

Affinement Tridimensionnel du Sulfanilamide Monohydraté

PAR MARC ALLÉAUME ET JOSEPH DECAP

Laboratoire de cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C.N.R.S., Talence-33, France

(Reçu le 21 juillet 1967)

The crystal structure of sulphanilamide monohydrate has been determined from three-dimensional data to an R value of 0.082. Bond lengths and angles are not significantly different from those observed in the three polymorphs of sulphanilamide. Configuration of nitrogen atoms and packing of molecules is discussed.

Cette étude fait suite aux structures précédemment publiées des formes β et γ du sulfanilamide (Alléaume & Decap, 1965*a, b*). Alors que les trois formes polymorphes du sulfanilamide étaient bien connues (Watanabe, 1941) aucun auteur n'avait signalé l'existence d'une forme cristalline hydratée.

Données expérimentales

C'est en cherchant à obtenir le sel de sodium du sulfanilamide, donc en solution aqueuse basique, que nous avons obtenu des plaquettes jaunâtres et translucides, et parfois des aiguilles à section nettement rectangulaire de sulfanilamide hydraté. Ces cristaux blanchissent très rapidement à l'air ambiant: ils perdent leur eau de cristallisation et donnent un mélange microcristallin des deux formes β et γ . Aussi avons nous dû conserver les cristaux sous tube de Lindemann scellé pour pouvoir en faire l'étude aux rayons X.

Les paramètres de la maille orthorhombique sont:

$$a = 6,02 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$b = 7,36 \pm 0,01$$

$$c = 19,26 \pm 0,01$$

Densité observée: 1,5

Densité calculée: 1,495

$Z = 4$

Groupe spatial $P2_12_12_1$.

Les paramètres cristallins ont été déterminés par la méthode du cristal tournant, les clichés étant pris par rotation autour de a et c . Les intensités ont été collectées sur rétigraphe de De Jong, l'axe de rotation du cristal étant c . Nous avons dû employer deux cristaux pour pouvoir photographier les 18 plans réciproques. Les deux séries de clichés (plans $(001)_0$ à $(001)_8$ pour le premier, $(001)_9$ à $(001)_{17}$ pour le second) ont été raccordés grâce au plan réciproque commun $(001)_0$. Tous ces clichés ont été obtenus avec la radiation $K\alpha$ du cuivre; 683 réflexions indépendantes ont été utilisées pour l'affinement, 66 de ces réflexions n'étaient pas mesurables. Aucune correction d'absorption n'a été apportée. L'extinction secondaire a été corrigée en cours d'affinement. Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur IBM 1620 du laboratoire, en ce qui con-

cerne la recherche de la structure et le début d'affinement, puis sur l'ordinateur IBM 7044 du laboratoire de calcul de la Faculté des Sciences de Toulouse. Les sommations de Fourier ont été faites au photosommateur harmonique de Von Eller. Les facteurs de diffusion atomiques utilisés ont été calculés par développement polynomial (Brusentsev, 1963).

Détermination de la structure – affinement

Les projections des fonctions de Patterson sur les plans (100) et (001) ont fourni sans ambiguïté la position de l'atome de soufre. La projection de la fonction 'signes du soufre' sur le plan (100) a permis d'élaborer une hypothèse de départ concernant la molécule de sulfanilamide. La molécule d'eau a été localisée ensuite par fonction-différence sur cette même projection, dont l'affinement s'est poursuivi jusqu'à une valeur du facteur de reliabilité de 0,19.

Après détermination des coordonnées z par essai des quatre solutions possibles, l'affinement a été conduit de la manière suivante:

- (1) Sur les 617 réflexions observées: affinement des paramètres de position et du facteur d'agitation thermique moyen; $R = 0,127$. affinement des paramètres de position et des facteurs d'agitation thermique isotrope individuels; $R' = 0,102$.
 - (2) Introduction des atomes d'hydrogène du cycle benzénique à leurs positions présumées. Aucun affinement n'a porté sur ces atomes. Sur l'ensemble des réflexions, affinement des paramètres de positions et des facteurs d'agitation thermique isotrope individuels; $R = 0,119$.
- Ces affinements ont été effectués par la méthode des moindres carrés, en utilisant l'approximation diagonale, grâce à des programmes écrits au laboratoire pour ordinateur IBM 1620.
- (3) Affinement des paramètres de positions, et des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de soufre, oxygène et azote. Cet affinement a été mené sur ordinateur IBM-7044, en

utilisant une version adaptée du programme Bus-ing-Levy. La loi de pondération adoptée était la suivante:

$$\begin{aligned} \text{pour } F_o^2 > F_o^2 \text{ max}/10 & \quad W = F_o^2 \text{ max}/10 \times 1/F_o^2 \\ \text{pour } F_o^2 < F_o^2 \text{ max}/10 & \quad W = 1 \\ \text{taches non observées} & \quad W = 1/9. \end{aligned}$$

Le facteur de reliabilité final est de 0,095. Il est de 0,082 pour les seules réflexions observées.

