

Affinement tridimensionnel du sulfanilamide β

PAR MARC ALLEAUME ET JOSEPH DECAP

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence (Gde), France

(Reçu le 11 juin 1964)

β -Sulphanilamide is monoclinic, space group $P2_1/c$. The structure has been determined by Patterson projections and the heavy-atom method. The parameters have been refined by least-squares applied to 1031 independent reflexions. The final R index is 0.10. The hydrogen-bond system is discussed.

Introduction

La structure de la forme β du sulfanilamide p -(H_2NSO_2) $C_6H_4(NH_2)$ a été déterminée dans le cadre d'une étude sur les composés d'intérêt biologique.

Le sulfanilamide existe sous 3 formes cristallographiques α , β , γ (Watanabe, 1941, 1942; Yakowitz, 1948). L'étude de la forme γ est en cours au laboratoire, la forme α est étudiée par O'Connor & Maslen (1965).

Données expérimentales

De beaux cristaux de sulfanilamide β ont été préparés par évaporation lente d'une solution dans l'alcool méthylique.

Les paramètres de la maille monoclinique sont:

$$a = 9,000 \pm 0,005, \quad b = 9,015 \pm 0,005 \\ c = 10,05 \pm 0,01 \text{ \AA}; \quad \beta = 111^\circ 30' \pm 10' \\ d_{\text{théorique}}: 1,506 \quad d_{\text{mesurée}}: 1,5 \quad Z = 4$$

Groupe spatial: $P2_1/c$

La direction d'allongement du cristal est c . Le cristal utilisé pour obtenir les rétigrammes de De Jong a été taillé de façon à lui donner la forme d'un cylindre de 0,3 mm de rayon. Les rétigrammes ont été obtenus avec la radiation $K\alpha$ du cuivre. Dix plans réciproques ont été observés. Les mesures d'intensité ont été effectuées par comparaison visuelle avec une échelle d'intensité. 1031 réflexions, dont 118 n'étaient pas mesurables, ont été utilisées lors de l'affinement.

Les corrections apportées à ces mesures ont été: Correction de Lorentz et de polarisation (Gay, 1957). Correction d'absorption avec $\mu = 33 \text{ cm}^{-1}$ (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1959, 1962). Correction d'extinction secondaire, en cours d'affinement.

L'étude de l'écart-type sur les intensités mesurées fait apparaître une erreur relative moyenne de 8% sur les facteurs de structure observés.

Tous les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 1620. Les sommations de Fourier ont été faites au photosommateur de von Eller.

Détermination de la structure

Projection (001)

A partir de la projection de la fonction de Patterson, les coordonnées x et y de l'atome de soufre ont

été aisément déterminées. Les positions des atomes légers, à l'exception de celle de l'atome d'azote N(1), ont été obtenues par la méthode de l'atome lourd. L'étude de la synthèse de Fourier bidimensionnelle et des considérations géométriques ont permis de situer ce dernier atome.

L'affinement de cette projection a été arrêté à $R = 0,15$.

Projection (100)

Cette projection de la fonction de Patterson permettait seulement de définir la 3^{ème} coordonnée z de l'atome de soufre.

Le reste de la molécule a été placé par étude systématique des différentes positions possibles, compte tenu de la géométrie de la molécule et des possibilités d'encombrement stérique de la maille cristalline. Ces différentes hypothèses ont été testées par comparaison des F_c avec les F_o d'indices $hk3$. Le facteur de reliabilité de ce plan réciproque $hk3$ a été ensuite amené à 0,18 par affinement de la meilleure hypothèse.

