

*Acta Cryst.* (1975). B31, 1987

## Structure Cristalline et Moléculaire d'un C-Nucléoside Synthétique du Désoxy-2' Ribose

PAR ARNAUD DUCRUIX ET CLAUDINE PASCARD-BILLY

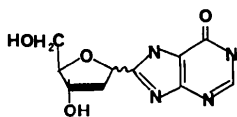
*Cristallochimie, Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190-Gif/Yvette, France*

(Reçu le 24 février 1975, accepté le 7 mars 1975)

The crystal structure of a novel synthetic C-nucleoside, where a C-C glycosidic bond links, in the  $\alpha$  position, a hypoxanthine base to a 2'-desoxyribose, has been solved by direct methods. The system is monoclinic, space group  $P2_1$ , with cell dimensions  $a=4.84$ ,  $b=9.30$ ,  $c=12.20$  Å,  $\beta=97.5^\circ$ . The final  $R$  index is 6.3% with 1059 intensities measured on a diffractometer. The conformation of the sugar is C(3')-*endo*, and the conformation about the C(4')-C(5') bond is *gauche-gauche*. The torsion angle N(9)-C(8)-C(1')-O(1') is equal to  $-91.2^\circ$ .

### Introduction

L'intérêt s'est porté ces dernières années sur les C-nucléosides. Les C-ribosides naturels isolés ont d'importantes propriétés antibiotiques, et leur structure a été déterminée:  $\alpha$ -pseudouridine (Rohrer & Sundaralingam, 1970), showdomycine (Tsukuda & Koyama, 1970), oxazinomycine (Haneishi *et al.*, 1972), pyrazomycine B (Gutowski, Chaney, Jones, Hamill, Davis & Miller, 1973), et formycine (Prusiner, Brennan & Sundaralingam, 1973). Etant donné l'importance des acides désoxyribonucléiques, Igolen et ses collaborateurs, à l'Institut Pasteur, ont synthétisé des C-nucléosides dont la partie glucidique est cette fois un désoxyribose (Kolb, Gouyette, Tam & Igolen, 1973). La synthèse avec l'hypoxanthine comme base donne deux anomères  $\alpha$  et  $\beta$ . La résolution de la structure cristalline a permis d'identifier l'anomère  $\alpha$ , et de décrire avec précision la géométrie de ce nouveau nucléoside.



### Partie expérimentale

#### Données cristallines

Formule brute:  $C_{10}H_{12}N_4O_4$ . Masse moléculaire: 252. Système cristallin: monoclinique. Groupe spatial:  $P2_1$ .  $a=4,840$  (5),  $b=9,304$  (5),  $c=12,202$  (9) Å,  $\beta=97,5$  (2) $^\circ$ ,  $V=544,7$  Å<sup>3</sup>,  $D_x=1,537$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z=2$ . Radiation utilisée:  $\lambda$ (Cu  $K\alpha$ ): 1,5418 Å. Dimensions du cristal: 0,38  $\times$  0,38  $\times$  0,14 mm. Nombre de réflexions indépendantes: 1059.

#### Enregistrement des intensités

Les intensités ont été enregistrées sur un diffractomètre à quatre cercles Philips, équipé d'un monochromateur au graphite. Le mode d'enregistrement était  $\theta/2\theta$ . La largeur de balayage variait de 1,5 à 1,9 $^\circ$  en fonction de  $\text{tg } \theta$ , et la vitesse de balayage était de 0,08 $^\circ$  s<sup>-1</sup>.

1059 intensités, dont 50 sont inférieures à  $2\sigma$ , ont été mesurées jusqu'à  $2\theta=136^\circ$ . Aucune correction d'absorption n'a été appliquée.

#### Détermination de la structure

La structure a été résolue par la méthode de la multi-solution, à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971).

#### Affinement

Les coordonnées atomiques des atomes trouvés et leur facteur de température individuel isotrope ont été affinés par moindres carrés, jusqu'à une valeur de 0,13 pour le facteur  $R$ .

Une première série-différence à ce stade a montré une anisotropie trop importante pour déceler facilement les atomes d'hydrogène. L'affinement s'est donc poursuivi sur les coordonnées atomiques et sur les coefficients d'agitation thermique anisotrope de chaque atome. Le facteur  $R$  s'est abaissé à 0,084. Les atomes d'hydrogène ont tous été localisés sur la série différence suivante. L'introduction de ces atomes, affectés d'un facteur de température isotrope égal à celui de l'atome porteur a donné comme valeur finale  $R=0,063$ .\*

Les facteurs de diffusion atomique utilisés, sont ceux de Doyle & Turner (1968), pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène, et les valeurs de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène.

