

## P-toluenesulfonanilide, $C_{13}H_{13}NO_2S$ 의 결정 및 분자구조

박권일, 조성일

서울시립대학교 화학공학과

### The Crystal and Molecular Structure of P-toluenesulfonanilide, $C_{13}H_{13}NO_2S$

Keun Il Park and Sung Il Cho

Dept. of Chemical Engineering, Seoul City University

#### 요 약

X-ray 회절법을 이용하여 P-toluenesulfonanilide  $C_{13}H_{13}NO_2S$ 의 결정 및 분자구조를 규명하였다. Methanol-용액으로 부터 얻은 무색 단결정은 단사정계, 공간군은  $P2_1/c$ 이며,  $a=8.777(1)\text{\AA}$ ,  $b=9.784(2)\text{\AA}$ ,  $c=15.139(2)\text{\AA}$ ,  $\beta=99.00(1)^\circ$ ,  $Z=4$ ,  $V=1284.0(6)\text{\AA}^3$ ,  $D_c=1.28\text{g/cm}^3$ ,  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71069\text{\AA}$ ,  $\mu=2.3\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000)=520$ , Temperature :  $293\pm 3\text{K}$ , 직접법으로 개략적인 분자모델을 설정하고  $3.0\sigma$ 이상인 711개의 독립 회절반점에 대하여 완전행렬 최소자승법으로 정밀화하여 최종신뢰도값  $R=0.038$ 인 최종적인 분자모형을 구하였다. 두 벤젠고리의 이면각이  $68.4^\circ$  이며 분자들은  $c$ 축 방향 2 회선 나선형으로 이상적으로 충전되어 있으며 분자간은 van der Waals결합력으로 이루어져 있다.

#### Abstract

The crystal structure of P-toluenesulfonanilide,  $C_{13}H_{13}NO_2S$  is monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $a=8.777(1)\text{\AA}$ ,  $b=9.784(2)\text{\AA}$ ,  $c=15.139(2)\text{\AA}$ ,  $\beta=99.00(1)^\circ$ ,  $Z=4$ ,  $V=1284.0(6)\text{\AA}^3$ ,  $D_c=1.28\text{g/cm}^3$ ,  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71069\text{\AA}$ ,  $\mu=2.3\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000)=520$ , Temperature ;  $293\pm 3\text{K}$ ,  $R=0.038$  for 711  $F_o > 3.0\sigma$  unique observed reflection, The structure was determined by direct method and refined by full-matrix least squares refinement. Two benzene rings have the dihedral angle of  $68.4^\circ$ . Molecules are accumulated according to the  $c$  axis with two fold screw and contacted by van der Waals force

#### 1. 서 론

P-toluenesulfonanilide(4-methyl-N-phenylbenzenesulfonamide)는 Sulfonamide 유도체로서 Sulfonamide의 양 측면 치

환기와 분자내의 상호작용에 의한 입체적 구조에 의하여 항균력과 항균범위에 많은 영향을 주고 있다. 특히 Sulfonamide계 물질들은 한개 혹은 두개의  $\text{CH}_3$  Group을 가질때 이  $\text{CH}_3$  Group이 물질의 용해도를 증

가시킴과 단백질과 결합력을 높여주는 경향이 있다고 보고되어 있다.<sup>1)2)</sup> 광범위한 항균력을 갖는 본 연구 물질의 구조와 항균 활성을 이해하기 위하여 분자내의 원자간 결합, 결합각, 입체적 구조와 단위 세포내의 분자 배열상태를 X-선 회절법으로 밝히고자 한다.

## 2. 실험

분말상의 P-toluenesulfonanilide(4-methyl-N-phenylbenzenesulfonamide) 시약(Sigma)을 Methanol 용매에 용해시켜 포화상태로 만든후 상온에서 서서히 증발시켜 바늘상의 무색결정을 얻었다. 벤젠과 사염화탄소를 이용하여 측정된 밀도는  $1.26\text{g/cm}^3$  이며 단위 세포상수에서 계산된 밀도는  $1.279\text{g/cm}^3$ 이었다.

