

p-tert-butylcalix[4]arene Hexanoate의 구조 : 또다른 Cone Conformer

박영자 · 노광현

숙명여자대학교 이과대학 화학과

Structure of *p*-tert-butylcalix[4]arene Hexanoate : An Another Cone Conformer

Young Ja Park and Kwanghyun No

Department of Chemistry, Sook Myung Women's University, Seoul, Korea 140-742

요 약

p-tert-butylcalix[4]arene hexanoate($C_{68}H_{96}O_8$) 분자의 Symmetric cone conformational isomer 중 또다른 conformer을 단결정으로 만들어 X-ray diffraction 방법으로 연구하였다. 결정은, *Pbca*, $a=20.625$ (3) Å, $b=21.291$ (3) Å, $c=30.22$ (4) Å, $V=13271$ (2) Å³ and $Z=8$. 회절반점들은 Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer 로 Mo-K α 로 얻었다. 구조는 직접으로 풀었고, 최소자승법으로 정밀화하였으며 최종 R값은 2394 observed reflections에 대하여 0.138이었다. 분자의 conformation은 distorted symmetric cone형이다.

Abstract

An another symmetric cone conformational isomer of *p*-tert-butylcalix[4]arene hexanoate ($C_{68}H_{96}O_8$) was prepared and was determined by X-ray diffraction method. The crystals are orthorhombic, *Pbca*, $a=20.625$ (3) Å, $b=21.291$ (3) Å, $c=30.22$ (4) Å, $V=13271$ (2) Å³ and $Z=8$. The intensity data were collected on an Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer with a graphite monochromated Mo-K α radiation. The structure was solved by direct method and refined by least-squares calculations to a final R value of 0.138 for 2394 observed reflections. The molecular conformation is distorted symmetric cone with the flattening B and D phenyl rings.

1. 서 론

Calixarene 유도체들의 분자구조 연구¹⁻⁷⁾의 일환으로 *p*-tert-butylcalix[4]arene hexanoate의 분자구조를 연구 발표하였다.¹⁾ 이 화합물은 두 가지 종류의 conformational isomer, 즉 symmetric cone과 1,3-alternate conformer로 되어있다. 이 두 개의 isomer을 합성하여 분리한 후 각각 X선 회절법¹⁾으로 연구하였다. 이번 연구에서는 분리한 symmetric cone 화합물을 pentanol 용매에서 키운 결정의 구조(conformer 1)를 발표하고자 한다. Acetone 용매에서 성장시킨

symmetric cone conformer(conformer 2)의 구조¹⁾에서는 acetone 한 분자가 결정화 역할을 하였으나, pentanol 용매에서 키운 이번 결정연구에서는 용매분자가 결정구조에 포함되어 있지 않다. 새로 연구한 *p*-tert-butylcalix[4]arene hexanoate 분자구조와 acetone 용매에서 연구하여 발표한 구조와 비교하고자 한다.

2. 실 험

결정은 실온에서 pentanol 용액에서 6개월 동안 아주 서서히 증발시켜 1개의 단결정을 얻었다. 이미

연구한 *p-tert-butylcalix[4]arene hexanoate* 단결정과는 다르게 실온에서 안정하였다. 회절반점들의 세기는 Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer로 얻었으며 Mo-K α radiation을 사용하였다. 구조의 결정과 정밀화 작업에는 $IF_0I > 4\sigma(IF_0I)$ 범위에 있는 2394개의 reflection을 사용하였다. Intensity의 Lorentz-polarization 인자는 보정했으며, absorption 인자는 고려하지 않았다.

이 결정에 대한 crystal data는 Table 1에 요약하였다.

구조결정과 정밀화는 SHELXL-97⁸⁾ program을 사용하여 direct methods와 least-square methods로 하였다. 최종 정밀화 과정에서 탄소와 산소에는 anisotropic thermal parameter를 적용하고, 수소에는 isotropic thermal parameter를 사용하여 정밀화하였다.

