

## *N*-(Diphenylmethylene)aminomethylphosphonate의 결정 구조

김문집 · 박호종 · 김대영\*  
순천향대학교 물리학과, \*화학과

### The Crystal Structure of *N*-(Diphenylmethylene)aminomethylphosphonate

Moon-Jib Kim, Ho-Jong Park and Dae-Young Kim\*

Department of Physics and Department of Chemistry\*,  
Soonchunhyang University, Asan, Chungnam 336-745, Korea

#### 요 약

X-선 회절법을 이용하여 *N*-(Diphenylmethylene)aminomethylphosphonate의 결정 구조를 규명하였다. 이 결정의 결정계는 삼사정계이며 공간군은  $P\bar{1}$ 이다. 단위포 상수는  $a = 8.967(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.309(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.981(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 101.42(2)^\circ$ ,  $\beta = 92.22(2)^\circ$ ,  $\gamma = 92.23(2)^\circ$ ,  $V = 896.8(3) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 296 \text{ K}$ ,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.227 \text{ Mgm}^{-3}$ 이다. 회절반점들의 세기는 Enraf-Nonius CAD-4 Diffractometer로 얻었으며 MoK $\alpha$ 선( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ )을 사용하였다. 분자 구조는 직접법으로 풀었으며,  $F_0 > 4\sigma(F_0)$ 인 979개의 독립 회절 데이터에 대하여 최소자승법으로 209개의 변수를 정밀화하여 최종 신뢰도 값  $R = 7.3\%$ 을 얻었다.

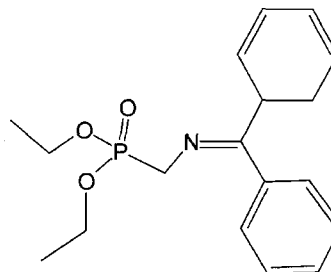
#### Abstract

The structure of *N*-(Diphenylmethylene)aminomethylphosphonate has been determined by X-ray diffraction methods. The crystal system is triclinic, space group  $P\bar{1}$ , unit cell constants,  $a = 8.967(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.309(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.981(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 101.42(2)^\circ$ ,  $\beta = 92.22(2)^\circ$ ,  $\gamma = 92.23(2)^\circ$ ,  $V = 896.8(3) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 296 \text{ K}$ ,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.227 \text{ Mgm}^{-3}$ . The intensity data were collected on an Enraf-Nonius CAD-4 Diffractometer with graphite monochromated MoK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ). The molecular structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares to a final  $R = 7.3\%$  for 979 unique observed  $F_0 > 4\sigma(F_0)$  reflections and 209 parameters.

#### 1. 서 론

아미노산 (amino acids) 과 구조적 유사성을 갖고 있는  $\alpha$ -aminophosphonic acids 유도체는 여러 가지 생리 활성을 갖고 있어 의약화학 및 유기합성 분야에서 흥미롭게 인식되고 있다.<sup>1,2)</sup>  $\alpha$ -Aminoalkylphosphonate 유도체의 생리 활성은 공간 구조와 밀접한 관계를 갖고 있어 *N*-(Diphenylmethylene)aminomethylphosphonate [ $C_{18}H_{22}N O_3P$ ; 이하 DAP]의 결정 구조는 생리 활성과 DAP의 3차원적 구조 사이의 생화학적 역학 관계를 이해하는데

기본 자료로 사용할 수 있으므로 의미가 크다고



Scheme I. ( $C_{18}H_{22}N O_3P$ ; DAP).

생각한다.

본 연구에서는 Scheme I의 구조를 갖는 새로운 화합물인 DAP의 3차원적 결정 및 분자구조를 단결정 X-선 회절법으로 밝힘으로써 분자 내에서 원자들의 결합길이, 결합각과 conformation 및 평면성을 검토하고 분자들의 배열을 규명하였다.

