

growth of fairly ordered crystal lattices for such phenylalanine oligomers.

References

- ASHIDA, T. (1973). *UNICS-Osaka*, pp. 55–61. The Computation Center, Osaka Univ., Osaka, Japan.
- CRUICKSHANK, D. W. J., JONES, D. W. & WALKER, G. (1964). *J. Chem. Soc.* p. 1303.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- IUPAC-IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1970). *J. Mol. Biol.* **52**, 1–17.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP-II*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KASHINO, S., ASHIDA, T. & KAKUDO, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2074–2076.
- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN 78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MALLIKARJUNAN, M., RAO, S. T. & VENKATESAN, K. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 220–227.
- MARSH, R. E. & DONOHUE, J. (1967). *Adv. Protein Chem.* **22**, 235–256.
- MARSH, R. E., RAMAKUMAR, S. & VENKATESAN, K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 66–70.
- SHELLMAN, J. A. & SCHELLMAN, C. (1964). *The Proteins*. Vol. 2, edited by H. NEURATH, p. 1. New York: Academic Press.
- WEI, C. H., DOHERTY, D. G. & EINSTEIN, J. R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 907–915.
- YAMASHITA, O., YAMANE, T., ASHIDA, T., YAMASHITA, S. & YAMASHITA, T. (1979). *Polym. J.* **11**, 763–774.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 2663–2667

La Structure du *N,N'*-Heptaméthylène-dibenzamide

PAR JOSÉE BRISSON ET FRANÇOIS BRISSE

Département de Chimie, Université de Montréal, CP 6210, Succ. A, Montréal, Québec H3C 3V1, Canada

(Reçu le 4 janvier 1982, accepté le 5 mai 1982)

Abstract

Crystals of *N,N'*-heptamethylenedibenzamide, $C_{21}H_{26}N_2O_2$, are monoclinic and belong to space group $P2_1/n$. The unit-cell dimensions are $a = 5.087$ (3), $b = 44.172$ (14), $c = 8.496$ (5) Å and $\beta = 91.08$ (5)°, $V = 1908.7$ Å³, $F(000) = 728$, $M_r = 338.44$, $Z = 4$, $d_o = 1.14$, $d_c = 1.177$ Mg m⁻³. The structure was solved by direct methods using 1501 independent reflections whose intensities were measured on a Nonius CAD-4 diffractometer. Block-diagonal least-squares refinement of the coordinates and thermal parameters was concluded when $R_w = 0.054$. The molecule consists of a central nearly planar NH-(CH₂)₇-NH sequence between two benzamide groups. The dihedral angles between the methylenic sequence and the benzene rings are 117.2 (18) and 124.5 (4)° respectively. The distance between the centers of the benzene rings is 16.789 (8) Å. Each molecule is connected through four hydrogen bonds to two others, forming ribbons parallel to the *ab* plane and extending in the *a* direction. This hydrogen bonding is characterized by the following parameters: N(1)-H(N1) = 0.91 (3), H(N1)···O(1') = 2.07 (3) Å, N(1)-H(N1)···O(1') = 151 (3)° and N(2)-H(N2) = 0.91 (3), H(N2)···O(2') = 2.03 (3) Å, N(2)-H(N2)···O(2') = 153 (3)°.

0567-7408/82/102663-05\$01.00

Introduction

Une étude systématique des composés de la série *N,N'*-oligométhylène-dibenzamide a été entreprise dans le but d'étendre les informations géométriques et conformationnelles déduites de ces composés modèles aux polymères parents, les poly(oligométhylènes-téréphthalamides). Dans un travail antérieur (Brisse, Marchessault & Pérez, 1979) il avait été établi qu'il existait une relation structurale entre le composé modèle et son polyester apparenté, tant du point de vue de la géométrie que de la conformation. La présente étude a pour but de s'assurer qu'une telle similitude existe aussi lorsque des ponts hydrogènes sont présents et lorsque le nombre de groupes méthylènes dans la région aliphatique de la molécule est impair.

