

Fig. 1 shows that the lecithin and lecithin-cholesterol bilayers are capable of binding about the same number of uranyl ions as lecithin molecules and also that cholesterol molecules do not affect the affinity of lecithin molecules for uranyl ions. Shah & Schulman (1967) studied the ionic structure of dipalmitoyl lecithin monolayers and proposed that one Ca^{2+} ion binds to two phosphate groups. Inoko *et al.* (1975) showed that cholesterol prevents the binding of Ca^{2+} ions to dipalmitoyl lecithin. The mode of UO_2^{2+} binding seems to be quite different from the case of Ca_2^{2+} .

Fig. 3(a) demonstrates that there is a bump in the background (the dashed curve) around $2 \sin \theta / \lambda \approx 0.12 \text{ \AA}^{-1}$. The observations described in the *Experimental* suggest that this bump is a contribution from the scattered intensity in the vicinity of the X - Y plane in reciprocal space. As discussed by Inoko *et al.* (1975), the hexagonal unit cell usually assigned to the lipid membrane [$a \approx 4.2 \cdot (2/3) \text{ \AA}$] contains half a molecular unit of the head group. Such a situation can happen only when the arrangement of the head group is disordered, keeping the hexagonal symmetry in an averaged structure. One possible explanation for the bump

is that it is caused by a local order in the arrangement of the uranyl-bound head groups of lecithin molecules.

References

- DEENEN, L. L. M. VAN, HOUTSMULLER, U. M. T., DE HAAS, G. H. & MULDER, E. (1962). *J. Pharm. Pharmacol.* **14**, 429-444.
- HITCHCOCK, P. B., MASON, R., THOMAS, K. M. & SHIPLEY, G. G. (1974). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **71**, 3036-3040.
- INOKO, Y., YAMAGUCHI, T., FURUYA, K. & MITSUI, T. (1975). *Biochim. Biophys. Acta*, **413**, 24-32.
- LESSLAUER, W. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1927-1931.
- LESSLAUER, W., CAIN, J. E. & BLASIE, J. K. (1972). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **69**, 1499-1503.
- LUZZATI, V., TARDIEU, A. & TAUPIN, D. (1972). *J. Mol. Biol.* **64**, 269-286.
- SHAH, D. O. (1969). *J. Colloid Interface Sci.* **29**, 210-215.
- SHAH, D. O. & SCHULMAN, J. H. (1967). *J. Lipid. Res.* **8**, 227-233.
- TARDIEU, A., LUZZATI, V. & REMAN, F. C. (1973). *J. Mol. Biol.* **75**, 711-733.
- WILKINS, M. H. F., BLAUROCK, A. E. & ENGELMAN, D. M. (1971). *Nature New Biol.* **230**, 72-76.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 1817

Affinement de la Structure de $\text{NH}_4\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOHSO}_4$ par Diffraction Neutronique

PAR SERGE VILMINOT ET ETIENNE PHILIPPOT

Laboratoire de Chimie Minérale C, Chimie des Matériaux, E.R.A. 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France

ET MOGENS LEHMANN

Institut Max von Laue-Paul Langevin, Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France

(Reçu le 12 novembre 1975, accepté le 10 décembre 1975)

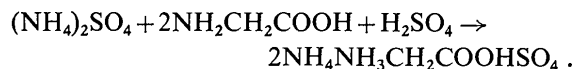
The crystal structure of ammonium glycinium sulphate has been refined by neutron diffraction using three-dimensional data collected on a four-circle diffractometer giving an R of 0.065. This resolution confirms the X-ray results concerning the heavy atoms and it has been possible to locate with precision the hydrogen atoms. A comparison between the two methods is made.

La structure du sulfate d'ammonium et de glycinium, $\text{NH}_4\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOHSO}_4$, a été réalisée par diffraction des rayons X, à la température ambiante (Vilminot, Philippot & Cot, 1974). Bien que cette étude ait permis de localiser les atomes d'hydrogène du motif, on peut douter de la précision et même de l'exactitude de cette détermination. Une étude complémentaire par diffraction neutronique devait donc nous permettre d'obtenir des résultats précis concernant les atomes d'hydrogène.

Partie expérimentale

Le sulfate double d'ammonium et de glycinium (en abréviation NGS) a été préparé par action du sulfate

d'ammonium sur une solution sulfurique diluée de glycine suivant la réaction :



Des petits cristaux sont obtenus par évaporation lente de la solution et sont utilisés comme germes pour la croissance de monocristaux. Cette opération s'effectue dans une enceinte close, à double paroi, afin d'éviter de brusques variations de température du milieu réactionnel. La croissance cristalline est conduite par évaporation la plus lente possible d'une solution saturée dans laquelle est suspendu un germe monocristal-

lin. Un des cristaux obtenus a été poli pour obtenir une sphère de 4 mm de diamètre environ. La cristallinité a été vérifiée par des clichés de précession.