Affinement tridimensionnel

L'affinement tridimensionnel de la structure a été effectué par la méthode des moindres carrés sur

Tableau 1. Valeurs finales des paramètres

	x/a	y/b	z/c	B	Écart au plan moyen Å
S	0,0822	0,8531	0,2875	—	0,03
O(1)	0,0081	0,8602	0,1336	3,33	1,01
O(2)	0,1179	0,9906	0,3666	3,10	0,22
N(1)	0,9595	0,7601	0,3417	3,16	-1,4
N(2)	0,6926	0,5318	0,4090	3,65	0,03
C(1)	0,2624	0,7570	0,3276	2,28	-0,01
C(2)	0,2654	0,6273	0,2509	2,47	-0,01
C(3)	0,4082	0,5528	0,2804	2,70	-0,02
C(4)	0,5507	0,6058	0,3841	2,55	0,00
C(5)	0,5451	0,7351	0,4609	2,96	-0,01
C(6)	0,4022	0,8092	0,4333	2,66	-0,02
H(1)	0,165	0,585	0,183	2,4	
H(2)	0,420	0,467	0,224	2,4	
H(3)	0,627	0,775	0,521	2,4	
H(4)	0,403	0,904	0,489	2,4	
H(5)	0,984	0,730	0,425	2,4	
H(6)	0,922	0,675	0,267	2,4	
H(7)	0,769	0,465	0,389	2,4	
H(8)	0,787	0,580	0,480	2,4	

Atome de soufre:

$$b_{11} = 0,0089 \quad b_{22} = 0,0056 \quad b_{33} = 0,0081 \quad b_{12} = 0,0001 \\ b_{23} = 0,0112 \quad b_{13} = 0,0071$$

Table 2 (cont.)

