

Cholesteryl crotonate의 구조

박영자^{a*} · 신정미^b

^a숙명여자대학교 화학과, ^b숙명여자대학교 자연과학연구소

Structure of Cholesteryl Crotonate

Young Ja Park^{a*} and Jung Mi Shin^b

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

^bThe Research Institute of Natural Sciences, Sook Myung Women's University, Seoul, Korea 140-742

요 약

Cholesteryl crotonate($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOC}_{27}\text{H}_{45}$)의 분자 및 결정 구조를 X-선 회절법으로 연구하였다. 결정은 $P2_1$, $a = 13.446(4) \text{ \AA}$, $b = 11.802(3) \text{ \AA}$, $c = 18.782(5) \text{ \AA}$, $\beta = 103.99(2)^\circ$, $Z = 4$ 이다. 회절 반점들의 세기는 흑연 단색화 장치가 있는 Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer로 얻었으며($2\theta_{\text{max}} = 25^\circ$, Mo-K α X-선($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$))을 사용하였다. 분자 구조는 직접법으로 풀었으며, 최소자승법으로 정밀화하였고, 최종 신뢰도 R 값은 1604개의 회절 반점에 대하여 0.092이었다. 화합물의 결정 구조는 cholesteryl ethylcarbonate, propylcarbonate, crotylcarbonate 등의 결정 구조와 isostructure로, 분자들은 monolayer를 이루면서 쌓여 있으며, monolayer 중심부에서는 A 분자의 cholesteryl ring system들끼리, B 분자의 cholesteryl ring system과 분자 B의 C(17)-side chain들이 서로 촘촘히 쌓여있다. 층(layer)들 사이에는 crotonate tail들과 분자 A의 C(17)-side chain들이 느슨하게 모여있다. 결정은 cholesteric phase를 갖는 liquid crystalline state을 보여주고 있다.

Abstract

The crystal structure of cholesteryl crotonate was investigated by X-ray diffraction. Crystallographic data for the title compound: $P2_1$, $a = 13.446(4) \text{ \AA}$, $b = 11.802(3) \text{ \AA}$, $c = 18.782(5) \text{ \AA}$, $\beta = 103.99(2)^\circ$, $Z = 4$. Reflections were collected with an Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer equipped with a graphite monochromator. The structure was solved by direct methods and refined by least-squares analyses. The final R value was 0.092 for 1604 reflections. The cholesterol fragment of the title compound were in good agreement with those for related cholesterol derivatives. The molecules were stacked in clearly separated layers. At the center of the layers, there were cholesteryl-cholesteryl interactions between the symmetry-related A molecules and the cholesteryl-C(17) side chain of B molecules. There were also interactions between the C(17) side chain of A molecules and the crotonate chains of A and B molecules in the interface region between layers. The crystal structure of the title compound turned out to be isostructural with those of cholesteryl ethylcarbonate, cholesteryl propylcarbonate, and cholesteryl crotylcarbonate. The crystals show the liquid crystalline state having the cholesteric phase.

1. 서 론

우리 연구실은 일련의 cholesterol의 esters, carbonates, ethers 유도체들의 구조를 연구하고 있다.¹⁻⁹⁾ 특히 이들 cholesterol 유도체들의 결정 구조들 중

에서 지금까지 알려진 packing 구조,¹⁰⁾ monolayer type I, monolayer type II과 bilayer type에서 변형된 새로운 형태의 packing 구조를 갖는 화합물들이 cholesteryl ethylcarbonate,⁶⁾ cholesteryl propylcarbonate,⁷⁾ cholesteryl crotylcarbonate³⁾와 cholesteryl

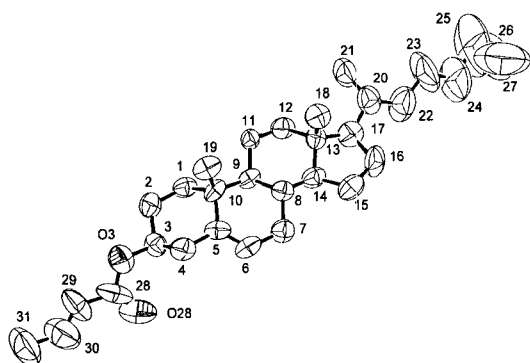


Fig. 1. Ortep drawing of cholesteryl crotonate.

crotonate 이다. 이 논문은 cholesteryl crotonate의 결정 및 분자 구조에 관하여 보고하고자 한다.

