

Tetrahomodioxo *p*-phenylcalix[4]arene dihexylether의 합성 및 구조에 관한 연구

노광현 · 박영자*

숙명여자대학교 이과대학 자연과학부 화학 전공

Synthesis and Structure of Tetrahomodioxo *p*-phenylcalix[4]arene dihexylether

Kwang Hyun No and Young Ja Park*

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

요 약

Tetrahomodioxo *p*-phenylcalix[4]arene dihexylether ($C_{66}H_{68}O_6$)를 합성하여 분자 및 결정 구조를 X-선 회절법으로 연구하였다. *p*-Phenylphenol의 탈수, 고리화 반응으로 만든 tetrahomodioxo *p*-phenylcalix[4]arene을 DMF에서 NaH와 hexyl iodide를 환류시켜 합성하였다. 결정은 사방정계이고 공간군은 $P2_12_1$, $a = 9.764(2)$, $b = 16.167(2)$, $c = 32.994(3)$ Å, $V = 5208(1)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.221$ gcm⁻³이다. 직접법으로 구조를 해석하였으며, 최소자승법으로 정밀화하여 최종 신뢰도 R 값은 2009개의 회절 반점에 대해 0.070 이었다. 이 분자는 마주 보고 있는 phenyl group 두 쌍이 거의 평행을 이루며, C-1,2-alternate conformation 이고, lower rim의 1,3 위치에 hexyl 기가 치환된 비대칭 homooxalixarene 이다.

Abstract

Tetrahomodioxo *p*-phenylcalix[4]arene dihexylether ($C_{66}H_{68}O_6$) has been synthesized and structurally characterized by X-ray diffraction. Reaction of tetrahomodioxo *p*-phenylcalix[4]arene with hexyl halide and NaH in DMF leads to the dihexyl derivatives, 7,13,21,27-tetraphenyl-29,31-dihexyloxy-2,3,16,17-tetraho-3,17-dioxalix[4]arenes. The crystal is orthorhombic, $P2_12_1$, $a = 9.764(2)$, $b = 16.167(2)$, $c = 32.994(3)$ Å, $V = 5208(1)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.221$ gcm⁻³. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least squares. Refinement converged at $R = 0.070$ for 2009 observed reflections. This molecule has a C-1,2-alternate conformation with pseudo-centrosymmetry and has two pairs of opposite phenyl rings, which are approximately parallel to each other. The benzene rings **A** and **B** are up, and the rings **C** and **D** rings are down with respect to the plane of the macrocyclic ring.

1. 서 론

최근에 생명과학 분야의 연구 영역이 급격히 팽창하고 있으며, 의과학 분야, 동식물 분야, 생물공학 분야 등에 이르기까지 광범위한 응용성이 실현되고 있다. 유기화학의 한 부류로 생명 현상을 밝히고 있는 생유기화학 분야는 생명 현상의

초기 단계인 분자 인지, 효소의 작용기전을 분자 수준에서 재현하는 효소모방체 그리고 분자 인지가 응용된 초분자 내에서의 새로운 현상들을 연구하고 있다.

Calixarene은 시클로판 계통의 거대고리 화합물로서 벤젠 고리로 구성된 소수성 cavity를 지니 효소 모형 연구에의 이용 가능성이 1970년대 중반

Gutsche 교수에 의해 제안된 이래 지난 30년 동안 많은 연구가 진행되어 cyclodextrin과 crown ether에 이어 제 3의 supramolecule이라 불릴 정도로 다양한 분야에서 그 실용화에 대한 연구가 계속되고 있다.^{1,2)}