## 2. 실험

본 실험에서 사용한 *N*-(Diphenylmethylene)amino-

**Table 1. Experimental data of DAP**

Crystal data	Mo K $\alpha$ radiation
[C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N O <sub>3</sub> P]	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$M_r = 331.3$	Cell parameters from 25 reflections
Triclinic	$\theta = 4.91 \sim 11.91^\circ$
$P\bar{1}$	$\mu = 0.167 \text{ mm}^{-1}$
$a = 8.967(2) \text{ \AA}$	$T = 296 \text{ K}$
$b = 9.309(2) \text{ \AA}$	plate
$c = 10.981(2) \text{ \AA}$	$0.3 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}$
$\alpha = 101.42(2)^\circ$	colorless
$\beta = 92.22(2)^\circ$	
$\gamma = 92.23(2)^\circ$	
$V = 896.8(3) \text{ \AA}^3$	
$Z = 2$	
$D_x = 1.227 \text{ Mg m}^{-3}$	
Data collection	
Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer	$\theta_{\max} = 25^\circ$
$\omega/2\theta$ scans	$h = -10 \rightarrow 10$
Absorption correction : none	$k = -11 \rightarrow 10$
3328 measured reflections	$l = 0 \rightarrow 13$
3148 independent reflections	3 standard reflections monitored every 200 reflections intensity decay : none
Refinement	
Refinement on $F^2$	
$R = 0.0732$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.000$
$S = 0.912$	$\Delta\rho_{\max} = 0.216 \text{ e\AA}^{-3}$
$wR = 0.1829$	$\Delta\rho_{\min} = -0.238 \text{ e\AA}^{-3}$
979 reflections [ $F_o > 4\sigma(F_o)$ ]	Extinction coefficient : none
209 parameters	Atomic scattering factors from International Tables for X-ray
All H-atoms parameters refined	Crystallography (1992, vol. C, tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0595 \times P)^2]$ where	
$P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \times F_c^2]/3$	

methylphosphonate[C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>3</sub>P; DAP]의 단결정은 무색의 판상형으로 크기는  $0.3 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}$ 이다.  $4.91^\circ \leq \theta \leq 11.91^\circ$  사이의 25개 회절 반점을 측정하여  $a = 8.967(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.309(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.981(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 101.42(2)^\circ$ ,  $\beta = 92.22(2)^\circ$ ,  $\gamma = 92.23(2)^\circ$ ,  $V = 896.8(3) \text{ \AA}^3$ 으로 결정계는 triclinic, 단위포당 분자수는  $Z = 2$ 을 알았으며, 실험실의 온도는  $T = 296 \text{ K}$ 였다. 회절 데이터 측정은  $1.9^\circ \leq \theta \leq 25.0^\circ$ ,  $-10 \leq h \leq 10$ ,  $-11 \leq k \leq 10$ ,  $0 \leq l \leq 13$  사이에서 3328개의 회절 데이터를 수집하였고, 독립 회절 반점 수는 3148개이다. 사용한 X-ray diffractometer는 Enraf-Nonius CAD-4, 파장은 graphite로 단색화한 MoK $\alpha$ 이고  $\omega/2\theta$ 로 scan하였다. 측정된 회절 데이터는 Lorentz-polarization factor를 보정하였으며,  $\mu x$ 가 0.05이므로 흡수보정은 고려하지 않았다. 측정된 회절 데이터로부터 공간군은 centrosymmetry인  $P\bar{1}$ 임을 알았다. 수소를 제외한 23개 원자의 초기 좌표는

**Table 2. Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for non-hydrogen atoms of DAP. The e.s.d.'s are in parentheses**