2. 실험

Sigma Chemical Co.에서 구입한 시료를 1-pentanol 용매에 녹여 만든 포화 용액을 서서히 증발시켜, 프리즘 모양의 무색 투명한 결정을 얻었다. 결정의 공간군은 $P2_1$ 이었다. 결정학적 자료는 Table 1에 정리되어 있다.

화합물의 구조는 SHELXS 프로그램을¹¹⁾ 이용하여 직접법을 적용시켜 해석되었다. Tetracyclic ring과 C(17) side chain 부분의 원자들에 대한 좌표들은 처음 얻은 E-map에서 결정되었다. 나머지 원자들에 대한 좌표들은 SHELXL-97 프로그램의¹¹⁾ 최소자승법을 이용한 정밀화 과정을 통하여 결정되었다. 모든 수소 원자들은 기하학적 구조가 고려되어 계산에 의해 결정되었다. 최종 정밀화에서 수소 원자를 제외한 탄소와 산소의 원자들의 위치와 온도 인자는 비등방적으로 정밀화한 결과, 최종 R 값이 0.092이다. 원자들의 최종 좌표와 온도 인자 값은 Table 2에 표시되어 있다.

결정의 열화학적 성질은 Universal TA Instruments의 DSC를 사용하였고, 1분에 10°C 가열하였고, purging gas로 질소를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Cholesteryl crotonate 결정에서는 단위세포 내에

Table 1. Summary of crystal data of cholesteryl crotonate

Crystal data	
$\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_2$	$D_x = 1.044$ (calc.) g cm^{-3}
$M_w = 454.71$	Mo $K\alpha$ radiation
Monoclinic, $P2_1$	
$a = 13.446(4)$ Å	$\mu = 0.063$ mm^{-1}
$b = 11.802(3)$ Å	$T = 293(2)$ K
$c = 18.782(5)$ Å	Colorless
$\beta = 103.99(2)$	$0.6 \times 0.4 \times 0.1$ mm
$V = 2892.1(14)$ Å ³	
$Z = 4$	
Data collection	
Enraf-Nonius CAD-4	$R_{\text{int}} = 0.023$
Diffractionmeter	$\theta_{\text{max}} = 25^\circ$
$\omega/2\theta$ scan type	$h = 0 \rightarrow 15$
Absorption correction: none	$k = 0 \rightarrow 14$
5847 measured reflections	$l = -22 \rightarrow 21$
5323 independent reflections	3 standard reflections
1604 reflections with $I > 2\sigma(I)$	Frequency: 60 min
	Intensity decay: none
Refinement	
Refinement on F^2	
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1108P)^2 + 0.0000P]$	where $P = (F_o^2 + F_c^2)/3$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.087$	$(\Delta/\sigma)_{\text{mean}} = 0.037$
$wR(F^2) = 0.182$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.15$ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$
$S = 0.942$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.15$ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$
5393 reflections	
595 parameters	
Extinction correction: none	
Atomic scattering factors from <i>International Table for Crystallography</i> ¹²⁾	

4개의 분자들이 있고, 결정학적으로 서로 다른 두 종류의 분자가 있다. 이들 2개의 서로 다른 분자 A와 B의 tetracyclic system들(C(1)~C(17))은 서로 최소 자승면각 $67.3(2)^\circ$ 을 이루며 놓여 있다.

Tetracyclic system 부분의 분자의 결합길이와 결합각, 비틀림 각 값들과 이것들의 오차 값들은 다른 cholesterol 유도체들에서 값들과 거의 비슷하다.¹⁻¹⁰⁾ Crotonate chain에서는 C(3), O(3), O(28), C(28)---C(31) 원자들이 ± 0.05 Å 오차 내에서 한 평면 위에 있으며, A 분자의 tetracyclic system과는 $43.4(5)^\circ$ 와 B분자에서는 $90.0(7)^\circ$ 를 이루면서 배열되어 있다. Crotonate chain에서의 결합길이, 결합각도와 비틀림 각들이 Table 3에 나타나 있다.