h	k	l	KF _o	F _z	h	k	l	KF _o	F _z	h	k	l	KF _o	F _z	h	k	l	KF _o	F _z	h	k	l	KF _o	F _z	
1	1	1	5.5	4.0	-1	0	6	5.8	5.9	-4	4	7	3.7	3.4	-1	0	8	8.1	7.3	-7	2	3	8	8.0	-6.7
1	1	1	9.4	-9.6	-1	1	2	13.4	-13.7	-8	0	6	10.0	9.8	-4	5	7	12.5	-10.4	-7	3	8	11.7	10.4	
1	1	1	17.2	-5.7	-1	2	6	6.4	6.3	-8	1	6	5.2	7.2	-4	5	7	8.5	7.5	-1	1	2	8	8.0	-6.7
1	1	1	15.3	-15.0	-1	3	6	15.3	-15.0	-1	2	6	15.3	-15.0	-1	2	6	15.3	-15.0	-1	2	6	15.3	-15.0	
1	1	1	16.7	15.0	-1	3	6	19.6	21.2	0	2	7	6.6	4.3	-1	3	6	13.7	15.2	-1	3	6	13.7	15.2	
1	1	1	22.4	-11.1	-1	4	6	23.4	-22.6	-1	3	7	11.8	11.5	-1	3	7	12.5	-12.5	-1	3	7	12.5	-12.5	
1	1	1	11.4	-10.9	-1	4	6	19.6	21.2	-1	4	6	19.6	21.2	-1	4	6	19.6	21.2	-1	4	6	19.6	21.2	
1	1	1	7.0	-7.3	-1	5	6	5.7	-5.5	0	2	7	11.8	11.5	-1	4	6	13.7	15.2	-1	4	6	13.7	15.2	
1	1	1	11.7	11.0	-2	0	6	8.7	11.0	0	3	7	37.3	-30.6	-1	5	6	10.1	6.5	-1	5	6	10.1	6.5	
1	1	1	12.1	11.9	-2	1	6	19.4	-20.1	-1	4	7	4.7	1.7	-1	6	7	13.0	12.7	-2	0	8	17.1	17.1	
1	1	1	4.3	-4.7	-2	2	6	28.4	-23.5	-1	5	7	7.6	-7.9	-2	1	8	6.5	5.1	-2	1	8	6.5	5.1	
1	1	1	21.3	-20.0	-2	2	6	14.8	14.0	-2	2	6	14.8	14.0	-2	2	6	14.8	14.0	-2	2	6	14.8	14.0	
1	1	1	16.9	16.7	-2	3	6	15.7	15.0	-2	3	7	9.4	-9.4	-2	3	7	14.5	-14.9	-2	3	7	14.5	-14.9	
1	1	1	13.8	-13.6	-2	3	6	15.7	15.0	-2	3	7	9.4	-9.4	-2	3	7	14.5	-14.9	-2	3	7	14.5	-14.9	
1	1	1	25.0	-22.4	-2	4	6	7.7	-4.9	-2	4	7	7.2	-5.6	-2	4	7	13.0	-13.0	-2	4	7	13.0	-13.0	
1	1	1	32.0	-31.9	-3	0	6	32.0	-31.9	-3	1	7	12.5	13.3	-3	0	8	35.0	31.6	-3	1	7	12.5	13.3	
1	1	1	7.0	-5.9	-3	1	6	7.0	-5.9	-3	1	7	10.1	10.6	-3	1	8	10.1	10.4	-3	1	7	10.1	10.6	
1	1	1	30.9	-29.1	-3	2	6	30.9	-29.1	-3	2	7	13.2	11.6	-3	2	8	15.0	-17.0	-3	2	7	13.2	11.6	
1	1	1	32.7	32.7	-3	2	6	32.7	32.7	-3	2	7	14.9	-12.3	-3	2	7	12.2	10.0	-3	2	7	12.2	10.0	
1	1	1	21.8	21.0	-3	3	6	21.8	21.0	-3	3	7	16.1	13.8	-3	3	8	15.6	12.9	-3	3	7	16.1	13.8	
1	1	1	17.4	-16.5	-3	3	6	17.4	-16.5	-3	3	7	16.1	13.8	-3	3	7	16.1	13.8	-3	3	7	16.1	13.8	
1	1	1	7.8	-9.3	-4	0	6	7.8	-9.3	-4	1	7	6.0	5.8	-4	0	8	15.7	-14.1	-4	1	7	6.0	5.8	
1	1	1	7.6	-7.4	-4	1	6	7.6	-7.4	-4	1	7	6.6	-5.4	-4	1	7	6.6	-5.4	-4	1	7	6.6	-5.4	
1	1	1	2.0	-2.0	-4	2	6	2.0	-2.0	-4	2	7	11.0	10.9	-4	2	8	12.6	15.2	-4	2	7	11.0	10.9	
1	1	1	4.1	-2.6	-4	2	6	4.1	-2.6	-4	2	7	17.7	-16.7	-4	2	7	9.4	9.5	-4	2	7	9.4	9.5	
1	1	1	18.5	-17.6	-4	3	6	18.5	-17.6	-4	3	7	23.0	-20.2	-4	3	8	23.4	23.6	-4	3	7	23.0	-20.2	
1	1	1	17.2	-15.6	-4	3	6	17.2	-15.6	-4	3	7	8.4	3.9	-4	3	7	8.2	7.4	-4	3	7	8.2	7.4	
1	1	1	15.9	-17.3	-5	0	6	15.9	-17.3	-5	0	8	19.7	-20.2	-5	0	8	19.7	-20.2	-5	0	8	19.7	-20.2	
1	1	1	11.5	11.8	-5	1	6	11.5	11.8	-5	1	7	11.8	13.4	-5	1	8	12.6	15.2	-5	1	7	11.8	13.4	
1	1	1	2.3	-1.7	-5	2	6	2.3	-1.7	-5	2	7	22.0	-23.8	-5	2	8	15.0	-16.2	-5	2	7	22.0	-23.8	
1	1	1	7.9	-7.0	-5	2	6	7.9	-7.0	-5	2	7	17.6	-17.7	-5	2	7	3.0	4.2	-5	2	7	3.0	4.2	
1	1	1	20.0	-19.4	-5	3	6	20.0	-19.4	-5	3	7	16.1	16.3	-5	3	8	16.1	16.3	-5	3	7	16.1	16.3	
1	1	1	2.4	-4.9	-6	0	6	2.4	-4.9	-6	1	7	2.4	-5.5	-6	0	8	9.5	-9.3	-6	1	7	2.4	-5.5	
1	1	1	27.4	27.1	-6	1	6	27.4	27.1	-6	1	7	2.4	-5.5	-6	1	8	6.1	6.3	-6	1	7	2.4	-5.5	
1	1	1	3.5	-4.1	-6	2	6	3.5	-4.1	-6	2	7	3.6	-1.7	-6	2	8	6.4	6.7	-6	2	7	3.6	-1.7	
1	1	1	25.5	-24.0	-6	2	6	25.5	-24.0	-6	2	7	26.1	25.7	-6	2	8	6.1	6.4	-6	2	7	26.1	25.7	
1	1	1	5.6	5.5	-7	0	6	5.6	5.5	-7	0	8	5.6	5.5	-7	0	8	11.6	11.9	-7	0	8	11.6	11.9	
1	1	1	8.9	6.7	-7	1	6	8.9	6.7	-7	1	7	6.4	6.9	-7	1	8	8.5	8.0	-7	1	7	6.4	6.9	
1	1	1	15.3	-15.1	-7	2	6	15.3	-15.1	-7	2	7	20.6	20.8	-7	2	8	17.7	-21.8	-7	2	7	20.6	20.8	
1	1	1	7.5	-6.0	-7	3	6	7.5	-6.0	-7	3	7	6.4	6.9	-7	3	8	17.7	-21.8	-7	3	7	6.4	6.9	
1	1	1	20.6	-22.5	-8	0	6	20.6	-22.5	-8	0	8	20.6	-22.5	-8	0	8	17.7	-21.8	-8	0	8	20.6	-22.5	
1	1	1	6.9	9.7	-8	1	6	6.9	9.7	-8	1	7	6.9	9.7	-8	1	8	5.1	5.3	-8	1	7	6.9	9.7	

