

## Structure du Chlorure d'Apigéninidine Monohydraté

PAR B. Busetta

Laboratoire de Cristallographie associé au CNRS, Faculté des Sciences, Université de Bordeaux I,  
351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

ET J. C. COLLETER ET M. GADRET

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie Université de Bordeaux II,  
rue Leyteire, 33000 Bordeaux, France

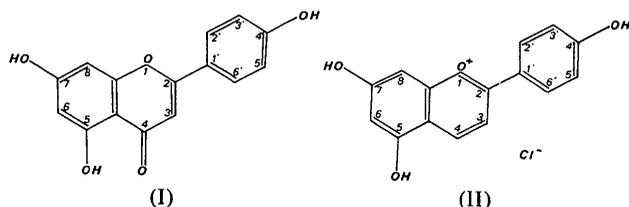
(Reçu le 18 janvier 1974, accepté le 19 février 1974)

The crystal and molecular structure of apigeninidin chloride monohydrate (4',5,7-trihydroxyflavylium chloride monohydrate) has been determined from X-ray diffraction data. The space group is  $P\bar{1}$  and the cell dimensions are:  $a = 8.412$ ,  $b = 6.385$ ,  $c = 14.862$  Å,  $\alpha = 78.25^\circ$ ,  $\beta = 62.58^\circ$ ,  $\gamma = 83.90^\circ$ . The structure was refined to  $R = 0.051$  for 2269 reflexions. The 4',5,7-trihydroxyflavylium ion is approximately planar and there is some conjugation between the rings. Organic cations, water molecules and chloride anions are linked by a hydrogen bond  $-O-H \cdots Cl$  to form chains parallel to the  $c$  or  $b$  direction.

### Introduction

Les sels, désignés sous le nom d'anthocyanidines sont très proches des flavones. Le noyau  $\gamma$  benzopyronique, qui caractérise ces molécules, peut, en effet, par un mécanisme qui ne paraît pas élucidé à l'heure actuelle, conduire à un sel de type oxonium (plus précisément flavylium).

Ainsi à l'apigénidine [trihydroxy-4',5,7-flavone, formule (I)] correspond le chlorure d'apigéninidine [trihydroxy-4',5,7 flavylium, formule (II)].



### Partie expérimentale

Le chlorure de trihydroxy-4',5,7 flavylium monohydraté cristallise par évaporation lente d'une solution méthanolique acidifiée par HCl.

#### Données cristallographiques

Système triclinique, groupe spatial  $P\bar{1}$ ;  $Z = 2$ .  
 $a = 8,412$ ,  $b = 6,385$ ,  $c = 14,862$  Å;  
 $\alpha = 78,25$ ,  $\beta = 62,58$ ,  $\gamma = 83,90^\circ$ ;  
 nombre de réflexions observées: 2269.

Les mesures d'intensités (rayonnement  $K\alpha$  du cuivre) ont été effectuées sur un diffractomètre automatique Siemens par la méthode des cinq points, elles ont été corrigées du facteur de Lorentz et de polarisation.

### Détermination de la structure

Un rapide examen des sections tridimensionnelles de l'espace de Patterson nous a révélé que la molécule organique devait avoir une conformation absolument plane. De ce fait, il existe pour cette molécule au moins trois motifs présentant un centre de symétrie, qui entraînent la présence dans la fonction de Patterson de nombreux pics cycles-cycles de poids supérieur à celui du pic chlore-chlore.

L'atome lourd ne pouvait donc être placé *a priori*. Cependant, l'analyse des poids relatifs des pics de l'espace de Patterson a permis de placer correctement l'ion flavylium.

Des sections de Fourier faites en affectant aux facteurs de structure les signes déterminés par la molécule ainsi placée ont montré un pic atomique supplémentaire qui aurait très bien pu correspondre à l'atome de chlore. Mais une telle hypothèse s'est avérée absolument inaffinable.