Table 1. Summary of Crystal Data

Crystal data	
$C_{68}H_{96}O_8$	D=1.042 (calc.) gcm ⁻³
Mw=1041.45amu	Mo-K α Radiation
orthorhombic	$\lambda=0.7107 \text{ \AA}$
<i>Pbca</i>	Cell parameters from 22 reflections
$a=20.625 (3) \text{ \AA}$	$2\theta=14^\circ-23^\circ$
$b=21.291 (3) \text{ \AA}$	$\mu=0.66 \text{ mm}^{-1}$
$c=30.22 (4) \text{ \AA}$	0.3 \times 0.4 \times 0.9 mm
$V=13271 (2) \text{ \AA}^3$	Colourless
Z=8	
Data collection	
Enraf-Nonius CAD-4	
Diffractometer	$\theta_{max}=25^\circ$
$\omega/2\theta$ Scan type	$h=0 \rightarrow 24$
Absorption correction:	$k=0 \rightarrow 25$
none	$l=0 \rightarrow 35$
11537 independent reflections	3 standard reflections monitored
2394 observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]	every one hour intensity variation: none
Refinement	
Refinement on F^2	
R(F)=0.138	
$wR(F^2)=0.367$	$\Delta\rho_{max}=0.47 \text{ e\AA}^{-3}$
S=1.134	$\Delta\rho_{min}=-0.37 \text{ e\AA}^{-3}$
2394 reflections	Extinction correction: none
685 parameters	Atomic scattering factors from International Tables for Crystallography ¹⁰
Calculated weights	
$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.2P)^2+0.00P]$	
where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	

Table 2. Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Thermal Parameters for Non-hydrogen Atoms of *p-tert-butylcalix[4]arene hexanoate*. The e. s. d.'s are in parentheses. $U_{eq}=1/3 \sum U_{ij}^*$, $a_j^* a_i a_j (\text{\AA}^2)$

