatic holes on the twin planes.

Several equiatomic compounds composed of transition elements and *b* elements (those to the right of the Ni, Pd and Pt group) crystallize with the CrB or the FeB structure type, both characterized by trigonal prisms. In rare earth (Ln) compounds a structure change from one to the other type is frequently observed within the series from La to Lu (Schob & Parthé, 1965; Hohnke & Parthé, 1966). Of special interest here are two transition structure types which were both

found in TbNi and which have structural elements corresponding to the CrB and the FeB type (Lemaire & Paccard, 1970). A relationship between these structures based on structure block shifting has been proposed (Hohnke & Parthé, 1966; Lemaire & Paccard, 1970); however, the reasons for this relationship were not clear.

It was of interest to investigate if the CrB structure type and the two TbNi modifications could also be explained by unit-cell twinning. It is well known that all Ln elements have close-packed structures. Besides the hexagonal and cubic close-packed structures, more complicated stackings are known. The question arises whether it might not be possible to interpret the CrB structure as unit-cell twinning of a cubic close-packed structure and the two TbNi modifications as unit-cell twinning of close-packed structures with more complicated stackings.

Formation of trigonal prismatic holes

We consider general close-packed structures with *N* hexagonal layers in the hexagonal unit cell. To denote the stacking of the layers we use the conventional Jagodzinski-Wyckoff notation consisting of letters *h* (hexagonal), *c* (cubic). However, in order to obtain easily the number of layers in the unit cell the Jagodz-