$0.50 \times 0.44 \times 0.60\text{mm}$  크기의 무색 단결정을 흑연으로 단색화한 Mo-K $\alpha$ (0.71069 Å) X-ray을 Enraf Nonious CAD4 diffractometer를 이용  $293 \pm 3\text{K}$ 에서  $10^\circ < \theta < 12^\circ$  범위내의 25 회절반점에 대하여  $\theta$  배향을 최소화 하여 Unit cell parameter를 정하였다.  $2\theta_{\text{max}} = 45.6^\circ$ ,  $-9 < h < 0$ ,  $-10 < k < 0$ ,  $-16 < l < 16$  범위에 있는 회절반점을  $\omega$ - $2\theta$ ( $\omega$ -scan width =  $0.8 + 0.35 \tan \theta$ ) 주사방식으로 측정하여 총 2003개의 회절반점 가운데 1741개의 독립된 회절반점을 얻었다.

3개의 표준 reflection을 매 500초 마다 강도변화를 측정하고 매 200개의 회절반점을 측정할 이후 배향변화를 관측한 결과 3.1%이하의 강도변화를 나타내었다. 측정된 강도자료에 대하여 LP 인자를 보정하고 구조인자  $F_{\text{obs}}$ 로 전환하여 구조해석 및 정밀화 작업에 이용하였으며 본 실험물질은 X-ray 흡수가 적은 유기화합 물질이므로 흡수보정은 실행하지 않았다.

수소를 제외한 17개의 원자는 Direct method (Shelxs 86 program)<sup>3)</sup>로 개략적인 위치를 결정하였으며 이를 비 등방성 완전행렬로 정밀화 하였다. P-toluene의 methyl기의 3개 수소를 제외한 10개의 수소원자 위치는 차분 Fourier 합성으로(Shelxs 93)<sup>4)</sup> 원자위치를 설정하였으며 나머지 좌표는 이상적인 기하구조의 위치로<sup>5)</sup>

정하였다. 이렇게 하여 얻어진 13개의 수소원자좌표는 등방으로 17개의 비수소 원자는 비 등방으로 정밀화를 반복하여 최종신뢰도값  $R=0.038$ 인 분자모형을 얻었으며 결정과 실험에 의한 data는 Table 1에 나타내었다. 이때 이용된 원자 산란인자는 International Table for X-ray Crystallography<sup>6)</sup>에 수록된 값을 사용하였고 이용된 회절반점은  $F_o > 3.0\sigma$ 인 711개, 변수는 184개, 최종정밀화 과정에서 최대 Shift/e.s.d는 0.001, 최종차분 전자밀도지도에서 최대 잔여Peak height는  $0.14\text{e}/\text{\AA}^3$ , 최소 잔여 Peak hole은  $-0.16\text{e}/\text{\AA}^3$ 이었다.

Table 1. Experimental and crystal data.

Chemical formula	: $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$
Molecular weight	: 247.32 g/mol
Crystal system	: Monoclinic
Unit cell dimension	: $a=8.777(1)\text{\AA}$ , $b=9.784(2)\text{\AA}$ , $c=15.139(2)\text{\AA}$ , $\beta=99.00(1)^\circ$
Unit cell volume	: $V=1284.0(6)\text{\AA}^3$
Space group	: $P2_1/c$
Density	: $D_c=1.28\text{g/cm}^3$
Molecular numbers per unit cell	: $Z=4$
Crystal shape	: Colourless needle shape
Crystal dimension	: $0.50 \times 0.44 \times 0.60\text{mm}$
Diffractometer	: Enraf Nonious CAD4
Radiation	: $\lambda(\text{Mo-K}\alpha)=0.71069\text{\AA}$
Absorption coefficient	: $\mu=2.3\text{cm}^{-1}$
Temperature	: $293 \pm 3\text{K}$
Total data number	: 2003
Unique data number $F_o > 3.0\sigma$	: 711
Final reliability factor	: 0.038

