

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.

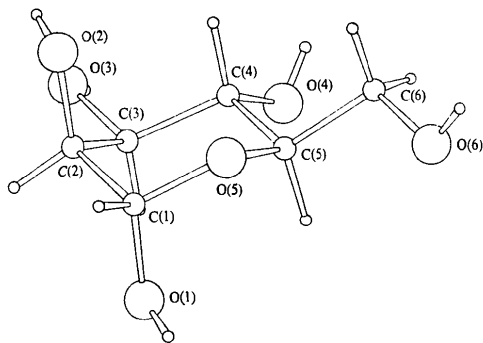
Les paramètres de la maille cristalline ont été déterminés à partir d'enregistrements sur goniomètre de Weissenberg, puis recalculés et affinés par moindres carrés (*PARAM* de X-RAY, Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) d'après les informations fournies par le diffractomètre automatique. Le 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

Fig. 1. Molécule I d' α -D-mannose.

de 0,035. Les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique sont donnés dans les Tableaux 2, 3 et 4; les distances interatomiques, les angles de valence et les angles dièdres dans les Tableaux 5, 6 et 7. Les deux molécules indépendantes sont représentées d'après le programme *ORTEP* (Johnson, 1965) sur les Figs. 1 et 2.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31572: 15 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.

Tableau 2. Molécule I: coordonnées réduites ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) des atomes de carbone et d'oxygène

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{23}b^*c^*kl + 2U_{13}a^*c^*hl)].$$

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{31}
C(1)	1531 (1)	338 (4)	2222 (5)	378 (19)	236 (19)	222 (18)	38 (16)	-5 (17)	2 (16)
C(2)	997 (1)	-297 (3)	3110 (5)	318 (17)	191 (17)	278 (19)	31 (15)	5 (17)	5 (17)
C(3)	1017 (1)	-1897 (3)	2951 (5)	257 (17)	205 (18)	256 (19)	5 (14)	21 (17)	-8 (16)
C(4)	1095 (1)	-2320 (3)	844 (5)	239 (17)	154 (17)	263 (20)	34 (14)	-27 (17)	1 (17)
C(5)	1604 (1)	-1565 (3)	-73 (5)	251 (17)	220 (19)	189 (18)	30 (15)	-4 (15)	-14 (15)
C(6)	1600 (2)	-1753 (4)	-2245 (5)	362 (20)	352 (22)	235 (19)	90 (17)	10 (17)	11 (17)
O(1)	1996 (1)	-137 (3)	3328 (3)	320 (13)	450 (16)	259 (14)	144 (12)	-56 (12)	-78 (13)
O(2)	530 (1)	278 (2)	2058 (4)	293 (12)	305 (13)	510 (13)	-65 (11)	16 (13)	-112 (14)
O(3)	501 (1)	-2411 (2)	3742 (4)	350 (13)	258 (13)	489 (17)	54 (11)	193 (14)	-68 (14)
O(4)	1191 (1)	-3821 (2)	767 (4)	405 (13)	160 (12)	313 (14)	50 (11)	-42 (12)	2 (12)
O(5)	1579 (1)	-63 (2)	255 (3)	385 (13)	172 (13)	201 (12)	61 (11)	2 (11)	-16 (10)
O(6)	2106 (1)	-1211 (3)	-3057 (4)	347 (13)	695 (19)	217 (13)	153 (14)	17 (12)	-64 (15)

Tableau 3. Molécule II: coordonnées réduites ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) des atomes de carbone et d'oxygène