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

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
PC(1)	0.2631(2)	0.4455(2)	0.8788(2)	0.052(1)
C(2)	0.7285(7)	-0.0056(7)	0.6828(6)	0.060(2)
C(3)	0.7722(8)	-0.1437(9)	0.6968(7)	0.077(2)
C(4)	0.7090(9)	-0.2126(8)	0.7806(8)	0.078(2)
C(5)	0.6017(9)	-0.1465(8)	0.8531(7)	0.074(2)
C(6)	0.5562(8)	-0.0097(8)	0.8409(6)	0.067(2)
C(7)	0.6229(7)	0.0626(7)	0.7570(6)	0.042(2)
C(8)	0.5791(7)	0.2124(7)	0.7478(6)	0.043(2)
C(9)	0.6448(7)	0.2825(7)	0.6497(6)	0.043(2)
C(10)	0.7658(8)	0.3801(8)	0.6776(7)	0.067(2)
C(11)	0.8262(9)	0.4437(9)	0.5861(9)	0.082(3)
C(12)	0.7680(10)	0.4079(10)	0.4687(9)	0.084(3)
C(13)	0.6485(10)	0.3121(11)	0.4387(7)	0.094(3)
N(14)	0.5880(8)	0.2461(8)	0.5299(7)	0.076(2)
C(15)	0.4935(6)	0.2773(6)	0.8293(5)	0.052(2)
O(16)	0.4484(6)	0.4264(7)	0.8247(6)	0.056(2)
O(17)	0.2436(4)	0.4208(5)	1.0047(4)	0.063(1)
C(18)	0.1565(5)	0.3448(5)	0.7766(4)	0.071(1)
C(19)	0.1238(8)	0.1949(9)	0.7787(7)	0.086(3)
O(20)	0.1448(10)	0.1040(10)	0.6555(8)	0.120(3)
C(21)	0.2305(5)	0.6013(5)	0.8550(4)	0.071(2)
C(22)	0.1147(11)	0.6837(11)	0.9124(11)	0.147(5)
	0.1262(10)	0.8312(9)	0.9111(10)	0.132(4)

**Table 3. Fractional atomic coordinates for hydrogen atoms of DAP**

Atom	x	y	z
H(1)	0.7709	0.0398	0.6233
H(2)	0.8460	-0.1891	0.6478
H(3)	0.7388	-0.3049	0.7887
H(4)	0.5586	-0.1937	0.9111
H(5)	0.4809	0.0338	0.8891
H(9)	0.8072	0.4035	0.7584
H(10)	0.9071	0.5111	0.6056
H(11)	0.8105	0.4497	0.4072
H(12)	0.6071	0.2907	0.3578
H(13)	0.5088	0.1769	0.5092
H(15A)	0.4506	0.4423	0.7401
H(15B)	0.5167	0.4983	0.8769
H(18A)	0.0215	0.1821	0.8015
H(18B)	0.1892	0.1644	0.8403
H(19A)	0.1224	0.0029	0.6575
H(19B)	0.2466	0.1160	0.6337
H(19C)	0.0793	0.1339	0.5949
H(21A)	0.0202	0.6435	0.8711
H(21B)	0.1126	0.6720	0.9982
H(22A)	0.0429	0.8787	0.9512
H(22B)	0.1264	0.8446	0.8267
H(22C)	0.2175	0.8733	0.9546

SHELXS<sup>3)</sup>를 사용한 direct methods로 결정하였으며, SHELXL-97<sup>4)</sup>을 사용하여 full-matrix least-squares 방법으로 정밀화하였다. 22개의 수소 원자의 위치는 기하학적으로 계산하였다.

정밀화 계산은  $\Sigma\omega(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ 을 최소화하였으