NGS cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$ avec les paramètres indiqués dans le Tableau 1.

Tableau 1. $\text{NH}_4\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOHSO}_4$, Paramètres cristallographiques

| | |
|----------------------|--|
| $a = 8,262$ (7) Å | $V = 717,6$ Å ³ |
| $b = 10,073$ (8) | $Z = 4$ |
| $c = 8,632$ (8) | $D_{\text{mes}} = 1,73$ g cm ⁻³ |
| $\beta = 92,66$ (5)° | $D_{\text{cal}} = 1,749$ |

La collection des données a été réalisée, à la température ambiante, sur le diffractomètre à quatre cercles D10, contrôlé par ordinateur, à l'Institut Laue-Langevin à Grenoble. Le faisceau de neutrons était monochromatisé à l'aide d'un monocristal de cuivre, taillé parallèlement au plan (111). La longueur d'onde, $\lambda = 1,445$ (1) Å, a été déterminée en utilisant un monocristal de NH_4Cl . L'intensité du faisceau diffracté était mesurée par un détecteur à ^3He .

Le monocristal dont l'axe c réciproque coïncidait avec l'axe φ du diffractomètre, a été orienté en utilisant 3 réflexions sur les axes principaux. Les mesures ont été réalisées en utilisant la technique du pas à pas, suivant ω pour les réflexions avec $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ (les réflexions symétriques hkl et $\bar{h}\bar{k}l$ ont été mesurées), suivant $\omega - 2\theta$ pour les réflexions avec $80^\circ < 2\theta < 125^\circ$. Deux réflexions standards étaient mesurées tous les trente plans.

Traitement des données

Les corrections de fond continu ont été faites en utilisant une méthode qui partage le profil de la raie en pic et fond continu, de façon que $\sigma(I)/I$ soit minimisé; I est l'intensité intégrée et $\sigma(I)$ sa déviation standard (Lehmann & Larsen, 1974). Les plans pour lesquels $F_o^2 < 3\sigma(F_o^2)$ sont considérés comme non observés.

Au total, 1952 réflexions ont été mesurées qui ont conduit à 1295 réflexions indépendantes. Les intensités ont alors été corrigées des facteurs de Lorentz, d'absorption et des effets d'extinction secondaire (en cours d'affinement). Les corrections d'absorption ont été effectuées en assimilant le cristal à une sphère parfaite de 2 mm de rayon. Les facteurs de transmission sont ceux indiqués par Rouse, Cooper, York & Chakera (1970). Dans notre cas, le coefficient d'absorption linéaire a été calculé à partir de la valeur $(\mu/\rho)_H = 30$, qui correspond à une valeur de 50 barns pour la section efficace de diffusion cohérente de l'hydrogène et nous a conduits à une valeur de $\mu R = 0,62$.

L'examen des I_{obs} des deux raies standards montre une très importante fluctuation de ces valeurs dans le temps (valeurs limites 696 et 471). Cette variation est vraisemblablement imputable au moniteur. Pour mini-

miser son incidence sur l'affinement, nous avons été amenés à attribuer un coefficient K aux F observés. Ce coefficient K varie linéairement au sein de plusieurs intervalles comme le montre la Fig. 1 (K a été pris égal à 1 pour $I_{\text{obs}} = 588$).

Affinement de la structure

Après un premier affinement isotrope ($R = 0,34$), basé sur les F , des positions atomiques des atomes autres que l'hydrogène en utilisant les données des rayons X (Vilminot *et al.*, 1974), une synthèse différence de Fourier tridimensionnelle a été calculée et a permis de localiser les atomes d'hydrogène du motif. Après trois cycles d'affinement isotrope en n'utilisant que les données avec $2\theta < 80^\circ$, le facteur R converge vers une valeur de 0,224.

L'affinement isotrope a été poursuivi en corrigeant les facteurs de structure observés des effets d'extinction secondaire et la valeur de R est 0,085. Le paramètre d'extinction isotrope a la valeur $g = 86 \times 10^{-4}$. La distance moyenne pour un plan, \bar{T} , utilisée dans le calcul d'extinction est donnée par la relation $\bar{T} = \log A/\mu$, où A est le facteur de correction d'absorption.