Calixarene의 CH₂기가 CH₂OCH₂로 치환된 구조인 homooxalixarene은^{3,5)} calixarene에 비해 구조

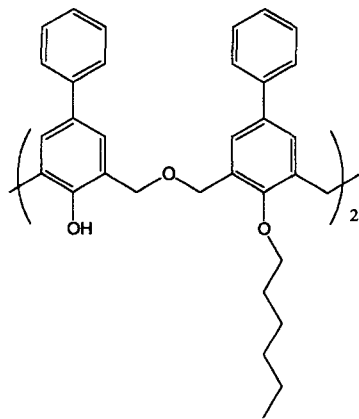


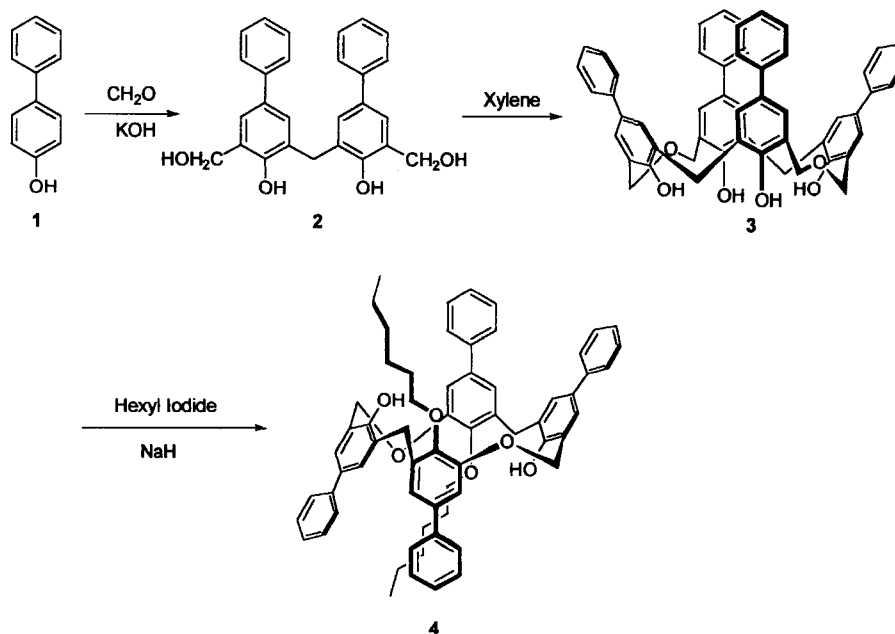
Fig. 1. Structural formula of tetrahomodioxo *p*-phenylcalix[4]arene dihexylether.

가 더 유연하고 cavity의 크기가 크며, 고리의 산소 원자가 분자 인지에 관여할 수 있기 때문에, 최근에 이에 대한 합성, 구조 분석에 관한 연구가 시작되고 있으나 미진한 상태이다. 이는 합성이 힘들다는 사실에 기인한다. 본 연구실에서는 지난 수 년 동안 tetrahomodioxo *p*-phenylcalix[4]arene을 손쉽게 합성하는 경로를 연구하여 논문으로 발표한 바 있다.^{6,7)} 따라서 이번 연구에서는 비교적 쉽게 합성되는 tetrahomodioxo calix[4]arene을 이용하여 lower rim에 hexyl기를 도입시켜 얻어지는 유도체를 합성하고, 그 구조를 회절법으로 연구하여 homooxalix[4]arene을 분자 인지 연구에 유용한 리간드로 이용하기 위한 분자 정보를 얻고자 한다.

2. 합 성

본 연구에서는 아래 Scheme 1과 같은 경로로 tetrahomodioxo *p*-phenylcalix[4]arene의 lower rim에 hexyl기를 도입한 유도체를 합성하였다.

이미 보고된⁷⁾ 경로에 따라 *p*-phenylphenol의 탈수를 수반하는 고리화 반응으로 합성된 화합물 3



Scheme 1.