### Résultats et discussion

Une vue en perspective de la molécule, montrant sa conformation et la numérotation des atomes, est donnée Fig. 1. Les paramètres atomiques sont inscrits dans les Tableaux 1 et 2. Le Tableau 3 donne les distances et angles interatomiques non mentionnés dans les Tableaux 4 et 6.

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30986: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CHI 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées ( $\times 10^4$ ) et coefficients d'agitation thermique anisotrope ( $\times 10^4$ ) et isotrope ( $\text{\AA}^2$ )

$$T = \exp [ -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl) ]$$

	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	B
N(1)	8520 (11)	8680 (0)	9424 (4)	386 (26)	58 (6)	50 (4)	-21 (11)	-15 (8)	-1 (4)	2,9
N(7)	3052 (10)	6754 (7)	7663 (4)	257 (22)	57 (6)	34 (3)	16 (9)	-9 (7)	-2 (4)	2,2
C(4)	6580 (12)	6102 (9)	8867 (4)	314 (26)	46 (6)	31 (3)	5 (12)	-3 (8)	-1 (4)	2,1
N(9)	5362 (10)	4856 (7)	8454 (4)	297 (22)	54 (5)	33 (3)	18 (9)	-24 (7)	-1 (4)	2,3
C(2)	9793 (12)	7475 (9)	9877 (5)	306 (24)	85 (7)	33 (4)	4 (13)	-20 (8)	-2 (5)	2,6
C(6)	6152 (13)	8698 (8)	8645 (5)	365 (30)	61 (7)	44 (4)	12 (12)	-4 (9)	-1 (5)	2,7
C(5)	5198 (12)	7289 (8)	8390 (4)	298 (24)	60 (6)	30 (4)	26 (11)	-26 (8)	-3 (4)	2,3
C(8)	3240 (12)	5300 (8)	7727 (5)	341 (29)	58 (7)	36 (4)	1 (12)	18 (9)	-5 (4)	2,4
N(3)	8929 (10)	6165 (8)	9644 (4)	309 (22)	70 (6)	40 (3)	13 (11)	-21 (7)	9 (4)	2,6
C(3')	1195 (12)	1996 (9)	6223 (5)	653 (33)	124 (8)	88 (5)	1 (13)	-9 (10)	-6 (5)	5,2
C(4')	3386 (11)	2873 (10)	5707 (5)	154 (21)	109 (8)	45 (4)	-12 (11)	-9 (7)	-13 (5)	2,6
C(2')	1019 (12)	2837 (9)	7300 (5)	335 (28)	67 (7)	48 (4)	-22 (11)	7 (9)	-2 (5)	2,8
O(10)	5170 (11)	9864 (8)	8289 (4)	562 (27)	59 (5)	86 (4)	22 (10)	-91 (9)	7 (4)	4,3
C(1')	1375 (12)	4394 (9)	6942 (5)	330 (26)	61 (7)	39 (4)	3 (12)	-4 (8)	-10 (4)	2,5
O(3')	1929 (11)	544 (7)	6373 (4)	662 (30)	55 (5)	68 (4)	30 (10)	-68 (9)	-5 (4)	4,2
C(5')	3401 (12)	2728 (9)	4507 (5)	338 (28)	108 (10)	49 (4)	1 (14)	8 (9)	-18 (6)	3,3
O(5')	809 (9)	3014 (7)	3884 (3)	452 (22)	84 (6)	53 (3)	-9 (9)	-43 (7)	-23 (4)	3,5
O(1')	2609 (10)	4336 (7)	5921 (3)	616 (27)	75 (6)	35 (3)	-67 (10)	19 (7)	-8 (3)	3,4

Tableau 2. Atomes d'hydrogène: coordonnées atomiques ( $\times 10^3$ ) et facteurs de température isotrope ( $\text{\AA}^2$ )

	x	y	z	B
H(N1)	941	948	962	2,9
H(2)	1118	777	1057	2,9
H(1')	-43	472	680	2,2
H(2'A)	256	256	776	2,5
H(2'B)	-98	260	751	2,5
H(3')	-73	204	555	5,2
H(4')	514	250	615	2,6
H(5'A)	497	326	422	3,1
H(5'B)	398	209	442	3,1
H(O3')	321	45	686	4,0
H(O5')	68	394	406	3,5
H(N7)	200	722	723	2,0

