DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 34, No. 6, 1990
Printed in the Republic of Korea

Alditol Acetates의 분자구조

朴英子† · 朴明熙 · 申貞美
숙명여자대학교 이과대학 화학과
(1990. 3. 14 접수)

The Structures of Alditol Acetates

Young Ja Park†, Myung Hee Park, and Jung Mi Shin
Department of Chemistry, Sook Myung Women's University, Seoul 140-742, Korea
(Received March 14, 1990)

요 약. D-glucitol hexaacetate와 xylitol pentaacetate의 결정구조를 단결정 X-선 회절법으로 연구하였다. D-glucitol hexaacetate는 공간군 $P2_1$, 단위세포 상수는 $a=10.275(2)$, $b=8.363(1)$, $c=12.560(5)$ Å; $\beta=95.97(2)°$; $Z=2$이고, xylitol pentaacetate는 공간군이 $P2_1/C$이고, $a=18.126(1)$, $b=11.422(2)$, $c=8.649(1)$ Å, $\beta=95.03(1)°$이며 $Z=4$이다. 회절세기는 diffractometer로 얻었고, 분자구조는 직접법으로 밝혔으며, 최소자승법으로 정밀화하였다. 두 분자에 걸쳐 결합의 평균길이는 $C(sp^3)$-$C(sp^3)$가 1.514(10), $C(sp^3)$-O : 1.444(6), $C(sp^2)$-O : 1.347(9), $C(sp^2)=O$: 1.197(6), $C(sp^2)$-$C(sp^3)$: 1.479(9)Å이고, 평균 결합각도는 $C(sp^3)$-$C(sp^3)$-$C(sp^3)$가 114.6(17), O-$C(sp^3)$-$C(sp^3)$: 109.4(23), $C(sp^2)$-O-$C(sp^3)$: 117.4(6), $O=C(sp^2)$-O : 122.6(6), $C(sp^3)$-$C(sp^2)$-O : 111.8(7), $C(sp^3)$-$C(sp^2)=O$: 125.5(4)°이다. 두 분자내의 탄소 사슬들은 extended zigzag chain으로 되어 있어 D-glucitol과 xylitol 분자들의 conformation과는 다르다. Acetate group들의 각 원자들은 모두 한 평면상에 놓여있다.

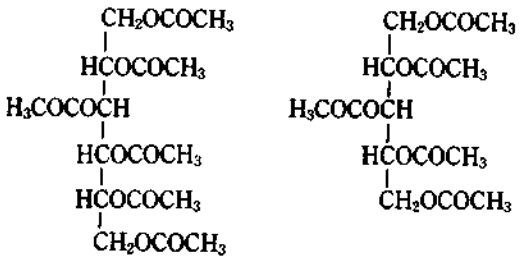
ABSTRACT. The crystal structures of two alditol acetates, D-glucitol hexaacetate and xylitol pentaacetate, have been determined by diffraction methods with Mo-K_α radiation, using direct methods for phase determinations. The crystal data are: for D-glucitol hexaacetate, $P2_1$ with $a=10.275$ (2), $b=8.363$ (1), $c=12.560$ (5) Å; $\beta=95.97$ (2)°, $Z=2$; for xylitol pentaacetate, $P2_1/C$ with $a=18.126$ (1), $b=11.422$ (2), $c=8.649$ (1) Å, $\beta=95.03$ (1)°, $Z=4$. Both molecules have extended zigzag carbon chain conformations which differ from previous studies of the structures of D-glucitol and xylitol and also differ from NMR studies on alditol acetates. The bond lengths and angles are normal, with mean values over both structures of $C(sp^3)$-$C(sp^3)$: 1.514 (10), $C(sp^3)$-O: 1.444 (6), $C(sp^2)$-O: 1.347 (9), $C(sp^2)=O$: 1.197 (6), $C(sp^2)$-$C(sp^3)$: 1.479 (9) Å, $C(sp^3)$-$C(sp^3)$-$C(sp^3)$: 114.6 (17), O-$C(sp^3)$-$C(sp^3)$: 109.4 (23), $C(sp^2)$-O-$C(sp^3)$: 117.4 (6), $O=C(sp^2)$-O: 122.6 (6), $C(sp^3)$-$C(sp^2)$-O: 111.8 (7), $C(sp^3)$-$C(sp^2)=O$: 125.5 (4)°. The atoms of acetate groups are in coplanar. There are no particularly short intermolecular contacts and the molecules are held together by van der Waals force only.

서 론

Acyclic Sugar 유도체들의 탄소 사슬의 conformation은 사슬형 포화 탄화수소들에서처럼 extended, planar, zigzag 배열을 갖으리라고 일반적으로 생각된다. 그러나 alditol($CH_2OH(CHOH)_nCH_2OH$)들의 결정구조[1~12] 연구와 proton 및 C-NMR spectra[12~15] 연구에 의하면 C(n)-O와 C(n+2)-O 또는 C(n)-O와 C(n+2)−C(n+3) 결합들간에 parallel, eclip-

sed 1,3-상호작용이 일어나는 분자들에서는, 이들 상호작용들을 줄이기 위하여 탄소-탄소 결합주위로 120° 회전하여 탄소 사슬의 conformation이 planar zigzag형에서 bent 또는 sickle 형태를 갖게 됨을 밝히고 있다. 따라서 arabinitol[2], mannitol[3,4]과 galactitol[5]의 분자들은 eclipsed 1,3 상호작용이 없는 planar zigzag형의 탄소 사슬 conformation을 가지며, ribitol[6], xylitol[7], D-glucitol[8,9], D-iditol[10], allitol[10], meso-L-glycero-L-gulo-heptitol[11]과 D-glycero-L-allo-heptitol 분자들은 bent 탄소 사슬형임이 X-선 회절법으로 확인되었다.

한편, proton 및 C-NMR spectra 연구에서 alditol acetates의 분자구조들이 alditol 분자들에서와 같은 탄소 사슬 conformation을 예측하고 있다. 그러나 아직 alditol acetates 분자들의 구조는 X-선 회절법으로 밝혀져 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 D-glucitol의 여섯 개의 OH기와 xylitol의 다섯 개의 OH기를 각각 acetate로 치환한 D-glucitol hexaacetate(1)와 xylitol pentaacetate(2)의 분자 및 결정구조를 X-선 회절법으로 연구하여 acetate group들이 alditol분자의 탄소 사슬 conformation에 어떤 영향을 주는 가를 연구하고자 한다.