을 DMF에서 NaH를 염기로 사용하여 과량의 hexyl iodide와 밤새 환류시켜 얻은 잔유물을 flash chromatography (전개액: 아세톤/헥산 = 1:7)를 이용하여 분리하여 순수한 화합물 **3**을 71%의 수율로 합성하였다. ¹H NMR 그리고 ¹³C NMR spectrum에 의하면 화합물 **4**는 본래 합성하려고 시도했던 lower rim의 4개의 OH 모두에 치환기가 도입된 tetrahexyl 유도체가 아니고 인접하는 두 OH기에만 hexyl기가 도입된 유도체인 것을 확인해 주었다. ¹H NMR spectrum에서 벤젠 고리를 연결하는

Table 1. Crystal data of tetrahomodioxo *p*-phenylcalix[4]arene dihexylether

<i>Crystal data</i>	
$C_{66}H_{68}O_6$	$D = 1.221$ (calc.) gcm^{-3}
$M_w = 957.20$	Mo-K α Radiation
Orthorhombic	$\lambda = 0.7107$ Å
$P2_12_12_1$	Cell parameters from 25 reflections
$a = 9.764(2)$ Å	$2\theta = 19^\circ - 34^\circ$
$b = 16.167(2)$ Å	$\mu = 0.08$ mm^{-1}
$c = 32.994(3)$ Å	$T = 293(2)$ K
$V = 5208(1)$ Å ³	$0.10 \times 0.25 \times 0.40$ mm
$Z = 4$	Colorless
<i>Data collection</i>	
Enraf-Nonius CAD-4	
Diffractionmeter	$\theta_{\text{max}} = 25^\circ$
$\omega/2\theta$ Scan type	$h = 0 \rightarrow 11$
Absorption correction:	$k = 0 \rightarrow 19$
none	$l = 0 \rightarrow 39$
5100 independent reflections	3 standard reflections monitored
2009 observed reflections	every two hours
$[I > 2\sigma(I)]$	intensity variation: none
<i>Refinement</i>	
Refinement on F^2	
$R(F) = 0.070$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.35$ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$
$wR(F^2) = 0.209$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.27$ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$
$S = 0.960$	Extinction correction: none
5100 reflections	Atomic scattering factors from <i>International Tables for Crystallography</i> ⁽¹¹⁾
649 parameters	
Calculated weights	
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (0.1607P)^2 + 0.0000P)]$	
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. $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ (Å²)