Table 2 (cont.)

h	k	l	KF _o	F _z
-5	2	9	20.7	19.5
-5	2	9	9.3	-8.7
-5	2	9	1.8	-1.4
-5	2	9	17.4	-19.2
-6	1	9	5.2	3.8
-6	1	9	12.5	12.3
-6	1	9	12.5	12.2
-6	1	9	9.0	-10.0
-6	1	9	5.7	-6.6
-7	1	9	12.9	10.7
-7	1	9	11.1	-7.9
-7	1	9	25.7	-24.3
-8	1	9	< 1.7	-0.7
-8	2	9	11.1	-10.9
-9	1	9	4.3	6.1
-5	1	9	7.0	7.3

ordinateur IBM 1620. (Alléaume, Bouzon & Clastre, 1964).

Après affinement sur les positions et les facteurs d'agitation thermique des atomes de soufre, carbone et azote, l'étude des projections des fonctions-différence de Cochran a permis de placer l'ensemble des atomes d'hydrogène. Ces fonctions différence mettant aussi en évidence une forte anisotropie de l'agitation de l'atome de soufre, l'affinement des coefficients d'agitation thermique anisotrope de cet atome a été alors effectué.

Le facteur de reliabilité final est $R=0,11$. En ne tenant compte que des réflexions mesurables, ce facteur est de 0,10.

Les valeurs finales des différents paramètres sont reportés dans le Tableau 1. Le Tableau 2 donne les valeurs des facteurs de structure observés et calculés.

Discussion

Le Tableau 3 donne les longueurs de liaison et les angles de liaison. Les écarts-type ont été calculés par la méthode de Cruickshank *et al.* (1961). Les atomes

Tableau 3. Longueurs et angles de liaison

	Dis-tances	Ecart-type	Angles	type
S-O(1)	1,44 Å	0,01	O(1)-S-O(2)	118,1° 1
S-O(2)	1,44	0,01	O(1)-S-N(1)	106,0 1
S-N(1)	1,63	0,01	O(2)-S-N(1)	107,2 1
S-C(1)	1,75	0,01	C(1)-S-O(1)	107,0 1
C(1)-C(2)	1,41	0,02	C(1)-S-O(2)	107,2 1
C(2)-C(3)	1,38	0,02	C(1)-S-N(1)	110,4 1
C(3)-C(4)	1,41	0,02	S-C(1)-C(6)	120,3 1
C(4)-C(5)	1,41	0,02	S-C(1)-C(6)	120,3 1
C(5)-C(6)	1,38	0,02	C(1)-C(2)-C(3)	119,2 2
C(6)-C(1)	1,40	0,02	C(2)-C(3)-C(4)	121,1 2
C(4)-N(2)	1,38	0,02	C(4)-C(5)-C(6)	118,4 2
			C(5)-C(6)-C(1)	120,3 2
			C(6)-C(1)-C(2)	120,1 2
			C(3)-C(4)-N(2)	120,1 2
			C(5)-C(4)-N(2)	121,1 2