(1)

(2)

실 험

D-Glucitol Hexaacetate. 단결정은 미국 Sigma Chemical Company의 분말을 methanol에 녹여 만든 포화용액을 서서히 증발시켜서 얻었다. 생긴 결정은 monoclinic lath-shape의 무색 투명한 단결정이었다. 정확한 결정의 단위세포 상수는 회절각 θ가 9°와 24°사이에 있는 21개의 reflections의 회절각도를 diffractometer에서 측정하여 least-square methods로 정밀화하여 결정하였다. Diffraction intensities는 graphite-monochromated Mo-Kα X-ray을 써서 Nicolet R3m/E diffractometer로 ω-2θ scan mode를 사용하여 얻었으며, scan rate는 count rate의 함수로 써 최소 5°/min., 최대 30°/min.이었다. Data collection하는 동안 (600) (080), (007) 등 세 개의 reflections을 택하여 결정의 alignment와 intensity 변화 등을 검색하였으나 실험오차 범위내에서 일정한 값을 보여주었다. $2\theta_{max}=45°$까지 얻은 data의 총수는 모두 1677개 이었고, $|F_o|$가 $3\sigma|F_o|$보다 큰 observed reflections 수는 1448개 이었다. Absorption 효과에 관한 보정은 수행하지 않았다. Crystal data는 *Table* 1에 정리하였다.

Table 1. Summary of Crystal Data

	D-Glucitol Hexaacetate	Xylitol Pentaacetate
Formula	$C_{18}H_{26}O_{12}$	$C_{15}H_{22}O_{10}$
m.p., ℃	99	65
Space Group	$P2_1$	$P2_1/C$
a, Å	10.275(2)	18.126(1)
b, Å	8.363(1)	11.422(2)
c, Å	12.560(5)	8.649(1)
β, deg	95.97(2)	95.03(1)
Z	2	4
μ(Mo-K_α), cm^{-1}	0.74	0.74
Density, g/cm^3	1.347(calc.)	1.349
	1.34(meas.)	1.34
	(flotation in benzene and CCl_4)	(flotation in aq. $CaCl_2$ solution)

X-ray diffraction intensity data를 Lorentz-polarization corrections을 하고 normalized structure factors(E)값으로 규격화한 다음, $|E|\geq 1.2$인 207개의 reflections으로 MULTAN program[16]을 써서 직접법으로 구조해석을 하였다. 여기에서 얻은 결과 중에서 제일 좋은 figure of merit을 갖는 set로 E-map을 계산하였다. E-map에서는 heavy atom 30개 중에서 위치가 불분명한 C(M5)만을 제외한 29개의 원자들의 위치를 정하였다.

29개의 원자들을 가지고 isotropic full-matrix least-squares refinement을 한번 수행한 후, R factor($R=\Sigma_i(|F_o|-k|F_c|)/\Sigma|F_o|$, 여기에서 k는 scale factor)를 계산하여 보니 0.27이 되었다.

Table 2. Fractional Atomic Coordinates($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Temperature Factors($\times 10^3$) for the Nonhydrogen Atoms[a]

D-Glucitol Hexaacetate					Xylitol Pentaacetate				
[a]	x	y	z	Ueq.[b]	[a]	x	y	z	Ueq.[b]
C(1)	4209(3)	12088(0)	8684(2)	51	C(1)	6129(2)	9607(3)	9766(5)	53
C(2)	5062(3)	12776(4)	7877(2)	42	C(2)	6841(2)	9220(3)	9143(3)	40
C(3)	6410(3)	12037(3)	7911(2)	39	C(3)	7542(2)	9644(2)	10046(3)	36
C(4)	7371(3)	12863(0)	7245(2)	41	C(4)	8260(2)	9135(3)	9584(3)	37
C(5)	8750(3)	12155(4)	7424(2)	44	C(5)	8899(2)	9414(3)	10748(4)	47
C(6)	9731(3)	12934(5)	6783(3)	59	O(1)	6016(1)	10852(2)	9610(3)	52
O(1)	3824(2)	10484(3)	8376(1)	52	O(2)	6831(1)	9567(2)	7534(2)	39
O(2)	4402(2)	12664(2)	6799(1)	44	O(3)	7591(1)	10911(2)	10015(2)	37
O(3)	6351(2)	10380(2)	7597(1)	42	O(4)	8447(1)	9581(2)	8097(2)	39
O(4)	7012(2)	12676(2)	6110(1)	46	O(5)	9499(1)	8648(2)	10446(2)	57
O(5)	9151(2)	12292(3)	8552(1)	48	C(A1)	5579(2)	11230(4)	8380(5)	60
O(6)	9779(2)	14627(3)	7033(2)	60	C(A2)	6503(2)	8810(3)	6464(4)	46
C(A1)	3507(3)	9508(4)	9155(2)	48	C(A3)	7508(2)	11489(3)	11348(3)	44
C(A2)	3533(3)	13830(4)	6494(2)	53	C(A4)	8385(2)	8842(3)	6883(3)	45
C(A3)	6625(3)	9275(3)	8374(2)	47	C(A5)	9992(2)	8408(3)	11642(4)	55
C(A4)	6520(3)	13960(0)	5544(2)	50	O(A1)	5263(2)	10590(3)	7449(4)	91
C(A5)	9922(3)	11126(4)	9010(3)	57	O(A2)	6293(1)	7857(2)	6805(3)	67
C(A6)	9829(3)	15671(4)	6231(2)	53	O(A3)	7445(2)	11000(2)	12540(3)	86
O(A1)	3542(2)	9907(3)	10072(2)	71	O(A4)	8148(2)	7863(2)	6970(3)	69
O(A2)	3270(3)	14887(4)	7074(2)	82	O(A5)	9970(2)	8888(3)	12880(3)	91
O(A3)	6880(3)	9619(3)	9303(2)	76	C(M1)	5551(3)	12530(3)	8353(8)	88
O(A4)	6285(3)	15198(3)	5962(2)	71	C(M2)	6438(3)	9318(4)	4890(4)	65
O(A5)	10302(3)	10049(4)	8503(2)	99	C(M3)	7510(3)	12771(3)	11117(5)	62
O(A6)	9747(3)	15269(4)	5319(2)	94	C(M4)	8629(3)	9391(4)	5459(4)	61
C(M1)	3100(4)	7896(5)	8737(3)	64	C(M5)	10544(3)	7535(6)	11255(7)	89
C(M2)	2972(4)	13626(6)	5360(3)	72					
C(M3)	6553(4)	7634(4)	7937(3)	62					
C(M4)	6335(5)	13614(6)	4376(3)	73					
C(M5)	10246(5)	11345(7)	10166(3)	83					
C(M6)	9963(5)	17318(6)	6619(4)	79					

[a]Tables for anisotropic thermal parameters of the nonhydrogen atoms and structure factors are available from the author(YJP). [b]Equivalent isotropic temperature factor U defined as one third of the trace of the orthogonalized U tensor.