Partie expérimentale

Le *N,N'*-heptaméthylène-dibenzamide a été synthétisé par addition lente de chlorure de benzoyle à une solution d'heptanediamine-1,7 dans l'oxyde d'éthyle. Le tout se faisait en présence de pyridine comme capteur de protons et sous atmosphère d'azote. Le précipité ainsi obtenu fut neutralisé par une solution

© 1982 International Union of Crystallography

d'hydroxyde de sodium, lavé à l'eau et séché à l'air. Les monocristaux obtenus par évaporation lente d'une solution du produit dans un mélange eau-éthanol 50:50 se présentaient sous forme de fines plaquettes. Les films de précession ont permis d'établir les conditions d'extinction caractéristiques du groupe spatial $P2_1/c$ ($h0l$, $l \neq 2n$ et $0k0$, $k \neq 2n$). La maille ainsi trouvée ($a = 5,087$, $b = 44,172$, $c = 9,984$ Å et $\beta = 58,33^\circ$) ayant un angle β trop fermé, aussi a-t-on préféré travailler dans le groupe spatial $P2_1/n$ pour lequel β est très près de 90° . Les dimensions de cette maille (données dans l'*Abstract*) et la matrice d'orientation du cristal ont été déterminées par moindres-carrés à partir de 25 réflexions bien centrées sur le diffractomètre Nonius CAD-4.

Les intensités de 3659 réflexions indépendantes (hkl et $hk\bar{l}$, $2\theta \leq 140^\circ$) ont été mesurées en utilisant la radiation du cuivre (λ Cu $K\alpha = 1,54178$ Å) monochromatisée par le graphite. La durée maximum du balayage d'une réflexion, effectué selon la technique $\omega/2\theta$, était de 90 s. Les intensités ramenées sur une échelle commune ont été corrigées des effets de Lorentz et de polarisation mais aucune correction d'absorption n'a été appliquée puisque le cristal était de petite taille et que le coefficient d'absorption était de faible valeur ($\mu = 0,57$ mm $^{-1}$). 1501 réflexions telles que $I/\sigma(I) \geq 1,96$ ont été retenues pour la détermination et l'affinement de la structure. Les facteurs de structures normalisés ont été calculés après correction de l'agitation isotrope des atomes. La structure a été établie grâce au programme de multiresolution *MULTAN* (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974). L'affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique, conduit par moindres-carrés en utilisant l'approximation des blocs diagonaux, a été conclu lorsque la moyenne des déplacements devint inférieure à $0,3\sigma$. La fonction minimisée était $\sum w\Delta F^2$ où $\Delta F = |F_o| - |F_c|$ et w est basé sur la statistique de comptage. En fin d'affinement le facteur d'accord pondéré $R_w = [\sum w\Delta F^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$ avait pour valeur 0,054 pour les réflexions observées et 0,064 quand toutes les réflexions étaient incluses. D'autre part, l'écart-type d'une observation de poids unité, $\sigma_F = [\sum w\Delta F^2 / (m - n)]^{1/2}$ était égal à 1,06 et les valeurs extrêmes de la densité électronique résiduelle étaient de $-0,13$ et $0,15$ e Å $^{-3}$. Les facteurs de diffusion utilisés pour les atomes C, N et O sont ceux donnés par Cromer & Waber (1965) et ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène.

Description de la structure et discussion

La molécule de *N,N'*-heptaméthylène-dibenzamide est représentée Fig. 1. Les coordonnées atomiques finales

sont données dans le Tableau 1.* Les distances et les angles d'une molécule sont présentés Fig. 2.

Distances et angles

La moyenne des distances C(sp^2)-C(sp^2) des cycles aromatiques est de 1,381 (5) Å. Ceci est en très bon accord aux valeurs observées pour des composés apparentés tels que *N,N'*-éthylène-dibenzamide, 1,378 (6) Å (Palmer & Brisse, 1980), ou le *N,N'*-tétraméthylène-dibenzamide, 1,378 (9) Å (Harkema, van Hummel & Gaymans, 1980), ou encore le *N,N'*-hexaméthylène-dibenzamide, 1,384 (5) Å (Brisse & Pineault, 1983). Les longueurs des liens C=O de 1,236 (4) Å correspondent bien à ce que l'on observe pour des amides. Il en est de même en ce qui concerne les distances C-N [1,331 (4) et 1,330 (4) Å] et N-C(sp^3) [1,452 (5) et 1,456 (5) Å]. On remarque que les liens N-H [0,91 (3) Å] sont légèrement plus courts que les liens C(sp^2)-H ou C(sp^3)-H [moyennes 0,98 (8) et 0,98 (8) Å]. Les longueurs des liaisons C(sp^3)-C(sp^3) de la chaîne aliphatique sont particulièrement courtes. La moyenne de ces distances n'est que de 1,490 (5) Å et les valeurs extrêmes sont de 1,467 (5) et 1,512 (5) Å.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs thermiques anisotropes ont été déposées aux dépôts d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36944: 8 pp.). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