Tableau 3. Distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) interatomiques non mentionnés dans les Tableaux 4 et 6

$$\bar{\sigma}(\text{C-H}) = 0,05 \text{ \AA}. \quad \bar{\sigma}(\text{angles avec H}) = 3^\circ.$$

C(8)—C(1')	1,489 (9)		
H(N1)—N(1)	0,88	H(4')—C(4')	1,01
H(2)—C(2)	1,05	H(5'A)—C(5')	1,01
H(1')—C(1')	0,92	H(5'B)—C(5')	0,67
H(2'A)—C(2')	0,91	H(O3')—O(3')	0,81
H(2'B)—C(2')	1,05	H(O5')—O(5')	0,89
H(3')—C(3')	1,15	H(N7)—N(7)	0,81
O(3')—C(3')—C(2')	114,8	C(1')—C(8)—N(7)	119,7
O(3')—C(3')—C(4')	112,8	C(1')—C(8)—N(9)	127,1
H(N1)—N(1)—C(2)	114,3	H(4')—C(4')—C(3')	100,0
H(N1)—N(1)—C(6)	120,6	H(4')—C(4')—C(5')	113,0
H(2)—C(2)—N(1)	100,0	H(5'A)—C(5')—C(5'B)	92,0
H(2)—C(2)—N(3)	124,8	H(5'A)—C(5')—O(5')	112,3
H(1')—C(1')—C(8)	106,9	H(5'B)—C(5')—C(4')	106,5
H(1')—C(1')—O(1')	127,0	H(O5')—O(5')—C(5')	98,0
H(2'B)—C(2')—C(1')	114,0	H(N7)—N(7)—C(5)	126,2
H(2'B)—C(2')—C(3')	104,6	H(N7)—N(7)—C(8)	126,9
H(O3')—O(3')—C(3')	111,1		

## (a) Base purine

Les distances et les angles sont en bon accord avec les valeurs trouvées par Munns & Tollin (1970) dans la structure de l'inosine, et celles trouvées par Sletten & Jensen (1969) dans la structure du chlorhydrate

d'hypoxanthine. Les valeurs sont comparées dans le Tableau 4.

Dans notre cas, c'est l'azote N(7) qui porte le proton; la liaison double est donc entre C(8) et N(9), et cette disposition tient compte des différences de longueur entre C(8)—N(7) et C(8)—N(9) comparées aux autres structures.

Seule, la liaison N(3)—C(4): 1,384 (8)  $\text{\AA}$ , est nettement plus longue que celle observée dans les autres purines. Nous verrons plus loin que des interactions intermoléculaires fortes pourraient expliquer cette différence.

La planéité de la base a été étudiée: le Tableau 5 résume les différents plans moyens calculés. En comparant les plans III et IV, on voit que le cycle pentagonal est parfaitement plan, que le cycle hexagonal l'est également (les écarts sont inférieurs à  $2\sigma$ ), et que l'angle entre ces deux plans est de  $2,3^\circ$ . Cette valeur est la plus importante notée jusqu'ici pour les bases purines: purine (Watson, Sweet & Marsh, 1965)  $0,82^\circ$ ; mercapto-6 purine (Sletten, Sletten & Jensen, 1969)  $1,26^\circ$ ; hypoxanthine (Sletten & Jensen, 1969)  $0,79^\circ$ .

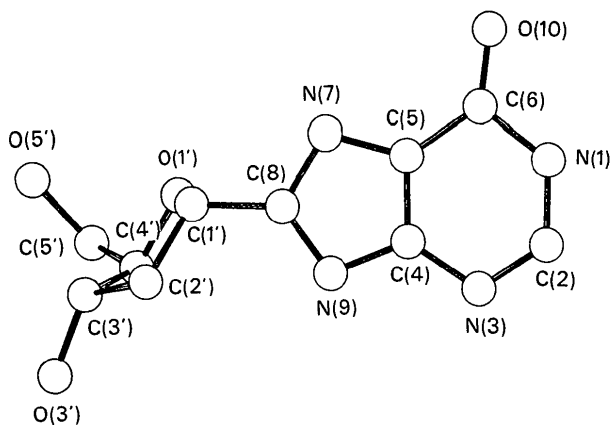


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule.