N(2) et S sont dans le plan du cycle. L'équation du plan moyen de la molécule est:

$$x + 1,17 y - 1,46 z - 4,67 = 0$$

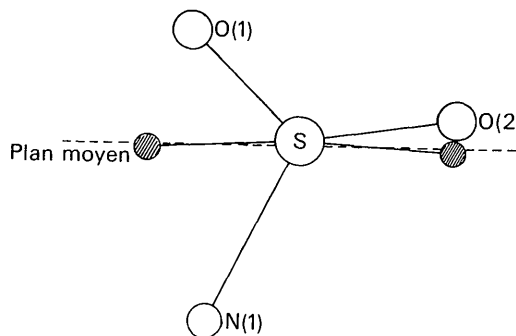
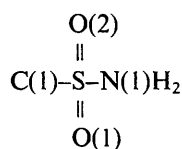


Fig. 1. Orientation du tétraèdre par rapport au plan moyen.

La liaison S(1) C(1) a la même longueur que dans l'acide sulfanilique (Rae & Maslen, 1962), mais le plan de symétrie du tétraèdre,



fait un angle de 63° avec le plan du cycle, (Fig. 1) alors que dans l'acide sulfanilique ces deux plans sont sensiblement perpendiculaires. Le cycle benzénique est normal, mais on constate un léger raccourcissement des liaisons C(2) C(3) et C(5) C(6); le même raccourcissement a été observé dans l'acide sulfanilique, la *p*-nitroaniline (Trueblood, Goldish & Donohue, 1961), etc,

La liaison C(4) N(2) est identique à la liaison correspondante de la *p*-nitroaniline mais sensiblement plus courte (1,38 au lieu de 1,49 Å) que dans l'acide sulfanilique.

Assemblage des molécules; liaisons-hydrogène

Le Tableau 4 donne les distances interatomiques les plus courtes entre les molécules voisines. Trois distances paraissent correspondre à des liaisons hydrogène NH...O voisines de 3 Å; deux de ces liaisons

Tableau 4. Distances interatomiques entre molécules voisines

Les indices ' et '' se rapportent aux mailles inférieure et supérieure suivant x

N(1) _{III} -O(2) _{II'}	3,11 Å
N(1) _{III} -O(1) _{IV}	3,00
N(2) _{III} -O(1) _{II}	3,26
N(2) _{III} -O(1) _{IV''}	3,07
N(2) _I -C(1) _{III}	3,63
-C(2) _{III}	3,59
-C(3) _{III}	3,63
-C(4) _{III}	3,73
-C(5) _{III}	3,76
-C(6) _{III}	3,70