A ce stade de l'affinement, on fait intervenir l'influence de l'agitation thermique anisotrope des atomes tout en conservant un facteur d'extinction secondaire isotrope. On obtient $R = 0,047$ et $g = 103 \times 10^{-4}$. Il apparaît alors intéressant d'utiliser les corrections d'extinction secondaire anisotrope, telles qu'elles sont suggérées par Coppens & Hamilton (1970), d'après une extension de la théorie de Zachariasen (1963, 1967, 1968a,b, 1969). Deux types de corrections peuvent être appliqués d'après deux considérations extrêmes du type de cristal:

- cristal de type I caractérisé par la désorientation moyenne de la mosaïque;
- cristal de type II caractérisé par la dimension moyenne des cristallites au sein de cette mosaïque.

Nous avons utilisé ces deux types de corrections, l'affinement étant toujours conduit avec la même partie des données et nous avons obtenu les résultats suivants:

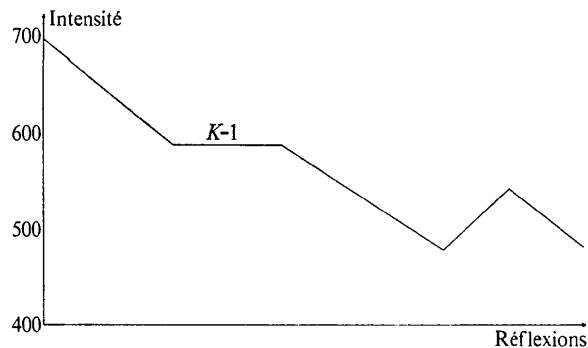


Fig. 1. Variation du coefficient correctif K appliqué aux F_{obs} .

| Type de correction d'extinction secondaire | Valeurs de <i>R</i> | Plans utilisés |
|--|---------------------|-------------------------|
| Isotrope | 0,047 | moyenne <i>hkl-hk̄l</i> |
| Anisotrope type I | 0,045 | <i>hkl</i> |
| Anisotrope type II | 0,049 | <i>hkl</i> |

L'affinement final, utilisant toutes les données, a donc été conduit avec une correction d'extinction anisotrope de type I et le facteur *R* converge vers une valeur de 0,065. La correction maximale d'extinction est observée pour la réflexion 002; sa valeur est de 0,10.

Le Tableau 2 rassemble les coordonnées des atomes du motif avec leurs facteurs de température anisotropes correspondants. Les résultats de l'étude aux rayons X sont indiqués en dessous.

Tableau 2. NH₄NH₃CH₂COOH₂SO₄, Positions atomiques finales et coefficients d'agitation thermique (× 10³)

Les résultats obtenus aux rayons X sont indiqués sur la deuxième ligne et les écarts types sont notés entre parenthèses.

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
|-------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| S | 0,1783 (6) 0,1785 (2) | 0,0308 (4) 0,0310 (1) | 0,2483 (5) 0,2485 (2) |
| O(1) | 0,0066 (4) 0,0067 (6) | 0,0313 (3) 0,0320 (5) | 0,2014 (4) 0,2022 (7) |
| O(2) | 0,2734 (3) 0,2754 (6) | 0,0826 (3) 0,0813 (4) | 0,1175 (3) 0,1187 (6) |
| O(3) | 0,7661 (3) 0,7661 (5) | 0,1062 (2) 0,1059 (4) | 0,7165 (3) 0,7165 (6) |
| O(4) | 0,2096 (3) 0,2110 (6) | 0,1179 (3) 0,1165 (4) | 0,3822 (3) 0,3825 (6) |
| O(5) | 0,6534 (3) 0,6546 (6) | 0,0928 (2) 0,0946 (5) | 0,0886 (3) 0,0890 (7) |
| O(6) | 0,6025 (4) 0,6034 (6) | 0,1078 (2) 0,1064 (4) | 0,3368 (3) 0,3363 (6) |
| N(1) | 0,4287 (2) 0,4305 (8) | 0,1624 (1) 0,1631 (6) | 0,6295 (2) 0,6308 (8) |
| N(2) | 0,9286 (2) 0,9293 (8) | 0,2501 (2) 0,2498 (6) | 0,4801 (2) 0,4806 (9) |
| C(1) | 0,3625 (3) 0,3598 (9) | 0,1093 (2) 0,1093 (6) | 0,7711 (3) 0,7704 (10) |
| C(2) | 0,6289 (2) 0,6312 (7) | 0,0402 (2) 0,0410 (6) | 0,2241 (2) 0,2250 (7) |
| H(1) | 0,3760 (8) 0,392 (8) | 0,1231 (5) 0,135 (6) | 0,5332 (7) 0,549 (9) |
| H(2) | 0,5541 (6) 0,534 (12) | 0,1472 (6) 0,146 (9) | 0,6323 (8) 0,612 (12) |
| H(3) | 0,4046 (8) 0,417 (10) | 0,2373 (5) 0,252 (9) | 0,1268 (7) 0,107 (10) |
| H(4) | 0,2365 (9) 0,242 (12) | 0,1382 (8) 0,118 (9) | 0,7773 (12) 0,780 (10) |
| H(5) | 0,4288 (14) 0,411 (8) | 0,1497 (6) 0,142 (6) | 0,8691 (9) 0,870 (9) |
| H(6) | 0,6838 (6) 0,689 (7) | 0,0243 (4) 0,037 (6) | 0,0076 (5) 0,050 (8) |
| H(7) | 0,8669 (7) 0,877 (6) | 0,1939 (5) 0,201 (5) | 0,5543 (7) 0,548 (7) |
| H(8) | 0,0285 (7) 0,015 (13) | 0,1993 (6) 0,173 (12) | 0,4471 (6) 0,453 (13) |
| H(9) | 0,9672 (8) 0,987 (14) | 0,1659 (6) 0,176 (13) | 0,0441 (9) 0,014 (14) |
| H(10) | 0,8559 (7) 0,863 (13) | 0,2807 (6) 0,290 (10) | 0,3856 (7) 0,421 (13) |

