DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 29, No. 1, 1985
Printed in the Republic of Korea

단 신

p-Dimethylaminobenzaldehyde 4-(*p*-ethoxyphenyl) thiosemicarbazone의 결정구조

朴英子† · 徐一煥*

숙명여자대학교 이과대학 화학과

* 충남대학교 이과대학 물리학과

(1984. 5. 7 접수)

The Crystal Structure of *p*-Dimethylaminobenzaldehyde 4-(*p*-ethoxyphenyl) thiosemicarbazone

Young Ja Park† and **Il-Whan Suh***

Department of Chemistry, College of Sciences, Sookmyung Women's University, Seoul 140, Korea

**Department of Physics, College of Sciences, Chung Nam National University, Daejun 300-01, Korea*

(Received May 7, 1984)

Thiosemicarbazone 유도체들은 그 기간을 이루는 aldehyde와 ketone에 따라서 다른 생물학적 활성을 가지고 있는 화합물들이다. 화합물의 합성, 항 결핵성 및 항균성에 관한 연구와 더불어 단결정 X-선 회절법으로 구조가 밝혀진 유도체들이 상당수에 이르고 있다.

본 연구에서는 *p*-dimethylaminobenzaldehyde 4-(*p*-ethoxyphenyl) thoisemicarbazone[1] 결정 및 분자구조를 X-선 회절법으로 연구하였다.

실험에 사용한 단결정은 acetone 용액을 서서히 증발시켜서 얻은 prism형 노란색 결정이다. 결정의 밀도는 benzene과 사염화탄소의 혼합용액에서 부유법으로 측정하였다. Oscillation과 Weissenberg사진촬영으로 단위세포 길이와 공간군을 정하였다. 밀도측정값에서 asymmetric unit에 분자 두개가 있음을 알 수 있었다.

결정의 crystallographic data는 다음과 같다.

$C_{18}H_{22}N_4OS$: $P2_1/c$, $Z=8$, $a=12.15(2)$ Å, $b=32.59(1)$, $c=9.99(3)$, $\beta=101(2)°$, $D_c=1.17$ g/cm^3 $\mu=14.70$(Cu$k\alpha$) cm^{-1}.

X-선 회절 data는 Weissenberg 사진촬영으로 얻었다. a축에 관하여 0kl에서 6kl까지, c축에 관하여 $hk0$와 $hk1$을 multiple film method를 적용하여 얻었다. 반점농도의 상대적인 세기는 standard scale을 만들어 이것과 비교하는 목측법으로 구했고 Lorentz-polarization effect와 spot-shape에 관한 보정을 하였다. 측정한 전체 독립회절 반점 수는 모두 1,504개였다.

구조해석은 MULTAN program[2]을 이용한 direct method로 하였고 처음 얻은 36개의 원자들의 좌표를 사용하여 Fourier 합성을 한 후 나머지 12개의 원자들의 좌표를 정하였다. 구조의 정밀화는 full-matrix least-squares method로 행하였다. 수소원자의 좌표는 분자의 기하학적 구조로부터 계산하여 사용하였다. S, O, N, C의 원자좌표를 *Table* 1에 표시하였다.[3] 최종R값은 1,504개의 회절반점에 대하여 0.113이었다.[3]

분자내의 결합길이와 결합각도를 *Fig.* 1과 *Table* 2에 표시하였다. 결합 길이와 결합 각도들의 standard deviation이 비교적 크기는 하지

Table 1. Atomic coordinates and Thermal parameters ($Å^2\times10^3$). $U_{eq}=1/3\sum\sum U_{ij}a_i^*a_j^*(a_i\cdot a_j)$.