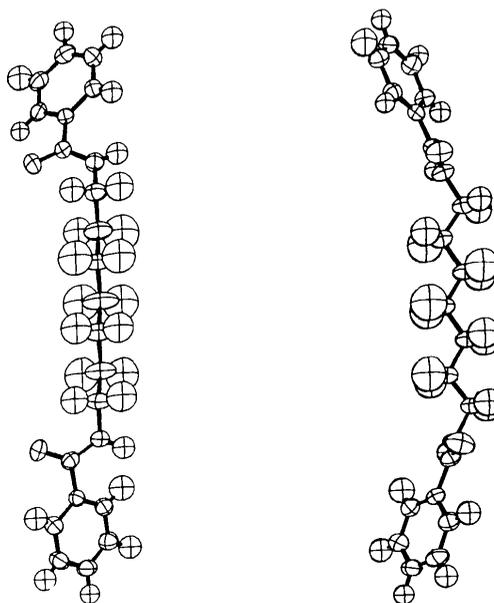


Fig. 1. Vue de face et de profil d'une molécule du *N,N'*-heptaméthylène-dibenzamide.

La moyenne des angles des cycles aromatiques $120,0(3)^\circ$ correspond bien à ce que l'on attend. Toutefois, il faut remarquer que les angles en C(1) et C(16), atomes porteurs des groupes amides, ont les valeurs de $118,7(3)$ et $118,4(3)^\circ$ respectivement. Un tel

Tableau 1. *Coordonnées fractionnaires finales (avec leurs écarts-type) ($\times 10^4$, pour H $\times 10^3$) et facteurs d'agitation thermique U_{eq} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$ pour C, N et O) et U_{iso} ($\text{\AA}^2 \times 10^2$ pour H) du *N,N'*-heptaméthylène-dibenzamide*

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	7168 (4)	3681 (1)	10123 (3)	63 (1)
O(2)	6819 (5)	1304 (1)	10412 (3)	75 (1)
N(1)	11542 (5)	3649 (1)	10506 (4)	52 (1)
N(2)	11198 (5)	1376 (1)	10428 (4)	53 (1)
C(1)	9712 (6)	4105 (1)	9367 (4)	40 (1)
C(2)	7831 (6)	4216 (1)	8307 (4)	48 (1)
C(3)	7951 (7)	4512 (1)	7791 (5)	56 (1)
C(4)	9919 (7)	4699 (1)	8328 (4)	55 (1)
C(5)	11808 (7)	4591 (1)	9381 (5)	54 (1)
C(6)	11715 (7)	4295 (1)	9877 (4)	49 (1)
C(7)	9383 (6)	3792 (1)	10004 (4)	44 (1)
C(8)	11450 (8)	3361 (1)	11323 (5)	60 (2)
C(9)	11608 (9)	3089 (1)	10295 (5)	75 (2)
C(10)	11410 (9)	2795 (1)	11200 (5)	75 (2)
C(11)	11585 (11)	2512 (1)	10257 (5)	100 (2)
C(12)	11318 (9)	2226 (1)	11165 (5)	75 (2)
C(13)	11436 (9)	1934 (1)	10275 (5)	78 (2)
C(14)	11105 (8)	1664 (1)	11261 (5)	65 (2)
C(15)	9054 (7)	1213 (1)	10113 (4)	47 (1)
C(16)	9468 (6)	907 (1)	9434 (4)	42 (1)
C(17)	7748 (7)	679 (1)	9847 (4)	52 (1)
C(18)	8067 (7)	387 (1)	9311 (5)	58 (1)
C(19)	10107 (7)	321 (1)	8301 (4)	55 (1)
C(20)	11779 (7)	545 (1)	7849 (4)	55 (1)
C(21)	11486 (7)	837 (1)	8422 (4)	49 (1)
H(2)	643 (5)	408 (1)	793 (3)	5 (1)
H(3)	658 (7)	459 (1)	716 (4)	10 (1)
H(4)	991 (5)	491 (1)	807 (3)	5 (1)
H(5)	1318 (6)	472 (1)	975 (4)	7 (1)
H(6)	1292 (6)	421 (1)	1060 (4)	7 (1)
H(81)	1300 (7)	336 (1)	1206 (4)	10 (1)
H(82)	976 (6)	336 (1)	1191 (4)	7 (1)
H(91)	1025 (8)	312 (1)	953 (5)	13 (2)
H(92)	1326 (9)	309 (1)	965 (6)	18 (2)
H(101)	1281 (9)	280 (1)	1200 (6)	15 (2)
H(102)	988 (8)	281 (1)	1191 (6)	15 (2)
H(111)	1026 (11)	253 (1)	955 (7)	20 (2)
H(112)	1303 (9)	251 (1)	959 (6)	17 (2)
H(121)	1257 (8)	223 (1)	1206 (5)	13 (2)
H(122)	973 (7)	224 (1)	1183 (5)	12 (2)
H(131)	1017 (10)	193 (1)	942 (6)	16 (2)
H(132)	1300 (8)	192 (1)	961 (5)	14 (2)
H(141)	1265 (8)	168 (1)	1202 (5)	13 (2)
H(142)	945 (7)	167 (1)	1187 (4)	9 (1)
H(17)	647 (6)	73 (1)	1060 (4)	9 (1)
H(18)	698 (6)	23 (1)	960 (4)	7 (1)
H(19)	1027 (5)	10 (1)	792 (4)	6 (1)
H(20)	1341 (6)	50 (1)	711 (4)	7 (1)
H(21)	1286 (7)	100 (1)	812 (4)	9 (1)
H(N1)	1314 (5)	372 (1)	1026 (3)	6 (1)
H(N2)	1283 (6)	130 (1)	1024 (3)	6 (1)

