

Spiro Orthocarbonate, 3,3'-Spirobi [1H, 5H-naphtho[1,8-ef] [1,3] dioxocin]의 분자구조

宋永美 · 申貞美 · 朴英子*
숙명여자대학교 이과대학 화학과
(1992. 2. 10 접수)

Structure of a Spiro Orthocarbonate, 3,3'-Spirobi[1H, 5H-naphtho[1,8-ef] [1,3] dioxocin]

Young Mi Song, Jung Mi Shin, and Young Ja Park*
Department of Chemistry, Sook Myung Women's University,
Seoul 140-742, Korea
(Received February 10, 1992)

요 약. 8원자고리를 가지고 있는 Spiro Orthocarbonate($C_{25}H_{20}O_4$)의 분자 및 결정구조를 X-선 회절법으로 연구하였다. 이 결정은 단사정계이고 공간군은 $C2/c$ 이다. 단위세포 길이는 $a=15.319(4)$, $b=9.057(3)$, $c=13.168(3)$ Å이며, β 값은 $98.53(3)^\circ$ 이고 $Z=4$ 이다. 회절 반점들의 세기는 흑연 단색화 장치가 있는 자동 4축회절기로 얻었으며 Mo-K α X-선($\lambda=0.7107$ Å)을 사용하였다. 분자구조는 직접법으로 풀었으며 최소자승법으로 정밀화 하였고, 최종 신뢰도 R값은 1412개의 회절반점에 대하여 0.052였다. 분자는 C_2 점군에 속하는 대칭성을 갖고 있다. 8원자-고리의 형태는 pseudo- C_3 symmetry를 갖는 의자형이다. 두 개의 나프탈렌 고리들은 서로 거의 직각을 이루며 고리내의 C-C 결합길이는 1.352~1.444 Å 범위에 있고 내부결합 각도는 117.2~123.1° 범위에 있다. 8원자-고리의 영향으로 C(1)-C(9), C(8)-C(9) 그리고 C(9)-C(10)이 다른 C-C 결합길이 보다 약간 길다.

ABSTRACT. Eight-membered ring spiro orthocarbonate ($C_{25}H_{20}O_4$, $M_r=384$) is monoclinic, space group $C2/c$, with $a=15.319(4)$, $b=9.057(3)$, $c=13.168(3)$ Å, $\beta=98.53(3)^\circ$, $Z=4$, $F(000)=808$, $T=290$ K, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)=0.55$ cm $^{-1}$, $D_r=1.36$ g/cm 3 and $D_m=1.40$ g/cm 3 . The intensity data were collected with Mo-K α radiation ($\lambda=0.7107$ Å) on an automatic four-circle diffractometer with a graphite monochromator. The structure was solved by direct methods and refined by full matrix least-squares methods. The final R value was 0.052 for 1412 observed reflections. The molecule has C_2 point symmetry. The eight-membered ring has a chair conformation with pseudo- C_3 symmetry. The naphthyl ring is planar with the C-C bond lengths being in the range of 1.352~1.444 Å and bond angles of 117.2~123.5°. The bond lengths of C(1)-C(9), C(8)-C(9) and C(9)-C(10) are somewhat longer than those of the other C-C bonds.

서 론

두고리 화합물(bicyclic compound)인 Spiro Orthocarbonate는 개환 중합시 부피가 증가되는 것이 발견되었다¹. 두고리 화합물의 경우 중합시 2개의 고리가 깨지기 때문에 부피 감소가 없거나 오히려 부피가 증가될 것으로 생각되어 중합시 수반되는 부피 감소로 생기는 수지의 결합을 보완할 수 있어서

여러 가지 산업에 유용하게 이용될 수 있을 것이다. 그리하여 이 화합물은 고강도의 접착제와 치과용 충전제 등 여러 분야에서의 사용이 연구되고 있다².

특히 bulky한 side group을 갖는 결정성의 spiro orthocarbonate는 반응성이 크고 중합시 부피증가 정도가 커서 복합재료용 매트릭스 수지의 변형체로 이용될 수 있다. 본 연구에서는 나프탈렌 분자를

side group으로 갖는 8-원자 고리 spiro orthocarbonate의 분자구조를 X-선 회절법으로 연구하고, 단결정 회절법으로 이미 밝혀진 다른 spiro orthocarbonate 화합물들의 구조³와 비교하고자 한다.