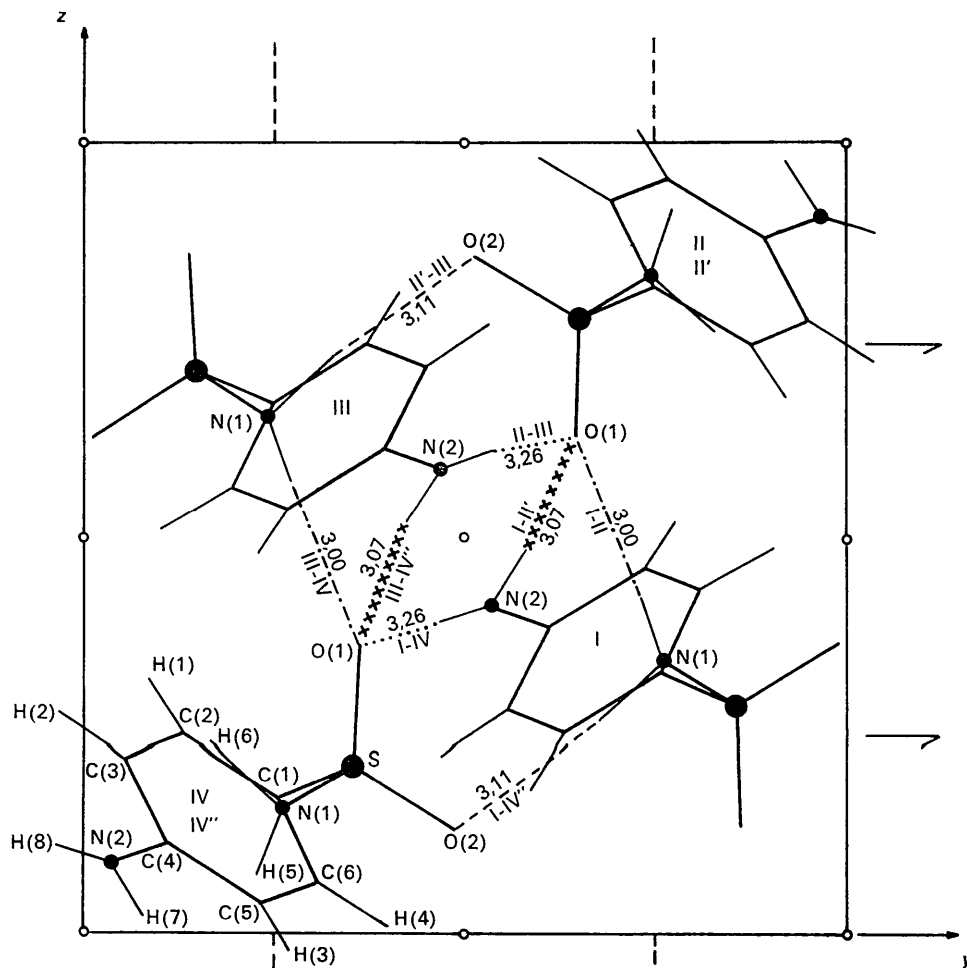


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan $O y z$.

intéressent l'atome N(1) amide, la 3ème l'atome N(2) amine.

Nous rappelons que les atomes d'hydrogène ont été placés sur les fonctions-différence, et au voisinage des liaisons-hydrogène possibles. Leur introduction a fait baisser le facteur R de 0,005. De plus, par affinement automatique aucune variation notable n'est apparue sur les paramètres de ces atomes. Mais il convient cependant de ne considérer les positions de ces atomes d'hydrogène que comme des positions probables, l'atome de soufre empêchant en particulier une résolution fine de la structure.

La liaison la plus courte N(1)_{III}-O(1)_{IV} est sensiblement parallèle à l'axe z , c'est-à-dire à l'axe d'allonge-

ment du cristal. L'angle $S_{III}N(1)_{III}O(1)_{IV}$ est de 102° . L'angle $S_{III}N(1)_{III}O(2)_{II}$ est de 122° . Pour l'azote N(2), l'angle $C(4)_{III}N(2)_{III}O(1)_{IV}$ est de 114° . La distance $N(2)_{III}-O(1)_{II}$ paraît trop longue (3,27 Å) pour être attribuée à une liaison-hydrogène. De plus l'angle $C(4)_{III}N(2)_{III}O(1)_{II}$ est de 157° .

Ces résultats sont tout à fait concordants avec ceux obtenus par spectroscopie infra-rouge, où 3 liaisons-hydrogène d'énergies décroissantes sont mises en évidence (Novack, 1964).

Enfin il est intéressant de noter que l'azote N(2)_I est pratiquement situé sur l'axe normal au cycle III, les distances $N(2)_I C_{III}$ étant voisines de 3,65 Å (Tableau 4).