Le Tableau 1 donne les valeurs des différents paramètres de positions et d'agitation thermique, et les écarts-type sur les positions atomiques. Le Tableau 2 rassemble les facteurs de structure observés et calculés.

Discussion

Liaisons interatomiques

La Fig. 1 donne les longueurs et les angles des liaisons intramoléculaires, ainsi que les principales distances entre les atomes non liés du groupement sulfonamide. Les valeurs entre parenthèses représentent les écarts-type ($\sigma \cdot 10^3$ Å pour les distances; $\sigma \cdot 10$ degré pour les angles).

Les longueurs et les angles des liaisons du groupement sulfonamide ne diffèrent pas significativement de ceux précédemment publiés pour les formes polymorphes (O'Connor & Maslen, 1965; Alléaume & Decap, 1965a,b; O'Connell & Maslen, 1967).

On peut chiffrer approximativement le caractère de double liaison de chaque liaison de ce groupement.

S-O	60%
S-N	20%
S-C	40%

La liaison C(4)-N(2)=1,377 Å est identique à ce qu'elle était dans les précédentes structures. Cette

valeur marque, là encore, un caractère de double liaison.

Les écarts entre les liaisons réputées symétriques du cycle benzénique sont importants. Cependant, si l'on compare les variations les plus grandes [C(2)-C(3); C(5)-C(6)] sur la base du test de Student (Cruickshank, 1959) on trouve:

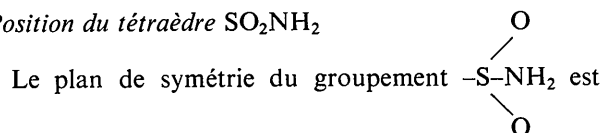
$$t = \frac{l-l'}{(\sigma^2 + \sigma'^2)^{\frac{1}{2}}} = 1,75.$$

La probabilité d'erreur fortuite est donc supérieure à 5%: on admet que la différence ($l-l'$) est alors due seulement au hasard et n'a pas de signification physique. La valeur élevée de l'écart-type sur ces liaisons provient sans doute de l'utilisation de deux cristaux différents pour collecter les intensités, et peut-être d'une loi de pondération trop schématique.

Plan moyen

L'équation du plan moyen passant par les six atomes de carbone du cycle benzénique, et l'écart de ces atomes à ce plan moyen est donné dans le Tableau 3. On constate que le cycle benzénique est plan, et que l'atome d'azote amine N(2) est dans ce plan moyen. Par contre, l'atome de soufre s'écarte notablement du plan du cycle (0,145 Å). Un écart du même ordre (de 0,05 à 0,15 Å) a été observé sur les différentes formes polymorphes du sulfanilamide.

Position du tétraèdre SO₂NH₂



très voisin du plan de symétrie du groupement aminobenzène (Fig. 2). L'angle entre les deux plans est de

Tableau 1. Valeurs finales des paramètres

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	σ	<i>B</i>
S	0,9417	-0,0107	0,1398	0,003 Å	
O(1)	0,8231	-0,1653	0,1700	0,009	
O(2)	1,1821	-0,0173	0,1375	0,009	
N(1)	0,8690	0,1664	0,1843	0,010	
N(2)	0,6567	0,0047	-0,1543	0,011	
C(1)	0,8501	0,0060	0,0539	0,012	3,3 Å ²
C(2)	0,9886	0,0689	0,0033	0,012	3,3
C(3)	0,9260	0,0715	-0,0655	0,012	3,7
C(4)	0,7216	0,0035	-0,0857	0,012	3,5
C(5)	0,5844	-0,0607	-0,0314	0,012	3,6
C(6)	0,6437	-0,0603	0,0354	0,012	3,3
H(2)	1,141	0,129	0,015		
H(3)	1,055	0,135	-0,111		
H(5)	0,428	-0,119	-0,045		
H(6)	0,532	-0,121	0,073		
<i>W</i>	0,4426	0,1020	0,2493	0,010	