Atom	x	y	z	Ueq
C(1A)	0.5480(4)	0.0852(4)	0.5586(3)	0.066(2)
C(2A)	0.5205(3)	0.1429(4)	0.5610(4)	0.066(3)
C(3A)	0.5045(4)	0.1753(4)	0.5230(3)	0.059(2)
C(4A)	0.5172(4)	0.1517(4)	0.4823(4)	0.068(2)
C(5A)	0.5483(4)	0.0945(4)	0.4812(3)	0.072(3)
C(6A)	0.5651(4)	0.0586(4)	0.5184(3)	0.061(2)
C(7A)	0.6039(3)	-0.0004(3)	0.5107(3)	0.062(2)
C(8A)	0.4974(5)	0.1868(4)	0.4401(3)	0.078(3)
C(9A)	0.4906(7)	0.2553(5)	0.4469(4)	0.152(5)
C(10A)	0.4343(6)	0.1626(6)	0.4226(4)	0.146(6)
C(11A)	0.5446(7)	0.1801(7)	0.4026(4)	0.159(6)
C(12A)	0.5119(6)	0.0240(5)	0.6203(4)	0.081(3)
C(13A)	0.5324(5)	-0.0049(5)	0.6613(3)	0.094(3)
C(14A)	0.4857(7)	-0.0228(8)	0.6921(5)	0.155(6)
C(15A)	0.5034(9)	-0.0598(11)	0.7296(5)	0.246(13)
C(16A)	0.4872(19)	-0.0992(19)	0.7517(6)	1.05(10)
C(17A)	0.4893(13)	-0.1314(11)	0.7781(9)	0.60(3)
C(1B)	0.7190(4)	0.0336(4)	0.5191(3)	0.067(2)
C(2B)	0.6697(4)	0.0117(4)	0.4906(3)	0.064(2)
C(3B)	0.6806(4)	0.0085(4)	0.4466(3)	0.066(2)
C(4B)	0.7400(5)	0.0280(4)	0.4292(3)	0.077(3)
C(5B)	0.7879(4)	0.0488(4)	0.4570(3)	0.073(3)
C(6B)	0.7775(4)	0.0538(4)	0.5017(3)	0.062(2)
C(7B)	0.8267(4)	0.0873(4)	0.5295(3)	0.073(3)
C(8B)	0.7492(5)	0.0268(6)	0.3809(4)	0.099(3)
C(9B)	0.7026(8)	0.0732(8)	0.3575(4)	0.205(8)
C(10B)	0.8147(5)	0.0367(9)	0.3632(5)	0.235(10)
C(11B)	0.7233(7)	-0.0293(9)	0.3578(4)	0.181(8)
C(12B)	0.7242(4)	-0.0145(5)	0.5883(3)	0.073(2)
C(13B)	0.7134(5)	-0.0044(5)	0.6346(4)	0.099(3)
C(14B)	0.7253(7)	-0.0564(7)	0.6630(5)	0.139(5)
C(15B)	0.7194(9)	-0.0516(7)	0.7076(6)	0.169(7)
C(16B)	0.7267(12)	-0.1049(13)	0.7359(6)	0.308(17)
C(17B)	0.7800(12)	-0.1411(11)	0.7308(8)	0.38(2)
C(1C)	0.7877(4)	0.1801(4)	0.5777(4)	0.067(2)
C(2C)	0.8065(4)	0.1568(4)	0.5375(4)	0.069(3)
C(3C)	0.8013(4)	0.1927(5)	0.4999(4)	0.081(3)
C(4C)	0.7778(4)	0.2542(5)	0.4998(4)	0.082(3)
C(5C)	0.7586(4)	0.2757(4)	0.5401(4)	0.070(3)
C(6C)	0.7598(4)	0.2405(4)	0.5795(3)	0.067(2)
C(7C)	0.7323(4)	0.2666(4)	0.6217(3)	0.076(3)
C(8C)	0.7714(5)	0.2918(5)	0.4577(4)	0.084(3)
C(9C)	0.7528(11)	0.2604(7)	0.4208(5)	0.324(17)
C(10C)	0.8259(7)	0.3283(9)	0.4503(6)	0.322(18)
C(11C)	0.7181(8)	0.3371(8)	0.4582(5)	0.222(10)
C(12C)	0.8407(6)	0.1544(6)	0.6432(4)	0.107(4)
C(13C)	0.8424(6)	0.1147(6)	0.6828(5)	0.124(4)

Table 2. Continued

Atom	x	y	z	Ueq
C(14C)	0.8697(9)	0.1425(10)	0.7250(6)	0.232(11)
C(15C)	0.8537(15)	0.1595(16)	0.7555(7)	0.66(6)
C(16C)	0.8798(18)	0.1936(15)	0.7890(8)	0.99(12)
C(17C)	0.8696(11)	0.2182(11)	0.8040(6)	0.45(2)
C(1D)	0.6163(4)	0.2268(4)	0.6214(3)	0.057(2)
C(2D)	0.6607(4)	0.2784(4)	0.6161(4)	0.083(3)
C(3D)	0.6356(4)	0.3343(4)	0.6010(3)	0.075(3)
C(4D)	0.5709(5)	0.3429(4)	0.5916(3)	0.080(3)
C(5D)	0.5316(4)	0.2914(5)	0.5961(3)	0.086(3)
C(6D)	0.5537(4)	0.2324(4)	0.6091(3)	0.066(2)
C(7D)	0.5090(4)	0.1757(4)	0.6064(3)	0.073(3)
C(8D)	0.5460(5)	0.4065(6)	0.5738(5)	0.101(3)
C(9D)	0.5737(7)	0.4587(6)	0.6016(6)	0.184(8)
C(10D)	0.4771(6)	0.4125(6)	0.5694(5)	0.163(6)
C(11D)	0.5778(8)	0.4200(6)	0.5297(5)	0.183(7)
C(12D)	0.6414(5)	0.1579(6)	0.6804(4)	0.080(3)
C(13D)	0.6148(6)	0.2095(6)	0.7094(4)	0.103(4)
C(14D)	0.6270(9)	0.2017(7)	0.7541(6)	0.176(7)
C(15D)	0.5838(8)	0.1597(9)	0.7814(6)	0.192(7)
C(16D)	0.5857(12)	0.1419(13)	0.8268(6)	0.57(4)
C(17D)	0.5566(10)	0.1139(10)	0.8505(6)	0.301(16)
O(1A)	0.5634(3)	0.0502(3)	0.5970(2)	0.0746(17)
O(2A)	0.4590(4)	0.0290(4)	0.6062(2)	0.109(3)
O(1B)	0.7088(3)	0.0385(3)	0.5641(2)	0.0697(16)
O(2B)	0.7439(4)	-0.0593(4)	0.5714(3)	0.120(3)
O(1C)	0.7939(3)	0.1431(3)	0.6155(2)	0.0772(17)
O(2C)	0.8778(4)	0.1969(5)	0.6372(3)	0.149(3)
O(1D)	0.6402(3)	0.1714(3)	0.6377(2)	0.0821(18)
O(2D)	0.6620(4)	0.1117(4)	0.6950(3)	0.120(3)

