

## Fenothiocarb, $C_{13}H_{19}NO_2S$ 의 결정 및 분자구조

박권일, 조성일  
서울시립대학교 화학공학과

### The Crystal and Molecular Structure of Fenothiocarb, $C_{13}H_{19}NO_2S$ .

Keun Il Park and Sung Il Cho  
Dept. of Chemical Engineering, Seoul City University

#### 요 약

X-ray 회절법을 이용하여 fenothiocarb(S-4-phenoxybutyl dimethylthiocarbamate),  $C_{13}H_{19}NO_2S$ 의 결정 및 분자구조를 규명하였다. acetone용액으로부터 얻은 무색 단결정은 단사정계, 공간군은  $P2_1/c$ 이며,  $a=9.045(1)\text{\AA}$ ,  $b=14.577(2)\text{\AA}$ ,  $c=10.727(2)\text{\AA}$ ,  $\beta=103.56(1)^\circ$ ,  $Z=4$ ,  $V=1375.20(6)\text{\AA}^3$ ,  $D_c=1.23\text{g/cm}^3$ ,  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha)=0.71069\text{\AA}$ ,  $\mu=2.3\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000)=544$ , temperature :  $293\pm 3\text{K}$ , 직접법으로 개략적인 분자모형을 설정하고 1543개의 독립 회절 반점에 완전행렬 최소자승법으로 정밀화하여 최종신뢰도값  $R=0.049$ 인 최종적인 분자모형을 구하였다. 분자들은  $c$ 축 방향 2회선 나선형으로 이상적으로 충전되어 있으며 분자간은 van der Waals결합력으로 이루어져 있다.

#### Abstract

The crystal structure of fenothiocarb(S-4-phenoxybutyl dimethylthiocarbamate),  $C_{13}H_{19}NO_2S$  is monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $a=9.045(1)\text{\AA}$ ,  $b=14.577(2)\text{\AA}$ ,  $c=10.727(2)\text{\AA}$ ,  $\beta=103.56(1)^\circ$ ,  $Z=4$ ,  $V=1375.20(6)\text{\AA}^3$ ,  $D_c=1.23\text{g/cm}^3$ ,  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha)=0.71069\text{\AA}$ ,  $\mu=2.3\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000)=544$ , temperature ;  $293\pm 3\text{K}$ ,  $R=0.049$  for 1543 unique observed reflections. The structure was determined by direct method and refined by full-matrix least squares method. The molecules are contacted to the  $c$  axis with two fold screw and van der Waales force.

#### 1. 서 론

fenothiocarb(S-4-phenoxybutyldimethylthiocarbamate),  $C_{13}H_{19}NO_2S$ 는 Kumiai Chemical Industry Co.,

Ltd.의 Haruki Ogawa에 의해서 합성된 진드기 제거용 농약으로서 여러 종류의 진드기와 알, 유충, 성충 진드기에 효과를 가지며 특히 알 상태에 탁월한 응애 효과를 가진다.<sup>1)</sup> fenothiocarb은 다른 유충 또는 성충 상태의 진드기 제거제와 혼합하여 사용할 경우 살 응애 효

과 즉 전 단계의 진드기 제거에 상승 효과를 나타내며 농작물에 무해한 꿀벌과 비단실을 만들어 내는 유충 및 번데기, 다른 포유동물에 약한 독성을 가지므로 효율적인 살충제라 할 수 있겠다. 광범위한 진드기 제거에 효율을 가지는 본 연구 물질의 삼차원 분자 구조와 진드기 제거 효과와의 관계를 이해하기 위하여 분자내의 원자간 결합, 결합각, 입체적 구조와 단위 세포내의 분자 배열상태를 X-선 회절법으로 밝히고자 한다.

## 2. 실험

분말상의 fenothiocarb(S-4-phenoxybutyl dimethyl thiocarbamate),  $C_{13}H_{19}NO_2S$  시료(한농화학)를 acetone 용매에 용해시켜 포화상태로 만든 후 상온에서 서서히 증발시켜 비늘상의 무색결정을 얻었다. 증류수와 사염화탄소를 이용하여 측정할 밀도는  $1.36g/cm^3$  이며 단위세포상수에서 계산된 밀도는  $1.23g/cm^3$ 이었다.