Tableau 2 (suite)

Expression du facteur de température:
 $T = \exp [-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$.

| | <i>U</i> ₁₁ | <i>U</i> ₂₂ | <i>U</i> ₃₃ | <i>U</i> ₁₂ | <i>U</i> ₁₃ | <i>U</i> ₂₃ |
|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| S | 18 (3) | 9 (2) | 15 (2) | 6 (2) | 11 (3) | 4 (3) |
| O(1) | 18 (2) | 43 (1) | 49 (2) | -2 (2) | -11 (2) | -3 (3) |
| O(2) | 34 (2) | 22 (1) | 28 (2) | -7 (1) | 21 (6) | 7 (1) |
| O(3) | 30 (2) | 17 (2) | 30 (2) | 12 (2) | 8 (2) | 11 (2) |
| O(4) | 19 (2) | 33 (2) | 25 (2) | 3 (1) | 0 (1) | -15 (2) |
| O(5) | 27 (1) | 18 (1) | 30 (2) | -1 (2) | 13 (2) | 0 (1) |
| O(6) | 36 (2) | 20 (2) | 26 (1) | 4 (1) | 14 (2) | -12 (2) |
| N(1) | 21 (1) | 22 (1) | 23 (1) | 0 (1) | 4 (1) | 5 (1) |
| N(2) | 30 (1) | 25 (1) | 26 (1) | 6 (1) | 5 (2) | 1 (1) |
| C(1) | 35 (2) | 19 (1) | 30 (2) | 12 (1) | 27 (3) | 4 (1) |
| C(2) | 19 (1) | 18 (1) | 22 (1) | 1 (1) | 7 (2) | -2 (1) |
| H(1) | 65 (3) | 40 (3) | 30 (3) | -2 (5) | 8 (5) | 4 (4) |
| H(2) | 20 (3) | 61 (3) | 64 (3) | 3 (4) | 15 (4) | 44 (6) |
| H(3) | 69 (3) | 25 (2) | 41 (3) | -14 (4) | -9 (5) | 1 (3) |
| H(4) | 50 (4) | 68 (3) | 109 (5) | 51 (6) | 99 (7) | 31 (7) |
| H(5) | 52 (8) | 33 (2) | 51 (4) | -41 (6) | -4 (8) | -20 (5) |
| H(6) | 39 (3) | 31 (2) | 21 (2) | 0 (3) | 15 (3) | -4 (4) |
| H(7) | 41 (3) | 36 (2) | 50 (3) | -12 (3) | 22 (4) | -0 (1) |
| H(8) | 38 (3) | 44 (2) | 49 (3) | 7 (4) | 23 (4) | -2 (8) |
| H(9) | 55 (3) | 37 (2) | 80 (4) | 9 (4) | 9 (6) | 18 (6) |
| H(10) | 50 (3) | 50 (3) | 45 (3) | 12 (4) | -14 (5) | -6 (6) |

Les facteurs de diffusion cohérente utilisés dans les calculs ont les valeurs suivantes: *b*_S=0,285, *b*_O=0,575, *b*_N=0,940, *b*_C=0,663, *b*_H=-0,372 (en unités 10⁻¹² cm) (M.I.T., 1971) et les calculs sur ordinateur étaient faits en utilisant le programme *LINUS* (Coppens & Hamilton, 1970).*

Description de la structure

Comparaison générale des résultats rayons X et neutrons

Par examen du Tableau 2, où sont rassemblés les paramètres atomiques et les facteurs de température pour les rayons X et les neutrons, on constate que, dans le cas des atomes lourds, il n'y a pas d'écarts significatifs entre les deux méthodes. Pour tous les atomes lourds, à l'exception du soufre, les déviations standards sont toujours inférieures pour les neutrons, ce qui rend compte du plus grand nombre de données et de la technique utilisée dans ce cas. La plus grande précision sur les positions atomiques du soufre dans le cas des rayons X est vraisemblablement due au fait que cet atome a alors un pouvoir diffusant nettement supérieur à tous les autres.