최종 R 값은 0.138이었고 R_w 값은 0.37 이었다.

원자들의 좌표들은 Table 2에 수록하였다.

3. 결과 및 고찰

p-tert-butylcalix[4]arene hexanoate 분자의 conformation을 ORTEP program⁹⁾을 이용하여 그려 Fig. 1에 표시하였다.

결합길이와 결합각도, selected torsion angle들을 Table 3에 정리하였다. 이 값들의 오차들은 비교적 크나 대체로 구조가 알려진 다른 calixarene 분자들¹⁻⁷⁾과 비슷한 범위에 있다.

분자의 conformation과 configuration을 알아보기 위하여 benzene 고리들간의 상대적인 배향을 살펴보

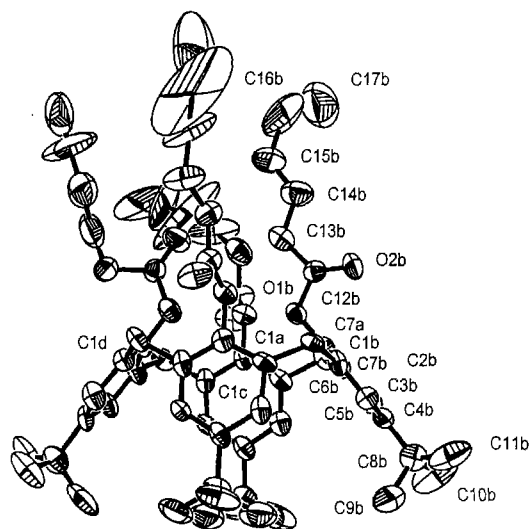


Fig. 1. Molecular Conformation with Atomic Numbering.

면, 두개의 이웃한 benzene고리들사이의 각은 A-B=96, B-C=90, C-D=86과 D-A=88°이고, 서로 마주보는 고리들사이의 각도는 A-C=10, B-D=78°이다. 4개의 methylene기가 만드는 mean plane과 4개의 benzene 고리간의 dihedral angle은 각각 84, 130, 86와 53°이다. Conformer 2의 경우에서는 이들 값들이 각각 80, 126, 95와 52°이었다. 따라서 분자의 전체적인 conformation은 ideal four-fold symmetric cone에서 B와 D 고리가 크게 벗어난 flattend cone conformation임을 알 수 있다. Fig. 2의 입체적으로 그린 분자들에서 보는 바와 같이 B와 D 고리가 벗어나 있고, A와 C 고리들은 methylene mean plane과 거의 수직으로 놓여있으며, 서로 평행하게 놓여있다. Fig. 2와 Table 4에 이번 연구에서 결정된 분자구조(conformer 1)와 acetone 용매에서 키운 결정의 분자구조(conformer 2)를 그림과 표로 비교하였다. 분자내에서 calix[4]arene부분의 16-membered macrocyclic ring의 conformation을 torsion angle로 비교하였고, 이 부분의 분자를 위에서 내려다 본 그림을 stereo pair로 그렸다. 두 개의 분자들은 비슷한 conformation을 갖고 있음을 알 수 있다. 네 개의 hexanoate chain들은 macrocyclic cavity 바깥쪽을 향하여 배향되어 있다.

