

- GIACOVAZZO, C. (1975*b*). *Acta Cryst.* **A31**, 252–259.
 GIACOVAZZO, C. (1975*c*). In preparation.
 HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). *Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal*. A.C.A. Monograph No. 3. Pittsburg: Polycrystal Book Service.
 HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 267–270.
 KALYANI, V. & VIJAYAN, M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 252–260.
 KARLE, I. L. (1970). *General Procedure for Phase Determination: Discussion*. In *Crystallographic Computing*. Munksgaard: Copenhagen.
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.
 KLUG, A. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 513–543.
 SCHENK, H. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 259–263.
 WOOLFSON, M. M. (1961). *Direct Methods in Crystallography*. Oxford: Clarendon Press.

Acta Cryst. (1975). **A31**, 609

Anisotropies Optiques de Quelques Molécules de Stéroïdes C_{21}

PAR R. SOBRY ET G. VAN DEN BOSSCHE

Laboratoire de Cristallographie et de Physique de l'Etat solide, Institut de Physique, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 6 février 1975, accepté le 10 mars 1975)

The molecular refractivities of some corticosteroids C_{21} are calculated from the crystal refractivities. The latter are obtained from the measured principal refractive indices. The orientations of the principal molecular axes with regard to the steroid skeleton are given and the magnetic and optical anisotropies compared.

Dans un article précédent, nous avons étudié les propriétés diamagnétiques de quelques corticostéroïdes (Van den Bossche & Sobry, 1975). Préalablement à la mesure magnétique, nous avons dû entreprendre, pour chacun des cristaux, une étude goniométrique de façon à pouvoir repérer les axes cristallins par rapport au faciès et ainsi pouvoir réaliser les différentes suspensions lors des mesures d'anisotropie. Aussi en avons-nous profité pour déterminer les caractéristiques principales des ellipsoïdes des indices de réfraction et ce pour les différentes longueurs d'onde de la lampe à vapeur de mercure.

A partir de ces indices, il nous est possible de calculer les réfractivités cristallines des composés correspondants par la formule de Lorenz et Lorentz:

$$R_i = \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N\alpha_i \quad (1)$$

où R_i , n_i et α_i sont respectivement la réfractivité molaire, l'indice de réfraction et la polarisabilité électrique dans la direction principale i , M la masse moléculaire, ρ la masse volumique et N le nombre d'Avogadro.

Toutes les réfractivités sont exprimées en unités c.g.s. c'est-à-dire en cm^3/mole . Le Tableau 1 reprend les valeurs calculées à partir de (1) pour les principales longueurs d'onde de la lampe à vapeur de mercure. Dans le cas des composés monocliniques, pour conserver le parallélisme de notations avec les susceptibilités magnétiques, la réfractivité suivant b est appelée R_3 et la plus grande dans le plan (010), R_1 ; cette dernière est repérée par l'angle φ qu'elle fait avec l'axe cristallographique a , cet angle étant défini positivement dans l'angle obtus β compris entre les axes a et c .

Tableau 1. Réfractivités cristallines

λ (Å)	6234	5780	5461	4916	4358	4047
Progesterone						
R_a		101,69	102,27	102,97	103,78	104,35
R_b		86,05	86,31	86,69	87,01	87,59
R_c		84,75	85,01	85,40	85,66	86,31
17 α -Hydroxyprogesterone						
R_a	87,10	87,49	87,88	88,26	88,65	89,55
R_b	98,76	99,37	99,85	100,57	101,04	102,58
R_c	89,55	90,06	90,38	90,83	91,33	92,09
11-Désoxycorticostérone $\varphi = 38^\circ$						
R_1	103,33	104,16	104,63	105,33	106,03	107,64
R_3	82,63	82,90	83,16	83,70	83,97	84,63
R_2	87,66	88,05	88,31	88,83	89,35	90,12
11-Désoxycortisol $\varphi = 42^\circ 07'$						
R_1	102,24	102,84	103,32	103,91	104,51	105,81
R_3	91,25	91,64	91,90	92,28	92,80	93,82
R_2	84,54	84,94	85,21	85,74	86,14	87,07
Corticostérone $\varphi = 34^\circ 25'$						
R_1	105,81	106,52	107,11	107,70	108,40	109,91
R_3	85,50	85,86	86,10	86,46	86,80	87,46
R_2	92,15	92,67	92,93	93,44	93,83	94,72