Dans le cas des atomes d'hydrogène, on note bien évidemment des écarts importants entre les résultats des rayons X et des neutrons. Ceci est dû à l'asphéricité de la distribution électronique autour de ces atomes ainsi qu'à un très faible pouvoir diffusant de l'hydrogène pour les rayons X. Cependant, on peut noter qu'il est

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31561: 11 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.

possible par rayons X de localiser assez bien les atomes d'hydrogène dans une structure ne contenant que des atomes peu diffusants même par la technique des films multiples en Weissenberg. Si on compare les longueurs de liaisons N-H par exemple, on observe les résultats suivants:

| | |
|----------|---------------------|
| Rayons X | N-H moyen = 0,90 Å |
| Neutrons | N-H moyen = 1,03 Å. |

Ces valeurs sont en bon accord avec les données de la littérature pour ce type de liaison, déterminées par les deux méthodes.

Discussion de la structure

Comme le montre la Fig. 2, la structure de NGS est essentiellement formée de couches alternées d'ensembles $(\text{NH}_4\text{SO}_4)_n^-$ et $n(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH})^+$ parallèles au plan *bc*. Les ions sulfate se disposent de façon telle qu'ils forment des tunnels parallèles à l'axe *c* à l'intérieur desquels se trouvent les ions NH_4^+ . Chaque ion SO_4^{2-} est entouré par 4 ions NH_4^+ et réciproquement et des liaisons hydrogène simples N-H...O assurent la cohésion de l'ensemble. L'ion glycinium est orienté de façon telle que la liaison C(1)-C(2) est sensiblement parallèle à la direction de l'axe *b* et des liaisons hydrogène le lient aux oxygènes des ions sulfate.

Tableau 3. $\text{NH}_4\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOHSO}_4$, Longueurs et angles de liaison

| Ion sulfate | | Distances (Å) | | Angles (°) | |
|---------------|-----------|-----------------|-----------|------------|--|
| S-O(1) | 1,457 (6) | O(1)-S-O(2) | 109,1 (3) | | |
| S-O(2) | 1,499 (5) | O(1)-S-O(3) | 110,4 (3) | | |
| S-O(3) | 1,482 (5) | O(1)-S-O(4) | 110,6 (3) | | |
| S-O(4) | 1,471 (5) | O(2)-S-O(3) | 108,0 (3) | | |
| | | O(2)-S-O(4) | 108,0 (3) | | |
| | | O(3)-S-O(4) | 110,6 (3) | | |
| Ion ammonium | | | | | |
| N(2)-H(7) | 1,011 (6) | H(7)-N(2)-H(8) | 109,4 (5) | | |
| N(2)-H(8) | 1,023 (6) | H(7)-N(2)-H(9) | 105,6 (5) | | |
| N(2)-H(9) | 1,052 (7) | H(7)-N(2)-H(10) | 112,0 (5) | | |
| N(2)-H(10) | 1,038 (7) | H(8)-N(2)-H(9) | 108,7 (5) | | |
| | | H(8)-N(2)-H(10) | 112,0 (5) | | |
| | | H(9)-N(2)-H(10) | 108,9 (5) | | |
| Ion glycinium | | | | | |
| N(1)-H(1) | 1,005 (6) | H(1)-N(1)-H(2) | 111,1 (5) | | |
| N(1)-H(2) | 1,046 (5) | H(1)-N(1)-H(3) | 106,8 (5) | | |
| N(1)-H(3) | 1,030 (5) | H(2)-N(1)-H(3) | 109,5 (5) | | |
| | | C(1)-N(1)-H(1) | 112,3 (4) | | |
| | | C(1)-N(1)-H(2) | 109,6 (4) | | |
| | | C(1)-N(1)-H(3) | 107,4 (4) | | |
| C(1)-H(4) | 1,085 (8) | N(1)-C(1)-H(4) | 109,9 (5) | | |
| C(1)-H(5) | 1,067 (9) | N(1)-C(1)-H(5) | 109,0 (5) | | |
| N(1)-C(1) | 1,463 (3) | N(1)-C(1)-C(2) | 111,7 (2) | | |
| C(1)-C(2) | 1,508 (3) | H(4)-C(1)-H(5) | 108,4 (8) | | |
| | | H(4)-C(1)-C(2) | 108,1 (5) | | |
| | | H(5)-C(1)-C(2) | 109,7 (4) | | |
| C(2)-O(5) | 1,308 (3) | C(1)-C(2)-O(5) | 114,8 (2) | | |
| C(2)-O(6) | 1,215 (3) | C(1)-C(2)-O(6) | 123,2 (2) | | |
| O(5)-H(6) | 1,022 (5) | O(5)-C(2)-O(6) | 122,0 (2) | | |
| | | C(2)-O(5)-H(6) | 113,1 (3) | | |