0.50 x 0.44 x 0.60mm 크기의 무색 단결정을 흑연으로 단색화한 Mo-K $\alpha$ (0.71069Å) X-ray를 이용하는 Enraf Nonious CAD4 diffractometer를 이용 293±3K에서  $10^\circ < \theta < 12^\circ$  범위내의 25 회절반점에 대하여  $\theta$  배향을 최소화 하여 unit cell parameter를 정하였다.  $2\theta_{max}=49.87^\circ$ ,  $-9 < h < 9$ ,  $0 < k < 14$ ,  $0 < l < 10$  범

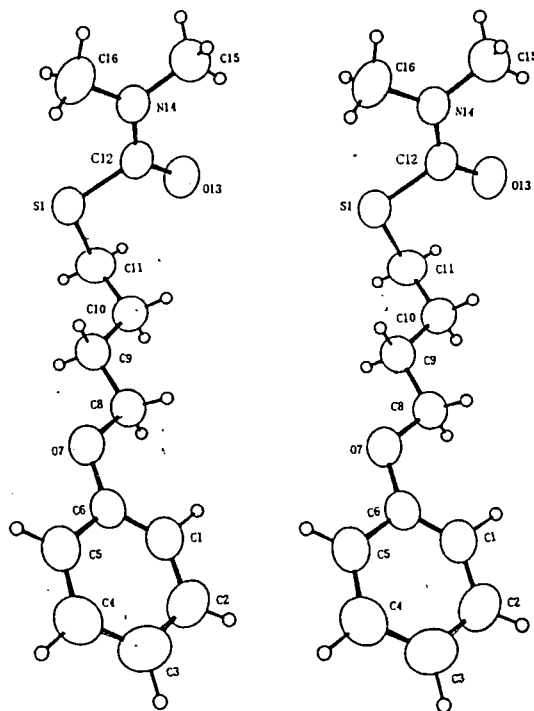


Fig. 1. Stereographic view of atomic numbering scheme and molecular conformation of Fenothiocarb

위에 있는 회절반점을  $\omega$ -2 $\theta$ ( $\omega$ -scan width= $0.8+0.35\tan\theta$ )주사방식으로 측정하여 총 1543개의 독립 회절반점을 얻었다.

3개의 표준 reflections을 매 3000초 마다 강도변화를 측정하고 매 200개의 회절반점을 측정한 이후 배향변화를 관측한 결과 4.8% 이하의 강도변화를 나타내었다. 측정된 강도자료에 대하여 LP 인자를 보정하고 구조인자  $F_{ohkl}$ 로 전환하여 구조해석 및 정밀화 작업에 이용하였으며 본 실험물질은 X-ray 흡수가 적은 유기화합물질이므로 흡수보정은 실행하지 않았다.

수소를 제외한 17개의 원자는 direct method (Shelxs 86 program)<sup>2)</sup>로 개략적인 위치를 결정하였으며 이를 비등방성 완전행렬로 정밀화 하였다(Shelxl 93 program)<sup>3)</sup>. 19개 수소는 이상적인 기하학 구조 위치로<sup>4)</sup> 정하였다. 이렇게 하여 얻어진 19개의 수소원자 좌표는 등방으로 17개의 비수소 원자는 비등방으로 정밀화를 반복하여 최종신뢰도값  $R=0.049$ 인 분자모형을 얻었으며 결정과 실험에 의한 data는 표 1에 나타내었

Table 1. Experimental and crystal data.