Cet échec n'était cependant pas tout à fait imprévisible; en effet, une tentative infructueuse de résolution de cette structure par méthodes directes avait montré l'existence pour l'ensemble des réflexions de l'espace réciproque de deux îles absolument disjointes (du moins en ne considérant que les facteurs de structure normalisés supérieurs à  $E = 1,4$ ), se traduisant par l'obtention de solutions toutes équiprobables. Or, la présence d'îles rend impossible la détermination d'une molécule à partir des phases déterminées par l'autre (Busetta, 1973).

Cependant, la portion manquante de la structure n'étant constituée que par un seul atome (Cl), le problème a pu être résolu beaucoup plus rapidement que dans le cas inverse où, l'atome lourd étant placé, on recherche un ensemble polyatomique (Courseille,

Tableau 1. *Coordonnées atomiques*

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
O(1)	-0,2132 (3)	-0,0786 (3)	0,1581 (1)
C(2)	-0,2881 (4)	0,0748 (4)	0,2155 (2)
C(3)	-0,3724 (4)	0,2497 (5)	0,1821 (2)
C(4)	-0,3791 (4)	0,2646 (5)	0,0903 (2)
C(5)	-0,3022 (4)	0,1052 (4)	0,0304 (2)
C(6)	-0,3027 (4)	0,1063 (4)	-0,0653 (2)
C(7)	-0,2258 (4)	-0,0587 (5)	-0,1184 (2)
C(8)	-0,1475 (4)	-0,2330 (4)	-0,0774 (2)
C(9)	-0,1422 (4)	-0,2402 (4)	0,0161 (2)
C(10)	-0,2192 (3)	-0,0724 (4)	0,0668 (2)
C(11)	-0,2681 (4)	0,0394 (4)	0,3090 (2)
C(12)	-0,3271 (4)	0,1962 (5)	0,3715 (2)
C(13)	-0,3090 (4)	0,1674 (5)	0,4608 (2)
C(14)	-0,2328 (4)	-0,0209 (5)	0,4901 (2)
C(15)	-0,1730 (5)	-0,1777 (5)	0,4290 (2)
C(16)	-0,1899 (5)	-0,1480 (5)	0,3395 (2)
O(17)	-0,2160 (3)	-0,0573 (4)	0,5786 (2)
O(18)	-0,3851 (3)	0,2761 (3)	-0,0973 (2)
O(19)	-0,0740 (3)	-0,3990 (3)	-0,1266 (2)
OH <sub>2</sub>	-0,1029 (4)	-0,3902 (4)	0,7015 (2)
Cl	-0,3754 (1)	0,3033 (2)	0,6986 (1)
H(3)	-0,431 (4)	0,350 (5)	0,223 (2)
H(4)	-0,440 (4)	0,390 (5)	0,066 (2)
H(7)	-0,228 (4)	-0,058 (5)	-0,186 (2)
H(9)	-0,083 (4)	-0,358 (5)	0,045 (2)
H(12)	-0,390 (4)	0,333 (5)	0,353 (3)
H(13)	-0,352 (4)	0,276 (5)	0,500 (2)
H(15)	-0,122 (4)	-0,314 (6)	0,448 (3)
H(16)	-0,155 (4)	-0,265 (5)	0,301 (2)

Busetta & Hospital, 1972). Une fonction de Patterson faite avec seulement 30 facteurs de structure identifiés au cours de processus de convergence (Main, Germain & Woolfson, 1970) comme appartenant à l'île du chlore, permet de localiser sans difficulté l'atome de chlore (le problème de raccorder les deux origines étant facilement résolu par des considérations de stéricité).

La solution ainsi obtenue a pu alors être affinée par la méthode des moindres carrés, après avoir mis en

évidence, sur une fonction différence, la présence d'une molécule d'eau. Avec un facteur d'agitation thermique isotrope pour chaque atome, le facteur *R* a pu être amené jusqu'à 0,12. A ce stade des sections de fonction différence ont permis de localiser les atomes d'hydrogène non engagés dans des liaisons hydrogène. Un facteur d'agitation thermique anisotrope a alors été affecté à chaque atome lourd.