Table 2. Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic thermal parameters for non-hydrogen atoms of cholesteryl crotonateThe e.s.d.'s are in parentheses. $U_{eq} = 1/3 \sum \sum U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ (\AA^2)

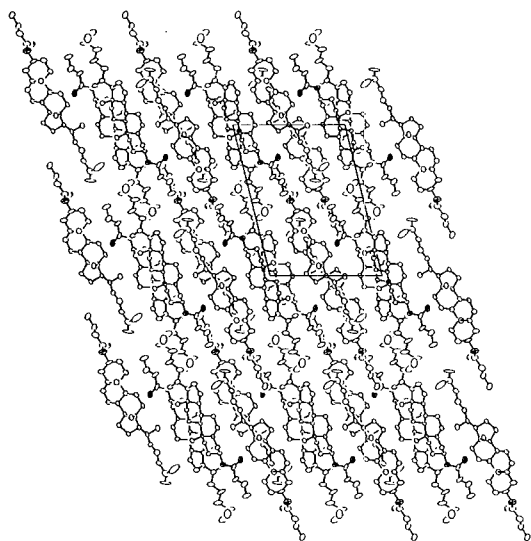
atom	x	y	z	U_{eq}	atom	x	y	z	U_{eq}
Molecule A					Molecule B				
C1A	0.0474(8)	1.0269(10)	-0.0985(6)	0.080(4)	C1B	0.4966(10)	0.6029(16)	-0.3605(8)	0.135(6)
C2A	0.0597(10)	1.0047(11)	-0.1767(6)	0.089(4)	C2B	0.5297(15)	0.595(2)	-0.4325(10)	0.170(8)
C3A	0.1595(9)	0.9399(11)	-0.1734(6)	0.076(3)	C3B	0.622(2)	0.6667(18)	-0.4268(10)	0.154(8)
C4A	0.1535(9)	0.8297(10)	-0.1344(6)	0.080(4)	C4B	0.7100(13)	0.6245(14)	-0.3663(9)	0.136(6)
C5A	0.1369(8)	0.8444(10)	-0.0582(7)	0.068(3)	C5B	0.6773(13)	0.6266(12)	-0.2961(9)	0.104(5)
C6A	0.1970(9)	0.7938(10)	-0.0014(7)	0.081(4)	C6B	0.7373(12)	0.6805(11)	-0.2381(9)	0.106(5)
C7A	0.1846(8)	0.8041(10)	0.0748(6)	0.080(3)	C7B	0.7162(9)	0.6868(11)	-0.1631(7)	0.093(4)
C8A	0.0804(8)	0.8503(10)	0.0793(6)	0.064(3)	C8B	0.6365(9)	0.6013(11)	-0.1547(8)	0.086(4)
C9A	0.0533(8)	0.9520(9)	0.0276(6)	0.060(3)	C9B	0.5454(11)	0.6035(12)	-0.2232(8)	0.097(4)
C10A	0.0436(8)	0.9173(10)	-0.0542(6)	0.065(3)	C10B	0.5806(11)	0.5695(14)	-0.2930(8)	0.099(4)
C11A	-0.0424(8)	1.0124(9)	0.0392(5)	0.062(3)	C11B	0.4547(10)	0.5377(14)	-0.2120(7)	0.113(5)
C12A	-0.0367(9)	1.0447(10)	0.1182(7)	0.086(4)	C12B	0.4201(8)	0.5607(11)	-0.1411(7)	0.097(4)
C13A	-0.0133(8)	0.9385(10)	0.1692(6)	0.066(3)	C13B	0.5112(8)	0.5521(10)	-0.0744(8)	0.076(4)
C14A	0.0853(9)	0.8865(10)	0.1558(7)	0.079(4)	C14B	0.5937(9)	0.6276(10)	-0.0882(6)	0.073(3)
C15A	0.1169(9)	0.8010(11)	0.2191(6)	0.094(4)	C15B	0.6730(9)	0.6318(11)	-0.0138(6)	0.087(4)
C16A	0.0836(11)	0.8575(12)	0.2841(7)	0.116(5)	C16B	0.6081(8)	0.6265(11)	0.0414(6)	0.082(4)
C17A	0.0174(10)	0.9635(11)	0.2536(7)	0.097(4)	C17B	0.4979(10)	0.5943(11)	-0.0002(8)	0.080(3)
C18A	-0.1074(8)	0.8565(10)	0.1503(6)	0.087(4)	C18B	0.5462(9)	0.4237(11)	-0.0656(7)	0.106(5)
C19A	-0.0566(8)	0.8538(10)	-0.0851(6)	0.089(4)	C19B	0.6007(10)	0.4408(12)	-0.2958(7)	0.112(5)
C20A	-0.0609(12)	0.9881(13)	0.2982(8)	0.110(5)	C20B	0.4414(8)	0.5216(11)	0.0440(8)	0.084(4)
C21A	-0.1330(12)	1.0892(14)	0.2658(7)	0.133(6)	C21B	0.3362(9)	0.4855(12)	0.0048(7)	0.116(5)
C22A	-0.0116(14)	1.0009(18)	0.3793(9)	0.170(8)	C22B	0.4357(10)	0.5893(13)	0.1138(8)	0.101(4)
C23A	-0.0875(18)	1.008(2)	0.4292(11)	0.241(12)	C23B	0.3962(12)	0.5224(14)	0.1685(10)	0.131(5)
C24A	-0.035(2)	1.011(3)	0.5032(14)	0.282(17)	C24B	0.4019(12)	0.5851(17)	0.2399(9)	0.142(6)
C25A	-0.117(5)	1.034(7)	0.5456(19)	0.46(5)	C25B	0.3679(17)	0.536(4)	0.3079(16)	0.31(2)
C26A	-0.049(3)	1.073(3)	0.610(2)	0.324(19)	C26B	0.280(3)	0.485(2)	0.2786(16)	0.34(2)
C27A	-0.093(3)	0.911(5)	0.577(3)	0.39(3)	C27B	0.387(2)	0.580(4)	0.3696(10)	0.57(5)
C28A	0.2535(15)	0.9012(15)	-0.2646(13)	0.127(7)	C28B	0.6430(18)	0.732(2)	-0.5413(14)	0.150(8)
C29A	0.2413(15)	0.8771(13)	-0.3464(9)	0.136(7)	C29B	0.6838(18)	0.692(2)	-0.6084(14)	0.171(10)
C30A	0.3103(17)	0.8639(19)	-0.3769(13)	0.191(9)	C30B	0.6783(14)	0.755(2)	-0.6577(14)	0.157(8)
C31A	0.3033(17)	0.843(2)	-0.4557(9)	0.222(11)	C31B	0.7104(14)	0.7251(19)	-0.7305(11)	0.182(8)
O3A	0.1632(8)	0.9218(8)	-0.2487(5)	0.107(3)	O3B	0.6559(11)	0.6503(12)	-0.4964(8)	0.173(6)
O28A	0.3303(9)	0.8959(13)	-0.2155(8)	0.165(6)	O28B	0.6130(16)	0.8207(18)	-0.5350(9)	0.237(9)

