

C₁₃H₁₅N₃O₃의 결정 구조

박해윤^a · 김문집 · 박호종

^a순천향대학교 화학과, 물리학과

The Crystal Structure of C₁₃H₁₅N₃O₃

Hai-Yoon Park^a, Moon-Jib Kim and Ho-Jong Park

Department of Chemistry^a, and Department of Physics, Soonchunhyang University,
Asan, Chungnam 336-745, Korea

요 약

X-선 회절법을 이용하여 C₁₃H₁₅N₃O₃의 분자 및 결정구조를 해석하였다. 이 결정의 결정계는 Monoclinic이고 공간군은 P2₁/c이며, 단위포 상수는 $a = 12.9955(9) \text{ \AA}$, $b = 7.7137(5) \text{ \AA}$, $c = 13.4699(11) \text{ \AA}$, $\beta = 107.86(1)^\circ$, $V = 1285.2(1) \text{ \AA}^3$, $T = 296 \text{ K}$, $Z = 4$, $D_c = 1.350 \text{ Mgm}^{-3}$ 이다. 회절반점들의 세기는 Enraf-Nonius CAD-4 Diffractometer로 얻었으며 Mo K α 선($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)을 사용하였다. 분자구조는 Direct method로 풀었으며, $F_0 > 4\sigma(F_0)$ 인 1644개의 독립 회절 데이터에 대하여 최소자승법으로 193개의 변수를 정밀화하여 최종 신뢰도 값 $R = 4.19\%$ 을 얻었다.

Abstract

The structure of C₁₃H₁₅N₃O₃ has been determined by X-ray diffraction methods. The crystal system is monoclinic, space group P2₁/c, unit cell constants, $a = 12.9955(9) \text{ \AA}$, $b = 7.7137(5) \text{ \AA}$, $c = 13.4699(11) \text{ \AA}$, $\beta = 107.86(1)^\circ$, $V = 1285.2(1) \text{ \AA}^3$, $T = 296 \text{ K}$, $Z = 4$, $D_c = 1.350 \text{ Mgm}^{-3}$. The intensity data were collected on an Enraf-Nonius CAD-4 Diffractometer with graphite monochromated Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The molecular structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least squares to a final $R = 4.19\%$ for 1644 unique observed $F_0 > 4\sigma(F_0)$ reflections and 193 parameters.

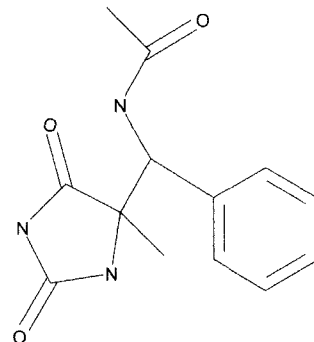
1. 서 론

X-선 회절 법에 의한 단결정의 3차원적 구조를 해명함으로써 분자내 원자간의 결합길이와 결합각을 얻을 수 있고 분자의 conformation, 평면성들과 단위세포 내의 분자들의 배열 등을 상세히 규명할 수 있다.

수많은 과학자들은 간단한 분자에서 거대 분자 즉 단백질, 핵산 등에 대한 구조를 활발히 연구하며, 특히 biological activities가 있는 물질의 분자 구조를 밝히려고 노력하고 있다.

본 실험에서는 C₁₃H₁₅N₃O₃의 3차원적 결합 및 분자구조를 단결정 X-선 회절법으로 밝힘으로써

분자 내에서 원자들의 결합길이, 결합각과 conformation 및 평면성을 검토하고 분자들의 배열을 해석하는데 이 연구의 목적을 준다.



2. 실험

본 실험에서 사용한 의 단결정은 무색의 육면체 형으로 크기는 0.3×0.3×0.35 mm이다. 4.93° ≤ θ ≤ 10.95° 사이에 25개 회절 반점을 측정하여 a = 12.9955(9) Å, b = 7.7137(5) Å, c = 13.4699(11) Å, β = 107.86(1)°이고, V = 1285.2(1) Å³으로 결정계는 Monoclinic, 단위포당 분자수는 Z = 4임을 알았으며, 회절데이터 측정은 1.65° ≤ θ ≤ 24.97°, -15 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 9, 0 ≤ l ≤ 16 사이에서 2358개의 회절 데이터를 수집하였고, 독립 회절 반점수는 2249개이다. 사용한 X-ray diffractometer는 Enraf-Nonius CAD-4, 파장은 graphite로 단색화한 Mo Kα이고 ω/2θ로 scan하였다. 측정된 회절데