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{13}
S	0,0260	0,0163	0,0021	-0,0003	0,0003	-0,0001
O(1)	0,0411	0,0171	0,0034	-0,0009	0,0019	0,0009
O(2)	0,0199	0,0292	0,0030	0,0021	0,0000	-0,0003
N(1)	0,0337	0,0155	0,0031	0,0027	-0,0021	0,0010
N(2)	0,0323	0,0200	0,0026	0,0026	-0,0003	-0,0016
<i>W</i>	0,0298	0,0370	0,0045	0,0021	-0,0030	-0,0014

Tableau 2 (suite)

Table with 11 columns: h, k, l, KFO, FC, h, k, l, KFO, FC, h, k, l, KFO, FC, h, k, l, KFO, FC. It contains multiple rows of numerical data representing scientific or technical measurements.

Tableau 3. Plan moyen du cycle benzénique.

Écart des atomes à ce plan moyen

$$(0,3917)x - (0,9136)y - (0,1094)z - 1,8519 = 0$$

C(1)	-0,001 Å
C(2)	0,008
C(3)	-0,011
C(4)	0,006
C(5)	0,000
C(6)	-0,003
S	0,145
O(1)	-0,842
O(2)	0,761
N(1)	-1,310
N(2)	0,009

2°, 5. Cette position, que l'on trouve dans le sulfanilamide γ (3°) est très différente des positions observées dans les deux formes α et β , où les angles sont respectivement de 20° et 33°, 5. La longueur de la liaison S-C – et son caractère de double liaison – semblent indépendants de l'orientation du tétraèdre.

Agitation thermique anisotrope

Les amplitudes et les orientations des ellipsoïdes d'agitation thermique sont consignées dans le Tableau 4. Les valeurs q_{ix}, q_{iy}, q_{iz} sont les cosinus directeurs rapportés au référentiel orthonormé a, b, c . La Fig. 3 re-