Chemical formula	: $C_{13}H_{19}NO_2S$
Molecular weight	: 253.4 g/mol
Crystal system	: Monoclinic
Unit cell dimension	: $a=9.045(1)\text{Å}$ , $b=14.577(2)\text{Å}$ , $c=10.727(2)\text{Å}$ , $\beta=103.56(1)^\circ$
Unit cell volume	: $V=1375.20(6)\text{Å}^3$
Space group	: $P2_1/c$
Density	: $D_c=1.28g/cm^3$
Molecular numbers per unit cell	: $Z=4$
Crystal shape	: Colourless needle shape
Crystal dimension	: 0.50 x 0.44 x 0.60mm
Diffractometer	: Enraf Nonious CAD4
Radiation	: $\lambda(\text{Mo-K}\alpha)=0.71069\text{Å}$
Absorption coefficient	: $\mu=2.3cm^{-1}$
Temperature	: 293±3K
Unique data number	: 1543
Final reliability factor	: 0.059

다. 이때 이용된 원자 산란인자는 International Table for X-ray Crystallography<sup>5)</sup>에 수록된 값을 사용하였고 이용된 회절반점은 1543개, 최종정밀화 과정에서 최대 Shift/e.s.d는 0.004, 최종차분 전자밀도지도에서 최대 잔여 peak height는 0.13e/Å<sup>3</sup>, 최소 잔여 peak hole 은 -0.12e/Å<sup>3</sup>이었다.

Table 2. Fractional atomic coordinates(x10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic thermal parameters for non-hydrogen atoms of fenothiocarb. U<sub>eq</sub>=1/3 Σ<sub>i,j</sub>U<sub>ij</sub>\* a<sup>2</sup>\*jajaj(x10<sup>3</sup>)Å<sup>2</sup>. The e.s.d.'s are in parentheses. Fractional atomic coordinates(x10<sup>3</sup>) and isotropic thermal parameters for hydrogen atoms of fenothiocarb.

atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
1) S(1)	8688 (9)	8493 (5)	262 (5)	.074 (3)
2) C(1)	6700 (3)	3783 (2)	-2426 (3)	.064 (6)
3) C(2)	6392 (4)	2969 (2)	-2968 (3)	.077 (4)
4) C(3)	5236 (4)	2542 (3)	-2585 (4)	.082 (3)
5) C(4)	4661 (4)	2937 (3)	-1631 (4)	.088 (5)
6) C(5)	5249 (3)	3748 (2)	-1069 (3)	.076 (4)
7) C(6)	6414 (3)	4174 (2)	-1474 (3)	.057 (4)
8) O(7)	6897 (2)	4985 (1)	-871 (2)	.081 (6)
9) C(8)	8089 (4)	5476 (2)	-1233 (3)	.066 (5)
10) C(9)	8477 (4)	6286 (2)	-361 (3)	.066 (5)
11) C(10)	9712 (4)	6880 (2)	-671 (3)	.070 (3)
12) C(11)	10171 (4)	7666 (2)	257 (4)	.075 (2)
13) C(12)	8810 (3)	9154 (2)	-1115 (3)	.063 (2)
14) O(13)	9749 (2)	8988 (1)	-1730 (2)	.090 (7)
15) N(14)	7800 (3)	9840 (2)	-1394 (2)	.064 (6)
16) C(15)	7800 (6)	10414 (3)	-2505 (4)	.088 (6)
17) C(16)	6652 (5)	10026 (3)	-699 (5)	.088 (4)
atom	x	y	z	U
18) H(1)	776 (3)	407 (2)	-270 (2)	.070
19) H(2)	678 (3)	273 (2)	-360 (3)	.090
20) H(3)	487 (4)	196 (3)	-298 (3)	.050
21) H(4)	391 (3)	263 (2)	-131 (3)	.090
22) H(5)	486 (3)	402 (2)	-42 (3)	.085
23) H(8A)	896 (3)	507 (2)	-120 (2)	.066
24) H(8B)	773 (3)	564 (2)	-212 (3)	.072
25) H(9A)	758 (3)	666 (2)	-43 (3)	.080
26) H(9B)	882 (3)	609 (2)	49 (3)	.079
27) H(10A)	1057 (4)	652 (2)	-68 (3)	.081
28) H(10B)	939 (3)	711 (2)	-154 (3)	.061
29) H(11A)	1051 (3)	746 (2)	112 (3)	.090
30) H(11B)	1098 (3)	799 (2)	-2 (2)	.069
31) H(15A)	610 (5)	1056 (4)	-107 (5)	.050
32) H(15B)	616 (5)	951 (3)	-53 (4)	.050
33) H(15C)	702 (5)	1022 (3)	3 (4)	.050
34) H(16A)	682 (5)	1040 (3)	-312 (4)	.050
35) H(16B)	784 (5)	1105 (3)	-230 (4)	.050
36) H(16C)	865 (5)	1028 (3)	-283 (4)	.050