Tableau 4. Comparaison des distances (Å) et angles (°) intramoléculaires principaux de la base purine

	Ce travail $\bar{\sigma}=0,009$	Inosine* $\bar{\sigma}=0,005$	Hypoxanthine† $\bar{\sigma}<0,002$	6-Mercapto- purine‡ $\bar{\sigma}<0,002$	Formycine§ $\bar{\sigma}=0,005$
N(1)–C(2)	1,361 (9)	1,355	1,356	1,358	1,355
C(2)–N(3)	1,308 (11)	1,308	1,297	1,309	1,313
N(3)–C(4)	1,384 (7)	1,365	1,352	1,361	1,374
C(4)–C(5)	1,380 (10)	1,374	1,368	1,394	1,379
C(5)–C(6)	1,411 (11)	1,433	1,415	1,405	1,420
C(6)–N(1)	1,390 (8)	1,397	1,382	1,372	1,336
C(5)–N(7)	1,369 (8)	1,371	1,376	1,373	1,359
N(7)–C(8)	1,357 (10)	1,307	1,318	1,352	1,363
C(8)–N(9)	1,332 (8)	1,377	1,333	1,333	1,324
N(9)–C(4)	1,366 (10)	1,374	1,375	1,368	1,426
C(6)–O(10)	1,239 (10)	1,233	1,229	—	—
	$\bar{\sigma}=0,6$	$\bar{\sigma}=0,3$	$\bar{\sigma}=0,1$	$\bar{\sigma}=0,2$	$\bar{\sigma}=0,3$
C(6)–N(1)–C(2)	125,2	125,4	124,9	124,7	119,1
N(1)–C(2)–N(3)	124,4	124,6	125,4	125,0	129,0
C(2)–N(3)–C(4)	113,5	111,9	112,1	113,2	112,5
N(3)–C(4)–C(5)	124,4	128,5	126,5	123,9	123,0
C(4)–C(5)–C(6)	121,6	118,3	120,9	121,7	119,9
C(5)–C(6)–N(1)	110,9	110,0	110,2	111,2	116,4
C(4)–C(5)–N(7)	105,5	111,6	107,8	105,8	107,0
C(5)–N(7)–C(8)	106,6	103,8	107,8	106,2	110,9
N(7)–C(8)–N(9)	112,8	113,6	110,0	113,5	106,8
C(8)–N(9)–C(4)	104,0	105,7	108,3	104,2	109,8
N(9)–C(4)–C(5)	111,2	105,4	106,3	110,4	105,5
N(1)–C(6)–O(10)	119,7	120,6	122,8	122,6	120,5
C(5)–C(6)–O(10)	129,5	128,4	127,0	127,0	123,1

\* Munns & Tollin (1970).

† Sletten & Jensen (1969).

‡ Sletten *et al.* (1969).

§ Prusiner *et al.* (1973).

L'atome C(8) est à  $-0,080$  Å ( $\sigma=0,005$ ) du plan du cycle hexagonal, alors que dans la mercapto-6 purine, il n'est qu'à  $0,047$  Å. Le cycle purine est bien un cycle plié autour de la liaison C(4)–C(5).

L'oxygène O(10) est parfaitement dans le plan de la purine, alors qu'il en est à  $-0,16$  Å dans la structure de l'inosine. On notera que l'atome C(1') du désoxyribose est nettement en dehors, du même côté que C(5'), du plan du cycle pentagonal de la purine: il en est distant de  $0,151$  Å, ce qui correspond à un angle de  $7^\circ$  entre la liaison C(8)–C(1') et le plan N(7)–C(8)–N(9). Il en est en général ainsi dans les nucléosides: des déplacements de  $0,22$  Å (désoxyadénosine: Watson, Sutor & Tollin, 1965) et de  $0,15$  Å (inosine: Munns & Tollin, 1970) ont été observés.

### (b) Désoxyribose

En calculant successivement les plans moyens des atomes du cycle, pris quatre par quatre (voir Tableau 5), on voit que, seul, le plan V est le plan le plus proche des quatre atomes dont les coordonnées ont servi au calcul (distance moyenne:  $0,03$  Å). L'atome C(3') s'en écarte de  $0,63$  Å, situé du même côté que l'atome C(5'):  $0,64$  Å.

La conformation du cycle désoxyribose est donc ici C(3')-endo (Jardezky, 1960). Cette forme enveloppe n'est pas parfaite: si on calcule les plans formés par les atomes du sucre, pris trois à trois, dans un cas seulement, on a la conformation 'twist':

Equation du plan formé par les atomes O(1'), C(1') et C(2'):

$$-0,8519X - 0,0217Y - 0,5233Z + 5,1903 = 0.$$

Distances à ce plan: C(3')  $-0,479$ ; C(4')  $+0,185$  Å.