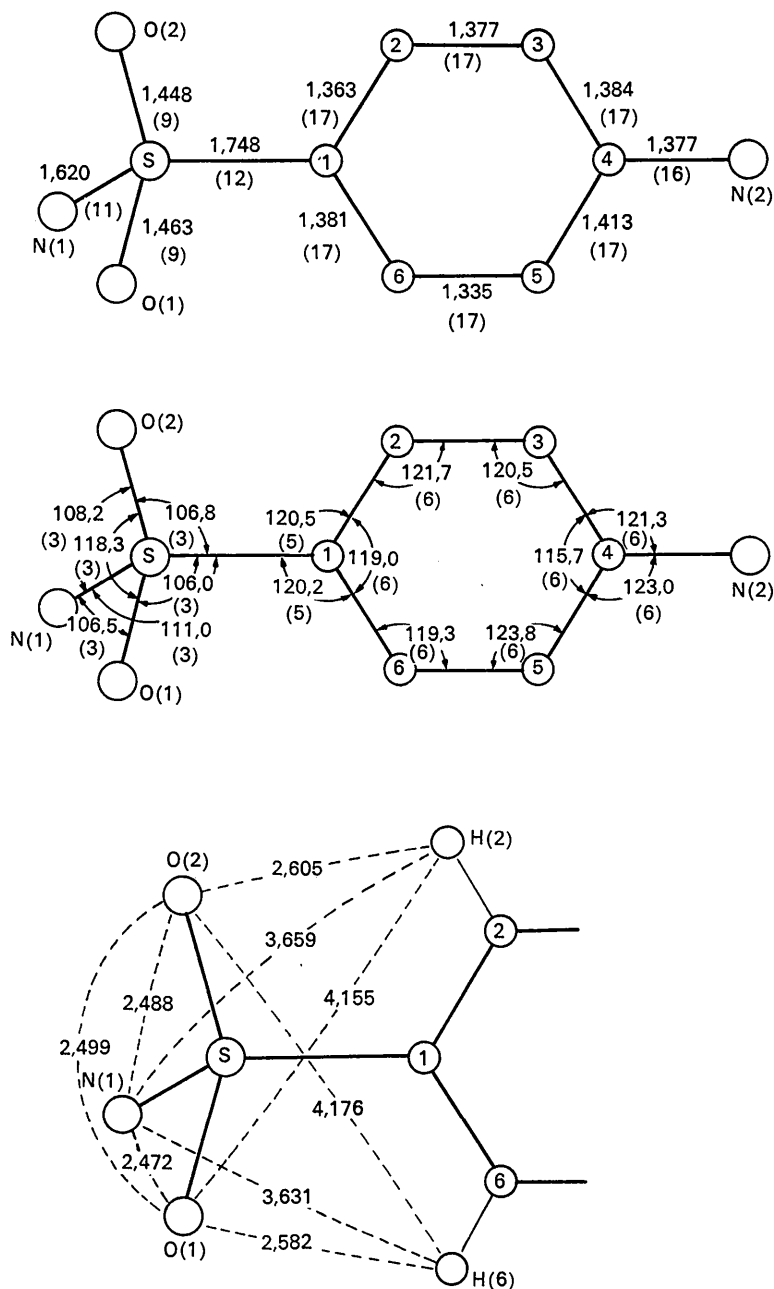


Fig. 1. Distances interatomiques, angles de valence, et distances entre atomes non liés.

présente les amplitudes relatives et les directions des déplacements dus à l'agitation thermique anisotrope et rapportés au plan moyen du cycle. Le soufre est très peu agité et de manière presque isotrope; les atomes d'azote et d'oxygène présentent tous une direction de vibration principale normale à la liaison qui réunit ces atomes au reste de la molécule. Les atomes de carbone du cycle – pour lesquels seule l'agitation thermique

isotrope a été calculée – sont moins agités que les deux groupements fonctionnels sulfonamide et amine.

Liaisons intermoléculaires; rôle de la molécule d'eau

Les Figs.4 et 5 représentent les deux projections (100) et (010) de la structure. Chaque molécule d'eau est liée à 4 molécules voisines par liaisons hydrogène:

$W-N(1,I)$	2,90 Å
$W-N(2,II+a)$	3,14
$W-O(1,IV)$	2,81
$W-O(2,I-a)$	2,80 .

Tableau 4. Amplitudes et orientations des ellipsoïdes d'agitation thermique

	<i>B</i>	<i>q_{ix}</i>	<i>q_{iy}</i>	<i>q_{iz}</i>
S	3,78	0,976	-0,199	-0,081
	3,10	0,028	-0,208	0,977
	3,53	0,115	0,978	0,170
O(1)	6,00	0,969	0,020	0,242
	3,51	0,059	0,939	-0,336
	5,19	0,215	-0,343	-0,914
O(2)	6,34	0,055	0,998	-0,002
	2,87	0,997	-0,053	0,043
	4,45	0,029	-0,343	-0,999
N(1)	5,02	0,783	-0,092	0,614
	3,07	0,168	-0,910	-0,378
	4,75	0,551	0,411	-0,725
N(2)	4,93	0,862	0,383	-0,330
	3,72	0,085	-0,001	0,996
	4,22	0,400	-0,901	-0,161
W	8,46	0,074	0,894	-0,441
	4,27	0,990	-0,021	0,132
	6,28	0,104	-0,446	-0,888

Les angles de ces liaisons hydrogène autour de la molécule d'eau sont donnés sur la Fig.6. Ces liaisons ne sont pas coplanaires, puisque la somme des angles autour de la molécule d'eau est de 381°. Les contacts $W-O$ correspondent à des liaisons $W-H \cdots O$; elles sont assez fortes (2,80 Å) et l'angle $O(1) \cdots W \cdots O(2) = 107^\circ$ est très voisin de l'angle $H-O-H$ dans la molécule d'eau. La molécule d'eau forme avec les atomes d'azote des liaisons de type $N-H \cdots W$; l'angle $N(1) \cdots W \cdots N(2) = 67^\circ$ est trop faible pour que les atomes d'hydrogène soient sur l'axe des liaisons $N(1) \cdots W$ et $N(2) \cdots W$, car la distance $H \cdots H$ serait alors de l'ordre de 2,3 Å.

Ces molécules d'eau assurent l'essentiel de la cohésion cristalline de la structure; les autres contacts intéressants sont:

$N(2)-O(1,III-a-b)$	3,22 Å
$N(1)-N(2,III)$	3,03

Le premier contact est à la limite de ce que l'on peut considérer comme une liaison hydrogène $N-H \cdots O$ dans ces composés, ainsi que l'ont montré Novak, Lascombe & Josien (1966) par spectroscopie infra-rouge.

Le second contact $N(1) \cdots N(2)$ est très inférieur à un contact de van der Waals. Il s'agit donc très certainement d'une liaison de type hydrogène $N(1)-H \cdots N(2)$.