**Table 4. Bond lengths (Å) and Angles (°) for non-hydrogen atoms of DAP. The e.s.d.'s are in parentheses**

P-O(16)	1.462(4)	O(16)-P-O(20)	116.9(3)
P-O(20)	1.560(5)	O(16)-P-O(17)	113.9(3)
P-O(17)	1.575(5)	O(20)-P-O(17)	101.6(3)
P-C(15)	1.790(6)	O(16)-P-C(15)	115.6(3)
C(1)-C(6)	1.366(8)	O(20)-P-C(15)	100.6(3)
C(1)-C(2)	1.394(9)	O(17)-P-C(15)	106.5(3)
C(2)-C(3)	1.350(8)	C(6)-C(1)-C(2)	119.5(6)
C(3)-C(4)	1.360(9)	C(3)-C(2)-C(1)	120.9(7)
C(4)-C(5)	1.381(9)	C(2)-C(3)-C(4)	119.8(7)
C(5)-C(6)	1.384(8)	C(3)-C(4)-C(5)	120.3(7)
C(6)-C(7)	1.485(8)	C(4)-C(5)-C(6)	120.0(7)
C(7)-N(14)	1.276(7)	C(1)-C(6)-C(5)	119.3(6)
C(7)-C(8)	1.493(8)	C(1)-C(6)-C(7)	120.6(6)
C(8)-C(13)	1.365(8)	C(5)-C(6)-C(7)	120.2(6)
C(8)-C(9)	1.373(8)	N(14)-C(7)-C(6)	117.6(5)
C(9)-C(10)	1.380(9)	N(14)-C(7)-C(8)	123.6(6)
C(10)-C(11)	1.345(9)	C(6)-C(7)-C(8)	118.6(6)
C(11)-C(12)	1.354(10)	C(13)-C(8)-C(9)	119.1(6)
C(12)-C(13)	1.391(9)	C(13)-C(8)-C(7)	120.1(6)
N(14)-C(15)	1.471(7)	C(9)-C(8)-C(7)	120.7(6)
O(17)-C(18)	1.419(8)	C(8)-C(9)-C(10)	120.3(7)
C(18)-C(19)	1.469(9)	C(11)-C(10)-C(9)	119.9(7)
O(20)-C(21)	1.409(8)	C(10)-C(11)-C(12)	121.0(7)
C(21)-C(22)	1.376(10)	C(11)-C(12)-C(13)	119.4(8)
		C(8)-C(13)-C(12)	120.2(7)
		C(7)-N(14)-C(15)	119.6(5)
		N(14)-C(15)-P	108.3(4)
		C(18)-O(17)-P	122.0(4)
		O(17)-C(18)-C(19)	109.9(7)
		C(21)-O(20)-P	122.3(5)
		C(22)-C(21)-O(20)	114.9(7)

**Table 5. Torsion angles (°) for non-hydrogen atoms of DAP. The e.s.d.'s are in parentheses**

O(16)-P-C(15)-N(14)	58.4(5)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-175.4(6)
O(17)-P-C(15)-N(14)	-69.2(5)	C(5)-C(6)-C(7)-N(14)	8.5(9)
O(20)-P-C(15)-N(14)	-174.8(4)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-97.8(8)
C(15)-P-O(17)-C(18)	88.7(6)	C(6)-C(7)-C(8)-C(13)	79.9(8)
O(16)-P-O(17)-C(18)	-39.9(6)	N(14)-C(7)-C(8)-C(9)	78.0(9)
O(20)-P-O(17)-C(18)	-166.4(5)	N(14)-C(7)-C(8)-C(13)	104.3(8)
C(15)-P-O(20)-C(21)	-162.4(6)	C(6)-C(7)-N(14)-C(15)	179.4(5)
O(16)-P-O(20)-C(21)	-36.5(7)	C(8)-C(7)-N(14)-C(15)	3.6(9)
O(17)-P-O(20)-C(21)	88.1(6)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	179.6(7)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	1.7(11)	C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	1.9(11)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-3.0(10)	C(7)-C(8)-C(13)-C(12)	179.5(7)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	177.3(6)	C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	-2.8(11)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.4(12)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-1.2(12)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.4(12)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	1.3(14)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.8(11)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-2.1(14)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	3.0(10)	C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	2.9(12)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-177.2(6)	C(7)-N(14)-C(15)-P	146.7(5)
C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	4.3(9)	P-O(17)-C(18)-C(19)	-130.8(6)
C(1)-C(6)-C(7)-N(14)	-171.8(6)	P-O(20)-C(21)-C(22)	162.3(7)