	A				B			
	x	y	z	U_{eq}	x	y	z	U_{eq}
S	.6907(4)	.1901(1)	.5374(4)	34(2)	.9330(4)	.1123(1)	.3421(5)	45(2)
O	.360(1)	.3499(3)	.582(1)	52(6)	1.112(1)	−.0770(3)	.136(1)	66(6)
N(1)	.700(1)	.2599(4)	.384(1)	32(7)	.860(1)	.0342(4)	.400(1)	36(6)
N(2)	.839(1)	.2099(4)	.382(1)	28(7)	.775(1)	.0906(4)	.486(1)	43(7)
N(3)	.895(1)	.2383(4)	.304(1)	31(7)	.708(1)	.0605(4)	.541(1)	45(7)
N(4)	1.269(2)	.3235(5)	−.016(2)	64(9)	.365(1)	−.0379(6)	.865(6)	52(7)
C(1)	.211(2)	.3994(5)	.578(2)	73(10)	1.158(2)	−.1445(6)	.059(2)	73(10)
C(2)	.270(2)	.3692(6)	.492(2)	58(9)	1.088(2)	−.1216(5)	.145(2)	66(9)
C(3)	.439(2)	.3257(6)	.529(2)	37(10)	1.047(2)	−.0520(6)	.206(2)	57(11)
C(4)	.431(2)	.3153(6)	.390(2)	48(11)	.966(2)	−.0634(5)	.282(2)	41(9)
C(5)	.514(2)	.2929(6)	.343(2)	43(9)	.907(2)	−.0343(5)	.344(2)	52(9)
C(6)	.651(2)	.2805(5)	.433(2)	30(9)	.930(2)	.0085(5)	.334(2)	25(9)
C(7)	.623(2)	.2905(5)	.573(2)	48(10)	1.008(2)	.0194(5)	.258(2)	54(10)
C(8)	.540(2)	.3136(6)	.617(2)	47(6)	1.072(2)	−.0087(6)	.194(2)	63(10)
C(9)	.746(2)	.2220(5)	.431(1)	26(8)	.853(2)	.0765(5)	.410(2)	38(9)
C(10)	.985(2)	.2229(5)	.265(2)	42(10)	.642(2)	.0742(6)	.615(2)	47(10)
C(11)	1.054(2)	.2492(6)	.190(2)	41(10)	.563(2)	.0456(5)	.674(2)	45(9)
C(12)	1.148(2)	.2327(5)	.137(2)	40(9)	.580(2)	.0017(6)	.663(2)	49(9)
C(13)	1.218(2)	.2560(5)	.069(2)	61(10)	.512(2)	−.0268(5)	.723(2)	53(10)
C(14)	1.200(2)	.2999(6)	.051(2)	37(10)	.435(2)	−.0119(6)	.801(2)	52(11)
C(15)	1.105(2)	.3169(5)	.101(2)	36(9)	.419(2)	.0332(6)	.813(2)	63(10)
C(16)	1.035(2)	.2930(6)	.168(2)	38(9)	.485(2)	.0598(5)	.751(2)	41(9)
C(17)	1.260(2)	.3691(5)	−.017(2)	90(10)	.390(2)	−.0830(5)	.870(2)	64(9)
C(18)	1.368(2)	.3070(8)	−.065(2)	96(13)	.290(2)	−.0248(5)	.958(2)	59(9)

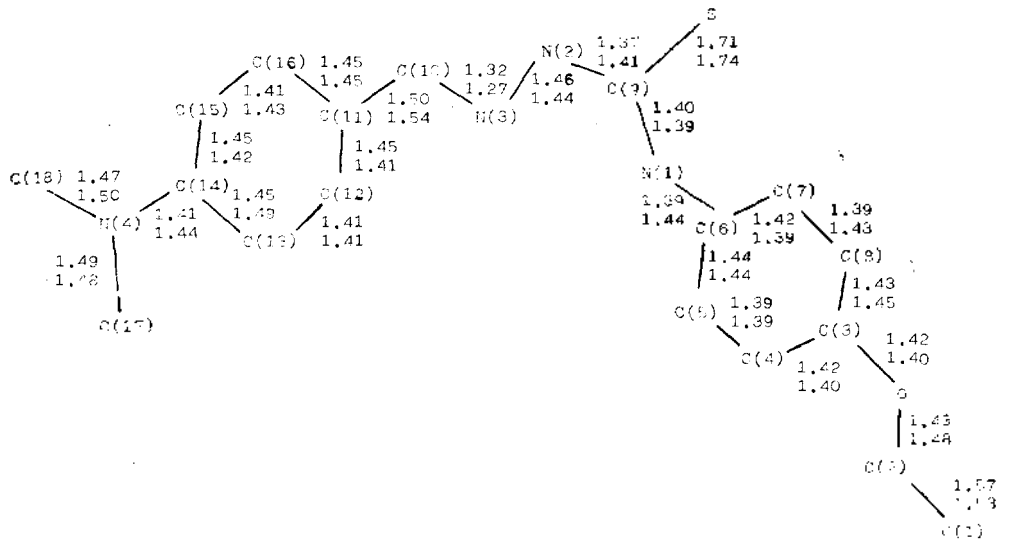


Fig. 1. Bond lengths (Å) in the molecules A and B. e.s.d.'s range from 0.01 to 0.03Å.

Table 2. Bond angles(°). First line for A molecule, second line for B molecule

C(1)-C(2)-O	108(1)	C(7)-C(8)-C(13)	123(2)	C(11)-C(12)-C(13)	125(2)
	108(1)		118(2)		120(2)
C(2)-O-C(3)	120(2)	C(6)-N(1)-C(9)	126(1)	C(12)-C(13)-C(14)	120(2)
	113(1)		131(1)		121(2)
O-C(3)-C(4)	125(2)	N(1)-C(9)-S	125(1)	C(13)-C(14)-C(15)	116(2)
	129(2)		127(1)		119(2)
O-C(3)-C(8)	119(2)	N(1)-C(9)-N(2)	116(1)	C(13)-C(14)-N(4)	121(2)
	112(2)		115(1)		125(2)
C(4)-C(3)-C(8)	116(2)	N(2)-C(9)-S	119(1)	C(15)-C(14)-N(4)	123(2)
	119(2)		118(1)		117(2)
C(3)-C(4)-C(5)	122(2)	C(9)-N(2)-N(3)	121(1)	C(14)-C(15)-C(16)	123(2)
	122(2)		118(1)		119(2)
C(4)-C(5)-C(6)	122(2)	N(2)-N(3)-C(10)	114(1)	C(15)-C(16)-C(11)	122(2)
	121(2)		117(1)		122(2)
C(5)-C(6)-C(7)	116(2)	N(3)-C(10)-C(11)	120(2)	C(14)-N(4)-C(17)	119(2)
	117(2)		122(2)		117(1)
C(5)-C(6)-N(1)	121(2)	C(10)-C(11)-C(12)	122(2)	C(14)-N(4)-C(18)	124(2)
	114(1)		118(2)		126(1)
N(1)-C(6)-C(7)	123(2)	C(10)-C(11)-C(16)	123(2)	C(17)-N(4)-C(18)	116(2)
	129(2)		123(2)		116(1)
C(6)-C(7)-C(8)	121(2)	C(16)-C(11)-C(12)	115(2)		
	123(2)		120(2)		