## 3. 결과 및 고찰

P-toluenesulfonanilide(4-methyl-N-phenylbenzenesulfonamide)의 분자구조와 원자번호 부여에 대한 입체 그림은 ORTEP<sup>7)</sup>으로 Fig. 1에, 단위 세포내에서의 분자 배열은 Fig. 2에 나타내었다. 최종 비 수소 원자 좌표는 Table 2, 수소 원자좌표는 Table 3, 비 수소원자의 비등방성 온도 인자는 Table 4, 최종 원자 좌표로부터 계산된 길이, 결합각, 선택적인 비틀림 각은 Table 5,에 나타내었으며

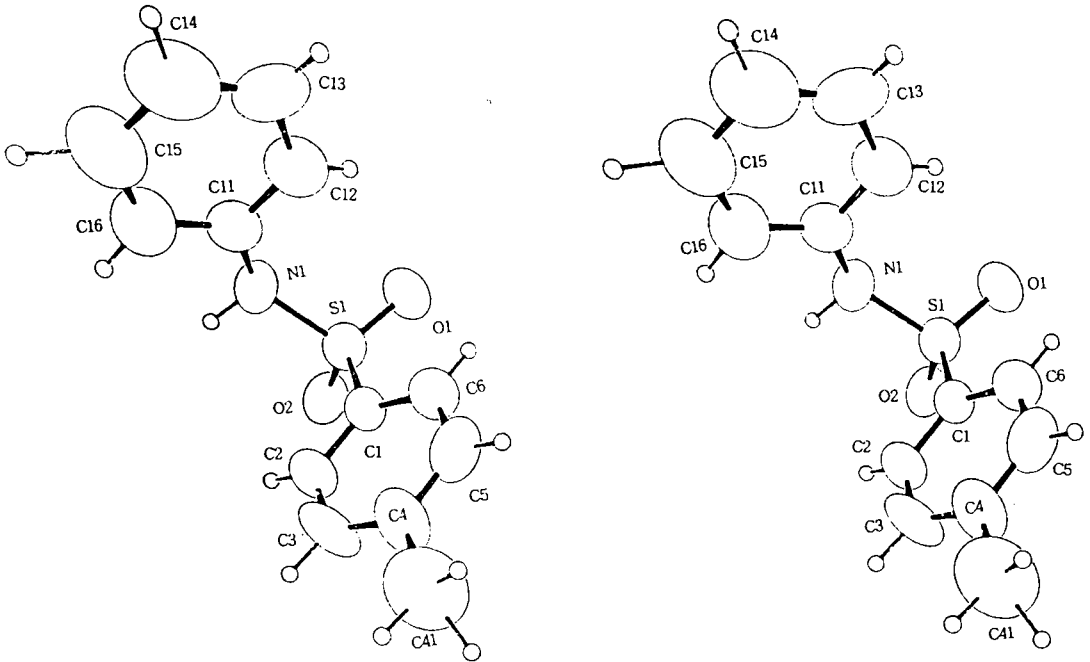


Fig. 1. Stereographic view of atomic numbering scheme and molecular conformation of P-toluenesulfonamide.