Les angles de torsion du cycle sont indiqués sur la Fig. 2(a). Les valeurs obtenues sont proches de celles

Tableau 5. Plans moyens

\* indique un atome dont les coordonnées ont servi au calcul du plan moyen.

Base	I	II	III	IV
I	$0,6834x - 0,0243y - 0,7296z + 0,0996 = 0$			
II	$0,6831x - 0,0237y - 0,7299z + 0,0983 = 0$			
III	$0,6750x - 0,0353y - 0,7370z + 0,1354 = 0$			
IV	$0,6924x - 0,0026y - 0,7215z - 0,0220 = 0$			

Déviations (Å);  $\sigma = \pm 0,005$  Å

	I	II	III	IV
N(1)	* $-0,011$	* $-0,012$	* $0,000$	$-0,095$
C(2)	* $-0,010$	* $-0,011$	* $-0,003$	$-0,080$
N(3)	* $+0,015$	* $+0,015$	* $+0,004$	$-0,022$
C(4)	* $+0,019$	* $+0,019$	* $-0,008$	* $-0,001$
C(5)	* $+0,031$	* $+0,030$	* $+0,007$	* $-0,002$
C(6)	* $0,000$	* $+0,000$	* $-0,004$	$-0,068$
N(7)	* $+0,007$	* $+0,006$	$-0,036$	* $+0,001$
C(8)	* $-0,023$	* $-0,023$	$-0,080$	* $-0,002$
N(9)	* $-0,015$	* $-0,015$	$-0,063$	* $0,000$
O(10)	* $0,000$	$-0,005$	$0,000$	$-0,086$
C(1')	$-0,205$	$-0,205$	$-0,286$	$-0,151$

Angle entre III et IV:  $2,3^\circ$ .

Tableau 5 (suite)

Sucre	I	II	III	IV	V	VI
	I	II	III	IV	V	VI
	II	III	IV	V	VI	
	III	IV	V	VI		
	IV	V	VI			
	V	VI				
	VI					
Déviations (Å)	I	II	III	IV	V	VI
C(1')	*-0,030	*-0,136	-0,071	*+0,121	*+0,048	*-0,117
C(2')	*+0,177	*+0,223	*+0,152	+0,449	*-0,030	*+0,114
C(3')	*-0,252	*-0,212	*-0,242	*-0,109	-0,628	*-0,071
C(4')	*+0,256	*+0,141	*+0,269	*+0,200	*+0,032	+0,542
O(1')	*-0,084	-0,281	*-0,101	*-0,128	*-0,032	*+0,049
O(3')	+0,265	+0,412	+0,299	+0,451	-0,379	+0,536
C(5')	-0,373	-0,554	-0,335	-0,594	-0,638	+0,130
O(5')	-1,772	-1,953	-1,736	-1,981	-1,986	-1,261
C(8)	+1,050	+0,877	+0,985	+1,200	+1,300	+0,829

observées dans la structure du phosphate d'adénosine (Sundaralingam, 1966).

La Fig. 2(b) représente la position du groupe C(5')-O(5') par rapport au cycle furanose.  $\varphi_{OC} = 54,4$ ,  $\varphi_{OO} = -60$ . La conformation est dite *gauche-gauche* (Shefter & Trueblood, 1965), qui est la conformation la plus répandue dans les différents nucléosides étudiés.

Dans le Tableau 6, nous comparons les distances et les angles du sucre avec ceux observés dans la structure de C- et de N-nucléosides. D'une façon générale, les valeurs obtenues sont en bon accord. On retrouve également les différences entre les angles internes et externes aux carbones C(1') et C(4'). La distance O(1')-C(1') est plus longue que la valeur habituelle (1,425 Å). Cela semble être le cas pour les C-nucléosides: la pseudouridine, la showdomycine, la formicyne alors que O(1')-C(1') est généralement plus court dans le cas d'une liaison glycosidique C(1')-N. La liaison C(4')-C(5') est nettement plus courte que dans les autres nucléosides. Ces liaisons C(5')-O(5') et C(3')-O(3') [1,404 (8) et 1,403 (10) Å] sont très courtes, et les groupes hydroxiles sont engagés chacun dans deux liaisons hydrogène fortes.

### (c) Conformation de la molécule

La liaison glycosidique C-C est de 1,489 (9) Å. Autres valeurs observées dans les nucléosides à base purine: N-Nucléosides: (1) adénosine 1,466 (3) Å (Lai & Marsh, 1972); (2) adénosine-3' phosphate 1,477 (6) Å (Sundaralingam, 1966); (3) désoxyadénosine 1,472 (4) Å (Watson *et al.*, 1965). C-Nucléosides: (4) formicyne 1,501 (5) Å (Prusiner *et al.*, 1973); (5) showdomycine 1,495 (5) Å (Tsukuda & Koyama, 1970); (6)  $\alpha$ -pseudouridine 1,501 (4) Å (Rohrer & Sundaralingam, 1970).