만, 다른 thiosemicarbazone 유도체들[4,5]과 비교하여 크게 벗어나고 있지 않다.

Asymmetric unit을 구성하는 분자 두개 A와 B는 서로 다른 conformation을 가지고 있다. A분자의 C(9)-N(1)-C(6)-C(7)은 gauche형(ϕ=60°)을 이루며, *p*-ethoxyphenyl group과 결합되어 있으며, N(3)-C(10)-C(11)-C(16) torsion angle이 8°을 이루며, *p*-dimethylaminophenyl group과 결합되어 있다. 이 두개의 benzene ring은 서로 77°을 이루며 놓여있어 분자전체로는 두개의 면이 V형을 만들고 있다.

B분자에서는 C(9)-N(1)-C(6)-C(7)과N(3)-C(10)-C(11)-C(16) torsion angle이 각각 −2°와 11°이어서 두개의 benzene ring는 서로 거의 같은 평면상에 놓여 있으며 (면각은 3°) B분자내의 모든 원자들은 거의 같은 평면상에 모여져 있다. Thiosemicarbazone 부분의 conformation은 A, B분자 모두 다른 유도체들과 비슷하여 분자내의 N(1)-H···N(3)수소 결합을 가능하게 해주고 있다.

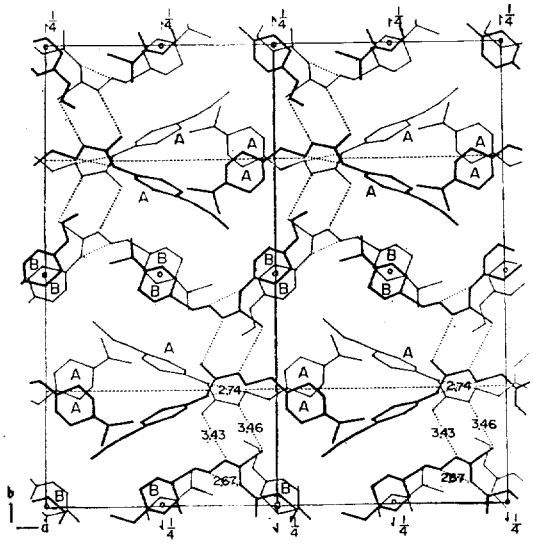
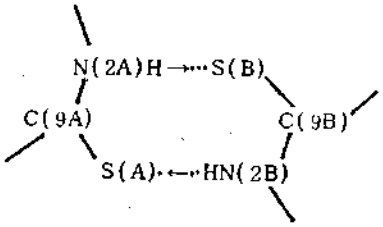


Fig. 2. Molecular packing as seen along the *C*-axis. Dotted lines are hydrogen bonds.

화합물의 결정구조와 수소결합을 *Fig.* 2에 표시하였다. 황을 중심으로 A분자와 B분자가 수

소결합으로 연결되어 dimer을 형성하고 있다. A분자의 N(2)와 B분자의 S, B분자의 N(2)와 A분자의 S가 closed circuit형의 수소 결합을 만든다. 이와같은 수소결합의 형태는 thiosemicarbazone 유도체들에서 가장 자주 나타나는 형태로 결정내의 대칭중심을 가운데 두고 놓여있는 N



(2)H···S 수소결합에서와 같다. 수소결합 길이는 N(2A)···S(B)가 3.46Å, N(2B)···S(A)가 3.43Å이다.

인 용 문 헌

1. 화합물합성과 약리효과 : Y. S. Chough and W. H. Kim, *J. Pharmaceutical Soc. of Korea*, **15**, 93 (1971), 명명 : 대한화학회편 "유기화합물 명명법" 제 1 부. P. 329~332, 1981.
2. P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain and J. -P. Declercq, MULTAN 77, A System of Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data., Univs. of York, England and Louvain, Belgium, 1977.
3. Non-hydrogen atoms의 anisotropic thermal parameters와 structure factor의 실험값과 계산값이 필요한 분은 저자에게 청구하기 바란다.
4. C. H. Koo, C. H. Kim and Y. J. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 343 (1981).
5. Y. J. Park and C. T. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.*, submitted, 1984.