Atom	x	y	z	U_{eq}
O(1)	5863(8)	5320(5)	2347(2)	0.056(2)
O(2)	-2249(7)	6858(5)	2462(2)	0.052(2)
C(1)	6353(13)	5381(8)	1934(3)	0.052(3)
C(2)	-2735(11)	6828(8)	2871(3)	0.048(3)
O(A)	5011(9)	6962(6)	2058(2)	0.068(3)
C(1A)	4663(12)	6495(7)	1727(3)	0.052(3)
C(2A)	5303(12)	5728(8)	1648(3)	0.051(3)
C(3A)	4949(12)	5323(7)	1301(3)	0.047(3)
C(4A)	4039(12)	5644(6)	1012(3)	0.040(3)
C(5A)	3427(12)	6397(7)	1114(3)	0.050(3)
C(6A)	3694(12)	6824(7)	1473(3)	0.043(3)
C(7A)	3006(12)	7635(8)	1551(3)	0.052(3)
C(8A)	3749(13)	5223(7)	624(3)	0.055(3)
C(9A)	4791(15)	4786(8)	419(4)	0.073(4)
C(10A)	4520(20)	4423(11)	44(4)	0.097(6)
C(11A)	3250(20)	4515(10)	-133(4)	0.094(5)
C(12A)	2258(19)	4923(9)	60(4)	0.087(5)
C(13A)	2470(15)	5293(9)	442(4)	0.071(4)
O(B)	1604(9)	7422(5)	2316(2)	0.057(2)
C(1B)	795(12)	7528(7)	1970(3)	0.040(3)
C(2B)	1438(12)	7578(7)	1602(3)	0.046(3)
C(3B)	602(12)	7638(7)	1247(3)	0.044(3)
C(4B)	-806(12)	7570(7)	1279(3)	0.042(3)
C(5B)	-1410(12)	7535(7)	1656(3)	0.049(3)
C(6B)	-606(12)	7504(7)	2008(3)	0.047(3)
C(7B)	-1281(13)	7522(8)	2424(3)	0.059(4)
C(8B)	-1648(12)	7606(7)	896(3)	0.047(3)
C(9B)	-1186(14)	8049(8)	558(3)	0.062(4)
C(10B)	-1903(15)	8019(9)	200(3)	0.068(4)
C(11B)	-3082(17)	7565(10)	168(4)	0.078(4)
C(12B)	-3531(14)	7119(8)	493(4)	0.067(4)
C(13B)	-2831(13)	7141(7)	854(3)	0.055(3)
C(14B)	1880(15)	8148(7)	2546(3)	0.069(4)
C(15B)	2331(13)	7877(9)	2962(4)	0.073(4)
C(16B)	3582(15)	7341(9)	2966(4)	0.086(4)
C(17B)	4036(15)	7056(8)	3394(3)	0.066(4)
C(18B)	4542(16)	7748(10)	3661(4)	0.094(5)
C(19B)	5180(16)	7440(13)	4055(4)	0.121(7)
O(C)	-1460(9)	5228(5)	2819(2)	0.063(2)
C(1C)	-1049(12)	5762(7)	3123(3)	0.043(3)
C(2C)	-1651(11)	6536(7)	3173(3)	0.040(3)
C(3C)	-1296(12)	7015(8)	3504(3)	0.049(3)
C(4C)	-266(12)	6754(7)	3769(3)	0.045(3)
C(5C)	352(12)	6003(7)	3697(3)	0.050(3)
C(6C)	17(12)	5498(6)	3366(3)	0.045(3)
C(7C)	710(12)	4674(7)	3317(3)	0.052(3)
C(8C)	59(14)	7246(8)	4146(3)	0.054(3)
C(9C)	-959(15)	7571(8)	4388(4)	0.068(4)
C(10C)	-640(20)	8027(10)	4727(5)	0.089(5)
C(11C)	690(20)	8162(10)	4836(4)	0.085(5)
C(12C)	1699(17)	7849(9)	4603(4)	0.081(5)

Table 2. Continued

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(13C)	1404(14)	7393(9)	4256(3)	0.064(4)
O(D)	1976(8)	4654(5)	2537(2)	0.058(2)
C(1D)	2829(13)	4711(7)	2877(3)	0.051(3)
C(2D)	2226(11)	4685(7)	3261(3)	0.043(3)
C(3D)	3107(11)	4664(7)	3587(3)	0.045(3)
C(4D)	4550(12)	4662(7)	3553(3)	0.045(3)
C(5D)	5045(12)	4697(7)	3151(3)	0.049(3)
C(6D)	4247(12)	4725(7)	2811(3)	0.046(3)
C(7D)	4833(14)	4680(9)	2393(3)	0.063(4)
C(8D)	5473(12)	4612(7)	3909(3)	0.045(3)
C(9D)	5124(14)	4104(8)	4232(3)	0.060(3)
C(10D)	5985(16)	4031(9)	4559(4)	0.073(4)
C(11D)	7195(15)	4442(11)	4567(4)	0.090(5)
C(12D)	7550(16)	4948(11)	4252(4)	0.095(6)
C(13D)	6670(13)	5036(9)	3921(4)	0.069(4)
C(14D)	1585(14)	5415(7)	2361(4)	0.065(4)
C(15D)	670(20)	5241(11)	2004(4)	0.107(6)
C(16D)	1130(30)	4771(11)	1705(4)	0.146(10)
C(17D)	144(17)	4531(8)	1344(4)	0.082(4)
C(18D)	-605(15)	5259(9)	1160(3)	0.071(4)
C(19D)	-1296(18)	5045(11)	766(4)	0.106(6)