L'ion sulfate

Le tétraèdre SO_4 est presque régulier (Tableau 3) et les légers écarts sur les longueurs de liaisons S-O peuvent être expliqués par les environnements différents des atomes d'oxygène: O(1), O(4) et O(3) participent à une, deux et trois liaisons hydrogène N-H...O, respectivement; O(2) participe à une liaison hydrogène N-H...O et une liaison O-H...O plus forte que N-H...O et qui explique l'allongement de S-O(2) par rapport à S-O(3).

Par rapport aux résultats des rayons X, on peut cependant noter l'allongement de la liaison S-O(4) (1,471 Å pour 1,457 Å), alors que pour les autres liaisons S-O les écarts sont beaucoup plus faibles. Les longueurs des liaisons S-O, dans le cas des neutrons, rendent d'ailleurs mieux compte des environnements différents des atomes d'oxygène:

| | Neutrons | Rayons X |
|--|----------|----------|
| Longueur S-O pour une liaison N-H...O | 1,457 Å | 1,456 Å |
| Allongement pour une liaison N-H...O supplémentaire | 0,014 | 0,001 |
| Allongement pour deux liaisons N-H...O supplémentaires | 0,025 | 0,025 |

L'ion glycinium

Les valeurs des longueurs et angles de liaisons entre atomes lourds sont en bon accord avec celles déterminées par l'étude aux rayons X. Les très faibles écarts entre les positions atomiques des deux méthodes nous conduisent aussi à confirmer que l'ion glycinium n'est pas plan. En effet, dans les autres acides aminés, on trouve aussi que le groupe N-C-C-O(6) n'est pas plan, et l'angle de torsion, ψ_1 , autour de la liaison C-C varie de $-42,3^\circ$ pour l'acide glutamique (Lehmann, Koetzle & Hamilton, 1972) à $18,9^\circ$ pour l' α -glycine (Jönsson & Kvick, 1972) ($\psi_1=0$ en cas de planarité).

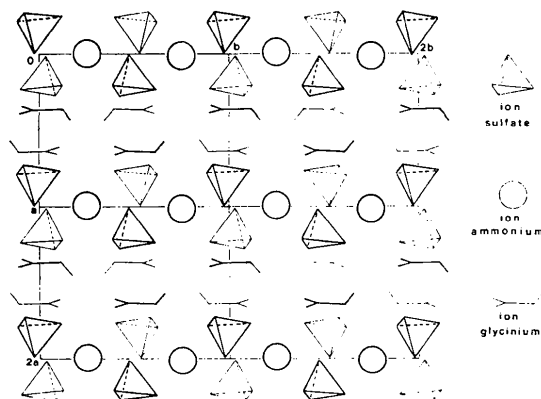


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan *ab*.

L'atome d'azote N(1) est en hybridation sp^3 et les angles du tétraèdre ainsi formé par les trois atomes d'hydrogène et le carbone C(1) dévient peu de l'angle tétraédrique régulier. Il en est de même pour les liaisons formées par l'atome de carbone C(1). Les longueurs des liaisons N-H, C-H et C-C sont en bon accord avec les données de la littérature.

L'atome de carbone C(2) est en hybridation plane sp^2 , mais on observe une déformation assez prononcée des angles de liaison autour de cet atome.

La comparaison des longueurs de liaison N-H, C-H et O-H déterminées par les deux méthodes nous conduit aux remarques suivantes :

- les plus grandes valeurs des longueurs de liaison dans le cas de la détermination par diffraction neutronique rendent bien compte de l'asphéricité de la distribution électronique autour de l'atome d'hydrogène.

- les écarts entre les valeurs des longueurs de liaison sont d'autant plus importants que l'électronégativité de l'atome lourd est plus importante. En effet, si on calcule le rapport $A = L_N - L_{RX} / L_N$, L_N étant la longueur de liaison déterminée par diffraction neutronique et L_{RX} par les rayons X, on obtient : C-H, $A = 7\%$; N-H, $A = 16\%$; O-H, $A = 27\%$.