계속하여 difference Fourier synthesis을 한 map에서 C(M5) 원자의 좌표를 정하였다. Anisotropic full-matrix least-squares refinements를 여러번 반복하여 R factor가 0.12인 단계에서 수소원자들의 위치를 difference Fourier synthesis map에서 정하였다. 그러나 methyl group에 결합된 수소원자들의 위치는 위의 map에서 찾을 수 없어서, methyl기의 수소원자 한 개가 acetate group의 산소 원자의 gauche conformation을 갖도록 하고 C-H 길이를 1.0 Å로 하여 계산하여 정하였다. 수소원자들의 좌표도 정밀화하였고, 수소 원자들의 isotropic temperature factor U값은 0.05 Å^{2}로 고정하였다. 최종 R factor는 1448개의 observed reflections에 대하여 0.035, R_w는 0.036이었다. 여기에서 $w=1.0/[\sigma^2(F_o)$

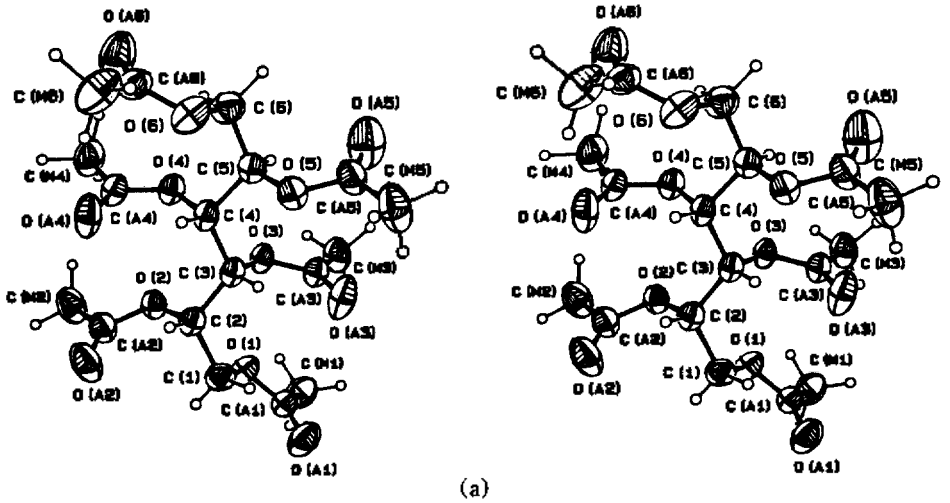
Table 3. Fractional Atomic Coordinates($\times 10^3$) and Isotropic Temperature Factors for the Hydrogen Atoms

	D-Glucitol Hexaacetate			Xylitol Pentaacetate			
atom	x	y	z	x	y	z	Uiso.
H(C11)	353 (4)	1268 (5)	871 (3)	616 (2)	946 (3)	1077 (4)	0.04 (8)
H(C12)	468 (2)	1208 (3)	939 (2)	572 (3)	918 (4)	926 (5)	0.08 (14)
H(C2)	523 (3)	1392 (5)	806 (2)	684 (2)	843 (3)	923 (3)	0.03 (8)
H(C3)	672 (2)	1207 (3)	861 (2)	751 (1)	941 (2)	1104 (3)	0.02 (6)
H(C4)	740 (3)	1396 (5)	739 (2)	819 (1)	833 (2)	951 (3)	0.02 (7)
H(C5)	876 (2)	1116 (4)	723 (2)	908 (1)	1026 (3)	1056 (3)	0.04 (8)
H(C52)				876 (2)	931 (3)	1168 (4)	0.04 (8)
H(C61)	937 (3)	1273 (4)	602 (2)				
H(C62)	1076 (3)	1245 (4)	696 (2)				
H(M11)	321 (7)	779 (10)	785 (6)	529 (3)	1268 (5)	757 (6)	0.15 (21)
H(M12)	205 (6)	777 (8)	879 (4)	602 (3)	1283 (5)	836 (6)	0.19 (20)
H(M13)	363 (7)	695 (9)	914 (6)	538 (3)	1284 (5)	942 (7)	0.19 (20)
H(M21)	214 (4)	1431 (6)	505 (3)	623 (3)	883 (4)	429 (6)	0.12 (17)
H(M22)	255 (4)	1250 (5)	556 (3)	684 (3)	952 (5)	474 (6)	0.15 (21)
H(M23)	360 (7)	1333 (10)	477 (5)	606 (3)	989 (5)	487 (6)	0.17 (20)
H(M31)	635 (5)	771 (6)	711 (4)	750 (3)	1318 (4)	1174 (6)	0.08 (17)
H(M32)	587 (5)	701 (7)	834 (4)	719 (3)	1293 (4)	1009 (6)	0.15 (18)
H(M33)	755 (9)	713 (13)	815 (6)	794 (3)	1290 (5)	1053 (6)	0.16 (20)
H(M41)	590 (4)	1473 (8)	392 (4)	867 (3)	883 (4)	479 (6)	0.09 (16)
H(M42)	559 (4)	1269 (6)	417 (3)	905 (3)	973 (4)	554 (6)	0.11 (19)
H(M43)	721 (5)	1334 (7)	402 (3)	827 (3)	985 (5)	497 (6)	0.15 (19)
H(M51)	941 (6)	1080 (9)	1048 (4)	1084 (3)	739 (5)	1168 (7)	0.18 (23)
H(M52)	1032 (4)	1263 (6)	1039 (3)	1079 (3)	762 (5)	1030 (8)	0.22 (25)
H(M53)	1106 (5)	1072 (8)	1054 (4)	1031 (3)	689 (5)	1053 (7)	0.21 (23)
H(M61)	914 (7)	1759 (12)	688 (6)				
H(M62)	1032 (8)	1829 (12)	608 (6)				
H(M63)	1066 (4)	1748 (6)	738 (4)				