이터는 Lorentz-Polarization factor를 보정하였으며, μx가 각각 0.03 이므로 흡수보정을 고려하지 않았다. 측정된 회절데이터로부터 소멸관계를 조사하여 (h0l : l = 2n), (0k0 : k = 2n), (00l : l = 2n) 일 때 반사가 일어나지 않는 회절조건과 Z = 4라는 사실로부터 공간군이 centrosymmetry인 P2₁/c임을 알았다. 수소를 제외한 19개 원자의 초기좌표는 SHELXS¹⁾를 사용한 Direct method로 결정하였으며, SHELXL-97²⁾을 사용하여 full-matrix least-square 방법으로 정밀화하였다. 13개의 수소원자 위치는 기하학적으로 계산하였으며, N(2)와 N(3)의 수소는 전자밀도로 부터 찾았다.

정밀화 계산은 $\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ 을 최소화하였으며 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0718 \times P)^2]$, $P = [\text{Max}(F_o^2,$

Table 1. Experimental data C₁₃H₁₅N₃O₃

Crystal data	Mo Kα radiation
[C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₃]	λ = 0.71073 Å
M _r = 261.28	Cell parameters from 25 reflections
Monoclinic	θ = 4.93°~10.95°
P2 ₁ /c	μ = 0.10 mm ⁻¹
a = 12.9955(9) Å	T = 296 K
b = 7.7137(5) Å	Block
c = 13.4699(11) Å	0.3×0.3×0.35 mm
β = 107.86(1)°	colorless
V = 1285.2(1) Å ³	
Z = 4	
D _x = 1.350 Mgm ⁻³	
Data collection	
Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer	θ _{max} = 25°
ω/2θ scans	h = -15 → 14
Absorption correction : none	k = 0 → 9
2358 measured reflections	l = 0 → 16
2249 independent reflections	3 standard reflections monitored every 200 reflections
	intensity decay : none
Refinement	
Refinement on F ²	
R = 0.0419	(Δ/σ) _{max} = 0.000
S = 1.109	Δρ _{max} = 0.345 eÅ ⁻³
wR = 0.1239	Δρ _{min} = -0.193 eÅ ⁻³
1644 reflections [F _o > 4σ(F _o)]	Extinction coefficient : none
193 parameters	Atomic scattering factors from International Tables for X-ray Crystallography (1992, vol. C, tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4)
All H-atoms parameters refined	
w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0718612 × P) ²]	
where	
P = [Max(F _o ² , 0) + 2 × F _c ²]/3	

0) + $2 \times F_c^2/3$ 이고 변수의 개수는 193개이다. 독립 회절 데이터 (N_p)와 파라미터수 (N_p)의 비는 $N_p/N_p = 11.7$ 이고, 최종신뢰도 인자는 $F_o > 4\sigma(F_o)$ 인 1644개의 독립 회절 데이터에 대해 $R = 0.0419$,

Table 2. Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for non-hydrogen atoms of $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$. The e.s.d.'s are in parentheses.

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

Atom	x	y	z	U_{eq}
O(1)	-0.0444(1)	0.3777(2)	0.2038(1)	0.056(1)
O(2)	0.1467(1)	0.4758(2)	0.5438(1)	0.044(1)
O(3)	0.2418(1)	0.1172(2)	0.6386(1)	0.048(1)
N(1)	0.1365(1)	0.3472(2)	0.2937(1)	0.037(1)
N(2)	0.0276(1)	0.4337(2)	0.3801(1)	0.037(1)
N(3)	0.1976(1)	0.0910(2)	0.4642(1)	0.032(1)
C(1)	0.0331(2)	0.3847(3)	0.2826(2)	0.038(1)
C(2)	0.1261(2)	0.4373(2)	0.4524(2)	0.032(1)
C(3)	0.2077(2)	0.3862(2)	0.3976(1)	0.033(1)
C(4)	0.2818(2)	0.5388(3)	0.3972(2)	0.051(1)
C(5)	0.2718(1)	0.2259(2)	0.4524(1)	0.030(1)
C(6)	0.3499(1)	0.1581(3)	0.3985(1)	0.033(1)
C(7)	0.3160(2)	0.0539(3)	0.3108(2)	0.048(1)
C(8)	0.3885(2)	-0.0082(4)	0.2641(2)	0.062(1)
C(9)	0.4965(2)	0.0307(4)	0.3039(2)	0.061(1)
C(10)	0.5310(2)	0.1348(3)	0.3894(2)	0.054(1)
C(11)	0.4586(2)	0.1985(3)	0.4368(2)	0.042(1)
C(12)	0.1919(2)	0.0422(3)	0.5583(1)	0.033(1)
C(13)	0.1227(2)	-0.1112(3)	0.5603(2)	0.050(1)

Table 3. Fractional atomic coordinates for hydrogen atoms of $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$.