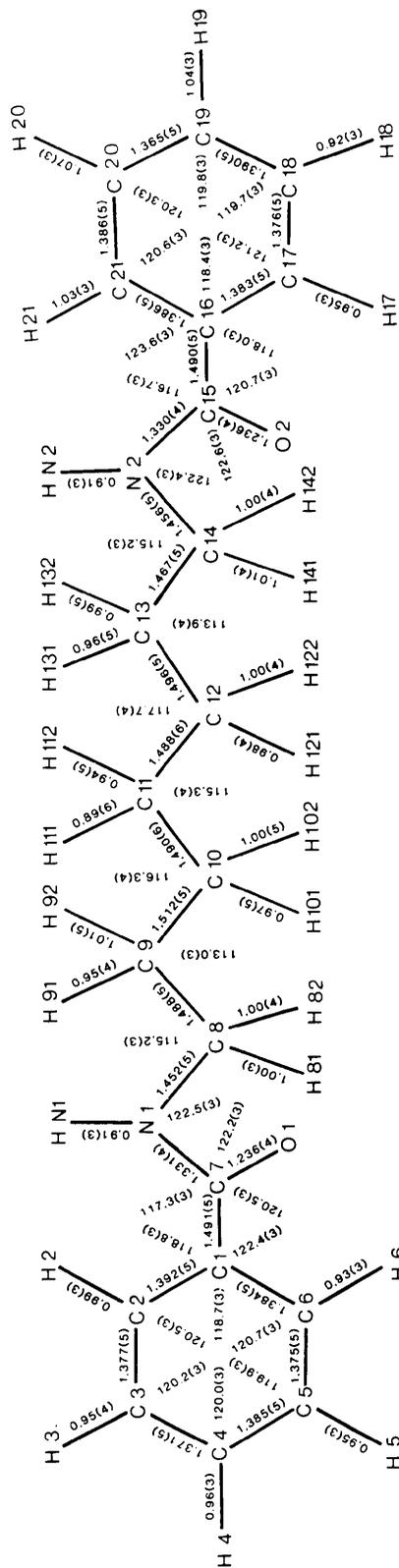


Fig. 2. Distances (Å) et angles ($^\circ$) d'une molécule de *N,N'*-heptaméthylène-dibenzamide.