Parmi les premières tentatives d'interprétation des réfractivités, citons celles de Bragg (1924*a, b*) sur les carbonates et ensuite de Brasseur (1932; Brasseur & de Rassenfosse, 1941), de Hendricks & Deming (1935) sur les oxalates, et plus récemment de Bothorel (1959) sur une série de molécules polyphényliques.

La méthode de calcul développée dans un article précédent (Van den Bossche & Sobry, 1974) s'inscrit dans ce cadre car elle s'applique indifféremment aux susceptibilités et aux réfractivités. Il importe cependant de signaler que, dans ce dernier cas, les composés étudiés ne peuvent présenter des bandes d'absorption voisines du domaine visible.

Nous reprendrons le calcul pour le système constitué par les cinq stéroïdes (progestérone, 17 α -hydroxyprogestérone, 11-désoxycorticostérone, 11-désoxycortisol et corticostérone) et uniquement pour la longueur d'onde $\lambda=5780$ Å. Ces composés n'absorbent que dans l'ultra-violet lointain (en dessous de 2000 Å). Rappelons en outre, que les quatre derniers composés ne se différencient de la progestérone que par le remplacement d'un ou plusieurs groupement(s) CH par une ou plusieurs fonction(s) COH. Les configurations inconnues sont, d'une part, le squelette stéroïde c'est-à-dire celui de la progestérone et, d'autre part, le groupement (COH)-(CH). Le tenseur du squelette stéroïde fait intervenir six inconnues, les six composantes indépendantes du tenseur rapporté au système d'axes dextrorsum L_S, M_S, N_S défini comme suit, cf. Fig. 1 :

N_S : la normale au plan moyen des atomes de carbone C(1) à C(17).

L_S : la projection dans ce plan moyen de la parallèle à la direction moyenne de C(6)-C(7), C(8)-C(14), C(10)-C(9) et C(11)-C(12).

M_S : la perpendiculaire à N_S et L_S .

Les raisons qui ont motivé ce choix des axes moléculaires apparaissent plus clairement si l'on remarque que ces axes représentent approximativement la longueur du stéroïde pour L_S , sa largeur pour M_S et sa hauteur pour N_S .

Quant au tenseur du groupement (COH)-(CH), il est rapporté aux axes suivants:

N : la normale au plan des trois atomes C, O et H.

L : la direction de la liaison C-O.

M : la perpendiculaire à L dans le plan COH.

Le trièdre L, M, N est dextrorsum, ce groupement a été traité en toute rigueur à six inconnues, mais il est apparu, à la suite de considérations statistiques (Test F de Snedecor; Anderson & Bancroft, 1952), que la normale au plan est un axe principal, ce qui était prévisible. Le test F permet de voir si une variable diffère significativement de zéro ou non et par conséquent si elle apporte une amélioration sensible à l'affinement par moindres carrés. A cette fin, il est intéressant de comparer les paramètres statistiques lorsque le groupement (COH)-(CH) est considéré à quatre ou six inconnues; la valeur de F à 2 et 5 degrés de liberté vaut 0,22, alors que la valeur théorique qui a une probabilité de 5% d'être dépassée est égale à 5,79. Par conséquent, l'hypothèse, dans laquelle le groupement (COH)-(CH) est traité à quatre inconnues, ne peut être rejetée et, tout comme pour les susceptibilités diamagnétiques, nous admettrons que la normale au

plan COH est un axe principal et nous ne donnerons que les résultats dans cette dernière hypothèse.