Atom	x	y	z
H(N1)	0.1585	0.3046	0.2447
H(N2)	-0.0293	0.4520	0.3913
H(N3)	0.1643	0.0340	0.4104
H1(C4)	0.3335	0.5057	0.3628
H2(C4)	0.3191	0.5724	0.4677
H3(C4)	0.2396	0.6346	0.3609
H(C5)	0.3146	0.2621	0.5226
H(C7)	0.2431	0.0258	0.2833
H(C8)	0.3644	-0.0773	0.2049
H(C9)	0.5456	-0.0136	0.2728
H(C10)	0.6038	0.1630	0.4161
H(C11)	0.4831	0.2695	0.4951
H1(C13)	0.0901	-0.1527	0.4905
H2(C13)	0.0671	-0.0784	0.5899
H3(C13)	0.1662	-0.2013	0.6018

$wR = 0.1239$ 이다. 모든 계산은 Pentium PC를 사용하여, data reduction 및 계산은 WinGX³⁾를

Table 4. Bond lengths (\AA) and angles ($^\circ$) for non-hydrogen atoms of $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$. The e.s.d.'s are in parentheses

O(1)-C(1)	1.219(2)
O(2)-C(2)	1.214(2)
O(3)-C(12)	1.224(2)
N(1)-C(1)	1.338(2)
N(1)-C(3)	1.453(2)
N(2)-C(2)	1.350(2)
N(2)-C(1)	1.390(3)
N(3)-C(12)	1.345(2)
N(3)-C(5)	1.460(2)
C(2)-C(3)	1.518(3)
C(3)-C(4)	1.522(3)
C(3)-C(5)	1.546(3)
C(5)-C(6)	1.510(2)
C(6)-C(11)	1.383(3)
C(6)-C(7)	1.384(3)
C(7)-C(8)	1.370(3)
C(8)-C(9)	1.373(3)
C(9)-C(10)	1.362(3)
C(10)-C(11)	1.379(3)
C(12)-C(13)	1.492(3)
C(1)-N(1)-C(3)	112.6(2)
C(2)-N(2)-C(1)	112.1(2)
C(12)-N(3)-C(5)	122.1(2)
O(1)-C(1)-N(1)	128.4(2)
O(1)-C(1)-N(2)	124.5(2)
N(1)-C(1)-N(2)	107.1(2)
O(2)-C(2)-N(2)	127.1(2)
O(2)-C(2)-C(3)	125.9(2)
N(2)-C(2)-C(3)	107.0(2)
N(1)-C(3)-C(2)	100.9(1)
N(1)-C(3)-C(4)	111.9(2)
C(2)-C(3)-C(4)	109.8(2)
N(1)-C(3)-C(5)	112.6(2)
C(2)-C(3)-C(5)	109.3(2)
C(4)-C(3)-C(5)	111.8(2)
N(3)-C(5)-C(6)	111.7(2)
N(3)-C(5)-C(3)	110.1(1)
C(6)-C(5)-C(3)	113.0(1)
C(11)-C(6)-C(7)	118.1(2)
C(11)-C(6)-C(5)	120.2(2)
C(7)-C(6)-C(5)	121.8(2)
C(8)-C(7)-C(6)	120.7(2)
C(9)-C(8)-C(7)	120.6(2)
C(10)-C(9)-C(8)	119.4(2)
C(9)-C(10)-C(11)	120.5(2)
C(10)-C(11)-C(6)	120.7(2)
O(3)-C(12)-N(3)	122.3(2)
O(3)-C(12)-C(13)	121.2(2)
N(3)-C(12)-C(13)	116.6(2)

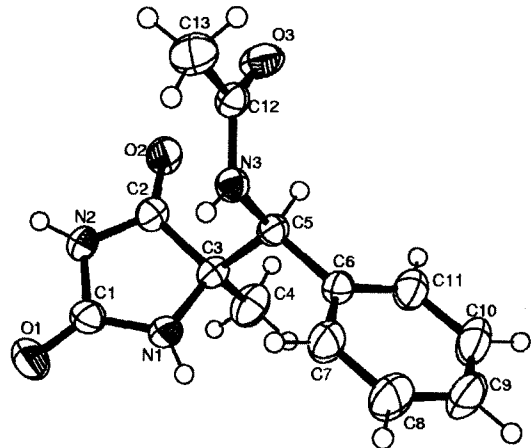
Table 5. Torsion angles (°) for non-hydrogen atoms of C₁₃H₁₅N₃O₃. The e.s.d.'s are in parentheses