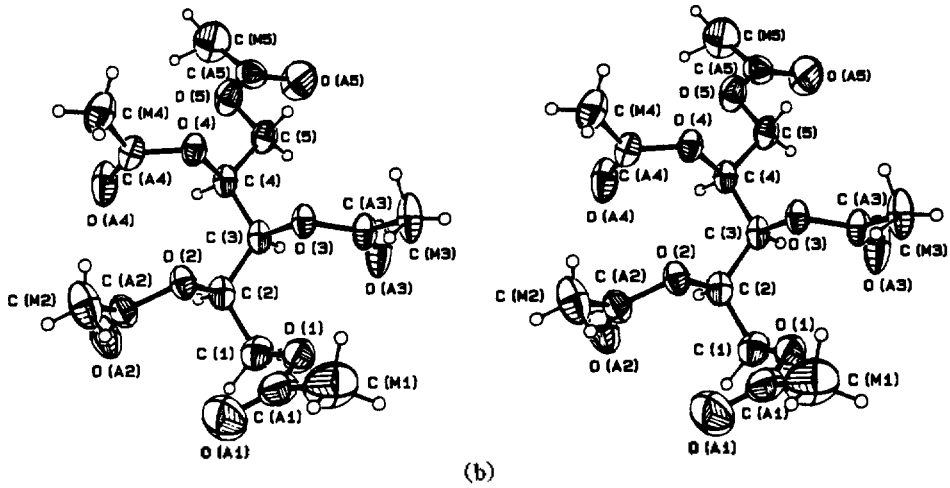
$+0.001(F_o)^2$]이다. 원자들의 좌표와 equivalent isotropic temperature factors는 *Table* 2와 3에 적었다.

Xylitol Pentaacetate. Xylitol pentaacetate는 xylitol를 acetic anhydride-sodium acetate방법[17]으로 acetylation하여 합성한 화합물의 포화 methanol 용액을 서서히 증발시켜 얻었다. 정확한 결정의 단위세포 상수는 회절각 θ가 9°와 15° 사이에 있는 24개의 reflections의 2θ값을 diffractometer에서 측정하여 least-square methods로 정밀화하여 결정하였다. Diffraction intensity data는 graphite-monochromated Mo-Kα X-ray을 써서 NONIUS CAD-4 diffractometer로 ω-2θ scan mode를 사용하여 얻었으며, scan width는 0.6°+0.34°tanθ로 하여 얻었다. (104), (623), ($83\bar{4}$) 등 세 개의 reflections을 택하여 결정의 alignment와 intensity 변화 등을 검색하였으나 실험오차 범위내에서 일정한 값을 보여주어 보정은 하지 않았다. $2\theta_{max}=52°$까지 얻은 data의 총수는 모두 3503개이고, $|F_o|$ 가 $3\sigma|F_o|$보다 큰 observed reflections수는 2199개이었다. 실험에 사용한 결정의 크기는 0.3×0.4×0.4 mm이었다. Absorption 효과는 무시하였다.

분자구조는 $|E|\geq 1.47$인 275개의 reflections으로 MULTAN program을 써서 직접법으로 연구하였다. *E*-map에서 수소 원자들을 제외한 모든 원자들의 위치를 정하였다. 이들 25개의 탄소, 산소원자들을 사용하여 isotropic block-diagonal least-squares re-



(a)



(b)

Fig. 1. Molecular conformation with atomic numbering. (a) D-glucitol hexaacetate. (b) Xylitol pentaacetate.

finements를 R factor가 0.17일 때까지 수행하였다. 여기에서 Anisotropic full-matrix least-squares refinement를 수행하니 R값이 0.104로 줄었다. 이 과정을 여러번 반복하여 R factor가 0.084인 단계에서 수소원자들의 위치를 difference Fourier법으로 정하였다. Methyl기의 수소원자들의 위치는 불분명하여 D-glucitol hexaacetate에서와 같은 방법으로 정하였다. 최종 R factor는 2199개의 observed reflections에 대하여 0.051이고, Weighted R값은 0.057이었다. 여기에서 $w=1.585/[\sigma^2(F_o)+0.001(F_o)^2]$이다. 원자들의 좌표와 equivalent isotropic temperature factors는 *Table* 2와 3에 표시하였다.

모든 원자들의 atomic scattering factors는 International Table for X-ray Crystallography[18]의 값들을 사용하였고, 위의 모든 계산들은 SHELX-76 computer program[19]을 이용하여 행하였다.

결과 및 고찰

분자의 conformation과 atomic numbering을 각각 *Fig.* 1a와 1b에 그렸고, 결합길이와 결합각도는 *Table* 4에 표로 만들었다.

Table 4. Bond Lengths(Å) and Angles(°).