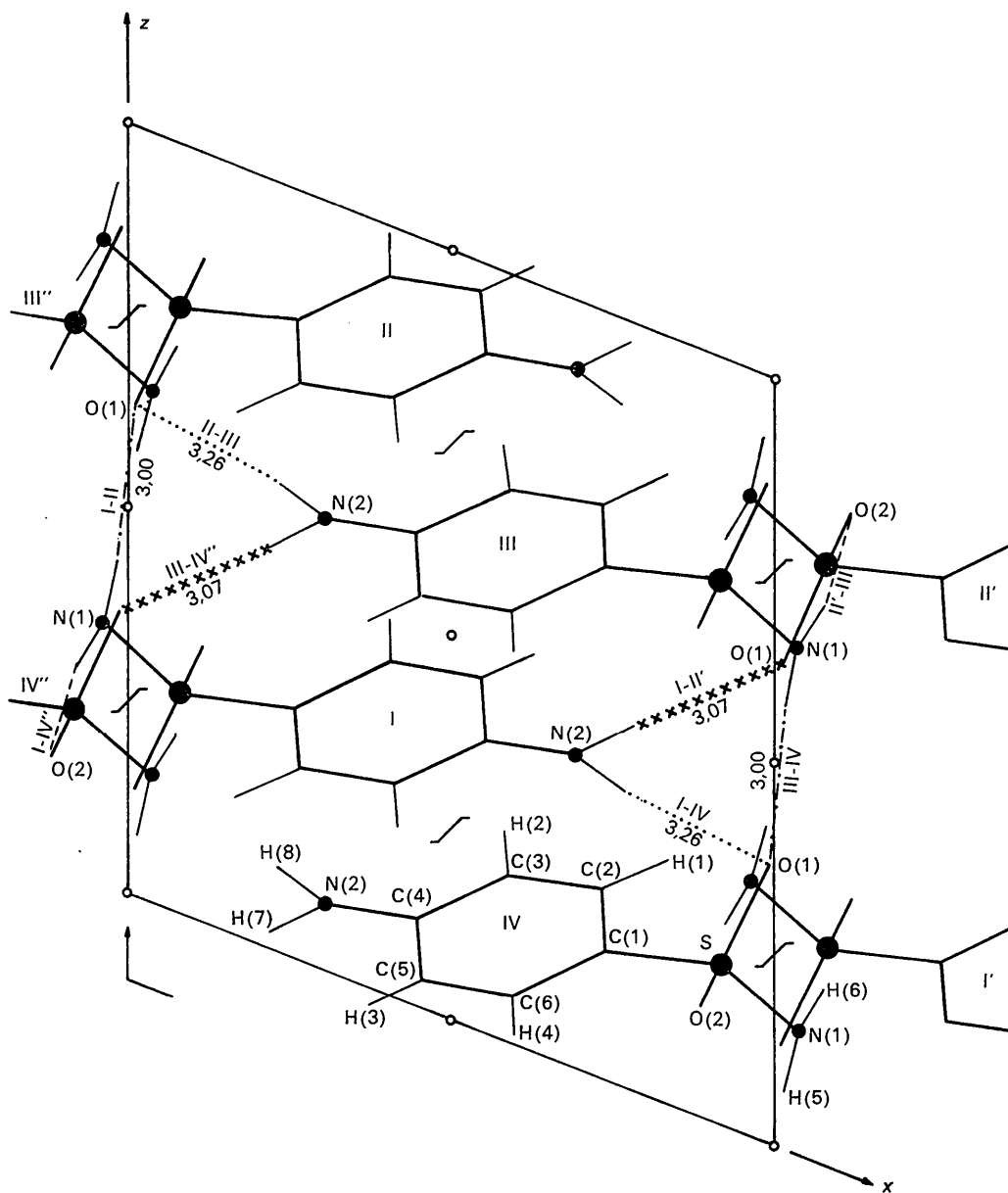


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan xOz .