Cholesteryl crotonate의 결정 구조를 *b*-축으로 투영시킨 Fig. 2에서 보는 바와 같이, 분자의 긴 축이 [0 0 1] 축과 거의 평행하게 놓여 있으며, 분자들이 monolayer를 이루며 결정 내에서 쌓여있다. 이 층들 중심부에는 A 분자의 cholesteryl-cholesteryl 상호작용이 강하게 나타나며, 분자 B의 C(17)-side chain이 같은 B 분자의 cholesteryl의 긴 축과 나란하게 배열되어 있으며 서로 상호작용을 하고 있다. 층들 사이에는 분자 A의 C(17)-side chain 상호작용과 A 및 B 분자의 crotonate chain들이 느슨

하게 모여있다. 여기에서의 층진 유형은 cholesteryl ethyl carbonate, cholesteryl propyl carbonate와 cholesteryl crotyl carbonate 등에서의 결정 구조와 비슷하다. Cholesteryl crotonate의 결정 구조와 cholesteryl crotylcarbonate 결정구조와 비교해 보면 carbonate 두 분자의 tetracyclic system들의 최소 자승면들의 면각이 28.9°로, 두 분자의 cholesterol들이 거의 나란하게 배열되어 있고, crotonate에서는 67.3(2)°의 배열을 하고 있으나 같은 형태의 결정 구조 유형을 보여주고 있다.