	D-Glucitol Hexaacetate	Xylitol Pentaacetate
C(1)-C(2)	1.520(4)	1.508(5)
C(2)-C(3)	1.513(4)	1.512(5)
C(3)-C(4)	1.524(4)	1.511(5)
C(4)-C(5)	1.531(4)	1.501(5)
C(5)-C(6)	1.502(5)	
C(1)-O(1)	1.440(3)	1.441(4)
C(2)-O(2)	1.453(3)	1.446(3)
C(3)-O(3)	1.440(3)	1.450(3)
C(4)-O(4)	1.443(3)	1.451(3)
C(5)-O(5)	1.438(3)	1.437(4)
C(6)-O(6)	1.450(5)	
O(1)-C(A1)	1.340(3)	1.341(5)
O(2)-C(A2)	1.350(4)	1.364(4)
O(3)-C(A3)	1.352(3)	1.348(3)
O(4)-C(A4)	1.356(2)	1.344(4)
O(5)-C(A5)	1.347(4)	1.335(4)
O(6)-C(A6)	1.338(4)	
C(A1)-C(M1)	1.491(5)	1.486(7)
C(A2)-C(M2)	1.490(5)	1.475(5)
C(A3)-C(M3)	1.477(4)	1.478(5)
C(A4)-C(M4)	1.488(5)	1.484(5)
C(A5)-C(M5)	1.467(5)	1.472(7)
C(A6)-C(M6)	1.463(6)	
C(A1)-O(A1)	1.196(4)	1.196(6)
C(A2)-O(A2)	1.194(4)	1.199(4)
C(A3)-O(A3)	1.204(4)	1.197(4)
C(A4)-O(A4)	1.197(3)	1.203(4)
C(A5)-O(A5)	1.192(5)	1.207(4)
C(A6)-O(A6)	1.188(4)	
mean value		
C-C :	1.518(11)	1.508(5)
C-O :	1.444(6)	1.445(6)
O-C(A) :	1.347(7)	1.346(11)
C(A)-C(M) :	1.479(12)	1.479(6)
C(A)-O(A) :	1.195(5)	1.198(8)
C(3)-C(2)-C(1)	114.6(2)	115.4(3)
C(4)-C(3)-C(2)	116.3(2)	116.4(2)
C(5)-C(4)-C(3)	112.7(2)	111.9(2)
C(6)-C(5)-C(4)	114.6(3)	
O(1)-C(1)-C(2)	109.6(2)	112.0(3)
O(2)-C(2)-C(1)	110.6(2)	108.9(3)
O(2)-C(2)-C(3)	109.7(2)	110.4(3)
O(3)-C(3)-C(2)	111.9(2)	111.1(2)
O(3)-C(3)-C(4)	107.3(2)	108.9(3)
O(4)-C(4)-C(3)	112.3(2)	111.9(2)
O(4)-C(4)-C(5)	103.9(2)	107.1(3)
O(5)-C(5)-C(4)	106.3(2)	107.5(3)
O(5)-C(5)-C(6)	110.7(3)	
O(6)-C(6)-C(5)	108.5(3)	
C(A1)-O(1)-C(1)	116.9(2)	117.5(3)
C(A2)-O(2)-C(2)	116.7(2)	116.6(2)
C(A3)-O(3)-C(3)	117.4(2)	117.5(2)
C(A4)-O(4)-C(4)	118.4(2)	117.5(2)
C(A5)-O(5)-C(5)	117.3(3)	116.7(2)
C(A6)-O(6)-C(6)	118.5(3)	
O(A1)-C(A1)-O(1)	123.2(3)	123.5(4)
O(A2)-C(A2)-O(2)	123.1(3)	122.5(3)
O(A3)-C(A3)-O(3)	123.0(2)	122.6(3)
O(A4)-C(A4)-O(4)	122.4(2)	122.7(3)
O(A5)-C(A5)-O(5)	122.0(3)	121.5(3)
O(A6)-C(A6)-O(6)	122.5(3)	
C(M1)-C(A1)-O(1)	112.0(2)	110.6(4)
C(M2)-C(A2)-O(2)	111.5(3)	111.8(3)
C(M3)-C(A3)-O(3)	111.6(2)	111.6(3)
C(M4)-C(A4)-O(4)	111.4(2)	111.9(3)
C(M5)-C(A5)-O(5)	113.3(3)	112.6(3)
C(M6)-C(A6)-O(6)	111.9(3)	
C(M1)-C(A1)-O(A1)	124.8(3)	125.9(4)
C(M2)-C(A2)-O(A2)	125.3(3)	125.6(3)
C(M3)-C(A3)-O(A3)	125.4(3)	125.8(3)
C(M4)-C(A4)-O(A4)	126.1(3)	125.4(3)
C(M5)-C(A5)-O(A5)	124.7(4)	125.8(4)
C(M6)-C(A6)-O(A6)	125.6(3)	
mean value :		
C-C-C :	114.5(15)	114.6(24)
O-C-C :	109.1(26)	109.7(19)
C(A)-O-C :	117.5(8)	117.2(5)
O(A)-C(A)-O :	122.7(5)	122.6(7)
C(M)-C(A)-O :	111.9(7)	111.7(7)
C(M)-C(A)-O(A) :	125.3(5)	125.7(2)

Intramolecular Contacts less than 3.0 Å

	D-Glucitol Hexaacetate	Xylitol Pentaacetate
C(1)···O(A1)	2.662(3)	2.681(5)
C(2)···O(A2)	2.672(4)	2.673(4)
C(3)···O(A3)	2.684(4)	2.674(4)
C(4)···O(A4)	2.698(4)	2.680(4)
C(5)···O(A5)	2.652(4)	2.627(5)
C(6)···O(A6)	2.683(5)	
C(3)···O(5)	2.856(4)	
C(4)···O(6)	2.917(4)	
C(5)···O(3)	2.905(4)	2.947(4)
C(6)···O(4)	2.842(4)	
O(1)···O(2)	2.801(2)	2.833(3)
O(2)···O(3)	2.872(3)	2.888(3)
O(3)···O(4)	2.811(2)	2.814(3)
O(4)···O(5)		2.867(3)
O(5)···O(6)	2.851(3)	
O(1)···O(3)	2.870(3)	2.846(3)
O(2)···O(4)	2.902(3)	2.927(3)

Table 5. Torsion Angles(°)