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{31}
C'(1)	5637 (1)	-7979 (3)	1178 (5)	217 (16)	193 (17)	282 (19)	-45 (14)	19 (17)	-32 (16)
C'(2)	5444 (1)	-8878 (3)	2892 (5)	224 (16)	156 (16)	309 (19)	-6 (14)	42 (16)	15 (16)
C'(3)	5839 (1)	-8649 (3)	4598 (5)	316 (18)	148 (16)	219 (18)	-13 (15)	32 (15)	-21 (15)
C'(4)	6451 (1)	-8931 (3)	4039 (5)	216 (15)	216 (17)	258 (18)	-24 (14)	-40 (16)	-4 (16)
C'(5)	6618 (1)	-8057 (3)	2271 (5)	221 (16)	213 (18)	308 (20)	22 (14)	-31 (16)	12 (16)
C'(6)	7187 (1)	-8452 (4)	1399 (6)	255 (17)	374 (22)	460 (25)	31 (17)	29 (18)	-30 (21)
O'(1)	5559 (1)	-6539 (2)	1699 (4)	399 (14)	208 (12)	414 (16)	-84 (11)	109 (13)	-81 (12)
O'(2)	5472 (1)	-10322 (2)	2229 (4)	317 (12)	214 (12)	449 (16)	76 (11)	90 (12)	68 (12)
O'(3)	5657 (1)	-9549 (2)	6172 (4)	339 (13)	357 (13)	295 (14)	-16 (12)	36 (12)	-119 (13)
O'(4)	6790 (1)	-8541 (3)	5683 (4)	327 (13)	417 (17)	348 (15)	-126 (12)	-99 (12)	94 (14)
O'(5)	6213 (1)	-8272 (2)	713 (3)	207 (11)	247 (12)	256 (12)	-18 (10)	11 (10)	-36 (11)
O'(6)	7213 (1)	-9909 (3)	857 (4)	239 (12)	430 (16)	501 (18)	-90 (12)	4 (13)	128 (16)

Tableau 4. Coordonnées réduites des atomes d'hydrogène ($\times 10^3$)

	Molécule I			Molécule II		
	x	y	z	x	y	z
HC(1)	151,5 (13)	141 (3)	228 (5)	538,4 (13)	816 (3)	-14 (5)
HC(2)	101,4 (13)	-8 (3)	453 (5)	501,4 (13)	864 (3)	325 (5)
HC(3)	135,9 (12)	-227 (3)	365 (5)	580,2 (13)	767 (4)	504 (5)
HC(4)	70,9 (13)	-208 (3)	21 (5)	651,6 (12)	995 (3)	371 (5)
HC(5)	198,8 (12)	-200 (3)	54 (5)	665,8 (13)	705 (3)	259 (5)
HC(6)	126,4 (12)	-129 (3)	-275 (5)	749,8 (13)	836 (3)	225 (5)
H'C(6)	158,5 (13)	-274 (3)	-249 (5)	728,3 (13)	783 (3)	29 (5)
HO(1)	229,2 (12)	28 (3)	304 (5)	565,5 (12)	600 (3)	79 (5)
HO(2)	23,9 (12)	-12 (3)	228 (5)	514,4 (12)	1074 (3)	251 (6)
HO(3)	51,5 (12)	-325 (3)	396 (5)	597,0 (13)	957 (3)	685 (5)
HO(4)	96,4 (13)	-415 (3)	-5 (5)	707,7 (12)	900 (3)	562 (5)
HO(6)	205,0 (12)	-94 (3)	-413 (5)	690,5 (14)	1005 (4)	19 (5)

Tableau 5. Distances interatomiques (Å)

	Molécule I	Molécule II
C(1)-C(2)	1,518 (5)	1,524 (5)
C(2)-C(3)	1,518 (5)	1,512 (5)
C(3)-C(4)	1,517 (5)	1,510 (4)
C(4)-C(5)	1,528 (4)	1,523 (5)
C(5)-C(6)	1,507 (5)	1,512 (5)
C(2)-O(2)	1,421 (4)	1,442 (4)
C(3)-O(3)	1,414 (4)	1,443 (4)
C(4)-O(4)	1,438 (4)	1,432 (4)
C(6)-O(6)	1,409 (4)	1,429 (4)
C(1)-O(1)	1,404 (4)	1,421 (4)
C(5)-O(5)	1,440 (4)	1,447 (4)
C(1)-O(5)	1,412 (4)	1,414 (4)
Distance moyenne C-H	1,00	1,01
Distance moyenne O-H	0,81	0,85

Tableau 6. Angles de valence (°)