La valeur que nous avons obtenue est plus longue que la distance moyenne C-N, et, quoique légèrement plus faible, s'apparente aux valeurs trouvées pour les C-nucléosides étudiés. L'angle C(1')-C(8)-N(7):  $119,7^\circ$  est plus faible que l'angle C(1')-C(8)-N(9):  $127,1^\circ$  ( $\sigma = 0,6^\circ$ ). A l'augmentation de la liaison glycosidique, quand on passe des N-nucléosides aux C-nucléosides,

correspond l'augmentation de la liaison C(1')-O(1') dans le désoxyribose.

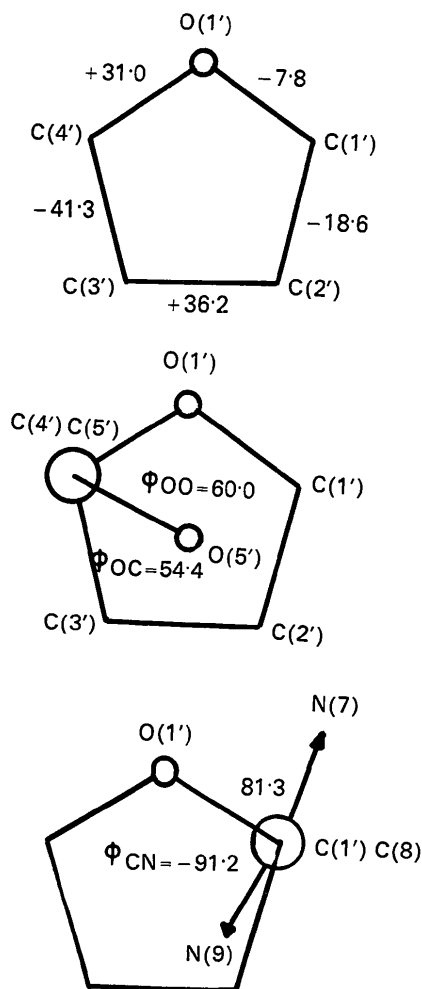


Fig. 2. (a) Angles de torsion ( $^\circ$ ) du désoxyribose. (b) Conformation autour de la liaison C(4')-C(5'). Vue de C(5')  $\rightarrow$  C(4'). (c) Conformation autour de la liaison glycosidique C-C. Vue de C(1')  $\rightarrow$  C(8).

Pour définir l'orientation de la base par rapport au sucre, on ne peut utiliser la convention de Donohue & Trueblood (1960) qui considèrent l'angle dièdre entre la liaison C(1')-O(1') et le plan de la base, le carbone C(1') étant nettement hors de ce plan. On prendra alors l'angle dièdre défini par N(9)-C(8)-C(1')-O(1'):  $\varphi_{CN} = -91,2^\circ$  (convention de Haschemeyer & Rich, 1967). On peut appeler cette conformation *anti* [voir Fig. 2(c)].

Dans les C-nucléosides étudiés jusqu'ici, on observe les caractéristiques suivantes:

	Sucre	C(5')-O(5')	$\varphi_{CN}$	
$\alpha$ -Pseudouridine	C(2')- <i>exo</i>	<i>gauche-trans</i>	+3°	<i>anti</i>
Showdomycine ( $\beta$ )	C(2')- <i>endo</i>	<i>gauche-gauche</i>	+129,5	<i>syn</i>
$\alpha$ -Pyrzomycine	C(2')- <i>exo</i>	<i>gauche-gauche</i>	+71	<i>syn</i>
Formycine ( $\beta$ )	C(2')- <i>endo</i>	<i>gauche-trans</i>	+109,8	
Ce travail ( $\alpha$ )	C(3')- <i>endo</i>	<i>gauche-gauche</i>	-91,2	<i>anti</i>

caractère de liaison simple plus accentué de la liaison C(3)-O(4), par l'affaiblissement de la résonance interne du cycle purine.

Les trois autres liaisons hydrogène: O(5')-H...O(3') = 2,698; O(3')-H...O(10) = 2,714 et N(7)-H...O(5') = 2,740 Å sont des liaisons fortes et relient la base d'une molécule aux désoxyriboses de deux molécules différentes.