	D-Glucitol Hexaacetae	Xylitol Pentaacetate		D-Glucitol Hexaacetae	Xylitol Pentaacetate
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	−170.6(3)	171.8(4)	C(2)-C(3)-O(3)-O(A3)	−107.6(3)	109.8(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	173.5(4)	−168.1(4)	C(4)-C(3)-O(3)-O(A3)	123.8(3)	−120.7(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	−180.0(4)		C(3)-C(4)-O(4)-O(A4)	107.1(3)	−108.5(3)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	−70.4(2)	67.4(3)	C(5)-C(4)-O(4)-O(A4)	−130.8(3)	128.6(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(3)	65.7(2)	−62.9(3)	C(4)-C(5)-O(5)-O(A5)	146.2(3)	−154.1(4)
O(2)-C(2)-C(3)-C(4)	64.4(3)	−64.2(3)	C(6)-C(5)-O(5)-O(A5)	−88.9(3)	
C(2)-C(3)-C(4)-C(4)	−69.5(3)	71.8(3)	C(5)-C(6)-O(6)-O(A6)	−137.6(4)	
O(3)-C(3)-C(4)-C(5)	−60.4(2)	65.4(3)	C(1)-O(1)-C(A1)-O(A1)	−0.6(3)	2.6(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(5)	−57.4(2)	164.6(4)	C(2)-O(2)-C(A2)-O(A2)	−2.3(3)	−6.8(3)
O(4)-C(4)-C(5)-C(6)	58.2(3)		C(3)-O(3)-C(A3)-O(A3)	1.8(3)	4.9(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(6)	57.2(3)		C(4)-O(4)-C(A4)-O(A4)	−5.6(3)	3.9(3)
O(1)-C(1)-C(2)-O(2)	54.2(2)	−57.4(3)	C(5)-O(5)-C(A5)-O(A5)	2.7(3)	−6.1(3)
O(2)-C(2)-C(3)-C(3)	−59.4(2)	61.2(3)	C(6)-O(6)-C(A6)-O(A6)	5.2(3)	
O(3)-C(3)-C(4)-O(4)	56.6(2)	−54.7(2)	C(1)-O(1)-C(A1)-C(M1)	178.8(4)	−177.2(5)
O(4)-C(4)-C(5)-O(5)	−179.2(3)	−72.5(3)	C(2)-O(2)-C(A2)-C(M2)	177.2(4)	172.6(4)
O(5)-C(5)-C(6)-O(6)	−63.0(3)		C(3)-O(3)-C(A3)-C(M3)	−178.9(3)	−175.4(4)
C(2)-C(1)-O(1)-C(A1)	155.8(3)	97.2(4)	C(4)-O(4)-C(A4)-C(M4)	174.0(3)	−177.1(4)
C(1)-C(2)-O(2)-C(A2)	82.8(3)	−86.4(3)	C(5)-O(5)-C(A5)-C(M5)	−178.3(4)	174.7(4)
C(3)-C(2)-O(2)-O(A2)	−149.9(3)	145.9(3)	C(6)-O(6)-C(A6)-C(M6)	−176.1(4)	

Table 6. Comparison of Torsion Angles for the Carbon Chains of the Alditol Acetates with Corresponding Values for the Alditol

	D-Glucitol	D-Glucitol Hexaacetae	Xylitol	Xylitol Pentaacetate.
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	−173.9	−70.4	−174.9	67.4
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	−52.4	−170.6	176.0	171.8
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	−178.1	173.5	−70.1	−168.1
C(3)-C(4)-C(5)-O(5)			173.2	164.6
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	−179.8	−180.0		
C(4)-C(5)-C(6)-O(6)	−174.1	57.2		

이들 두 개의 alditol acetate에는 여러 종류의 결합이 있다. 서로 다른 두 개의 acetates 분자들에 걸쳐서 결합길이와 결합각도들의 분포는 놀라운 만큼 작은 범위에 걸쳐 분포되어 있다. 결합의 평균 길이는 $C(sp^3)$-$C(sp^3)$가 1.514(10), $C(sp^3)$-O : 1.444(6), $C(sp^2)$-O : 1.347(9), $C(sp^2)$=O : 1.197(6), $C(sp^2)$-$C(sp^3)$: 1.479(9)Å이고, 평균 결합각도는 $C(sp^3)$-$C(sp^3)$-$C(sp^3)$가 114.6(1), O-$C(sp^3)$-$C(sp^3)$: 109.4(23), $C(sp^2)$-O-$C(sp^3)$: 117.4(7), O=$C(sp^2)$-O : 122.6(6), $C(sp^3)$-$C(sp^2)$-O : 111.8(7), $C(sp^3)$-$C(sp^2)$=O : 125.5(4)°이다. 이 결과들은 다른 carbohydrate의 acetate 화합물[20,21]에서 연구한 결과와 잘 일치하고 있다.

이들 화합물의 구조의 특징은 alditol 분자들과 다른 탄소 사슬 conformation을 가지고 있다는 것이다. *Table* 5에 torsion angles을 *Table* 6에는 탄소 사슬 conformation을 D-glucitol 및 xylitol과 비교하여 표시하였다.

D-glucitol 경우는 Jeffrey와 Kim이 conformation 연구[1]에서 예측한 바와 같이, C(2)-OH와 C(4)-OH

가 나란히 배열되어 이 결합들간의 1,3-상호작용을 줄이기 위하여 C(2)-C(3) 결합 주위로 120° 회전하여 생긴 분자가 non-linear, bent 탄소 사슬 conformation을 갖는 D-glucitol과 D-glucitol-pyridine complex 결정에서의 구조이다. 또, C(3)-C(4) 결합 주위로 120° 회전한 후 여기서 생긴 C(2)-C(3)와 C(5)-O(5) 결합간의 상호작용을 줄이기 위하여 다시 C(4)-C(5) 결합주위로 120°회전하여 생긴 double sickel form을 갖는 분자가 maltitol(4-O-α-D-glucopyranosyl-D-glucitol)[22] 결정에서의 D-glucitol 잔기의 conformation이다. D-glucitol hexaacetate의 solution C-NMR 연구[14]에서는 위의 두 가지 구조 중에서 한번 회전하여 생긴 분자와 두번 회전하여 생긴 분자들이 2 : 1의 비율로 섞여 있는 혼합물이라고 해석하고 있다. 한편, 4-O-β-D-glucopyranosyl-D-glucitol[23]결정에서의 D-glucitol 잔기는 C(2)-C(3) 결합과 C(4)-C(5) 결합주위로 각각 120°씩 회전하여 생기는 bent conformation이면서도 C(3)-O(3)와 C(5)-C(6) 결합이 서로 나란하게 평행으로 배열되어 있는 다소 불안정한 구조를 가지고 있다.