Configuration des atomes d'azote

La répartition des angles autour de l'atome d'azote amide $N(1)$ est conforme à l'hypothèse d'une liaison hydrogène $N(1)-H \cdots N(2)$ (Fig.6); les angles $S-N(1)$

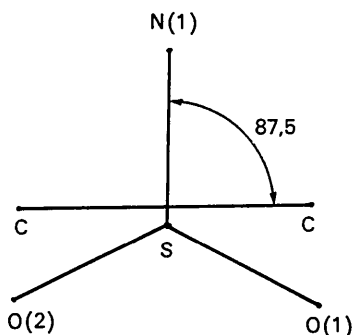


Fig.2. Orientation du groupement sulfonamide par rapport au plan moyen du cycle.

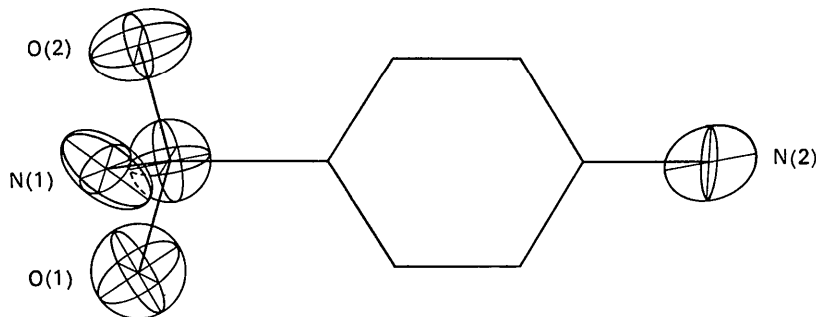


Fig.3. Agitation thermique anisotrope, rapportée au plan moyen du cycle.

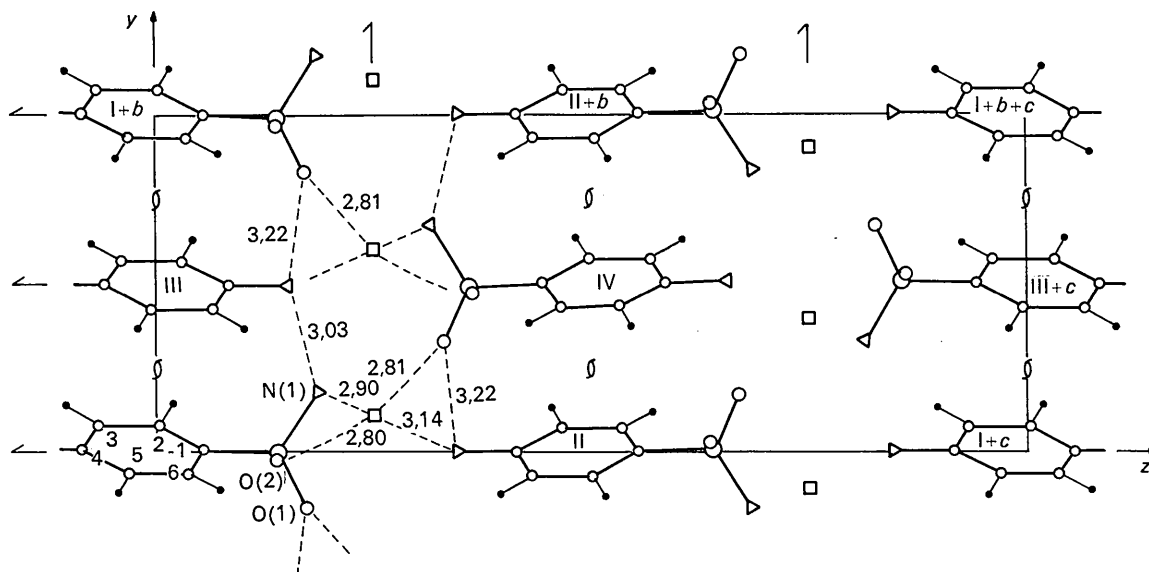


Fig. 4. Projection (100).