Ces fortes interactions dans le cristal en expliquent la haute densité (1,54 g cm<sup>-3</sup>). L'oxygène O(1') du sucre n'est engagé dans aucune liaison hydrogène.

#### (d) Liaisons hydrogène intermoléculaires

La Fig. 3 montre l'assemblage des molécules dans la maille projetée sur le plan *Oyz*.

Les bases s'empilent, dans la direction de l'axe *b* et en faisant un angle de 43° avec celui-ci, en plans parallèles distants de 3,30 Å. Ce fait est une caractéristique importante des nucléosides. Le recouvrement des bases est très faible (voir Fig. 4).

Les bases purines sont liées les unes aux autres par une liaison hydrogène N(1)-H...N(3) = 2,791 Å (N-H...N = 163°), de façon à former des rubans parallèles à l'axe *b*. Les plans des bases ainsi reliées sont presque confondus (voir Fig. 4).

Cette disposition particulière pourrait expliquer le

Les programmes utilisés sont ceux de: Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966) pour les calculs de distances et plans moyens, Busing, Martin & Levy (1962) pour l'affinement des paramètres et Johnson (1965) (ORTEP).

#### Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM 360 System. *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2nd ed., Appendix, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.

Tableau 6. Comparaison des distances (Å) et angles (°) intramoléculaires principaux du sucre

	Ce travail		Ribose			Désoxyribose	
	$\bar{\sigma} = 0,009$	$a$ $\bar{\sigma} = 0,006$	$b$ $\bar{\sigma} = 0,008$	$c$ $\bar{\sigma} = 0,005$	$d$ $\bar{\sigma} = 0,007$	$e$ $\bar{\sigma} = 0,003$	$f$ $\bar{\sigma} = 0,010$
O(1')-C(1')	1,451 (7)	1,440	1,427	1,438	1,434	1,404	1,447
C(1')-C(2')	1,529 (11)	1,533	1,540	1,535	1,515	1,508	1,543
C(2')-C(3')	1,540 (9)	1,539	1,543	1,533	1,523	1,520	1,513
C(3')-C(4')	1,536 (9)	1,526	1,539	1,538	1,529	1,517	1,552
C(4')-O(1')	1,445 (10)	1,424	1,448	1,453	1,460	1,460	1,449
C(4')-C(5')	1,472 (8)	1,510	1,509	1,499	1,515	1,514	1,497
C(5')-O(5')	1,404 (8)	1,415	1,432	1,428	1,425	1,422	1,459
C(3')-O(3')	1,403 (10)	1,413	1,420	1,431	1,428	1,415	1,437
	$\bar{\sigma} = 0,6$	$\bar{\sigma} = 0,3$	$\bar{\sigma} = 0,5$	$\bar{\sigma} = 0,3$	$\bar{\sigma} = 0,4$	$\bar{\sigma} = 0,2$	$\bar{\sigma} = 0,6$
O(1')-C(1')-C(2')	106,5	105,6	104,7	103,4	106,5	107,2	104,2
C(1')-C(2')-C(3')	102,4	100,7	100,9	102,3	102,7	101,9	104,5
C(2')-C(3')-C(4')	101,4	103,0	103,1	102,7	102,1	102,2	104,9
C(3')-C(4')-O(1')	102,5	107,4	106,8	106,9	104,4	104,5	106,0
C(4')-O(1')-C(1')	109,6	109,5	109,4	109,3	110,1	110,0	111,5
C(8)-C(1')-O(1')	106,7	107,3	109,2	109,4	108,2	108,2	108,6
C(8)-C(1')-C(2')	115,7	115,5	113,8	115,2	114,5	112,3	115,6
C(5')-C(4')-O(1')	107,5	108,5	106,8	108,9	110,5	109,3	106,9
C(5')-C(4')-C(3')	116,9	114,6	114,4	112,3	113,3	116,0	113,8
C(4')-C(5')-O(5')	113,6	112,7	110,8	111,6	107,6	112,1	109,5

(a)  $\alpha$ -Pseudouridine (Rohrer & Sundaralingam, 1970). (b) Showdomycine (Tsukuda & Koyama, 1970). (c) Formycine (Prusiner *et al.*, 1973). (d) Thymidine (Young *et al.*, 1969). (e) Désoxy-2' cytidine (Subramanian & Hunt, 1970). (f) Désoxy-2' adénosine (Swaminatha Reddy & Viswamitra, 1973).