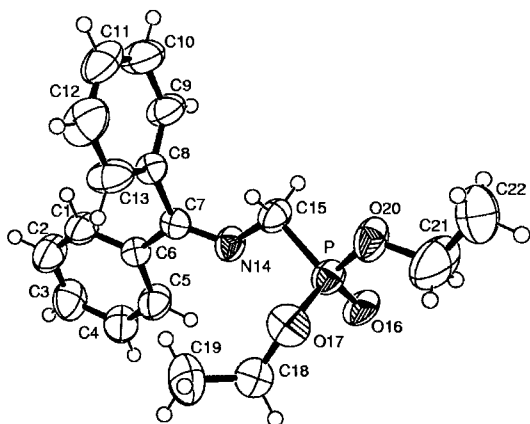


Fig. 1. Perspective view of the title compound with the atomic numbering. Ellipsoids for non-H atoms correspond to 50% probability.

며  $\omega = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0595P)^2]$ ,  $P = [\text{Max}(F_o^2) + 2F_c^2]/3$  이고 변수의 개수는 209개이다. 독립 회절 데이터 ( $N_f$ )와 파라미터 수 ( $N_p$ )의 비는  $N_f/N_p = 4.68$ 이고, 최종신뢰도 인자는  $F_o > 4\sigma(F_o)$  인 979개의 독립 회절 데이터에 대해  $R = 0.0732$ ,  $wR2 = 0.1829$ 이다. 모든 계산은 Pentium PC를 사용하였으며, data reduction 및 계산은 WinGX<sup>5)</sup>를 사용하였다. 실험에 대한 전반적인 사항은 Table 1에 정리하였고, 비수소 원자들의 좌표와 equivalent isotropic temperature factor는 Table 2에, 수소원자들의 좌표는 Table 3에 나타냈으며, 분자내의 결합길이 및 결합각을 Table 4에, torsion angle은 Table 5에 나타내었다.

### 3. 결론 및 고찰

본 실험에서 사용한 DAP의 결정계는 triclinic이고, 공간군은  $P\bar{1}$ , 분자 수는  $Z = 2$ 이며, 이에 대한 분자 구조와 번호 붙임은 Fig. 1에 나타내었고, 단위포 내의 packing을 Fig. 2에 나타내었다.

DAP 분자내에 존재하는 두 개의 benzene ring의 평균 결합길이는 각각 1.373 Å, 1.368 Å으로 일반적인 결합길이 1.395 Å<sup>6)</sup> 보다 약간 짧게 나타났다. 본 구조 내에 존재하는 이중결합 C(7)=N(14)와 P=O(16)의 결합길이는 각각 1.276(7) Å과 1.462(4) Å으로 일반적인 결합길이와 잘 일치한다. C-C, C-O 단일 결합길이는 각각 평균 1.456 Å, 1.414 Å으로 C-O 단일결합은 일반적인 결합길이와 잘 일치하나, C-C 단일결합은 일반적인 결합길이 1.541(3) Å 보다 짧게 나타났다. 그리고 N(14)-C(15), P-O(17), P-O(20), P-C(15)간의 단일결합길이는 각각 1.471(7) Å, 1.575(5) Å, 1.560(5) Å, 1.779(6) Å으로 타 문헌에서 보고되어진 값들과 잘 일치한다.<sup>7)</sup>

DAP 분자내에 존재하는 두 개의 benzene ring의 평균 결합각은 각각 120.0(5)<sup>°</sup>와 120.0(6)<sup>°</sup>로서 이상적인 benzene ring이 갖는 결합각 120<sup>°</sup>와 잘 일치하고 있다. P를 중심으로 하는 tetrahedral 구조는 100.6<sup>°</sup>로부터 116.9<sup>°</sup>의 각을 이루고 있어 약간 찌그러진 사면체각을 이루고 있으나 평균 결합각은 109.2<sup>°</sup>이다. P-O(20)-C(21)-C(22), P-C(15)-N(14)-C(7), P-C(17)-C(18)-C(19)의 torsion angle은