Table 3. Anisotropic thermal parameters(x10<sup>3</sup>Å<sup>2</sup>) for the non-hydrogen atoms of fenothiocarb. Thermal parameter expression used is exp(-2π<sup>2</sup>(U<sub>11</sub>h<sup>2</sup>a<sup>2</sup>+U<sub>22</sub>k<sup>2</sup>b<sup>2</sup>+...+2U<sub>12</sub>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)
1) S(1)	80 (7)	64 (5)	68 (5)	-2(4)	0 (4)	30 (4)
2) C(1)	57 (2)	60 (2)	69 (2)	2 (2)	4 (2)	20 (1)
3) C(2)	73 (2)	72 (2)	80 (2)	-13(2)	8 (2)	21 (2)
4) C(3)	69 (2)	95 (3)	73 (2)	-12 (2)	-3(2)	10 (2)
5) C(4)	68 (2)	101 (3)	81 (2)	-1 (2)	-11(2)	32 (2)
6) C(5)	71 (2)	75 (2)	73 (2)	1 (2)	-3 (2)	34 (2)
7) C(6)	56 (2)	53 (2)	57 (2)	6 (1)	3 (1)	16 (1)
8) O(7)	82 (1)	75 (1)	70 (1)	-10 (1)	-15 (1)	42 (1)
9) C(8)	62 (2)	65 (2)	65 (2)	2 (2)	1 (2)	23 (2)
10) C(9)	67 (2)	63 (2)	63 (2)	5 (2)	4 (2)	20 (2)
11) C(10)	66 (2)	73 (2)	64 (2)	-2 (2)	4 (2)	23 (2)
12) C(11)	65 (2)	82 (3)	69 (2)	-3 (2)	0 (2)	8 (2)
13) C(12)	58 (2)	59 (2)	61 (2)	-9 (1)	-9 (1)	22 (1)
14) O(13)	84 (1)	93 (2)	87 (1)	2 (1)	6 (1)	55 (1)
15) N(14)	66 (1)	59 (1)	60 (1)	-2 (1)	0 (1)	26 (1)
16) C(15)	107 (3/77 (3)	71 (2)	71 (2)	4 (2)	1 (2)	30 (2)
17) C(16)	79 (2)	87 (3)	92 (3)	-11 (2)	10 (2)	39 (2)

### 3. 결과 및 고찰

fenothiocarb(S-4-phenoxybutyldimethylthiocarbamate), C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S는 phenoxybutyl기와 dimethyl-thiocarbamate기로 이루어져 있으며, 분자구조와 원자 번호 부여에 대한 입체 그림을 ORTEP<sup>6)</sup>으로 그림 1, 단위 세포내에서의 분자 배열은 그림 2에 나타내었다. 결정의 실험 data는 표 1에, 최종 비수소 원자 좌표와 수소원자 좌표를 표 2, 비수소원자의 비등방성 온도 인자는 표 3, 최종 원자 좌표로부터 계산된 결합길이, 결합각, 선택적인 비틀림 각은 표 4에 나타내었으며 각각의 최소자승평면과 이면각은 표 5에 나타내었다.

phenoxybutyl기의 벤젠고리의 C-C간 결합길이는 최소 C(1)-C(6) : 1.249(4)Å이고, 최대 C(5)-C(6) : 1.378(4)Å이며 평균결합길이는 1.344(5)Å로 crystalline benzene ring의 1.392Å<sup>7)</sup>보다 약간 작은 값을 나타내며 결합각은 각각 평균 119.6(4)° 로 이상적인 각 120° 에 거의 일치한다. phenoxy기의 C(6)-O(7)의 결합길이는 1.369(3)Å으로 O(7)-C(8)의 1.422(4)Å보다 상대적으로 작은 값을 나타내므로 C(6)-O(7)의 경우 약간의 이중결합의 특성을 보이고 있다. butyl기의 탄소간 결