Le Tableau 2 nous donne les tenseurs diagonalisés: valeurs principales et angles des directions principales avec les axes L_S, M_S, N_S pour le squelette stéroïde et avec les axes L, M, N pour le groupement (COH)-(CH). A partir de ces valeurs, nous pouvons calculer les différents tenseurs principaux moléculaires (Tableau 3).

Tableau 2. Tenseurs principaux des configurations pour $\lambda=5780$ Å

		Angles (°) des vecteurs propres avec		
		L_S	M_S	N_S
1. Squelette du stéroïde.				
	Valeurs propres			
r_1	101,75	16,6	96,2	74,6
r_2	88,63	84,7	6,7	85,8
r_3	81,32	105,7	92,6	15,9
2. Groupement (COH)-(C-H).				
	Valeurs propres	Angles (°) des vecteurs propres avec		
		L	M	N
r_1	2,88	20,1	110,1	90
r_2	0,82	69,9	10,1	90
r_3	1,37	90	90	0

Tableau 3. Tenseurs principaux moléculaires pour $\lambda=5780$ Å

		Angles (°) des vecteurs propres avec		
		L_S	M_S	N_S
Progestérone				
	Valeurs propres			
r_1	101,75	16,6	96,2	74,6
r_2	88,63	84,7	6,7	85,8
r_3	81,32	105,7	92,6	15,9
17 α -Hydroxyprogestérone				
r_1	102,62	16,9	95,7	74,2
r_2	90,00	84,7	5,7	88,0
r_3	84,16	106,0	90,5	16,0
11-Désoxycorticostérone				
r_1	104,54	17,0	95,1	73,9
r_2	89,54	86,3	6,5	84,7
r_3	82,71	106,5	94,0	17,0
11-Désoxycortisol				
r_1	104,90	17,4	93,1	72,9
r_2	91,18	88,9	6,9	83,2
r_3	85,76	107,3	96,1	18,4
Corticostérone				
r_1	106,07	17,6	94,4	73,0
r_2	91,11	89,0	11,7	78,4
r_3	84,67	107,5	100,8	20,8

L'orientation du tenseur principal moléculaire par rapport au squelette est la suivante (Tableau 4 et Fig. 1):

- l'axe principal k_3 est perpendiculaire au plan C(7)-C(8)-C(9)-C(11) qui peut être considéré comme le plan charnière du squelette et aux plans C(3)-C(4)-C(5) et C(12)-C(13)-C(14)-C(15) qui lui sont parallèles.

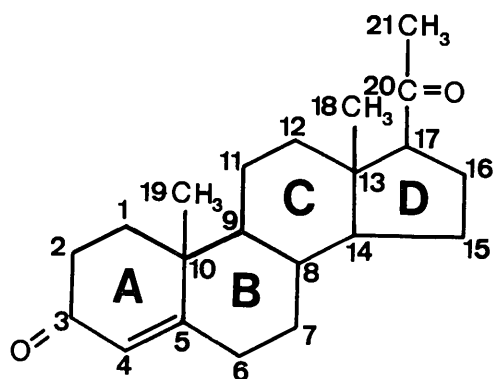


Fig. 1. Progesterone.

– les axes principaux k_1 et k_2 sont évidemment situés dans le plan charnière:

– k_2 est parallèle à C(7)–C(9) et C(8)–C(11) et aux directions qui leur sont parallèles à savoir C(6)–C(10), C(12)–C(14) et C(13)–C(15) c'est-à-dire à la direction de cassure de la forme chaise des cycles B, C et D.

– k_1 est perpendiculaire à cette direction de cassure et est voisin de C(2)–C(18) et C(10)–C(18).