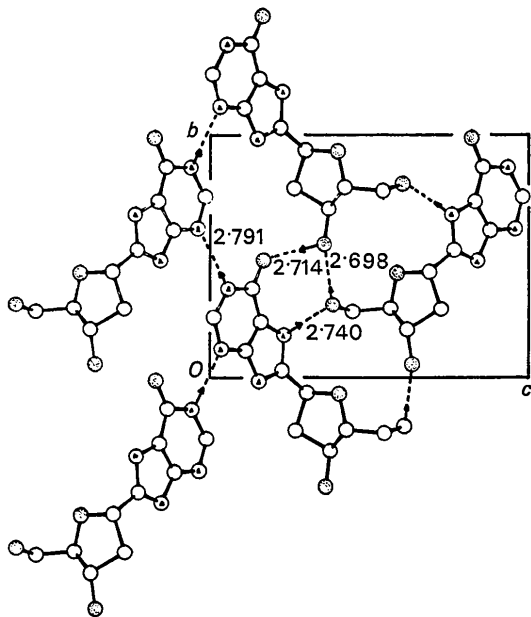


Fig. 3. Disposition des molécules dans la maille. Projection  $Oyz$ .

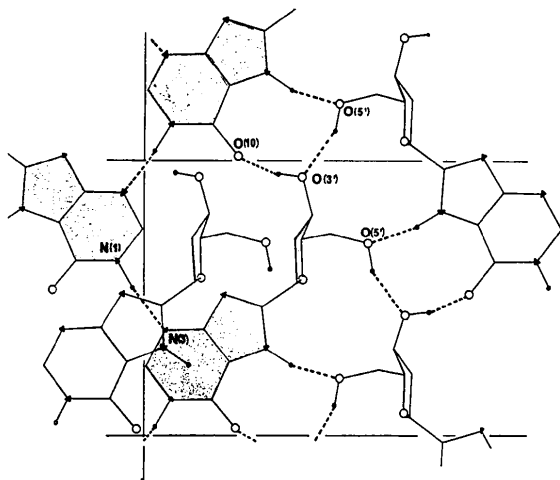


Fig. 4. Disposition des molécules dans le plan  $(\bar{1}03)$ .  $\circ$ : oxygène,  $\Delta$ : azote,  $\bullet$ : hydrogène. ---: en pointillés: liaison hydrogène. Les molécules bistrées sont situées pratiquement dans le même plan. Les autres molécules sont dans un plan parallèle distant de 3,30 Å.

- DONOHUE, J. & TRUEBLOOD, K. N. (1960). *J. Mol. Biol.* **2**, 363–371.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GUTOWSKI, G. E., CHANEY, M. O., JONES, N. D., HAMILL, R. L., DAVIS, F. A. & MILLER, R. D. (1973). *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **51**, 312–317.
- HANEISHI, T., OKASAKI, T., HAKA, T., TAMURA, C., NOMURA, M., NAITO, A., SEKI, I. & ARAI, M. (1972). *J. Antibiotics*, **11**, 24, 797–799.
- HASCHEMEYER, A. E. V. & RICH, A. (1967). *J. Mol. Biol.* **2**, 369–384.
- JARDEZKY, C. D. (1960). *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 229.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- KOLB, A., GOUYETTE, C., TAM, H. D. & IGOLEN, J. (1973). *Tetrahedron Lett.* **31**, 2971–2974.
- LAI, T. F. & MARSH, R. E. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1982–1989.
- MUNNS, A. R. I. & TOLLIN, P. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1101–1113.
- PRUSINER, P., BRENNAN, T. & SUNDARALINGAM, M. (1973). *Biochemistry*, **12**, 1196–1202.
- ROHRER, D. C. & SUNDARALINGAM, M. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4951–4955.
- SHEFTER, E. & TRUEBLOOD, K. N. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1067–1077.
- SLETTEN, J. & JENSEN, L. H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1608–1614.
- SLETTEN, J., SLETTEN, E. & JENSEN, L. H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1330–1338.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- SUBRAMANIAN, E. & HUNT, D. J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 303–311.
- SUNDARALINGAM, M. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 495–506.
- SWAMINATHA REDDY, B. & VISWAMITRA, M. A. (1973). *Cryst. Struct. Commun.* **2**, 9–13.
- TSUKUDA, Y. & KOYAMA, H. (1970). *Phys. Org.* pp. 1709–1712.
- WATSON, D. C., SUTOR, D. J. & TOLLIN, P. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 111–124.
- WATSON, D. C., SWEET, R. M. & MARSH, R. E. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 573–580.
- YOUNG, D. W., TOLLIN, P. & WILSON, H. R. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1423–1432.