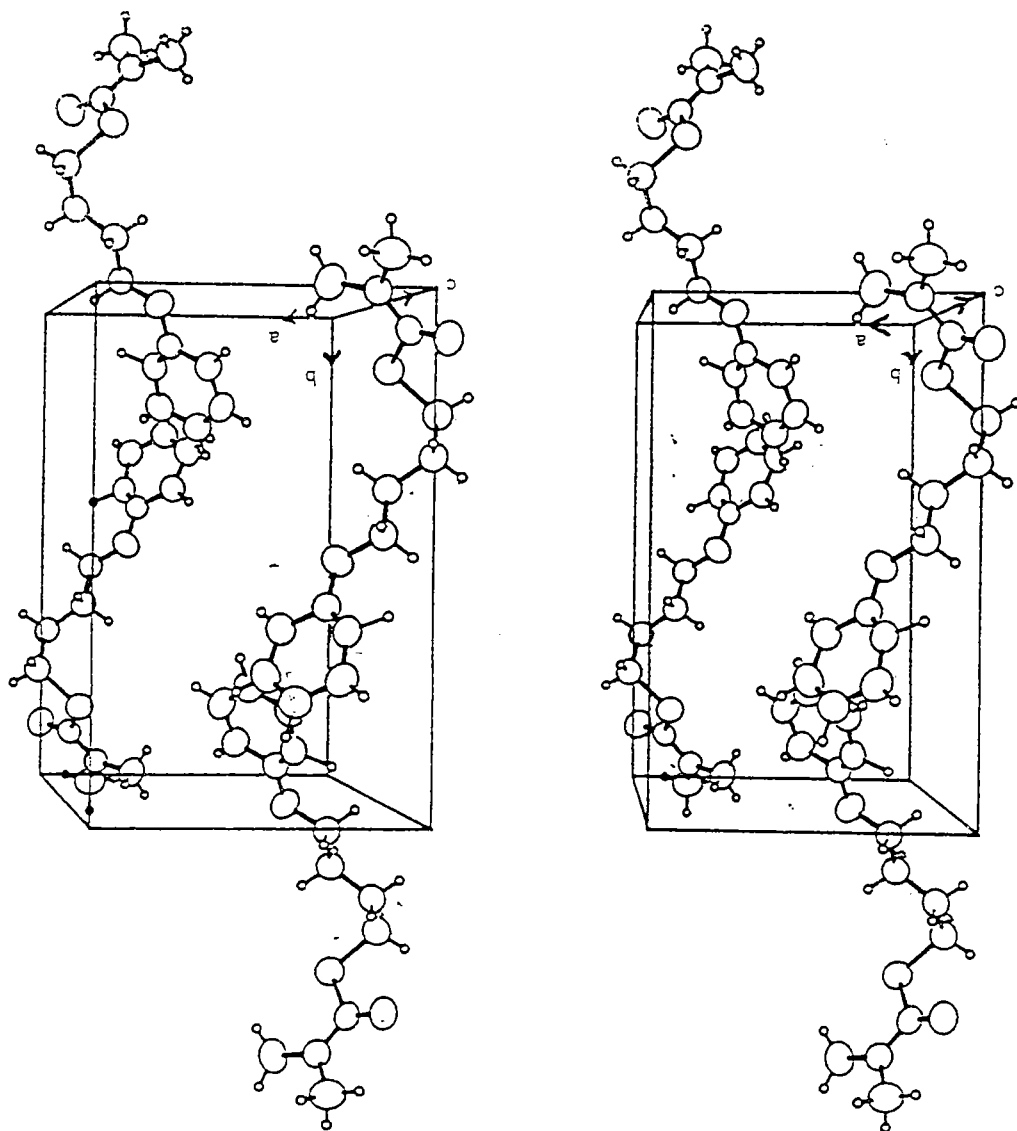


Fig. 2. Stereographic view of molecular packing in the crystal structure of Fenothiocarb.