pincement, observé dans le cas des *N,N'*-éthylène-dibenzamide (Palmer & Brisse, 1980), *N,N'*-tétraméthylène-dibenzamide (Harkema *et al.*, 1980) et *N,N'*-hexaméthylène-dibenzamide (Brisse & Pineault, 1983) est donc en effet systématique associé à la présence du groupe amide. La moyenne des angles de valence aux carbones (sp^3) de la chaîne aliphatique est de $115,2(4)^\circ$, en accord avec des observations récentes (Brisse & Sangin, 1982). L'avance par groupe CH_2 , c'est-à-dire la distance entre groupes CH_2 dans la direction de la chaîne aliphatique est de $2,498(5) \text{ \AA}$. Finalement, la distance séparant les centres des noyaux benzéniques est de $16,789(8) \text{ \AA}$.

Plans moyens

On peut regrouper les atomes de la molécule dans trois types de plans distincts. Les plans des noyaux aromatiques (*A* et *B*), les plans des groupements amides (*C* et *D*) et le plan de la chaîne aliphatique (*E*). Les équations de ces plans et les angles dièdres sont rapportés au Tableau 2.

Comme ce fut le cas pour le *N,N'*-éthylène-dibenzamide, la chaîne aliphatique est approximativement

perpendiculaire aux groupes amides qui l'encadrent. Ce n'était cependant pas le cas pour les molécules de *N,N'*-tétraméthylène-dibenzamide (Harkema *et al.*, 1980) ou de *N,N'*-hexaméthylène-dibenzamide (Brisse & Pineault, 1983) où cet angle dièdre avait pour valeur $10,5$ et $8,8^\circ$ respectivement.

Angles de torsion

En première approximation, on peut considérer que la chaîne aliphatique $-NH-(CH_2)_7-NH-$ se présente dans la conformation zig-zag planaire. Les angles de torsion listés dans le Tableau 3 sont en effet tous très voisins de 180° . Les autres angles de torsion qui font intervenir les atomes des groupes amides reflètent les inclinaisons relatives des groupes amides vis-à-vis des groupes benzéniques et de la chaîne aliphatique.

Cohésion moléculaire et ponts hydrogène

Une vue stéréoscopique de l'organisation des molécules dans le cristal est donnée à la Fig. 3. Les seules distances intermoléculaires plus courtes que $3,30 \text{ \AA}$ sont observées entre les atomes d'azote et

Tableau 2. Plans moyens et angles dièdres

Plan A		Plan B		Plan C		Plan E	
C(1)	-0,006 (3) Å	C(16)	-0,007 (3) Å	C(1)	-0,006 (3) Å	C(8)	0,005 (4) Å
C(2)	-0,001 (3)	C(17)	0,012 (4)	C(7)	0,019 (3)	C(9)	0,021 (5)
C(3)	0,006 (4)	C(18)	-0,006 (4)	O(1)	-0,004 (3)	C(10)	-0,015 (5)
C(4)	-0,003 (4)	C(19)	-0,007 (4)	N(1)	-0,005 (3)	C(11)	-0,019 (6)
C(5)	-0,006 (4)	C(20)	0,011 (4)	Plan D		C(12)	-0,020 (5)
C(6)	0,010 (4)	C(21)	-0,003 (4)	C(15)	0,014 (4) Å	C(13)	-0,003 (5)
				C(16)	-0,004 (4)	C(14)	0,020 (4)
				O(2)	-0,003 (3)	N(1)*	0,084 (3)
				N(2)	-0,003 (3)	N(2)*	0,045 (3)

Equations des plans

Plan A	$0,579X - 0,283Y - 0,765Z + 8,432 = 0$	Plan D	$-0,052X + 0,395Y - 0,917Z + 6,008 = 0$
B	$-0,580X + 0,215Y - 0,786Z + 8,134 = 0$	E	$-0,987X + 0,022Y - 0,158Z + 6,766 = 0$
C	$0,109X - 0,390Y - 0,914Z + 13,825 = 0$		

Angles dièdres

Plan A-Plan C	$29,2^\circ$	Plan A-Plan E	$117,2^\circ$	Plan E-Plan C	$88,4^\circ$
Plan B-Plan D	$33,3^\circ$	Plan B-Plan E	$45,5^\circ$	Plan E-Plan D	$78,2^\circ$

* Atomes non inclus dans le calcul du plan moyen.