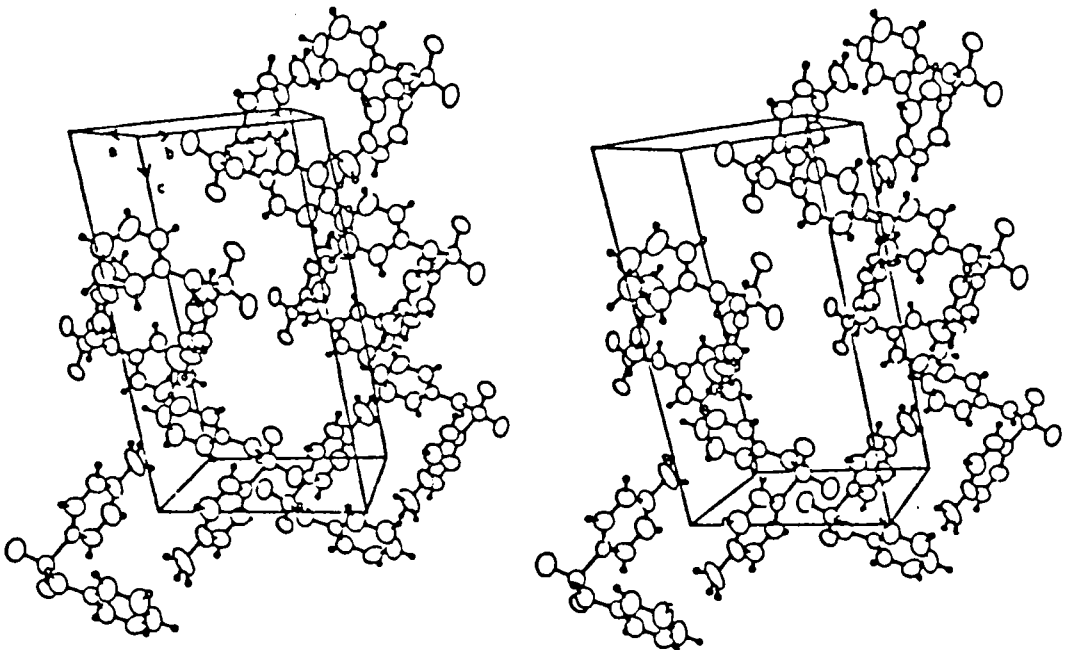


Fig. 2. Stereographic view of molecular packing in the crystal structure of P-toluenesulfonamide.

Table 2. Fractional atomic coordinates(x10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic thermal parameters for non-hydrogen atoms of P-toluenesulfonanilide.

$U_{eq} = 1/3 \sum \sum U_{ij} a_i a_j (\times 10^3) \text{Å}^2$ . The e.s.d.'s are in parentheses.

atom	x	y	z	$U_{eq}$
1) S1	5160 (2)	3156 (2)	945 (1)	45.3 (3)
2) O1	6199 (5)	3745 (5)	398 (3)	58 (1)
3) O2	5770 (5)	2496 (5)	1760 (3)	54 (1)
4) N1	4110 (6)	4460 (5)	1166 (3)	48 (1)
5) C1	3916 (6)	2031 (6)	283 (4)	36 (1)
6) C2	3555 (8)	808 (7)	632 (4)	55 (2)
7) C3	2570 (8)	-76 (7)	90 (5)	62 (2)
8) C4	1905 (7)	250 (7)	-756 (5)	55 (2)
9) C5	2257 (8)	1498 (8)	-1068 (4)	59 (2)
10) C6	3255 (8)	2389 (7)	-562 (4)	52 (2)
11) C11	2693 (7)	4293 (7)	1520 (4)	43 (2)
12) C12	2573 (7)	3419 (8)	2216 (4)	58 (2)
13) C13	1205 (8)	3333 (8)	2546 (5)	68 (2)
14) C14	-43 (8)	4085 (9)	2186 (2)	76 (2)
15) C15	70 (8)	4943 (9)	1507 (5)	73 (2)
16) C16	1452 (8)	5049 (8)	1159 (5)	63 (2)
17) C41	900 (9)	-696 (9)	-1307 (6)	93 (3)

Table 3. Fractional atomic coordinates(x10<sup>4</sup>) and isotropic thermal parameters for hydrogen atoms ( $U_{eq} = 1/3 \sum \sum U_{ij} a_i a_j (\times 10^3) \text{Å}^2$ ) of P-toluenesulfonanilide. The e.s.d.'s are in parentheses.