합길이는 평균 1.506(3)Å이고 평균 결합각은 113.7(3)° 로 5-dodecyl-2-(1-hydroxyethyl)benzenimidazolium chloride의<sup>9)</sup> dodecyl기의 C-C 평균 결합길이가 1.516(6)Å, 평균결합각 113.7(3)° 인 값과 잘 일치한다.

dimethylthiocarbamate기의 C(16)-N(14)의 결합길이는 1.439(5)Å, N(14)-C(15)의 결합길이는 1.456(5)Å 이고, N(14)-C(12)의 결합길이는 1.340(4)Å로 보다 강한 결합을 이루고 있고 N,N-dimethyl-1H-pyrrole-

carboxamide의<sup>9)</sup> 1.454(3)Å, 1.465(3)Å, 0.346(3)Å와 거의 일치하며 carbonyl기의 강한 전자 수용능에 의한 것으로 사료된다. S(1)-C(11)의 결합길이는 1.804(8)Å, S(1)-C(12)의 결합길이는 1.789(7)Å이고 이의 결합각이 99.7(4)° 이며 (1Z,3Z)-1,4-diphenyl-1,4-bis(p-tolylmethylthio)buta-1,3-diene<sup>10)</sup>의 1.827(3)Å, 1.779(3)Å, 100.1(1)° 와 거의 일치하며 S(1)-C(11)이 보다 강하게 결합을 이루고 있는 것은 carbonyl기의

Table 4. Bond distances (Å), Bond angles(°) and selected torsion angle(°) with e.s.d.'s of fenothiocarb in parentheses.

Bond distances			
S(1)-C(11)	1.804 (8)	S(1) - C(12)	1.789 (7)
C(1)-C(2)	1.322 (4)	C(1) - C(6)	1.249 (4)
C(2)-C(3)	1.361 (5)	C(3) - C(4)	1.378 (6)
C(4)-C(5)	1.376 (5)	C(5) - C(6)	1.378 (4)
C(6)-O(7)	1.369 (3)	O(7) - C(8)	1.422 (4)
C(8)-C(9)	1.496 (4)	C(9) - C(10)	1.511 (5)
C(10)-C(11)	1.511 (5)	C(12) - O(13)	1.216 (3)
C(12)-N(14)	1.340 (4)	N(14) - C(15)	1.456 (5)
N(14)-C(16)	1.439 (5)		
C(1)-H(1)	1.15 (3)	C(2) - H(2)	.90 (3)
C(3)-H(3)	.97 (4)	C(4) - H(4)	.94 (3)
C(5)-H(5)	.94 (3)	C(8) - H(8A)	.98 (3)
C(8)-H(8B)	.96 (3)	C(9) - H(9A)	.97 (3)
C(9)-H(9B)	.94 (3)	C(10) - H(10A)	.94 (3)
C(10)-H(10B)	.97 (3)	C(11) - H(11A)	.95 (3)
C(11)-H(11B)	.97 (3)	C(15) - H(16A)	.97 (4)
C(15)-H(16B)	.95 (4)	C(15) - H(16C)	.94 (4)
C(16)-H(15A)	.96 (5)	C(16) - H(15B)	.91 (4)
C(16)-H(15C)	.82 (4)		
Bond angles			
C(3)-C(2)-C(1)	112.0 (3)	C(4)-C(3)-C(2)	118.9 (4)
C(5)-C(4)-C(3)	120.7 (3)	C(5)-C(6)-C(1)	111.9 (3)
C(6)-C(1)-C(2)	135.0 (3)	C(6)-C(5)-C(4)	119.6 (3)
O(7)-C(6)-C(1)	132.5 (3)	O(7)-C(6)-C(5)	115.0 (3)
C(8)-O(7)-C(6)	118.9 (2)	C(9)-C(8)-O(7)	108.0 (3)
C(10)-C(9)-C(8)	113.1 (3)	C(10)-C(11)-S(1)	114.8 (3)
C(11)-C(10)-C(9)	113.1 (3)	C(12)-S(1)-C(11)	99.7 (4)
O(13)-C(12)-S(1)	121.8 (3)	N(14)-C(12)-S(1)	114.6 (3)
N(14)-C(12)-O(13)	123.6 (3)	C(15)-N(14)-C(12)	118.7 (3)
C(16)-N(14)-C(12)	124.2 (3)	C(16)-N(14)-C(15)	117.0 (3)
Torsion angles			
C(12)-S(1)-C(11)-C(10)	-80.7(4)		
C(11)-S(1)-C(12)-N(14)	178.9(4)		
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-17.2(4)		
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-6.5(3)		
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	.7(3)		
C(4)-C(5)-C(6)-O(7)	178.8(4)		
C(5)-C(6)-O(7)-C(8)	-179.6(4)		
O(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-178.6(4)		
C(9)-C(10)-C(11)-S(1)	-63.6(4)		
S(1)-C(12)-N(14)-C(16)	-2.6(4)		
O(13)-C(12)-N(14)-C(16)	177.9(5)		
C(11)-S(1)-C(12)-O(13)	-1.6(3)		
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	17.6(4)		
C(2)-C(1)-C(6)-O(7)	171.8(6)		
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-3.3(3)		
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	6.2(3)		
C(1)-C(6)-O(7)-C(8)	-8.9(3)		
C(6)-O(7)-C(8)-C(9)	-175.4(3)		
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-176.6(4)		
S(1)-C(12)-N(14)-C(15)	-179.5(5)		
O(13)-C(12)-N(14)-C(15)	1.0(3)		