Table 3. Geometric parameters of cholesteryl crotonate tail parts

	Molecule A	Molecule B
C(3)-O(3)	1.44(1)	1.50(2)
O(3)-C(28)	1.34(2)	1.27(2)
C(28)=O(28)	1.21(2)	1.13(2)
C(28)-C(29)	1.53(2)	1.56(3)
C(29)=C(30)	1.21(2)	1.17(2)
C(30)-C(31)	1.48(2)	1.57(2)
C(3)-O(3)-C(28)	120(1)	117(2)
O(3)-C(28)-C(29)	112(2)	107(2)
O(28)=C(28)-O(3)	119(2)	129(3)
C(28)-O(29)-C(29)	114(2)	116.7(9)
O(28)=C(28)-C(29)	128(2)	124(3)
C(28)-C(29)=C(30)	126(2)	119(3)
C(29)=C(30)-C(31)	129(2)	125(3)
C(3)-O(3)-C(28)=O(28)	2(2)	4(4)
C(3)-O(3)-C(28)-C(29)	177(1)	-179(2)
O(3)-C(28)-C(29)=C(30)	174(2)	179(2)
C(28)-C(29)=C(30)-C(31)	-179(2)	-177(2)

**Fig. 2. Molecular packing diagram viewed down the b-axis.**

Cholesteryl crotonate 와 crotylcarbonate 는 결정 구조는 isostructure 이며, 단위세포길이와 결정의 밀도도 아주 비슷하다. 그럼에도 불구하고 열적 성질에서는 차이를 보여주고 있다. Crotonate 는 100.3°C 에서 cholesteric phase 를 보여주며 152.6°C 에서 녹는다. Crotylcarbonate 의 녹는점은 83.4°C 이

다. 이 두 화합물의 결정구조에서의 차이는 두 분자 A와 B 분자들간의 상대적 배열이다. Cholesteryl system의 최소자승면들 사이의 계면각이 crotonate 에서는 67.3(2)°이고 crotylcarbonate 에서는 28.9°이다. 이 차이가 녹는 과정 차이가 아닌가 사려된다.

감사의 글

본 연구는 숙명여자대학교 2000 학년도 교비 연구비 지원에 의해 수행되었음. 저자들은 이에 감사드린다.

참고문헌

- 1) Park, Y. J. and Craven, B. M., *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 131 (1981).
- 2) Suh, I. H., Ko, T. S., Park, Y. J., Yoon, Y. K. and Saenger, W., *Acta Cryst.*, **C44**, 2163 (1988).
- 3) Park, Y. J. and Oh, J. H., *Korean J. Cryst.*, **11**, 84 (2000)
- 4) Kim, M. H., Park, Y. J. and Ahn, C. T., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **10**, 177 (1989).
- 5) 박영자, Craven, B. M., 서혜란, *대한화학회지*, **34**, 29 (1990).
- 6) Ahn, C. T., Carpenter, G. B. and Park, Y. J., *J. Basic Sci.*, Hankuk University of Foreign Studies, **2**, 123 (1991).
- 7) Park, Y. J. and Shin, J. M., *Korean J. Cryst.*, **7**, 8 (1996).
- 8) Kang, B. K., Chung, M. J. and Park, Y. J., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **6**, 333 (1985).
- 9) 안중태, 박영자, *대한화학회지*, **34**, 1 (1990).
- 10) Craven, B. M., *Handbook of Research*, Vol. 4, *The Physical Chemistry of Lipids*, Chapter 6, p. 149 "Cholesterol Crystal Structures: Adducts and Esters", Ed., Donald. Small, Plenum Press, New York (1986).
- 11) Sheldrick, G. M., SHELXS and SHELX-97, Institute Fur Anorganische Chemie, Der Universität Göttingen, Germany (1997).
- 12) *International Tables for Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Brimingham, England (1974).
- 13) Burnett, M. N. and Johnson, C. K., ORTEP III, Oak Ridge National Lab. Tennessee, U.S.A. (1996).