L'asphéricité de la distribution électronique autour de l'atome d'hydrogène est donc d'autant plus importante que l'électronégativité est plus élevée. Il apparaît, de ce fait, que les atomes d'hydrogène du type C-H ne peuvent donner de liaisons hydrogène, car dans ce

cas il n'y a pas une dissymétrie suffisante dans la distribution des charges de l'atome d'hydrogène.

L'ion ammonium

Le tétraèdre NH_4 est légèrement distordu avec des angles de liaison variant de 105 à 112° et des longueurs de liaison de $1,01$ à $1,05$ Å. La Fig. 3 représente l'environnement du tétraèdre NH_4 , qui est entouré par quatre plus proches voisins SO_4 , avec chacun desquels il établit une liaison hydrogène simple assurant la cohésion à l'intérieur des couches $(NH_4SO_4)_n$.

Le système de liaisons hydrogène

Le Tableau 4 indique les longueurs et angles de liaison en ce qui concerne les liaisons hydrogène.

On peut tout d'abord remarquer que toutes les liaisons hydrogène sont simples. En général, par rapport aux résultats de la diffraction des rayons X, on note une augmentation de l'angle $X-H \cdots Y$, en particulier dans le cas de la liaison $O(5)-H(6) \cdots O(2)$ dont l'angle passe de 156° (rayons X) à $178,7^\circ$ (neutrons). Il est assez rare de trouver des liaisons hydrogène avec un angle aussi proche de 180° et ce résultat mérite d'être signalé. Aucune liaison n'est remarquablement courte et on peut dire que le système de liaisons hydrogène est formé de liaisons simples moyennement fortes.

L'ion glycinium est relié aux oxygènes des ions sulfates par trois liaisons $N-H \cdots O$ et une liaison $O-H \cdots O$; les hydrogènes du groupe CH_2 ne donnent pas de liaisons. Les trois liaisons $N-H \cdots O$ ont des angles assez faibles (150 à 160°) pour des longueurs $H \cdots O$ voisines de $1,9$ Å.

Comme il a déjà signalé, l'angle de la liaison $O-H \cdots O$ est très proche de 180° . Alors que dans les autres composés contenant de la glycine signalés dans la littérature (TGS, TGF et DGN) une liaison hydrogène très courte relie deux groupes glycine, dans notre cas les ions glycinium sont isolés.

L'ion ammonium est lié par quatre liaisons hydrogène simples à quatre ions sulfate différents comme le montre la Fig. 3. Ces liaisons semblent d'ailleurs assez différentes les unes des autres : $N(2)-H(8) \cdots O(4)$ possède la distance $H \cdots O$ la plus courte ($1,814$ Å) et l'angle le plus élevé ($176,7^\circ$); à l'opposé, $N(2)-H(10) \cdots O(3)$ présente la longueur $H \cdots O$ la plus longue ($1,969$ Å) et l'angle le plus faible ($160,0^\circ$). L'environnement de l'ion ammonium est donc assez dissymétrique puisque les 4 liaisons hydrogène sont différentes.

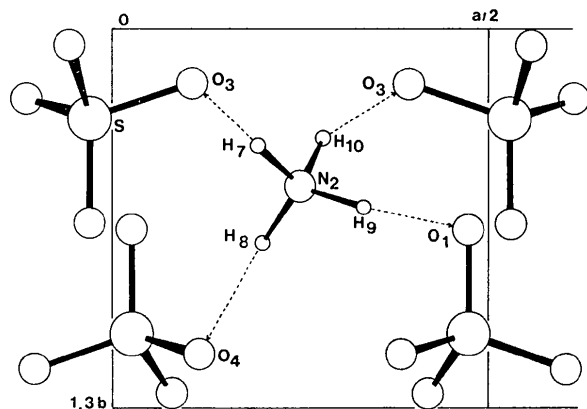


Fig. 3. Environnement du tétraèdre NH_4^+ .

Tableau 4. $NH_4NH_3CH_2COOHSO_4$, Liaisons hydrogène

| D-H...A | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D-H...A (°) |
|-------------------|---------|-----------|-----------|-------------|
| N(1)-H(1)...O(4) | 1,005 | 1,839 | 2,765 | 151,5 |
| N(1)-H(2)...O(3) | 1,046 | 1,910 | 2,908 | 158,4 |
| N(1)-H(3)...O(2) | 1,030 | 1,898 | 2,872 | 156,4 |
| O(5)-H(6)...O(2) | 1,022 | 1,576 | 2,598 | 178,7 |
| N(2)-H(7)...O(3) | 1,011 | 1,882 | 2,884 | 171,2 |
| N(2)-H(8)...O(4) | 1,023 | 1,814 | 2,837 | 176,7 |
| N(2)-H(9)...O(1) | 1,052 | 1,936 | 2,966 | 165,7 |
| N(2)-H(10)...O(3) | 1,038 | 1,969 | 2,965 | 160,0 |

Références

- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
 JÖNSSON, P.-G. & KVICK, Å. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1827–1833.
 LEHMANN, M. S., KOETZLE, T. F. & HAMILTON, W. C. (1972). *J. Cryst. Mol. Struct.* **2**, 225–233.
 LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.