Le facteur *R* en fin d'affinement est égal à 0,051. Les Tableaux 1 et 2 rassemblent les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique anisotrope.\*

### Description de la structure

Comme le montre la projection parallèlement à (010), (Fig. 1), l'anion chlorure est tricoordonné par des liaisons hydrogène:

- les deux premières avec les deux groupes hydroxyle-5 (O...Cl=2,96 Å) et hydroxyle-4 (O...Cl=3,01 Å) appartenant à deux cations voisins.

- la troisième avec une molécule d'eau de solvation (O...Cl=3,19 Å).

Cette molécule d'eau est liée par une seconde liaison hydrogène à l'hydroxyle-7 (O...O=2,66 Å); elle assure, avec l'ion chlorure (par l'intermédiaire des liaisons hydrogène) la cohésion entre les molécules constituant des chaînes orientées parallèlement à la direction [001].

D'autre part, sur la projection parallèlement à (100), (Fig. 2), on observe que ces alignements moléculaires sont également associés entre eux par des liaisons hydrogène.

\* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30395, 25 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. *Coefficients d'agitation thermique* ( $\times 10^5$ )

	<i>B</i> <sub>11</sub>	<i>B</i> <sub>22</sub>	<i>B</i> <sub>33</sub>	<i>B</i> <sub>23</sub>	<i>B</i> <sub>13</sub>	<i>B</i> <sub>12</sub>
O(1)	1704 (38)	2001 (51)	403 (11)	-479 (38)	-1042 (35)	691 (70)
C(2)	1497 (53)	2025 (74)	410 (16)	-422 (55)	-757 (49)	239 (99)
C(3)	2088 (65)	2181 (80)	499 (18)	-707 (62)	-1214 (59)	1091 (115)
C(4)	1842 (60)	2031 (76)	488 (18)	-451 (59)	-1084 (56)	735 (107)
C(5)	1494 (52)	1882 (71)	417 (16)	-335 (54)	-880 (49)	250 (96)
C(6)	1511 (53)	1869 (71)	448 (16)	-141 (55)	-957 (51)	231 (97)
C(7)	1601 (54)	2277 (79)	400 (16)	-416 (57)	-919 (51)	282 (103)
C(8)	1475 (53)	2037 (73)	449 (16)	-479 (56)	-853 (50)	282 (99)
C(9)	1630 (55)	2053 (74)	446 (16)	-408 (56)	-1030 (51)	546 (101)
C(10)	1363 (50)	1995 (72)	367 (15)	-275 (52)	-818 (47)	182 (94)
C(11)	1630 (55)	2227 (79)	389 (16)	-341 (56)	-855 (50)	155 (103)
C(12)	2158 (67)	2208 (81)	476 (18)	-457 (62)	-1157 (60)	496 (117)
C(13)	2223 (69)	2312 (85)	472 (18)	-639 (63)	-1097 (60)	425 (120)
C(14)	1907 (63)	2791 (90)	404 (17)	-463 (62)	-1032 (55)	425 (118)
C(15)	2629 (80)	2773 (97)	571 (21)	-744 (73)	-1569 (70)	1857 (141)
C(16)	2355 (72)	2639 (91)	495 (19)	-860 (67)	-1288 (63)	1525 (129)
O(17)	3073 (62)	3489 (77)	538 (14)	-725 (54)	-1811 (52)	1369 (110)
O(18)	2317 (48)	2140 (56)	525 (13)	-371 (44)	-1455 (44)	1116 (82)
O(19)	2343 (49)	2324 (60)	573 (14)	-963 (47)	-1409 (4)	1449 (86)
OH <sub>2</sub>	2909 (61)	3112 (74)	620 (16)	-339 (54)	-1645 (53)	-248 (106)
Cl	2624 (18)	2720 (22)	511 (4)	-843 (16)	-1535 (15)	749 (31)



La différence entre les deux liaisons O-C est faible [O(1)-C(2)=1,341, O(1)-C(10)=1,373 Å], les liaisons C-C sont comprises entre 1,36 et 1,42 Å.

Le noyau phényle *C* est plan et plus régulier; il fait un angle de 4°14 avec le groupe bicyclique *AB*.

La liaison entre ces deux parties du cation flavylum est anormalement courte [C(2)-C(11)=1,447 Å].