methylene 기의 수소들은 5 ppm에서 3.64 ppm 사이에서 6개의 doublet로 나타났으며, 온도에 따라 큰 변화를 보이지 않았다. ^{13}C NMR spectrum에서도 $\text{ArCH}_2\text{OCH}_2$ 기의 탄소가 2개의 피크를 ArCH_2Ar 탄소가 31.71 ppm에 한 개의 피크로 나타냈다. 이것은 lower rim이 1,2 또는 1,3-이치환된 calix[4]arene 유도체인 것을 나타낸다.

3. X-선 회절 실험

Tetrahomodioxo *p*-phenylcalix[4]arene dihexyl ether를 amyl alcohol에 녹여서 만든 포화 용액을 천천히 증발시키는 결정법에 의하여 직육면체 모양의 무색 투명한 단결정을 얻었다. 정확한 cell parameters는 25개의 회절 반점들 ($19^\circ < 2\theta < 34^\circ$)을 diffractometer에서 측정하여 least-square method로 정하였다. 회절 반점들의 세기는 Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer로 얻었으며, graphite-monochromated Mo-K α radi-

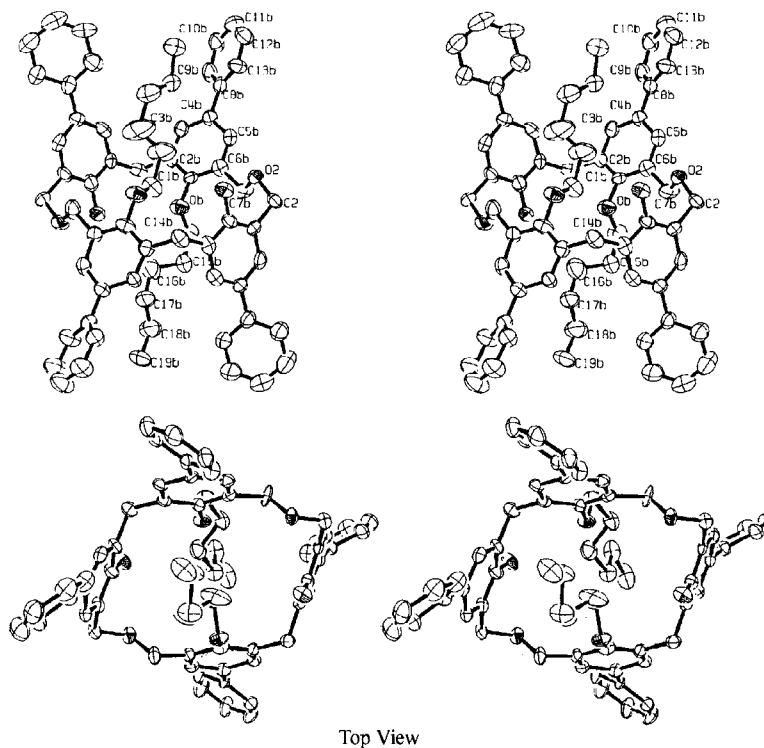


Fig. 2. The molecular conformation with atomic cumbering in tetrahomodioxo *p*-phenylcalix[4]arene dihexylether (A, B, C, D unit clockwise : -A-CH₂-B-CH₂-O(2)-C(2)H₂-C-CH₂-D-CH₂-O(1)-C(1)H₂-A-).

tion ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$)을 사용하였다. Data는 $\omega/2\theta$ scan type으로 모았으며, ω scan width는 $(1.10+0.35\tan\theta)^\circ$ 로 하였고, $2\theta_{\max} = 50^\circ$ 까지 측정하였다. 이 화합물에 대한 crystal data를 Table 1에 정리하였다.