Table 3. Selected Geometric Parameters for *p*-tert-butylcalix[4]arene hexanoate
The e. s. d.'s are in parentheses

	A	B	C	D
C(1)-O(1)	1.42(1) Å	1.38(1)	1.39(1)	1.37(9)
C(12)-O(1)	1.39(1)	1.38(1)	1.30(1)	1.32(1)
C(12)-O(2)	1.17(1)	1.16(1)	1.20(1)	1.16(1)
C(12)-C(13)	1.45(1)	1.43(1)	1.46(1)	1.51(1)
C(13)-C(14)	1.40(1)	1.42(1)	1.51(2)	1.38(2)
C(14)-C(15)	1.43(2)	1.36(2)	1.04(2)	1.51(2)
C(15)-C(16)	1.13(3)	1.43(3)	1.36(4)	1.42(2)
C(16)-C(17)	1.05(4)	1.03(3)	0.72(4)	1.11(2)
C(2A)-C(7D)	1.56(1)	C(2C)-C(7B)		1.56(1)
C(2B)-C(7A)	1.52(1)	C(2D)-C(7C)		1.51(1)
C(6A)-C(7A)-C(2B)		113.4(6)°		
C(6B)-C(7B)-C(2C)		111.1(7)		
C(6C)-C(7C)-C(2D)		109.5(7)		
C(6D)-C(7D)-C(2A)		108.1(7)		
C(1)-O(1)-C(12)-C(13)	-174°	179	178	-1
O(1)-C(12)-C(13)-C(14)	168	178	-150	-168
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	170	177	105	-82
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-142	175	-166	178
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-179	51	141	177

Table 4. Comparison of The Torsion Angles of Macrocylic Ring of Two Conformers
The e.s.d.'s are 1°

	Cone Con- former 1	Cone Con- former 2 ¹
C(1A)-C(6A)-C(7A)-C(2B)	-112°	111°
C(6A)-C(7A)-C(2B)-C(1B)	78	-86
C(7A)-C(2B)-C(1B)-C(6B)	-171	171
C(2B)-C(1B)-C(6B)-C(7B)	170	-169
C(1B)-C(6B)-C(7B)-C(2C)	-77	86
C(6B)-C(7B)-C(2C)-C(1C)	111	-116
C(7B)-C(2C)-C(1C)-C(6C)	-169	172
C(2C)-C(1C)-C(6C)-C(7C)	174	-172
C(1C)-C(6C)-C(7C)-C(2D)	-118	115
C(6C)-C(7C)-C(2D)-C(1D)	82	-82
C(7C)-C(2D)-C(1D)-C(6D)	-168	172
C(2D)-C(1D)-C(6D)-C(7D)	169	-173
C(1D)-C(6D)-C(7D)-C(2A)	-82	85
C(6D)-C(7D)-C(2A)-C(1A)	112	-114
C(7D)-C(2A)-C(1A)-C(6A)	-172	172
C(2A)-C(1A)-C(6A)-C(7A)	171	-171

Fig. 3에서는 a 축으로 투영한 결정구조의 분자 packing diagram을 표시하였다.