atom	x	y	z	$U_{eq}$
1) H1(N)	409(5)	513(5)	67(3)	46
2) H2	403(5)	58(5)	119(3)	54
3) H3	226(6)	-85(6)	28(3)	61
4) H5	180(6)	179(6)	-162(3)	58
5) H6	350(5)	320(5)	-77(3)	51
6) H12	338(5)	294(5)	247(3)	57
7) H13	108(6)	268(6)	296(3)	66
8) H14	-93(6)	401(6)	244(4)	75
9) H15	-79(6)	566(6)	111(4)	74
10) H16	158(6)	563(6)	64(3)	62
11) H(C4A)	29(9)	-42(9)	-184(9)	73
12) H(C4B)	118(9)	-150(9)	-174(9)	73
13) H(C4C)	32(9)	-126(9)	-105(9)	73

Table 4. Anisotropic thermal parameters( $\times 10^3$ )Å<sup>2</sup> for the non hydrogen atoms of P-toluenesulfonanilide. Thermal parameter expression used is

$\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + U_{22}k^2b^2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*))$ . The e.s.d.'s are in parentheses.

atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
S1	47(8)	61(9)	63(9)	-1(1)	6(7)	5(1)
O1	54(2)	76(3)	94(3)	-1(2)	22(2)	19(7)
O2	57(2)	85(3)	56(3)	5(3)	-12(2)	10(3)
N1	58(3)	49(3)	75(3)	-3(3)	10(3)	5(3)
C2	78(4)	67(4)	60(4)	-2(4)	1(4)	5(4)
C3	77(5)	51(4)	105(6)	-7(4)	8(4)	-2(4)
C4	53(4)	69(4)	80(4)	17(4)	-9(3)	-20(4)
C5	73(4)	100(6)	46(4)	23(4)	-9(3)	-20(4)
C6	72(4)	70(5)	53(4)	8(3)	1(3)	9(4)
C11	49(3)	57(4)	56(4)	-8(3)	9(3)	14(3)
C12	58(4)	91(6)	70(4)	-5(4)	7(3)	-6(4)
C13	98(5)	87(5)	83(4)	-36(5)	37(4)	-14(5)
C14	65(4)	124(7)	102(5)	-9(5)	26(4)	-39(5)
C15	80(5)	103(6)	96(6)	18(5)	17(4)	-15(5)

벤젠고리와 P-toluene고리의 최소자승 평면으로부터의 평면성은 Table 6에 나타내었다.

두 벤젠고리의 평면성은 최소자승면으로부터 최대 거리가 C2의 경우 0.014 Å, C13의 경우 0.007 Å으로 거의 동일 평면을 이루고 있으며 P-toluene 고리로부터 C41과 S1의 경우 비틀림각이 각각 C2-C3-C4-C41은 179.0(7)°, S1-C1-C2-C3은 -179.8(5)°로 거의 동일 평면상에 존재하나 S1으로부터 비틀림 값이 S1-N1-C11-C6는 45.9(0.8)°으로 전체적 분자형태에 영향을 준다.

두 벤젠 고리의 C-C평균결합길이는 각각 1.377 Å, 1.37 Å으로 Crystalline benzene ring의 1.392 Å<sup>8)</sup>보다 약간 적은 값이며 결합각은 각각 120.0°, 119.8°로 이상적인 각 120°에 거의 접근하고 있다.

두 S-O 결합길이는 1.441(6), 1.420(6) Å으로 강한 π 결합특성을<sup>9)</sup> 가지고 있고 O1-S1-O2, O1-S1-N1의 결합 각이 각각 119.6(3)°, 103.4(3)°의 각도인 것으로보아

P-toluenesulfonanilide, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S의 결정 및 분자구조

Table 5. Bond distances(Å), angles(°), and selected torsion angles(°) with e.s.d.' in parentheses.