Table 5. Least squares planes for fenothiocarb.

Plane 1	
4.978x - 7.161y + 7.243z = -0.67524	
atom	shift
C(1)	-.071(3)
C(2)	.052(3)
C(3)	-.001(4)
C(4)	-.031(4)
C(5)	-.001(3)
C(6)	.045(3)
Plane 2	
-4.706x - 9.041y - 0.298z = -11.88451	
atom	shift
S(1)	-.009(7)
C(12)	-.002(3)
O(13)	.003(2)
N(14)	-.012(3)
C(15)	.004(5)
C(16)	.026(5)
Dihedral angle between plane 1 and plane 2 : 112.2°	

전자 수용능에 의해 sulfur 전자가 강하게 끌리는 현상으로 사료된다.

벤젠고리의 평면성은 표 5의 결과와 같이 최소자승면으로부터 최대 거리가 C(2)의 경우 0.052(3)Å, C(4)의 경우 -0.030(4)Å으로 거의 동일 평면을 이루고 있으며, thiocarbamate기의 최소자승 평면으로부터 최대 거리가 C(1)의 경우 -0.071(3)Å, C(6)의 경우 0.045(3)Å로 거의 동일 평면을 이루고 있고 두 평면간에는 112.2° 이면각을 이루고 있다.

phenoxy group과 butyl group간의 selected torsion angle은 C(5)-C(6)-O(7)-C(8) : -179.6(4)° C(1)-C(6)-O(7)-C(8) : -8.9° 로 거의 동일 평면을 이루고 있으며 butyl group와 thiocarbamate group과의 selected torsion angle이 C(9)-C(10)-C(11)-S(1) : 63.6° 을 이루고 있어 전체 분자 형태에 영향을 주고 있다.

결정은 c축 방향 2 회전 나선형으로 이상적으로 층진되어 있으며 분자간은 van der Waals결합력으로 이루어져 있다.

References

1. Ogawa, H., *Jpn. Pestic. Inf.*, No. 46. 11(1985).

2. Sheldrick, G. M., *SHELXS-86. Program for the Solution of Crystal Structures from diffraction Data*, Univ. of Göttingen, Germany(1986).
3. Sheldrick, G. M., *SHELXL-93. Program for the Refinement of Crystal Structure*, Univ. of Göttingen, Germany(1993).
4. Shin, W., *GEOM*. Seoul National University, Korea(1978).
5. *International Table for X-ray Crystallography*, Vol.4, Kynoch Press, Birmingham, England(1974).
6. Johnson, C. K., *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA(1971).
7. Cox, E. G., Cruickshank, D. W. J., and Smith, J. A. S., *Proc. Roy. Soc.*, A247, 1(1958).
8. Aubry, A., Brembilla, A., Faivre, V., and Lochon, P., *Acta Cryst.*, C51, 893(1995).
9. Linden, A., Wright A. D., and König, G. M., *Acta Cryst.*, C51, 744(1995).
10. Filmore, F., Hengyau, L., and Joseph, W. Z., *Acta Cryst.*, C51, 659(1995).