Tableau 3. Angles de torsion ($^\circ$)

C(2)-C(1)-C(7)-O(1)	$-28,0(5)$	C(17)-C(16)-C(15)-O(2)	$-31,8(5)$
O(1)-C(7)-N(1)-C(8)	$-4,2(5)$	O(2)-C(15)-N(2)-C(14)	$4,9(5)$
C(2)-C(1)-C(7)-N(1)	$155,4(3)$	C(17)-C(16)-C(15)-N(2)	$145,8(3)$
C(1)-C(7)-N(1)-C(8)	$172,4(3)$	C(16)-C(15)-N(2)-C(14)	$-172,6(3)$
C(7)-N(1)-C(8)-C(9)	$91,6(4)$	C(15)-N(2)-C(14)-C(13)	$-105,1(4)$
N(1)-C(8)-C(9)-C(10)	$-178,0(3)$	N(2)-C(14)-C(13)-C(12)	$179,7(3)$
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	$-179,3(4)$	C(14)-C(13)-C(12)-C(11)	$-178,9(4)$
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	$-178,5(4)$	C(13)-C(12)-C(11)-C(10)	$179,1(4)$

Tableau 4. Géométrie des ponts hydrogène

N—H...O—C	N—H (Å)	H...O (Å)	N...O (Å)	N—H...O (°)	H...O—C (°)
N(1)—H(N1)...O(1')—C(1')	0,91 (2)	2,07 (3)	2,890 (3)	151 (3)	151,0 (8)
N(2)—H(N2)...O(2')—C(15')	0,91 (2)	2,03 (3)	2,877 (4)	153 (3)	154,7 (9)

Les atomes dont les numéros sont primés se déduisent de leurs homologues non primés par une translation selon **a**.

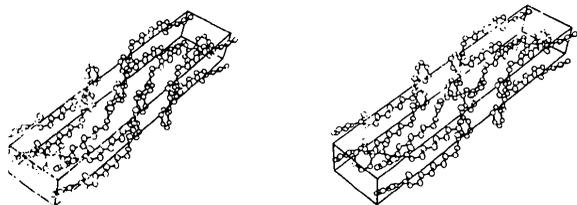


Fig. 3. Paire stéréoscopique montrant l'organisation des molécules dans le cristal.

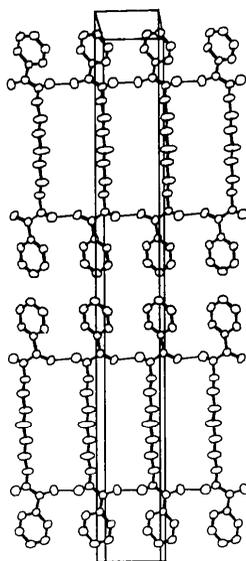


Fig. 4. Ponts hydrogène liant les molécules du *N,N'*-hepta-méthylène-dibenzamide.

d'oxygène. Ces derniers assurent grâce à la formation de ponts-hydrogène la cohésion moléculaire. Les distances et angles caractéristiques de ces liaisons

(Tableau 3) sont comparables à ceux observés dans des systèmes analogues. Contrairement à ce qui était observé dans le cas du *N,N'*-éthylène-dibenzamide (Palmer & Brisse, 1980), on constate ici que chaque molécule est liée à seulement deux molécules voisines par quatre liaisons hydrogène. Les molécules ainsi liées forment des rubans parallèles au plan *ab* de la maille, alignés selon **a**. Ces rubans de molécules sont représentés sur la Fig. 4.

Les auteurs tiennent à remercier le Ministère de l'Éducation de la Province de Québec pour l'aide financière apportée à ce travail.

Références

- BRISSE, F., MARCHESSAULT, R. H. & PÉREZ, S. (1979). Dans *Preparation and Properties of Stereoregular Polymers*, édité par R. W. LENZ & F. CIARDELLI, pp. 407–430. Dordrecht: Reidel.
- BRISSE, F. & PINEAULT, C. (1983). *Acta Cryst.* A paraître.
- BRISSE, F. & SANGIN, J. P. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 215–221.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- HARKEMA, S., VAN HUMMEL, G. J. & GAYMANS, R. J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 3182–3184.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- PALMER, A. & BRISSE, F. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1447–1452.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.