S1 - O1	1.441 ( 6)	C4 - C5	1.37 ( 1)
S1 - O2	1.420 ( 6)	C4 - C41	1.51 ( 1)
S1 - N1	1.640 ( 7)	C5 - C6	1.39 ( 1)
S1 - C1	1.752 ( 7)	C11 - C12	1.38 ( 1)
N1 - C11	1.44 ( 1)	C11 - C16	1.35 ( 1)
C1 - C2	1.36 ( 1)	C12 - C13	1.38 ( 1)
C1 - C6	1.36 ( 1)	C13 - C14	1.37 ( 1)
C2 - C3	1.40 ( 1)	C14 - C15	1.34 ( 1)
C3 - C4	1.38 ( 1)	C15 - C16	1.40 ( 1)
O1 -S1 -O2	119.6 ( 3)	C1 - C2 - C3	119.3 ( 6)
O1 -S1 -N1	103.4 ( 3)	C2 - C3 - C4	122.5 ( 7)
O1 -S1 -C1	108.5 ( 3)	C3 - C4 - C5	116.7 ( 6)
O2 -S1 -N1	108.9 ( 3)	C3 - C4 - C41	121.7 ( 7)
O2 -S1 -C1	109.1 ( 3)	C5 - C4 - C41	121.6 ( 6)
N1 -S1 -C1	106.6 ( 3)	C4 - C5 - C6	122.1 ( 6)
S1 -N1 -C11	122.3 ( 4)	C1 - C6 - C5	119.9 ( 6)
S1 -C1 -C2	119.9 ( 4)	N1 - C11 - C12	122.1 ( 5)
S1 -C1 -C6	120.7 ( 5)	N1 - C11 - C16	118.3 ( 6)
C2 -C1 -C6	119.4 ( 5)	C12 - C11 - C16	119.6 ( 6)
C11 -C12 -C13	119.6 ( 6)	C12 - C13 - C14	121.1 ( 7)
C13 -C14 -C15	119.6 ( 7)	C14 - C15 - C16	120.4 ( 7)
C11 -C16 -C15	119.8 ( 7)		
O1 -S1 -N1 -C11	165.3 ( 5)	C2 -C1 -C6 -C5	-1.4 ( 9)
O2 -S1 -N1 -C11	-66.6 ( 5)	C1 -C2 -C3 -C4	-2.2 ( 9)
C1 -S1 -N1 -C11	51.0 ( 5)	C2 -C3 -C4 -C5	0.3 ( 9)
O1 -S1 -C1 -C2	138.6 ( 5)	C2 -C3 -C4 -C41	178.9 ( 7)
O1 -S1 -C1 -C6	-43.9 ( 6)	C3 -C4 -C5 -C6	0.9 ( 9)
S2 -S1 -C1 -C2	6.8 ( 6)	C41 -C4 -C5 -C6	-177.6 ( 7)
O2 -S1 -C1 -C6	-175.7 ( 5)	C4 -C5 -C6 -C1	-0.4 ( 9)
N1 -S1 -C1 -C2	-110.7 ( 5)	N1 -C11 -C12 -C13	177.9 ( 6)
N1 -S1 -C1 -C6	66.8 ( 5)	C16 -C11 -C12 -C13	-0.7 ( 9)
S1 -N1 -C11 -C12	45.9 ( 8)	N1 -C11 -C16 -C15	-177.9 ( 6)
S1 -N1 -C11 -C16	-135.4 ( 6)	C12 -C11 -C16 -C15	0.7 ( 9)
S1 -C1 -C2 -C3	-179.8 ( 5)	C11 -C12 -C13 -C14	0.9 ( 9)
C6 -C1 -C2 -C3	2.7 ( 9)	C12 -C13 -C14 -C15	-1.1 ( 9)
S1 -C1 -C6 -C5	-178.9 ( 5)	C13 -C14 -C15 -C16	1.1 ( 9)
C14 -C15 -C16 -C17	-0.9 ( 9)		