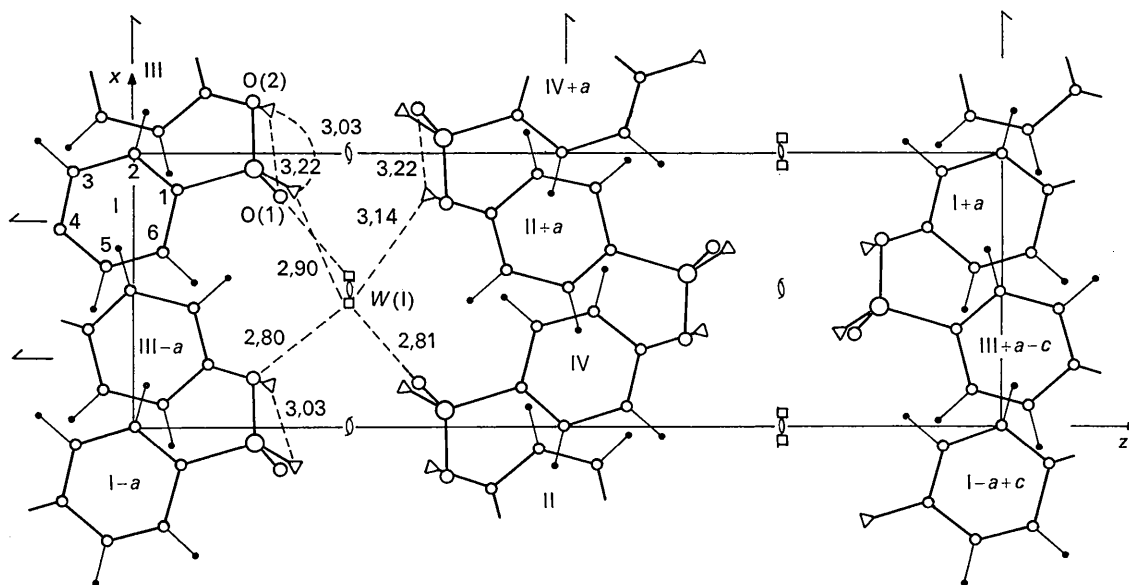


Fig. 5. Projection (010).

...N(2), S-N(1)...*W* et *W*...N(1)...N(2) sont compris entre 102° et 135° et leur valeur moyenne est de 116°: nous avons affaire à un atome d'azote de type *sp*² déformé.

L'azote amine N(2) forme deux liaisons N-H...O (avec O(1, III-a-b) et *W*(II-a-c) et porte en outre la liaison avec N(1, III). Les angles de ces liaisons varient de 103° à 121° et leur valeur moyenne est de 110°. Les liaisons hydrogène s'effectuent donc dans les directions des orbitales de la forme hybridée *sp*³, bien qu'il ne s'agisse nullement d'un ammonium NH₃⁺. En effet, dans le cas d'un groupement NH₃⁺, la liaison C-N

serait de l'ordre de 1,48 Å, comme dans l'acide sulfanilique (Rae & Maslen, 1962), ce qui n'est pas le cas.

Empilement des molécules

Les principaux contacts intermoléculaires sont reportés dans le Tableau 5. On peut remarquer (Fig. 7) que chaque complexe (sulfanilamide, H₂O) est entouré par 12 complexes de la façon suivante:

2 contacts par liaison hydrogène (IV et IV-b)

6 contacts mixtes

(I+a, II+a, III-b, II+a-c, II-a-b)

4 contacts de van der Waals

(III, IV+a, IV+a-b, III-b)

Les contacts de van der Waals les plus remarquables sont ceux qui amènent l'atome H(2, III-a) au voisinage de l'axe normal à la molécule I. Le contact le plus

étroit entre ces deux molécules est cependant C(4)-H(3, III-a)=2,88 Å. La plus courte distance entre deux atomes de carbone est C(1)-C(5, III-b)=3,59 Å. Elle est égale à la valeur habituellement admise pour le diamètre de van der Waals du carbone.

Volume de l'eau dans les composés hydratés

La valeur moyenne du volume moléculaire des trois formes polymorphes du sulfanilamide est de 191,3 Å³, alors que le volume moléculaire de la forme hydratée est de 213,3 Å³. La variation de volume Δ , correspondant à une molécule d'eau est donc de 22 Å³. La même comparaison peut être faite pour quelques composés organiques dont les formes anhydres et hydratées sont connues:

	Volume moléculaire	Δ par molécule d'eau
Acide diliturique anhydre	153,7 Å ³	
Acide diliturique trihydraté I	214,5	20,2 Å ³
Acide diliturique trihydraté II	223,0	23,1
Acide barbiturique anhydre	133,9	
Acide barbiturique dihydraté	176,7	21,4
Acide 5,5'-dihydroxy-barbiturique anhydre	140,7	
Acide 5,5'-dihydroxy-barbiturique trihydraté	217,4	25,5
Cytosine anhydre	118,1	
Cytosine monohydratée	145,1	27,3