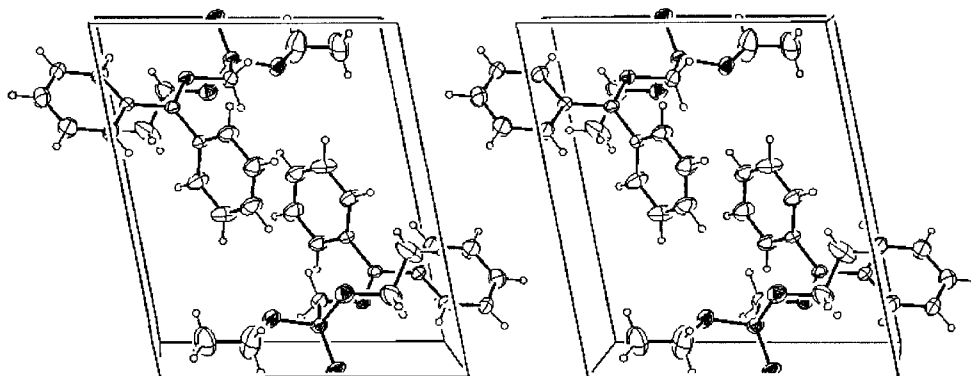


Fig. 2. A stereoscopic view of the packing for the title compound. The c-axis is vertical and b-axis horizontal.

각각 162.3(7)°, 146.7(5)°, -130.8(6)°을 이루고 있다.

두 개의 benzene ring A와 B는 (Fig. 1) 각각 -0.014~0.012 Å, -0.011~0.013 Å에서 최적 평면을 이루고 있고, benzene ring A의 최적 평면과 C(7), N(14), C(15)는 각각 -0.061 Å, -0.244 Å, -0.311 Å 떨어져 있고, benzene ring B의 최적 평면에 대해서는 -0.007 Å, -1.022 Å, 2.324 Å 떨어져 있다. benzene ring A와 B는 84.87°의 이면각을 이루고 있다. Table 2에서 C(19), C(21), C(22)의 온도 인자는 분자의 단말에 위치하여 약간 크게 나왔다.

분자 간의 가장 가까운 intermolecular contact는 C(3)와 O(16)가 (-x + 1, -y, -z + 2) symmetry로 3.361(10) Å으로 분자간 packing은 van der Waals 결합을 하고 있다.

### 참고문헌

- 1) (a) R. L. Hilderbrand, In the Role of Phosphonates in Living Systems, CRC Press: Boca Raton, FL (1983).
- (b) J. A. Boutin, C. A. Cudennec, P. Hautefaye, G. Lavielle, A. Pierre and C. Schaeffer, *J. Med. Chem.*, **34**, 1991 (1998).
- (c) P. A. Bartlett and W. B. Kezer, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4282 (1984).
- (d) P. A. Bartlett and P. P. Giannousis, *J. Med. Chem.*, **30**, 1603 (1987).
- 2) (a) F. R. Atherton, C. H. Hassel and R. W. Lambert, *J. Med. Chem.*, **29**, 29 (1986).
- (b) J. G. Allen, F. R. Atherton, C. H. Hassel, S. W. Holmes, R. W. Lambert, L. J. Nisbet, L. J. Ringrose and P. S. Ringrose, *Nature*, **56**, 272 (1978).
- 3) G. M. Sheldrick, "SHELXS-97", Program for the solution of crystal structures, Univ. of Göttingen, Germany (1997).
- 4) G. M. Sheldrick, "SHELXL-97", Program for the refinement of crystal structures, Univ. of Göttingen, Germany (1997).
- 5) L. J. Farrugia, "WinGX-2002", program for crystal structure determination, Univ. of Glasgow, Scotland (2002).
- 6) International Tables For X-Ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press Birmingham, England (1986).
- 7) G. Gunter, W. Bernd and V. Dieter, Sodium Cyclododecylphosphonic Acid Monoethyl Ester Trihydrate, *Acta Cryst.*, **C51**, 1251 (1995).