이 결정구조에서는 용매분자가 포함되어 있지 않

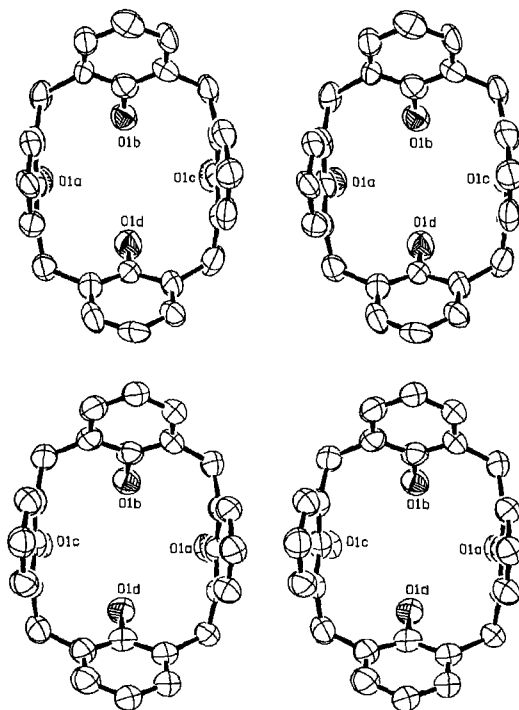


Fig. 2. Comparison of Two Cone Conformers.
Top : This Work (Conformer 1).
Bottom : Conformer 2.

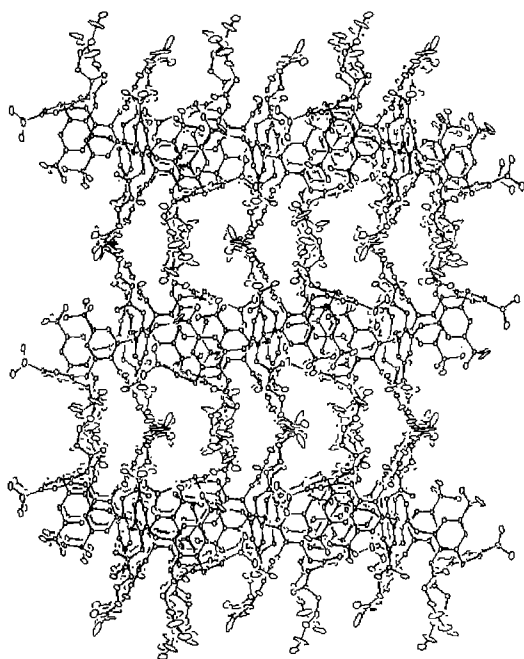


Fig. 3. The Crystal Structure Projected Down a Axis.

다. **Conformer 2**에서는 acetone 분자가 결정내의 분자들 사이에서 분자들이 결정을 만드는 데 중요한 역할을 하였으며, 실온에서는 결정의 풍해 현상의 원인이 되었다. **Conformer 1**의 결정구조에서는 분자내의 *tert-butylcalix[4]arene* 부분들은 *tert-butylcalix[4]arene* 부분들끼리 packing되어 layer 들을 만들고 hexanoate chain 부분들은 hexanoate chain 부분들끼리 layer을 이루면서 쌓여있다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부 연구비 지원(KISTEP; 99-N6-02-01-A-02)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Park, Y. J., No, K. H. and Cho, S. H., *Korean J. Cryst.*, **10**, 1 (1999).
- 2) Lee, B. H., Cho, S. H. and Park, Y. J., *Korean J. Cryst.*, **8**, 111 (1997).
- 3) Park, Y. J., No, K. H., Song, B. H. and Rhim, S. K., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **15**, 1108 (1994).
- 4) Park, Young Ja, *Korean J. Cryst.*, **7**, 105 (1996).
- 5) Park, Y. J., Shin, J. M., Nam, K. C., Kim, J. M. and Kook, S.-K., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 643 (1996).
- 6) Park, Y. J., No, K. H. and Shin, J. M., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **12**, 525 (1991).
- 7) Park, Y. J. and Kim, H., *Korean J. Cryst.*, **6**, 80 (1995).
- 8) Sheldrick, G. M., "SHELXL-97, Program for Crystal Structure Determination", Institute Fur Anorganische Chemie der Univ., Germany (1997).
- 9) ORTEPIII; Louis J. Farrugia, Department of Chemistry, University of Glasgow, Scotland, U.K.
- 10) **International Table for X-ray Crystallography**, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England (1974).