D-Glucitol hexaacetate에서는 D-glucitol의 -OH 대신 -$OCOCH_3$의 비교적 큰 acetoxy기가 결합되어 있으며, 탄소 사슬은 extended linear conformation이다. 탄소 사슬이 linearly fully extended일 경우에는 O(2)와 O(4)간의 간격이 2.5 Å으로 반발력이 예상된다. 이 화합물에서는 torsion angle이 180°에서 10° 정도 벗어나 있어 O(2)와 O(4) 거리가 2.902 Å으로 서로 안정한 간격을 유지하나 C(2)-O(2)와 C(4)-O(4)과 서로 평행하게 배열되어 있다. C(1)에서 C(6)까지의 탄소 사슬 원자들이 ± 0.14 Å 범위내로 다소 벗어난 한 평면상에 놓여있다. 특히 terminal O(1)이 *cis* conformation을 이루어 C(1)-O(1)과 C(3)-O(3)가 나란하게 배열되어 있고 O(1)과 O(3) 거리도 2.870 Å으로 비교적 짧다. 나란하게 배열되어 있는 두 쌍의 결합을 이루는 원자들, C(1)-O(1)과 C(3)-O(3)의 네 개의 원자들과 C(2)-O(2)와 C(4)-O(4)은 한 평면을 이루고 있다. 평면에서 벗어난 정도는 각각 ± 0.046와 ± 0.026 Å이다.

Xylitol 분자에서도 C(2)-OH와 C(4)-OH가 나란하게 배열되어 있어 이 1,3-상호작용을 줄이기 위하여 C(2)-C(3) 결합 주위로 회전하거나, 또는 C(3)-C(4) 결합 주위로 회전하여 안정한 구조를 갖을 것이 예측된다. 이 때 생기는 두 개의 분자들은 서로 mirror symmetric enantiomorphs이며, 결정구조의 분자가 바로 이 conformation을 갖는 분자이다. NMR 연구[14]에서도 이들 두 분자들이 갖는 coupling constant값의 평균값을 xylitol과 xylitol pentaacetate 분자들이 나타내고 있다. Xylitol pentaacetate의 결정구조 연구에서는 D-glucitol hexaacetate 구조 연구에서와 마찬가지로 extended 탄소 사슬 conformation을 갖는 구조로 밝혀졌다. 따라서 C(2)-O(2)와 C(4)-O(4)가 서로 나란하게 배열되어 있다. 위의 D-glucitol hexaacetate에서와 같이 C(1)-O(1)과 C(3)-O(3)도 나란하게 배열되어 있으며 O(1)과 O(3) 길이도 2.846 Å로 비교적 짧아 약한 1,3-상호작용이 일어나고 있다. C(1)-O(1)과 C(3)-O(3)의 네 개의 원자들과 C(2)-O(2)와 C(4)-O(4)은 각각 한 평면상에 놓여 있다. 평면에서 벗어난 정도는 각각 ± 0.035와 ± 0.047 Å이다. C(1)에서 C(5)까지 탄소 사슬은 zigzag를 이루며 ± 0.13 Å 범위 내에서 한 평면상에 놓여 있으며 zigzag사슬은 O(5)까지 뻗어 있다.

Alditol 분자의 탄소 사슬 conformation에 관한 Jeffrey와 Kim의 예측이 acetate 화합물에서는 벗어나고 있다. 위의 예측은 pentitol과 hexitol의 결정구조에서는 잘 맞았다. 그러나 D-glucitol에 β-D-glucose가 하나 치환된 분자, meso-L-glucero-L-gulo-heptitol과 D-glycero-L-allo-heptitol의 구조에서는 C-O와 C-C 결합들이 나란하게 배열되어 있어 탄소 사슬 conformation은 결정내의 수소결합의 유무 등 다른 요인에 의해서도 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 특히 본 연구에서의 acetate 화합물들에서는 각각 두 쌍의 C-O와 C-O parallel 1,3-상호작용이 나타나고 있다. 그러나 conformation angle이 180°와 60°에서 상당히 벗어나 있어 다소 완화되어 있음이 관찰되었다. Alditol 분자의 탄소 사슬 conformation은 결정내에서 environment effect와 -OH의 H가 다른 group이나 radical로 치환되었을 경우 여러 가지 복합적인 영향아래 놓이게 되어 단순히 parallel 1,3-상호작용을 줄이는 conformation을 갖는 것으로 예측하기는 어렵다.

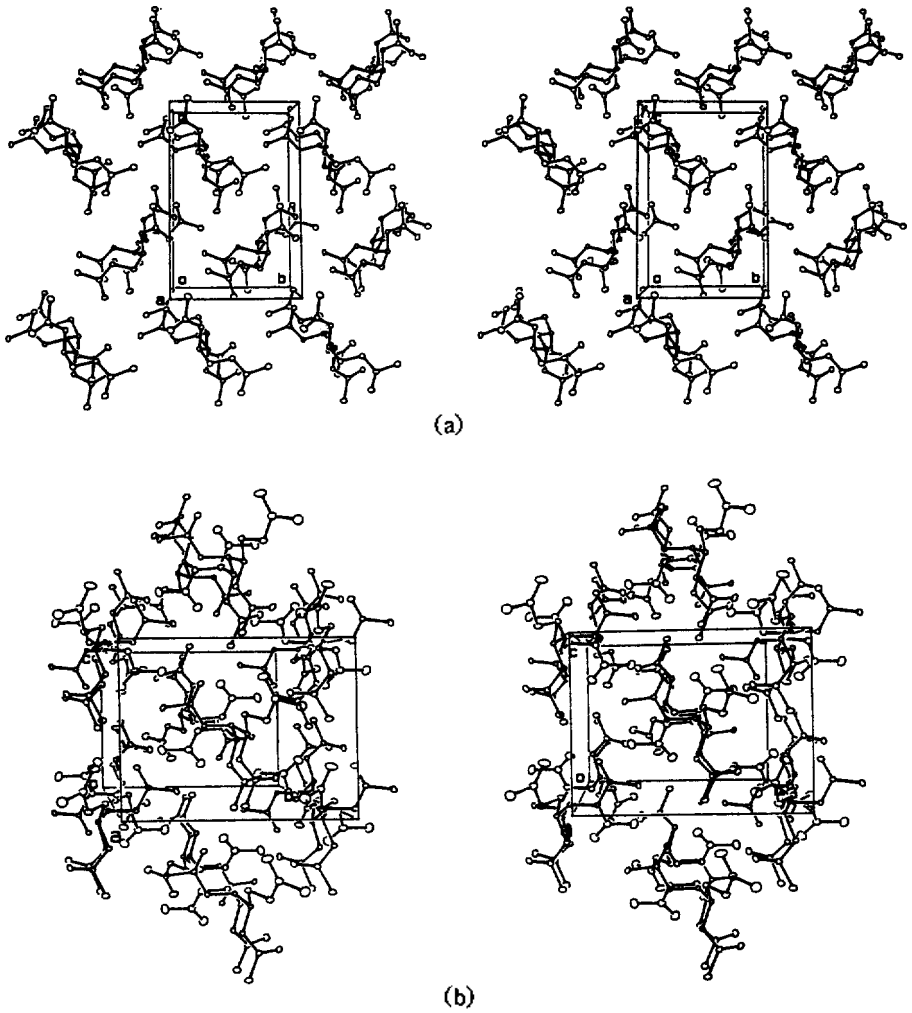


Fig. 2. Molecular packing viewed down the *a* axis. (a) D-glucitol hexaacetate. (b) Xylitol pentaacetate.