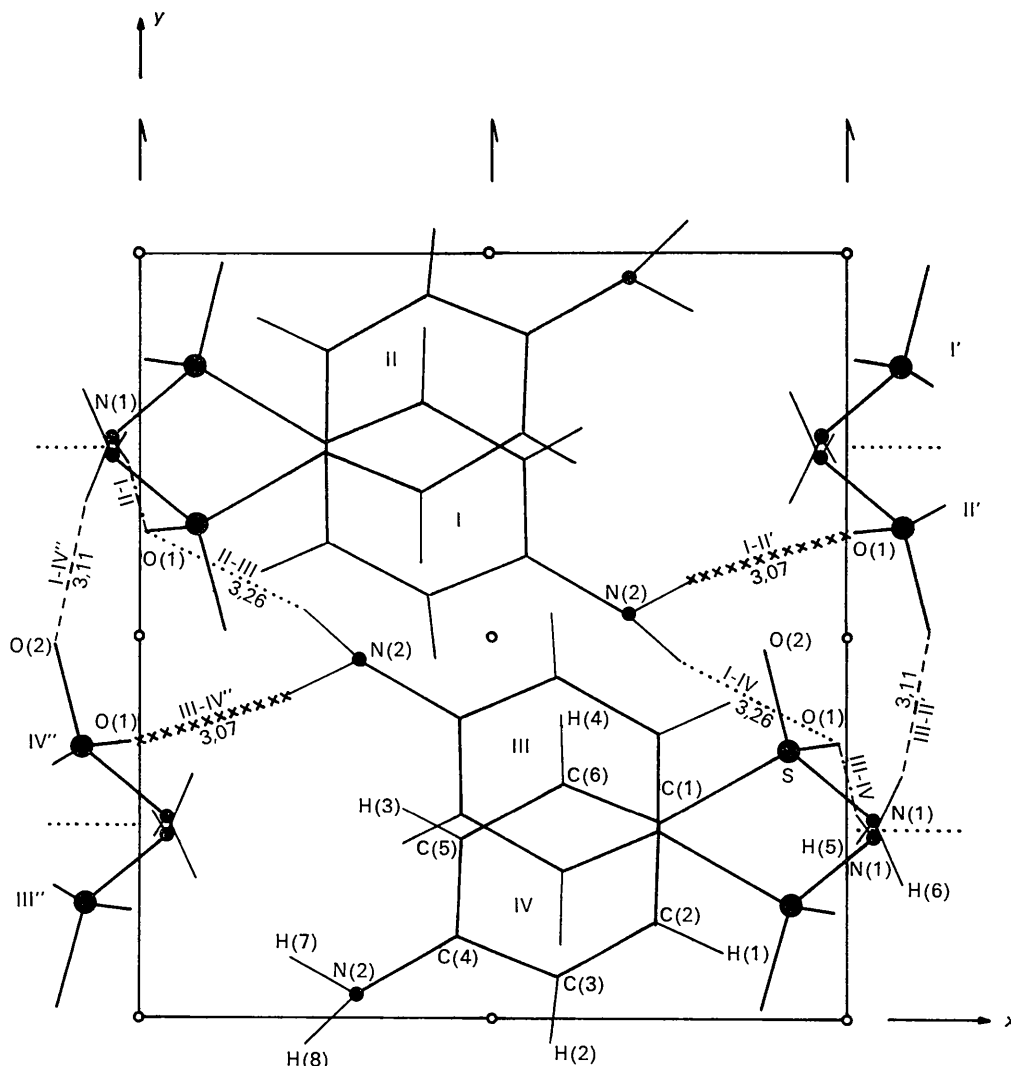


Fig. 4. Projection de la structure sur le plan xy O .

Si l'on attribue aux liaisons-hydrogène la majeure partie de l'énergie de cohésion du cristal, il semble que les contacts de van der Waals de N(2) avec ces 6 atomes soient responsables de l'orientation du cycle benzénique de la molécule voisine.

Références

- ALLÉAUME, M., BOUZON, C., CLASTRE, J. (1964). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **87**, 3, 445.
- CRUICKSHANK *et al.* (1961). *Computing methods and the phase problem in X-Ray crystal analysis*. Paper 6, 32.
- GAY, R. (1951). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* p. 1330.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1959). Vol. II. 5.3, 291.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. 3.2, 157.
- NOVACK (1964). Communication personnelle.
- O'CONNOR, B. H. & MASLEN, E. N. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 363.
- RAE, A. I. M. & MASLEN, E. N. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1285.
- TRUEBLOOD, K. N. GOLDISH, E. & DONOHUE, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1009.
- WATANABE, A. (1941). *Naturwissenschaften*, **29**, 116.
- WATANABE, A. (1942). *J. Pharm. Soc. Japan*, **62**, 503.
- YAKOWITZ, M. L. (1948). *J. Assoc. Agric. Chemists*, **31**, 651.