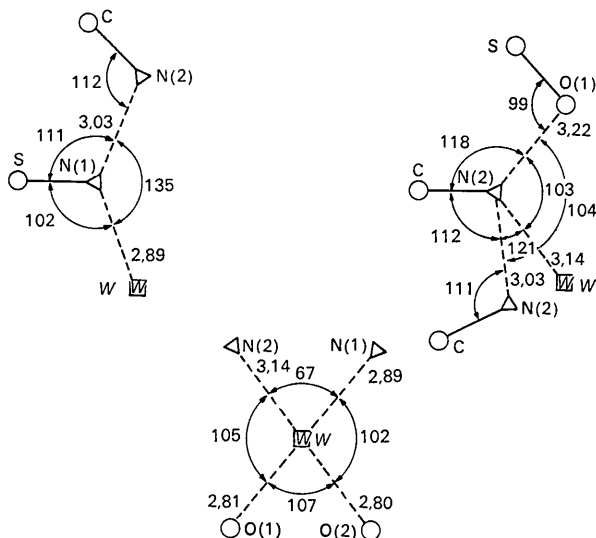


Fig. 6. Liaisons hydrogène autour de la molécule d'eau, de l'amide et de l'amine.

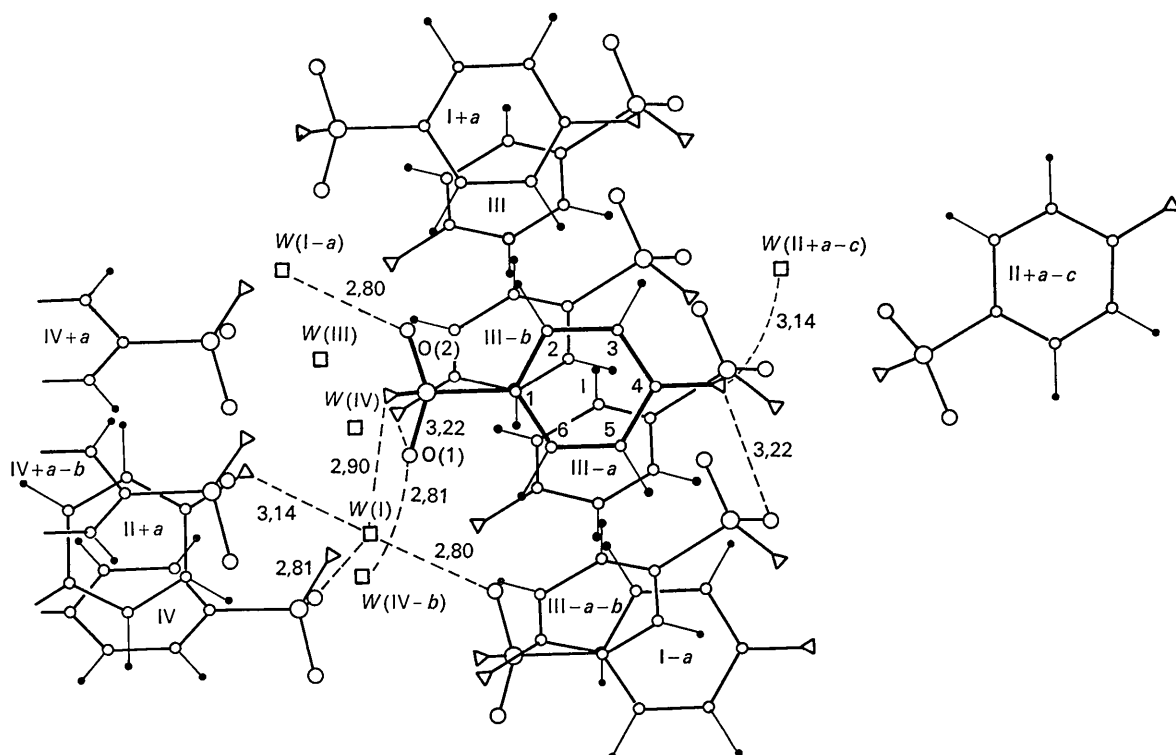


Fig. 7. Projection de la structure sur le plan moyen du cycle benzénique de la molécule I.