실험

화합물의 단결정은 중합 반응으로 합성한 분말⁴을 실온에서 dichloromethane에 녹여 만든 포화 용액을 서서히 증발시켜 얻었다. 단결정의 밀도 측정은 벤젠과 사염화탄소 혼합용액에서 부유법으로 측정된 결과 1.40 g/cm³이다. X-선 예비실험은 *a*축과 *c*축의 Weissenberg 사진을 찍어서 단위세포 상수와 결정의 공간군이 단사정계인 C2/c임을 알았다. 정확한 단위세포 상수들은 2θ가 16°~39°에 있는 21개의 회절반점들을 diffractometer에서 측정하여 최소자승법으로 정하였다. 단위세포 상수는 *a*=15.319(4), *b*=9.057(3), *c*=13.168(3) Å, β=98.53(3)°이고, Z=4, μ(Mo-Kα)=0.55 cm⁻¹, *D_c*=1.36 g/cm³이다. 회절 반점들의 세기는 흑연 단색화 장치가 있는 ENRAF NONIUS CAD-4 자동회절기로 얻었으며 Mo-Kα X-선을 사용하였다. 결정크기는 0.8×0.7×0.1 mm이었다. 회절반점들은 ω/2θ 주사법을 이용하여 속도는 1분당 1~5°/min 범위로, ω 주사범위는(0.6 + 0.35 tanθ)°로 하였으며 2θ≤50°까지 측정하였다. 3개의 표준반점(10 0 0), (0 6 0), (0 0 10)를 매시간마다 측정하였으나 |*F_o*|값은 크게 변하지 않아 보정하지 않았다. 측정된 1494개의 유일한 회절반점 한벌의 *hkl* 범위는(sinθ/λ)=0.594 Å⁻¹ 내에서 -18 ≤*h*≤18, 0≤*k*≤10, 0≤*l*≤15이다. 회절반점의 총수는 |*F_o*|가 2σ|*F_o*|보다 큰 1412개이며 구조결정과 정밀화 하는데 사용하였다.

E≥1.4인 260개의 회절반점들로 SHELXS-86 program⁵을 써서 직접법을 적용하여 구조 해석을 하였다. 분자내의 원자 C(13)가 *x*=0, *z*=0.25에 있는 결정학적 이점 대칭축에 위치하고 있어 분자 반쪽의 원자들의 위치만 결정하였다. 구조의 정밀화는 SHELXS-76 program⁵을 사용하여 최소자승법으로 하였다. 15개의 탄소·산소 원자들의 위치와 isotropic temperature factor를 써서 full matrix 최소자승법으로 4번 수행하니 *R*값이 0.15로 되었다. 다음 정

밀화 단계에서는 isotropic temperature factor를 anisotropic temperature factor로 바꿔서 3번 수행 하니 *R*값은 0.11로 감소되었다. 이 단계에서 수소 원자들의 위치는 difference Fourier map에서 정하였다. 함수 $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ 을 정밀화 과정에서 최소화 하였다. 이 때 각 회절반점의 가중치는 $w=1.00/[\sigma^2(F_o) + 0.022(F_o)^2]$ 으로 정의된다. 최종 정밀화는 모든 원자의 위치와 temperature factor는 탄소·산소 원자들에 대해 anisotropic 하게 수소원자들에 대해 isotropic 하게 정밀화 한 결과 최종 *R*과 *R_w*는 0.052와 0.063이었다. 최종정밀화 단계에서 탄소·산소 원자들의 위치좌표에 대한(Δ/σ)_{max}은 0.88이었고, Δ*F* 합성에서의 max과 min Δρ는 각각 0.21, -0.47 eÅ⁻³이었다. 모든 원자의 산란인자는 "International Tables for X-ray Crystallography"⁶의 값을 사용하였다. 모든 원자들의 최종 원자좌표와 thermal parameters 값은 Table 1에 표시하였다.

Table 1. Fractional atomic coordinates (×10⁴) and equivalent isotropic thermal parameters of the non-hydrogen atoms for 3,3'-Spirobi[1H,5H-naphtho[1,8-ef][1,3]dioxocin]*. The e.s.d.'s are in the parentheses. $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ (Å² × 10³)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
C(1)	420(1)	2454(2)	5082(1)	35
C(2)	346(1)	3468(2)	5844(1)	40
C(3)	1003(1)	3673(2)	6703(1)	47
C(4)	1743(1)	2842(2)	6787(1)	47
C(5)	2627(1)	883(2)	6191(2)	53
C(6)	2747(1)	-192(3)	5503(2)	58
C(7)	2125(1)	-404(2)	4633(1)	51
C(8)	1363(1)	421(2)	4440(1)	39
C(9)	1195(1)	1540(2)	5168(1)	36
C(10)	1855(1)	1757(2)	6044(1)	42
C(11)	-339(1)	2409(2)	4218(1)	39
C(12)	763(1)	66(2)	3463(1)	42
C(13)**	0	2089(2)	2500	35
O(1)	-119(1)	3046(1)	3285(1)	42
O(2)	759(1)	1236(1)	2712(1)	40