C(3)-N(1)-C(1)-O(1)	174.7(2)
C(3)-N(1)-C(1)-N(2)	-5.9(2)
C(1)-N(1)-C(3)-C(2)	5.9(2)
C(1)-N(1)-C(3)-C(4)	-110.8(2)
C(1)-N(1)-C(3)-C(5)	122.2(2)-
C(2)-N(2)-C(1)-O(1)	177.3(2)
C(2)-N(2)-C(1)-N(1)	3.3(2)
C(1)-N(2)-C(2)-O(2)	179.7(2)
C(1)-N(2)-C(2)-C(3)	0.4(2)
C(12)-N(3)-C(5)-C(3)	-113.2(2)
C(12)-N(3)-C(5)-C(6)	120.4(2)
C(5)-N(3)-C(12)-O(3)	6.3(3)
C(5)-N(3)-C(12)-C(13)	-172.8(2)
O(2)-C(2)-C(3)-N(1)	177.2(2)
O(2)-C(2)-C(3)-C(4)	-64.6(3)
O(2)-C(2)-C(3)-C(5)	58.3(3)
N(2)-C(2)-C(3)-N(1)	-3.6(2)
N(2)-C(2)-C(3)-C(4)	114.7(2)
N(2)-C(2)-C(3)-C(5)	-122.4(2)
N(1)-C(3)-C(5)-N(3)	-60.9(2)
N(1)-C(3)-C(5)-C(6)	64.8(2)
C(2)-C(3)-C(5)-N(3)	50.4(2)
C(2)-C(3)-C(5)-C(6)	176.0(2)
C(4)-C(3)-C(5)-N(3)	172.1(2)
C(4)-C(3)-C(5)-C(6)	-62.3(2)
N(3)-C(5)-C(6)-C(7)	44.6(3)
N(3)-C(5)-C(6)-C(11)	-135.0(2)
C(3)-C(5)-C(6)-C(7)	-80.3(2)
C(3)-C(5)-C(6)-C(11)	100.2(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-179.0(2)
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	0.5(3)
C(5)-C(6)-C(11)-C(10)	178.8(2)
C(7)-C(6)-C(11)-C(10)	-0.8(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.5(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.3(4)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	1.0(4)
C(9)-C(10)-C(11)-C(6)	0.0(4)

사용하였다. 실험에 대한 전반적인 사항은 Table 1에 정리하였고, 비 수소원자들의 좌표는 Table 2에, 수소원자들의 좌표는 Table 3에 표시하였고, 분자내의 결합길이 및 결합각을 Table 4에, torsion angle은 Table 5에 표시하였다.

Table 6. Hydrogen-bonding geometry (Å, °) for C₁₃H₁₅N₃O₃

Donor-H...Acceptor	D ... A	H ... A	Angle	Symmetry
N(1)-H(N1)...O(3)	2.839(2)	2.128(2)	139.81	X, -Y + 0.5, Z - 0.5
N(2)-H(N2)...O(2)	2.845(3)	2.055(26)	164.69	-X, -Y + 1, -Z + 1
N(3)-H(N3)...O(1)	3.005(2)	2.186(20)	163.40	-X, Y - 0.5, -Z + 0.5

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

3. 결론 및 고찰

본 실험에서 사용한 C₁₃H₁₅N₃O₃의 결정계는 Monoclinic 이고, 공간군은 P2₁/c, Z = 4이며, 이에 대한 분자구조와 번호 붙임은 Fig. 1에 나타내었고, 단위포 내의 Packing을 Fig. 2에 나타내었다.