Tableau 5. Principaux contacts intermoléculaires

N(1)-N(2, III)	3,03 Å	N(2)-N(1, III)	3,03 Å
H(2)-C(1, III)	3,25	C(1)-H(2, III-a)	3,25
H(2)-C(2, III)	3,07	C(2)-H(2, III-a)	3,07
H(2)-C(3, III)	2,96	C(3)-H(2, III-a)	2,96
H(2)-C(4, III)	3,07	C(4)-H(2, III-a)	3,07
H(2)-C(5, III)	3,21	C(5)-H(2, III-a)	3,21
H(2)-C(6, III)	3,32	C(6)-H(2, III-a)	3,32
H(3)-C(4, III)	2,88	C(4)-H(3, III-a)	2,88
O(2)-C(6, I+a)	3,42	C(6)-O(2, I-a)	3,42
O(2)-H(6, I+a)	2,56	H(6)-O(2, I-a)	2,56
C(2)-C(5, I+a)	3,77	C(5)-C(2, I-a)	3,77
C(2)-H(5, I+a)	3,13	H(5)-C(2, I-a)	3,13
H(2)-C(5, I+a)	3,14	C(5)-H(2, I-a)	3,14
O(1)-N(2, II+a)	3,59	N(2)-O(1, II+a-c)	3,59
N(1)-N(2, II+a)	3,76	N(2)-N(1, II+a-c)	3,36
O(1)-N(2, IV+a)	3,58	N(2)-O(1, IV+a-b)	3,58
O(1)-H(5, III-b)	2,95	H(5)-O(1, III-a-b)	2,95
C(1)-C(5, III-b)	3,59	C(5)-C(1, III-a-b)	3,59
C(1)-H(5, III-b)	2,89	H(5)-C(1, III-a-b)	2,89
C(6)-H(5, III-b)	2,92	H(5)-C(6, III-a-b)	2,92

La valeur moyenne du volume moléculaire de l'eau dans ces composés est de 23,5 Å³. Elle est comparable à la valeur trouvée (22 Å³) pour le sulfanilamide. Ce résultat suggère un effet quasiment additif des volumes moléculaires de l'eau et de la molécule organique.

Références

ALLÉAUME, M. & DECAP, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 731.
 ALLÉAUME, M. & DECAP, J. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 934.
 BRUSENTSEV, F. A. (1963). *Soviet Phys. Cryst.* **8**, 263.

CRUICKSHANK, D. W. J. (1959). In *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. II, p. 84. Birmingham: Kynoch Press.

NOVAK, A., LASCOMBE, J. & JOSIEN, M. L. (1966). *J. Physique*, **27**, C-2.

O'CONNELL, A. M. & MASLEN, E. N. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 134.

O'CONNOR, B. H. & MASLEN, E. N. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 363.

RAE, A. I. M. & MASLEN, E. N. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1285.

WATANABE, A. (1941). *Naturwissenschaften*, **29**, 116.

Acta Cryst. (1968). B **24**, 222

Die Kristallstruktur von α -p-Aminobenzoesäure

VON O. JARCHOW

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, Deutschland

UND L. KÜHN

Institut für Mineralogie und Petrologie der Universität Münster|Westf., Deutschland

(Eingegangen am 20. Februar 1967 und wiedereingereicht am 2. Juni 1967)

The structure of α -p-aminobenzoic acid has been determined and refined to $R=10\%$. This structure determination agrees closely with that of Lai and Marsh, which appeared a few weeks after this paper had been submitted.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Chemisorptionen biologischer Stoffe an Quarzoberflächen (Seifert & Kühn, 1962; Kühn, 1966) wurde für eine genaue Interpretation der experimentellen Ergebnisse die Strukturbestimmung von α -p-Aminobenzoesäure (kurz als α -PABS bezeichnet) notwendig. Während unserer Untersuchungen wurde uns eine erste Strukturbestimmung der α -PABS von Killean, Tollin, Watson

& Young (1965) bekannt. Die Mitteilung der genannten Autoren beschränkte sich jedoch auf eine Projektion in Richtung c . Erst nach Abschluss der Verfeinerungsarbeit erhielten wir Kenntnis von einer anderen Arbeit zum gleichen Thema (Lai & Marsh, 1967), die etwa zur gleichen Zeit durchgeführt wurde. Da beide Arbeiten zu angenähert gleichen Ergebnissen kommen, beschränken wir uns auf die Wiedergabe unserer Ergeb-