*Tables for anisotropic thermal parameters of the non-hydrogen atoms, coordinates of hydrogen atoms, and structure factors are available from the author(YJP). **Position with site-occupancy factor *K*=0.5.

결과 및 고찰

8-원자고리 Spiro Orthocarbonate의 분자구조와 배열을 Fig. 1에 나타내었다. 이 분자의 C(13) 원자는 $x=0, z=0.25$ 에 위치한 결정학적인 이점회전축 상에 놓여있다. 따라서 분자내 C_2 점대칭과 결정학적 대칭이 서로 일치하고 있다.

이 Spiro Orthocarbonate의 결합길리와 결합각도들은 Fig. 2에 표시하였다. 두 개의 C(13)-O의 결합길리는 1.381과 1.389 Å으로 C(11)-O와 C(12)-O의 결합길리인 1.442 Å과 1.449 Å보다 상당히 짧다. C-O 결합길리의 차이는 Fluroene을 side group으로 갖는 6-원자고리 화합물³과 anthracene을 side group으로 갖는 7-원자고리 화합물³에서도 같은 경향을 보여 주고 있다. 나프탈렌 conjugated ring의 C-C 결합길리는 1.352~1.444 Å 범위에 있고 내부 결합각도는 117.2~123.1° 범위에 있다. 8-원자고리

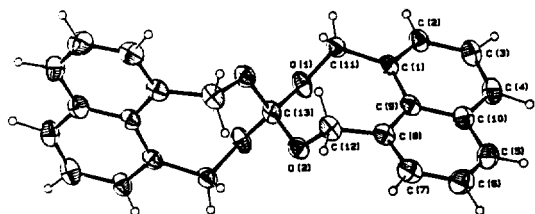


Fig. 1. Molecular conformation with atomic numbering in Spiro Orthocarbonate.

에 포함되어 있는 C(1), C(9), C(8) 주위의 결합길리와 결합각도들은 spiro 고리의 영향으로 C-C 결합길리는 약간 더 길고 결합각도 C(2)-C(1)-C(11)와 C(7)-C(8)-C(12)의 값들이 각각 115.8과 115.6°로 120°에서 벗어나 있다.

8-원자고리는 Table 2의 torsion angle들을 자세히 살펴보면 대칭면이 있는 의자형(chair conformation)이다. Asymmetry parameter²는 2.40이고, 고리 형태를 Hendrickson⁸ symbol로 나타내면 P(+ - + 0)이다. 나프탈렌 고리의 C(1), C(9), C(8)의 세개 원자들이 포함된 다섯 원자들 C(11), C(1), C(9), C(8), C(12)이 한평면상에 있으며, C(11), O(1), O(2), C(12)들이 만드는 평면과 114.7°을 이루고 있다. C(11), O(1), O(2), C(12)면과 O(1),

Table 2. Torsion angles (°) around eight-membered ring system for 3,3'-Spirobi[1H,5H-naphtho[1,8-ef][1,3]dioxocin]

O(2)-C(13)-O(1)-C(11)	-69.7(1)
C(13)-O(1)-C(11)-C(1)	106.6(2)
O(1)-C(11)-C(1)-C(9)	-73.1(2)
C(11)-C(1)-C(9)-C(8)	-0.6(1)
C(1)-C(9)-C(8)-C(12)	1.7(1)
C(9)-C(8)-C(12)-O(2)	70.4(2)
C(8)-C(12)-O(2)-C(13)	-109.1(2)
C(12)-O(2)-C(13)-O(1)	72.2(1)