	Molécule I	Molécule II
O(5)-C(1)-C(2)	110,2 (3)	110,5 (3)
O(5)-C(1)-O(1)	112,0 (3)	111,6 (2)
C(2)-C(1)-O(1)	107,1 (3)	107,5 (3)
C(1)-C(2)-C(3)	109,9 (3)	109,9 (2)
C(1)-C(2)-O(2)	106,2 (3)	105,6 (3)
O(2)-C(2)-C(3)	111,6 (3)	110,8 (2)
C(2)-C(3)-C(4)	109,6 (3)	111,0 (3)
C(2)-C(3)-O(3)	106,8 (3)	108,6 (2)
O(3)-C(3)-C(4)	112,4 (3)	111,6 (2)
C(3)-C(4)-C(5)	111,5 (3)	110,6 (3)
C(3)-C(4)-O(4)	108,3 (3)	106,2 (3)
O(4)-C(4)-C(5)	108,9 (2)	110,6 (2)
C(4)-C(5)-O(5)	111,4 (2)	110,4 (2)
C(4)-C(5)-C(6)	110,2 (3)	114,2 (3)
C(6)-C(5)-O(5)	105,8 (2)	104,5 (3)
C(1)-O(5)-C(5)	114,8 (2)	115,5 (2)
C(5)-C(6)-O(6)	110,2 (3)	112,3 (3)

Tableau 7. 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.

	Molécule I	Molécule II
Intracycliques		
O(5)-C(1)-C(2)-C(3)	58,8	55,5
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-56,0	-55,0
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	52,3	54,0
C(3)-C(4)-C(5)-O(5)	-50,7	-52,6
C(4)-C(5)-O(5)-C(1)	55,0	56,2
C(5)-O(5)-C(1)-C(2)	-59,0	-57,7
Extracycliques		
O(1)-C(1)-C(2)-O(2)	175,5	173,9
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-63,3	-66,6
O(2)-C(2)-C(3)-O(3)	-60,6	-61,7
O(2)-C(2)-C(3)-C(4)	61,5	61,3
O(3)-C(3)-C(4)-O(4)	-69,2	-64,6
O(3)-C(3)-C(4)-C(5)	171,0	175,3
O(4)-C(4)-C(5)-C(6)	72,6	72,4
O(4)-C(4)-C(5)-O(5)	170,2	170,5
C(5)-O(5)-C(1)-O(1)	-60,1	-61,8
C(6)-C(5)-O(5)-C(1)	175,1	179,6
O(5)-C(5)-C(6)-O(6)	66,8	83,3
C(4)-C(5)-C(6)-O(6)	177,4	-56,3

Discussion et comparaison de la structure

Les résultats obtenus sur les distances, angles et conformations pour ces deux molécules seront comparés, chaque fois que cela est possible, aux moyennes publiées pour des oligosaccharides à cycle pyranique, et aux résultats relatifs aux quatre monosaccharides connus, dérivés du mannose: l' α -rhamnose. H₂O (Killean, Lawrence & Sharma, 1971), la *N*-acétyl- β -D-mannosamine (Neuman *et al.*, 1975), l' α -méthylmannopyranoside (Gatehouse & Poppleton, 1970) et le 2-fluoro- β -D-mannopyranose (Choong, Craig, Stephenson & Stevens, 1975).

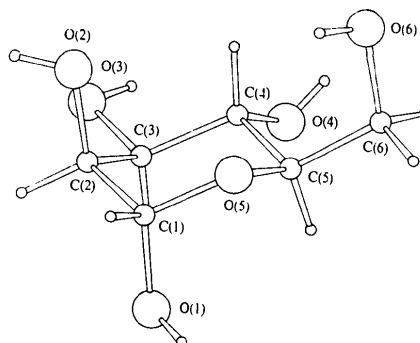
Les distances interatomiques

Entre atomes de carbone, les moyennes pour les deux molécules (1,518 et 1,516 Å) sont très proches des moyennes trouvées pour les quatre homologues du mannose (1,521 Å) et pour les oligosaccharides à cycle pyranique en général (1,520 Å: Berman, Chu & Jeffrey, 1967; 1,523 Å: Fries, Rao & Sundaralingam, 1971).

Entre atomes de carbone et d'oxygène, il faut distinguer deux types de liaisons: les liaisons C(2)-O(2), C(3)-O(3), C(4)-O(4) et C(6)-O(6) extracycliques normales, de moyennes respectives 1,421 et 1,436 Å pour les deux molécules d' α -D-mannose, à rapprocher de la valeur de 1,425 Å des dérivés du mannose, et les liaisons C(5)-O(5), O(5)-C(1) et C(1)-O(1) qui sont concernées par l'effet anomère (Tableau 8). Les valeurs obtenues pour ces dernières sont en bon accord avec les valeurs calculées par Jeffrey, Pople & Radom (1974), à partir du méthanediol pris pour modèle théorique. A ce niveau, le seul composé directement comparable au mannose est l' α -rhamnose (même anomère).