S1주위의 결합각은 Distorted tetrahedral conformation을 가지고 있으며 Sulfametrol<sup>10)</sup>의 각각 119.3°, 102.8°와 잘 일치함을 알 수 있다. S1과 N1의 결합길이는 1.640(7)Å이며 Sulfametrol의 1.641 Å Tolasemide<sup>11)</sup>의

1.641Å과 잘 일치하나 Pauling covalent radii<sup>12)</sup>의 1.74Å보다 훨씬 적은 결합길이 인 것으로 보아 이중 결합의 경향이 있는것으로 보인다.

Table 6. Table of least-square plane

참고문헌

\*Plane1

A=7.368, B=-4.010, C=-7.326, D=1.852

atom	x	y	z	distance
C1	3.370	1.987	0.423	0.011
C2	2.972	0.791	0.932	-0.014
C3	2.234	-0.075	0.135	0.006
C4	1.851	0.245	-1.131	0.005
C5	2.234	1.466	-1.596	-0.008
C6	2.990	2.337	-0.840	-0.001

\*Plane2

A=-1.729 B=-7.184 C=-9.249 D=-4.953

atom	x	y	z	distance
C11	2.004	4.200	2.272	-0.002
C12	1.734	3.345	3.314	0.002
C13	0.455	3.261	3.807	-0.004
C14	-0.556	3.997	3.268	0.005
C15	-0.296	4.837	2.254	-0.004
C16	0.999	4.940	1.734	0.003

P-Toluene 고리와 Benzene 고리와의 이면각은 68.4°를 나타내고 있는데 Sulfadiazine<sup>13)</sup>의 P-aminobenzene 고리와 Pyrimidine 고리와의 이면각이 각각 76.0° 보다 약간 적은 차이를 보이고 있다.

본 연구물질의 분자는 c축 방향 2회선 나선형으로 이상적으로 충전되어 있으며 분자간에는 van der Waals결합을 이루고 있다.

감사의 글

본 연구는 '94학년도 서울시립대학교 학술연구 조성에 의해 수행되었습니다.

1. Ellard, G., Absorption, Metabolism and Excretion of Di(P-aminophenyl)Sulfon(Daspon) and Di(P-aminophenyl)sulfon Sulfoxide in man, *Bri. J. Pharmacol*, 26, 212 (1966).
2. Anand, N., *Antibiotics VIII-Mechanism of Antimicrobial and Antitumor agents*, Springer Verlag (1975).
3. Sheldrick, G.M. SHELX-86. Program for Crystal Structure Determination. Univ of Cambridge, England (1986).
4. Sheldrick, G.M. SHELX-93. Program for Crystal Structure Determination. Univ of Cambridge, England (1993).
5. Shin, W., GEOM. Seoul National University, Korea (1978).
6. "International table for X-ray Crystallography", Vol.4, Kynoch Press, Birmingham, England (1974).
7. Johnson, C.K. ORTEP. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1971).
8. E.G. Cox, D.W.J. Cruickshank and J.A.S.Smith, *Proc. Roy. Soc.*, A247,1 (1958).
9. D.W.J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.*, 5486-5504 (1961).
10. C.H.Koo, and Y.J. Chung, *Bulletin of Korean Society*, Vol.3, No.1. (1982).
11. P.L. Dupont, J. Lamotte, H. Campstain and M. Vermeire, *Acta Cryst.*, B34, 1304-1301 (1978).
12. L. Pauling, "The Nature of The Chemical Bond," 3rd Ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. 1960.
13. Hyun So Shin, Kwon Shik Ihn., Hoon Sup Kim., And Chung Hoe Koo. *Journal of The Korean Chemical Society*. Vol.18, No.5, 1974.