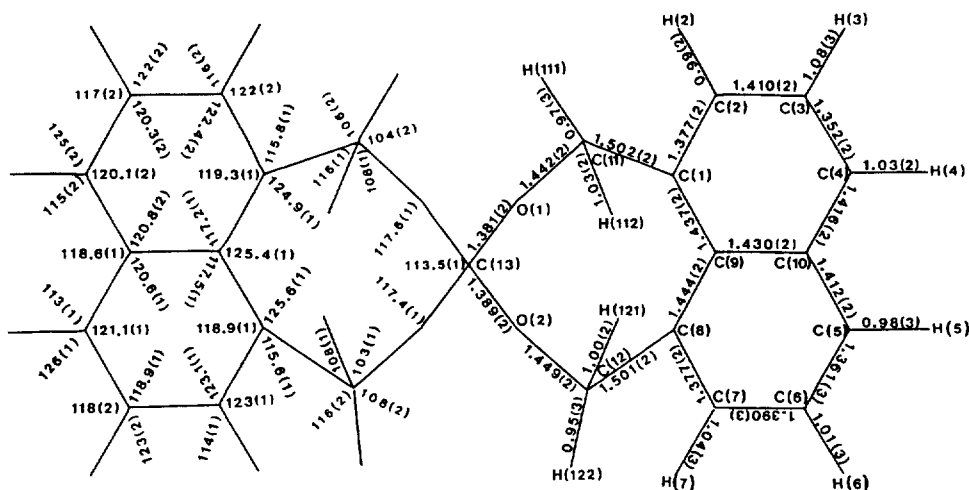


Fig. 2. Bond lengths (Å) and bond angles (°). The e.s.d.'s are in the parentheses. The angles not marked in the figure are C(1)-C(11)-O(1) 112.5(1), C(8)-C(12)-O(2) 111.6(1), H(111)-C(11)-H(112) 109(2), H(121)-C(12)-H(122) 110(2)°.

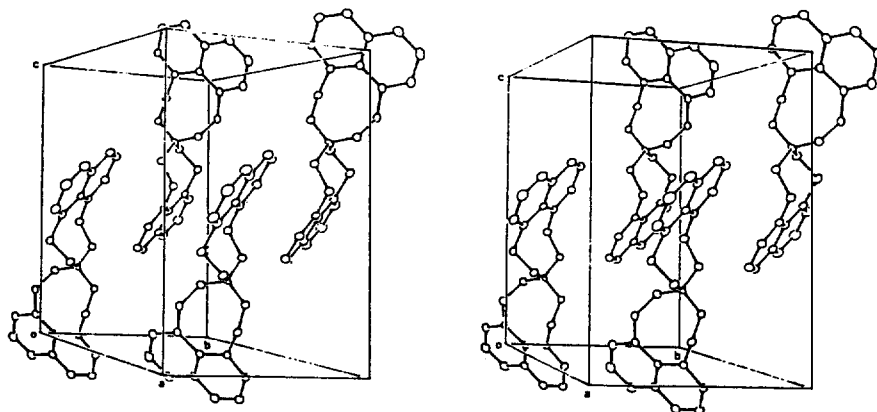


Fig. 3. Molecular packing in Spiro Orthocarbonate viewed down the a -axis.

C(13), O(2)면과 각도는 59.4° 이다. C_2 대칭관계가 두 개의 나프탈렌 평면들간의 각도는 85.1° 이다. Fluorene을 side group으로 갖는 6-원자고리 화합물의 구조³와 비교하여 보면 두 분자 모두 분자내 C_2 대칭이 있으며, 두 개의 평면 fluorene들은 서로 85° 를 이루고 있다.

Spiro Orthocarbonate 화합물에 대한 molecular packing을 관찰해 보기 위해서 이 결정구조를 a 축으로 투영해서 얻은 그림은 Fig. 3이다. 분자와 분자간에는 van der Waals 결합을 하고 있고 이 중 가장 짧은 분자간 결합길이는 C(2)···O(1) 사이로 그 길이는 3.395 \AA 이다.

시료 화합물을 만들어 주신 숙명여자대학교 노광현 교수께 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. 노광현, 김연희, 김동국, 대한화학회지, **31**, 98 (1987).

2. 노광현, 폴리머, **7**, 3 (1983).
3. Kwanghyun No, Ju Hee Kim, Il-Whan Suh, and Young Ja Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1992, submitted for publication.
4. Kwanghyun No and Younhee Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **9**, 252 (1988).
5. G. M. Sheldrick, SHELXS-86, and SHELX-76; Program for Crystal Structure Determination, Institut für Anorganische Chemie, Univ. Göttingen, FRG (1986) and Univ. of Cambridge, England (1976).
6. "International Table for X-ray Crystallography" Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England (1974).
7. W. L. Duax and D. A. Norton, "Atlas of Steroid Structure", Vol. 2, p.4-12, New York, Plenum (1975).
8. J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 7047 (1967).