본 구조에 있는 3개의 O=C 이중결합은 O(1)=C(1) : 1.219(2) Å, O(2)=C(2) : 1.214(2) Å, O(3)=C(12) : 1.224(2) Å로서 일반적인 이중결합길이 1.23(1) Å과 잘 일치 하고 있으며, Benzene Ring의 결합길이는 1.362(3) Å~1.384(3) Å으로 결합하고 있다. 그리고 두 개의 methyl C(3)와 C(12)의 결합길이는 각각 1.522(3) Å, 1.492(3) Å이다. methyl C(12)의 결합길이는 O(3)=C(12)의 이중결합의 영향으로 일반적인 C-C 단일결합길이 보다 짧아진 것을 알 수 있다.⁴⁾ N-C의 결합길이는 N(1)-C(1) : 1.338(2) Å, N(1)-C(3) : 1.453(2) Å, N(2)-C(2) : 1.350(2) Å, N(2)-C(1) : 1.390(3) Å, N(3)-C(5) : 1.460(2) Å, N(3)-C(12) : 1.345(2) Å

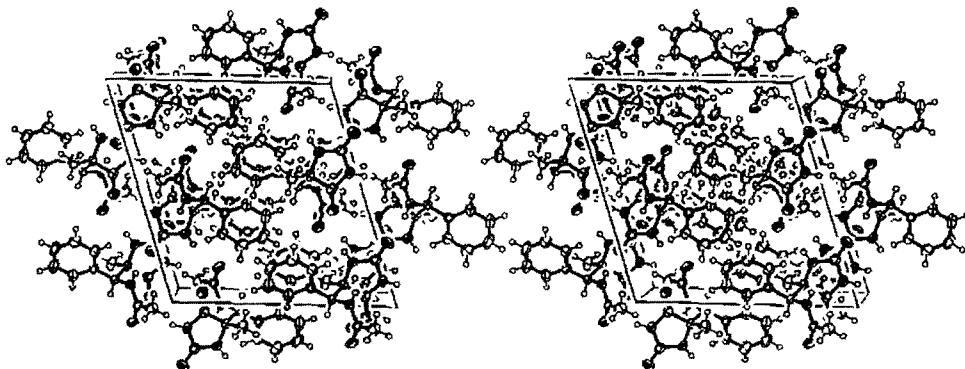


Fig. 2. A stereoscopic view of the packing for the title compound. The *c*-axis is vertical and *a*-axis horizontal.

이다. 여기에서 N(1)-C(1), N(2)-C(2), N(3)-C(12)은 일반적인 N-C 결합길이 보다 짧게 나타났다. 이는 C=O의 이중결합에 의한 것이며 타 문헌에 보고 되어진 값과 일치한다.⁵⁾

본 구조의 C(3)을 중심으로 한 tetrahedral 구조에서 사면체각을 이루고 있는 각은 100.9(1)°~112.6(2)°을 이루고 있다. [C(2)-C(3)-N(1) : 100.9(1)°, N(1)-C(3)-C(5) : 112.6(2)°, N(1)-C(3)-C(4) : 111.9(2)°, C(4)-C(3)-C(5) : 111.8(2)°]. 사면체각 중 C(2)-C(3)-N(1)의 각은 100.9(2)°로 사면체각 109°와 큰 차이를 나타남을 볼 수 있으나 이는 N(1), C(1), N(2), C(2), C(3)가 5각고리 평면을 형성하기 때문이다.

분자 내의 C(5)-N(3)-C(12)-O(3)와 C(5)-N(3)-C(12)-C(13)의 torsion angle은 6.3(3)°와 -172.8(2)°으로 이루고 있다.

본 구조내의 비 수소원자들의 등가 온도인자는 0.062(1)~0.030(1)으로써 양호한 값을 갖고 있다.

분자 내의 Benzene ring은 -0.005(2) Å~-0.008(2) Å 내에서 최적평면을 이루고 있고, N(1)과 N(2)를 포함한 5각고리 평면은 -0.040(2) Å~-0.016(1)

Å 내에서 최적평면을 이루고 있다. O(1)과 O(2)는 이 5각 평면으로부터 각각 -0.106(3) Å과 0.046(4) Å 떨어져 결합하고 있으며, 오각고리 평면과 Benzene 평면 사이의 이면각은 23.1(1)°이다.

분자 간에 3개의 수소결합이 있음을 알 수 있으며, 수소결합을 Table 6에 나타내었다.

참고문헌

- 1) Sheldrick, G. M., "SHELXS-97", Program for the solution of crystal structures, Univ. of Gottingen, Germany (1997).
- 2) Sheldrick, G. M., "SHELXL-97", Program for the refinement of crystal structures, Univ. of Gottingen, Germany (1997).
- 3) Farrugia, L. J., *J. Appl. Cryst.*, **32**, 837-838 (1999).
- 4) International Tables For X-Ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press Birmingham, England (1986).
- 5) Rolland, M., Jenhi, A., Lavergne, J.-P., Martinez, J. and Hasnaoui, A., *Acta Cryst.*, **C57**, 62-63 (2001).