- M.I.T. (1971). Coherent Neutron Scattering Amplitudes.
 ROUSE, K. D., COOPER, M. J., YORK, E. J. & CHAKERA, A. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 682–691.
 VILMINOT, S., PHILIPPOT, E. & COT, L. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2602–2606.
 ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.
 ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.
 ZACHARIASEN, W. H. (1968a). *Acta Cryst.* **A24**, 212–216.
 ZACHARIASEN, W. H. (1968b). *Acta Cryst.* **A24**, 421–424.
 ZACHARIASEN, W. H. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 102.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 1822

Structure Cristalline de l' α -D-Mannopyranose

PAR FRANÇOIS LONGCHAMBON, DANIELLE AVENEL ET ALAIN NEUMAN

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

(Reçu le 4 décembre 1975, accepté le 16 décembre 1975)

α -D-Mannopyranose crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$. Cell dimensions are $a=23.447$ (8), $b=9.460$ (2), $c=6.891$ (1) Å. There are two molecules in the asymmetric unit. Intensity data for 1674 independent reflexions were collected with an automatic four-circle diffractometer and the three-dimensional structure obtained by direct methods was refined by least squares to $R=0.035$. Both molecules are in the $C1$ chair conformation with normal bond lengths and angles, although there is a difference for the conformation around the C(5)–C(6) extracyclic bond. Molecules are associated in the crystal by an extensive network of hydrogen bonds.

Introduction

Le D-mannose intervient de façon importante dans la constitution des glycoprotéines, en particulier dans la thyroglobuline et les glycoprotéines sériques. Comme le glucose, il est facilement métabolisé par la plupart des tissus et a un effet stimulateur sur la libération de l'insuline. Dans la ligne de nos études cristallographiques déjà réalisées dans le domaine des monosaccharides: *N*-acétyl- α -D-galactosamine (Neuman, Gillier-Pandraud & Longchambon, 1973, 1975), β -D-galactose et α -L-fucose (Longchambon, Ohanessian, Avenel & Neuman, 1975) et *N*-acétyl- β -D-mannosamine (Neuman *et al.*, 1975) et après analyse des résultats déjà parus dans la littérature, il apparaît nécessaire d'accroître les informations stéréochimiques sur le D-mannopyranose. En effet, si de nombreux composés comportant le cycle glucosyl sont connus, il n'en est pas de même des composés à cycle galactosyl, et moins encore à cycle mannosyl pour lequel quatre structures seulement sont publiées à l'heure actuelle.

Partie expérimentale

Les monocristaux en plaquettes fer de lance ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de D-mannose dans le mélange ternaire butanol 70 %, éthanol 20 %, eau 10 %. Ils ont été séparés et lavés en présence de butanol pur.

Les paramètres de la maille cristalline ont été déterminés à partir d'enregistrements sur goniomètre de Weissenberg, puis recalculés et affinés par moindres carrés (*PARAM* de X-RAY, Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) d'après les informations fournies par le diffractomètre automatique. Le calcul de la densité théorique a permis de déceler la présence de deux molécules dans l'unité asymétrique. Ces résultats cristallographiques sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Données cristallographiques

| | |
|---|--|
| Mannose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ | Masse moléculaire 180 |
| Orthorhombique | Groupe spatial $P2_12_12_1$ |
| $a=23,447$ (8) Å | $Z=8$ |
| $b=9,460$ (2) | $V=1528,48$ Å ³ |
| $c=6,891$ (1) | Densité théorique = $1,564$ g cm ⁻³ |

Détermination de la structure

Les intensités diffractées de 1674 réflexions indépendantes ont été mesurées pour la radiation $\text{Cu K}\alpha$; 240 facteurs de structure normalisés ont été introduits dans le programme *MULTAN* (Germain & Woolfson, 1968; Germain, Main & Woolfson, 1970, 1971) et ont permis la localisation des 24 atomes de carbone et d'oxygène de l'unité asymétrique. L'affinement, suivant l'ensemble de programmes X-RAY (Stewart *et al.*, 1972), utilisant 1523 réflexions a conduit à un facteur R final