Tableau 8. Comparaison des distances interatomiques C-O

	C(5)-O(5)	O(5)-C(1)	C(1)-O(1)
α -D-Mannose I	1,440 Å	1,412 Å	1,404 Å
α -D-Mannose II	1,447	1,414	1,421
α -Rhamnose	1,444	1,422	1,405
α -Pyranoses	1,435	1,412	1,408
(valeurs théoriques, Jeffrey <i>et al.</i> , 1974)			

Fig. 2. Molécule II d' α -D-mannose.

Les angles de valence

La valeur moyenne de $110,5^\circ$ trouvée dans les deux cas, pour les angles du cycle autres que celui de sommet O(5), peut être rapprochée de la valeur $110,0^\circ$ obtenue pour les homologues du mannose et de la valeur théorique de $109,28^\circ$ pour l'état d'hybridation sp^3 du carbone. Les écarts autour de la valeur centrale n'excèdent pas 1° pour la première molécule et $0,5^\circ$ pour la seconde.

L'angle de sommet O(5) a pour valeurs respectives $114,8^\circ$ et $115,5^\circ$. Ces valeurs relativement grandes sont en conformité avec des études récentes portant sur l'anométrie (David, 1975), où il apparaît que cet angle, pour les composés de type α se situe sensiblement à mi-chemin des valeurs caractéristiques des états d'hybridation sp^3 et sp^2 .

Les angles C(4)–C(5)–C(6) et C(6)–C(5)–O(5) (molécule I: $110,2$ et $105,8^\circ$; molécule II: $114,2$ et $104,5^\circ$) accusent la déformation habituellement rencontrée pour les oligosaccharides comparables: le premier angle dépasse le second de 5 à 9° , ce qui éloigne l'un de l'autre les substituants portés par les atomes C(4) et C(5). On remarquera l'écart particulièrement grand entre ces angles, $9,7^\circ$ pour la molécule II.

La comparaison des deux angles O(5)–C(1)–O(1) et O(1)–C(1)–C(2) fait apparaître le premier comme supérieur de 4 à 5° au second, ce qui s'observe systématiquement dans tous les cas d'anométrie α .

Les angles dièdres

Le cycle pyranique pour les deux molécules se trouve en conformation 4C_1 . Les angles dièdres intracycliques évoluent entre $50,7$ et 59° (moyenne $55,3^\circ$) pour la première molécule et entre $52,6$ et $57,7^\circ$ pour la seconde (moyenne $55,2^\circ$). La valeur moyenne de ces angles pour le mannose et ses homologues s'établit à $56,8^\circ$.

La conformation autour de la liaison C(5)–C(6) fait apparaître une différence importante entre les deux molécules de mannose. Dans la molécule I, la liaison C(6)–O(6) est en position *gauche* par rapport à la liaison C(5)–O(5) et *trans* par rapport à la liaison C(5)–C(4), conformation notée *gt*. La molécule II est *gauche-gauche* (*gg*), dans la même convention. Dans les cinq exemples de conformation autour de cette liaison C(5)–C(6), maintenant connus pour le mannose et ses homologues, quatre sont de type *gg* (mannose II, *N*-acétyl- β -mannosamine, α -méthyl mannose, 2-déoxy-2-fluoro- β -mannose) un est de type *gt* (mannose I), aucun de type *tg*.*

Pour les oligosaccharides à cycle pyranique, la conformation *gg* est la plus fréquente avec environ 48 %

* Dans la publication de la *N*-acétyl- β -D-mannosamine (Neuman *et al.*, 1975), le 2-fluoro- β -D-mannopyranose auquel il était fait référence, a été annoncé par erreur comme étant de conformation *gt*.