Tableau 4. Orientation des axes principaux moléculaires par rapport au squelette pour $\lambda = 5780 \text{ \AA}$ (unité d'angle: le degré)

	k_1	k_2	k_3
C(2)–C(18)	4,0	93,9	89,5
C(10)–C(18)	4,5	85,6	90,3
C(6)–C(10)	96,5	6,7	91,6
C(7)–C(9)	94,8	4,8	90,5
C(8)–C(11)	94,3	4,9	92,4
C(12)–C(14)	86,8	3,4	88,9
C(13)–C(15)	84,3	8,1	95,7

	k_3	k_3	k_3
C(1)–C(3)	83,6	C(4)–C(6)	81,4
C(1)–C(4)	84,1	C(5)–C(6)	83,2
C(1)–C(5)	78,9	C(7)–C(8)	82,0
C(1)–C(6)	80,2	C(7)–C(9)	90,5
C(3)–C(4)	89,8	C(7)–C(11)	88,4
C(3)–C(5)	85,4	C(8)–C(9)	98,7
C(3)–C(6)	84,4	C(8)–C(11)	92,4
C(4)–C(5)	81,7	C(9)–C(11)	85,3
		C(12)–C(13)	81,7
		C(12)–C(14)	88,9
		C(12)–C(15)	90,3
		C(13)–C(14)	96,5
		C(13)–C(15)	95,7
		C(14)–C(15)	92,5

Le Tableau 5 permet la comparaison pour le squelette stéroïde des tenseurs principaux moléculaires des susceptibilités diamagnétiques et des réfractivités. Les axes de symétrie électrique diffèrent peu des axes de symétrie magnétique; cependant leurs axes k_1, k_2, k_3 sont plus voisins des axes géométriques L_S, M_S, N_S

Tableau 5. Comparaison des tenseurs principaux moléculaires des susceptibilités diamagnétiques et des réfractivités ($\lambda = 5780 \text{ \AA}$) pour le squelette stéroïde c'est-à-dire la progesterone

	Valeurs propres	Angles ($^\circ$) des vecteurs propres avec		
		L_S	M_S	N_S
k_1	–190,52	44,3	126,7	68,8
k_2	–201,01	63,4	37,8	65,3
k_3	–222,13	122,4	97,9	33,6

	Valeurs propres	Angles ($^\circ$) des vecteurs propres avec		
		L_S	M_S	N_S
r_1	101,75	16,6	96,2	74,6
r_2	88,63	84,7	6,7	85,8
r_3	81,32	105,7	92,6	15,9

choisis au départ comme axes moléculaires. La réfractivité principale la plus faible est dirigée approximativement suivant la normale au plan moyen du squelette et la plus élevée dans sa direction d'allongement (Silberstein, 1917; Wooster, 1938, 1957), alors que pour les susceptibilités nous avons dans ces directions respectivement et en valeur absolue la susceptibilité la plus grande et la plus faible.

Nous tenons à remercier MM les Professeurs H. Brasseur et J. Toussaint pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Références

- ANDERSON, R. L. & BANCROFT, T. A. (1952). *Statistical Theory in Research*, p. 168 et suivantes. New York: McGraw-Hill.
- BOTHOREL, P. (1959). Thèse n°. 82, Bordeaux.
- BRAGG, W. L. (1924a). *Proc. Roy. Soc. A* **105**, 370–386.
- BRAGG, W. L. (1924b). *Proc. Roy. Soc. A* **106**, 346–368.
- BRASSEUR, H. (1932). *Structures et Propriétés Optiques des Carbonates*. Paris: Actualités scientifiques et industrielles.
- BRASSEUR, H. & DE RASSENFOSSÉ, A. (1941). *Mém. Soc. Roy. Sci. Liège*, **4** (2), 397–458.
- HENDRICKS, S. B. & DEMING, W. E. (1935). *Z. Kristallogr.* **91**, 290–301.
- SILBERSTEIN, L. (1917). *Phil. Mag.* **6**, 33, 92–128, 521–533.
- VAN DEN BOSSCHE, G. & SOBRY, R. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 616–625.
- VAN DEN BOSSCHE, G. & SOBRY, R. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 318–322.
- WOOSTER, W. A. (1938). *Crystal Physics*. Cambridge Univ. Press.
- WOOSTER, W. A. (1957). *Experimental Crystal Physics*. Oxford Univ. Press.