분자내에서 원자간 접촉길이를 *Table* 4에 표시하였으며, C(n)과 O(An)간의 길이가 비교적 짧은 것을 제외하고는 안정한 간격을 가지고 있다.

Acetate기는 탄소 사슬의 탄소와 gauche conformation(C-O-C(A)-C(M)은 180°, C-O-C(A)=O(A)는 0° 근방의 torsion angle)으로 결합되어 있으며, 다섯 개의 원자들 C, O, C(A), C(M), O(A)가 거의 한 평면상에 놓여 있다.

결정에서의 분자들의 packing을 *Fig.* 2에 표시하였다. 이 화합물에서는 수소결합에 필요한 $-OH$가 $-OCOCH_3$로 치환되어 수소결합이 없이 분자들은 결정내에서 van der Waals force만으로 결합되어 있다. *Fig.* 2a의 D-glucitol hexaacetate 결정구조는 탄소 사슬 축과 거의 나란한 *a*축에 투영한 그림이며 *Fig.* 2b의 xylitol pentaacetate도 *a*축에 투영한 그림이다. 이들 그림에서 한 분자를 중심으로 주위에 6개의 분자가 모여있는 hexagonal close packing을 쉽게 볼 수 있다. 이러한 packing은 수소결합과 같은 지향성 분자간 힘이 없는 구조에서 가장 안정한 packing이다. 이것은 이미 D-glucitol 결정에서도 관찰된 바 있다.

분자간 길이가 3.5 Å이내인 원자들을 *Table* 7에

Table 7. Intermolecular Contacts less than 3.50 Å

D-Glucitol Hexaacetae		Xylitol Pentaacetate	
C(A1)···O(A5)a	3.341	C(1)···O(A2)e	3.321
O(A2)···C(M1)b	3.287	C(3)···O(A4)a	3.443
O(A4)···C(M2)c	3.438	C(4)···O(A4)a	3.095
O(A4)···C(M3)b	3.200	C(5)···O(A4)a	3.160
O(A5)···C(M1)d	3.379	O(5)···O(A4)a	3.358
O(A5)···C(M6)a	3.281	C(A2)···C(M1)b	3.354
		O(A5)···C(M4)c	3.488
		O(A5)···C(M5)a	3.422
symmetry code			
a : x−1, y, z		a : x, −y+1.5, z+0.5	
b : x, y+1, z		b : −x+1, y−0.5, −z+1.5	
c : −x+1, y+0.5, −z+1		c : x, y, z+1	
d : x+1, y, z			
e : x, y−1, z			

표시하였다. 분자 및 결정구조에 관한 기하학적 계산은 GEOM computer program[24]을 사용하였다.

인 용 문 헌

1. G. A. Jeffrey and H. S. Kim, *Carbohydrate Research*, **14**, 207 (1970).
2. F. D. Hunter and R. D. Rosenstein, *Acta Cryst.*, **B24**, 1652 (1968).
3. H. Berman, G. A. Jeffrey, and R. D. Rosenstein, *Acta Cryst.*, **B24**, 442 (1968).
4. H. S. Kim, G. A. Jeffrey, and R. D. Rosenstein, *Acta Cryst.*, **B24**, 1449 (1968).
5. H. Berman and R. D. Rosenstein, *Acta Cryst.*, **B24**, 435 (1968).
6. H. S. Kim, G. A. Jeffrey, and R. D. Rosenstein, *Acta Cryst.*, **B25**, 2223 (1969).
7. H. S. Kim and G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.*, **B25**, 2607 (1969).
8. Y. J. Park, G. A. Jeffrey, and W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, **B27**, 2393 (1971).
9. H. S. Kim, G. A. Jeffrey, and R. D. Rosenstein, *Acta Cryst.*, **B27**, 307 (1971).
10. N. Azarnia, G. A. Jeffrey, and M. S. Shen, *Acta Cryst.*, **B28**, 1007 (1972).
11. K. Nimgirawath, V. J. James, and J. A. Mills, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 349 (1976).
12. S. J. Angyal, J. K. Saunders, C. T. Grainger, R. Le Fur, and P. G. Williams, *Carbohydrate Res.*, **150**, 7 (1986).
13. S. J. Angyal and R. Le Fur, *Carbohydrate Res.*, **84**, 201 (1980).
14. S. J. Angyal and R. Le Fur, *Carbohydrate Res.*, **126**, 15 (1980).
15. S. J. Angyal, R. Le Fur, and D. Gagnaire, *Carbohydrate Res.*, **23**, 121 (1972).
16. P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain, and J. P. Declercq, MULTAN, A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data, Univ. of York, England, and Louvain-la-Neuve, Belgium (1976).
17. R. Adams, J. R. Johnson, and C. F. Wilcox, "*Laboratory Experiments in Organic Chemistry*", 7th, ed., pp. 247-252, MacMillan Publishing Co., Inc., U.S.A. (1979).
18. *International Table for X-ray Crystallography*, Vol. IV, pp. 72-78, Kynoch Press, Birmingham, England (1974).
19. G. M. Sheldrick, SHELX-76, A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England (1976).
20. S. Perez and F. Brisse, *Acta Cryst.*, **B33**, 2578 (1977).
21. S. Perez, J. St-Pierre, and R. H. Marchessault, *Can. J. Chem.*, **56**, 2866 (1978).
22. Y. J. Park, J. M. Shin, W. Shin, and I-H. Suh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **10**, 352 (1989).
23. W. P. J. Gaykema and J. A. Kanters, *Acta Cryst.*, **B35**, 1156 (1979).
24. W. Shin, GEOM, Seoul National University, Korea (1978).