Tableau 9. *Liaisons hydrogène de la molécule I*

O(1)—HO(1)···O(6)	2,640 (3) Å	1,82 (3) Å	$\frac{1}{2}-x$, $-y$, $\frac{1}{2}+z$
O(1)···HO(6)—O(6)	2,702 (3)	1,92 (3)	x , y , $1+z$
O(2)—HO(2)···O(3)	2,797 (3)	2,47 (3)	x , y , z
O(2)—HO(2)···O(3) <i>P</i>	2,933 (3)	2,26 (3)	$\frac{1}{2}-x$, $1-y$, $-\frac{1}{2}+z$
O(2)···HO(1) <i>P</i> —O(1) <i>P</i>	2,852 (3)	2,10 (4)	$\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-y$, $-z$
O(3)—HO(3)···O(3) <i>P</i>	2,899 (3)	2,11 (3)	$-\frac{1}{2}+x$, $\frac{3}{2}-y$, $1-z$
O(3)···HO(2)—O(2)			x , y , z
O(4)—HO(4)···O(2) <i>P</i>	2,787 (3)	1,96 (3)	$\frac{1}{2}+x$, $\frac{3}{2}-y$, $-z$
O(4)···HO(3) <i>P</i> —O(3) <i>P</i>	2,897 (3)	2,30 (3)	$-\frac{1}{2}+x$, $\frac{3}{2}-y$, $1-z$
O(4)···HO(6) <i>P</i> —O(6) <i>P</i>	2,906 (3)	2,09 (3)	$\frac{1}{2}+x$, $\frac{3}{2}-y$, $-z$
O(5)···HO(1) <i>P</i> —O(1) <i>P</i>	3,135 (3)	2,49 (3)	$-\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-y$, $-z$
O(6)—HO(6)···O(1)			x , y , $-1+z$
O(6)···HO(1)—O(1)			$\frac{1}{2}-x$, $-y$, $\frac{1}{2}+z$

Tableau 10. *Liaisons hydrogène de la molécule II*

O(1) <i>P</i> —HO(1) <i>P</i> ···O(5)	3,135 (3) Å	2,49 (3) Å	$\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-y$, $-z$
O(1) <i>P</i> —HO(1) <i>P</i> ···O(2)	2,852 (3)	2,10 (4)	$\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-y$, $-z$
O(1) <i>P</i> ···HO(2) <i>P</i> —O(2) <i>P</i>	2,777 (3)	1,89 (3)	$1-x$, $\frac{1}{2}+y$, $\frac{1}{2}-z$
O(2) <i>P</i> —HO(2) <i>P</i> ···O(1) <i>P</i>			$1-x$, $\frac{1}{2}+y$, $\frac{1}{2}-z$
O(2) <i>P</i> ···HO(4)—O(4)	2,787 (3)	1,89 (3)	$1+x$, $\frac{3}{2}-y$, $-z$
O(3) <i>P</i> —HO(3) <i>P</i> ···O(4)	2,897 (3)	2,30 (3)	$-\frac{1}{2}+x$, $\frac{3}{2}-y$, $1-z$
O(3) <i>P</i> —HO(3) <i>P</i> ···O(4) <i>P</i>	2,841 (3)	2,30 (3)	x , y , z
O(3) <i>P</i> ···HO(2)—O(2)	2,933 (3)	2,26 (3)	$-\frac{1}{2}+x$, $1-y$, $\frac{1}{2}+z$
O(3) <i>P</i> ···HO(3)—O(3)	2,899 (3)	2,11 (3)	$\frac{1}{2}+x$, $\frac{3}{2}-y$, $1-z$
O(4) <i>P</i> —HO(4) <i>P</i> ···O(6) <i>P</i>	2,763 (3)	1,96 (3)	$\frac{3}{2}-x$, $2-y$, $-\frac{1}{2}+z$
O(4) <i>P</i> ···HO(3) <i>P</i> —O(3) <i>P</i>			x , y , z
O(5) <i>P</i> ···HO(6) <i>P</i> —O(6) <i>P</i>	2,812 (3)	2,36 (3)	x , y , z
O(6) <i>P</i> —HO(6) <i>P</i> ···O(4)	2,906 (3)	2,09 (3)	$\frac{1}{2}+x$, $\frac{3}{2}-y$, $-z$
O(6) <i>P</i> —HO(6) <i>P</i> ···O(5) <i>P</i>			x , y , z
O(6) <i>P</i> ···HO(4) <i>P</i> —O(4) <i>P</i>			$\frac{3}{2}-x$, $2-y$, $-\frac{1}{2}+z$

des cas. La molécule I du mannose apparaît à l'heure actuelle comme la seule à adopter la conformation *gt* dans son groupe.

Liaisons hydrogène

Les Tableaux 9 et 10 et la Fig. 3 présentent le réseau des liaisons hydrogène des molécules I et II du mannose.

La molécule I est associée à huit autres molécules par 11 liaisons hydrogène, dont une, faible, fait intervenir l'oxygène cyclique. L'atome d'hydrogène HO(2) participerait à une liaison hydrogène bifide O(2)–HO(2)–O(3) qui comporte la chélation O(2)–HO(2)–O(3).

La molécule II est liée également à huit autres par 11 ponts hydrogène. Trois atomes d'hydrogène HO(1)P, HO(3)P, HO(6)P participent à des liaisons hydrogène bifides. Notons parmi ces dernières les chélation O(3)P–HO(3)P–O(4)P, et surtout O(6)P–HO(6)P–O(5)P. Cette dernière, qui fait intervenir l'oxygène cyclique est permise par la conformation *gg* autour de la liaison C(5)–C(6); elle pourrait justifier l'écart important remarqué plus haut entre les deux angles valenciel C(4)–C(5)–C(6) et C(6)–C(5)–O(5).

Chaque groupement hydroxyle pour les deux molécules, contribue à deux, trois et même quatre liaisons hydrogène, ce qui conduit à un réseau de liaisons de ce type particulièrement étoffé.

Les intensités diffractées de l' α -D-mannopyranose ont été collectées sur le diffractomètre automatique du laboratoire de Mme Pascard à l'Institut des Substances Naturelles de Gif sur Yvette. Nous la remercions ainsi que ses collaborateurs pour leur aide sympathique et efficace.

Références

BERMAN, H. M., CHU, S. S. C. & JEFFREY, G. A. (1967). *Science*, **157**, 1576–1577.
 CHOONG, W., CRAIG, D. C., STEPHENSON, N. C. & STEVENS, J. D. (1975). *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 111–115.

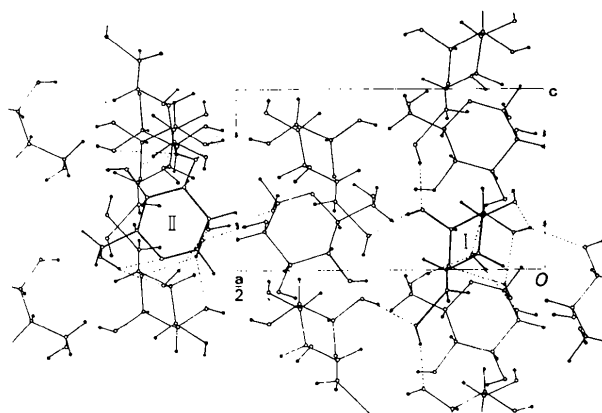


Fig. 3. Structure de l' α -D-mannose vue parallèlement à l'axe *b*.

- DAVID, S. (1975). *Journées des Glucides*, Lyon, France.
 FRIES, D. C., RAO, S. T. & SUNDARALINGAM, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 994–1005.
 GATEHOUSE, B. M. & POPPLETON, B. J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1761–1765.
 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.
 JEFFREY, G. A., POPLER, J. A. & RADOM, L. (1974). *Carbohydr. Res.* **38**, 81–95.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794, revised.
 KILLEAN, R. C. G., LAWRENCE, J. L. & SHARMA, V. C. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1707–1710.
 LONGCHAMBON, F., OHANESSIAN, J., AVENEL, D. & NEUMAN, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2628–2631.
 NEUMAN, A., GILLIER-PANDRAUD, H. & LONGCHAMBON, F. (1973). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **277**, 455–457.
 NEUMAN, A., GILLIER-PANDRAUD, H. & LONGCHAMBON, F. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2623–2627.
 NEUMAN, A., GILLIER-PANDRAUD, H., LONGCHAMBON, F. & RABINOVICH, D. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 474–477.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. H. & HALL, S. R. (1972). The X-RAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.