Diffraction data의 reduction은 WinGX 프로그램으로 하였다.⁸⁾ 이 화합물의 구조는 $|E| \geq 1.2$ 인 940개의 회절 반점들을 SHELXL-97 프로그램을 이용하여 direct method를 적용하여 해석한 후 SHELXL-97 프로그램을 사용하여 least-square method로 구조를 정밀화하였다.⁹⁾ 모든 탄소와 산소 원자에는 anisotropic thermal parameters를 적용하였다. 수소 원자들은 geometry를 고려하고, riding model을 이용한 fixed isotropic parameters를 적용해 계산하였다. 수소를 제외한 원자들의 좌표 값은 Table 2에 수록하였다.

4. 결과 및 고찰

Tetrahomodioxo *p*-phenylcalix[4]arene dihexyl ether

Table 3. Bond Lengths(Å) of Tetrahomodioxo *p*-phenylcalix[4]arene dihexyl ether. The e. s. d. 's are in parentheses

	A	B	C	D
C(1)-C(2)	1.41(2)	1.37(1)	1.39(2)	1.40(2)
C(1)-C(6)	1.37(1)	1.37(2)	1.38(1)	1.40(2)
C(2)-C(3)	1.36(1)	1.43(1)	1.38(1)	1.38(1)
C(3)-C(4)	1.40(1)	1.38(2)	1.40(1)	1.41(2)
C(4)-C(5)	1.40(1)	1.38(1)	1.38(2)	1.41(1)
C(4)-C(8)	1.48(2)	1.51(1)	1.51(2)	1.48(1)
C(5)-C(6)	1.40(1)	1.40(1)	1.40(1)	1.37(1)
C(6)-C(7)	1.50(2)	1.52(1)	1.50(2)	1.50(1)
C(8)-C(9)	1.41(2)	1.40(1)	1.38(2)	1.39(1)
C(8)-C(13)	1.39(2)	1.38(2)	1.38(2)	1.36(2)
C(9)-C(10)	1.39(2)	1.38(2)	1.38(2)	1.37(2)
C(10)-C(11)	1.38(2)	1.37(2)	1.36(2)	1.36(2)
C(11)-C(12)	1.33(2)	1.37(2)	1.35(2)	1.37(2)
C(12)-C(13)	1.41(2)	1.37(2)	1.39(2)	1.40(2)
O-C(1)	1.37(1)	1.40(1)	1.38(1)	1.40(1)
O-C(14)		1.42(1)		1.41(1)
C(14)-C(15)		1.51(2)		1.50(2)
C(15)-C(16)		1.50(2)		1.32(2)
C(16)-C(17)		1.55(2)		1.58(2)
C(17)-C(18)		1.51(2)		1.51(2)
C(18)-C(19)		1.53(2)		1.51(2)
C(2A)-C(1)	1.50(1)	C(1)-O(1)	1.45(1)	
O(1)-C(7D)	1.45(2)	C(2D)-C(7C)	1.49(2)	
C(2C)-C(2)	1.53(1)	C(2)-O(2)	1.43(1)	
O(2)-C(7B)	1.44(1)	C(2B)-C(7A)	1.54(2)	

의 molecular conformation과 numbering을 ORTEP program을 이용하여 Fig. 2에 그렸다.¹⁰⁾ C(1A), C(1B), C(1C), C(1D)를 포함하고 있는 각 phenyl ring을 A, B, C, D로 명명하였고, homodioxo의 위치를 나타내어 거대 고리를 표시하면 -A-CH₂-B-CH₂-O(2)-C(2)H₂-C-CH₂-D-CH₂-O(1)-C(1)H₂-A이다. 원자들간 결합 길이, 결합 각도와 torsion angle은 Table 3, 4, 5에 나타내었다.

분자는 tetrahomodioxacalix[4]arene의 5가지 가능한 conformation 중에서 C-1,2-alternate 형이고, 분자 내 pseudo-centrosymmetry를 가지고 있다.

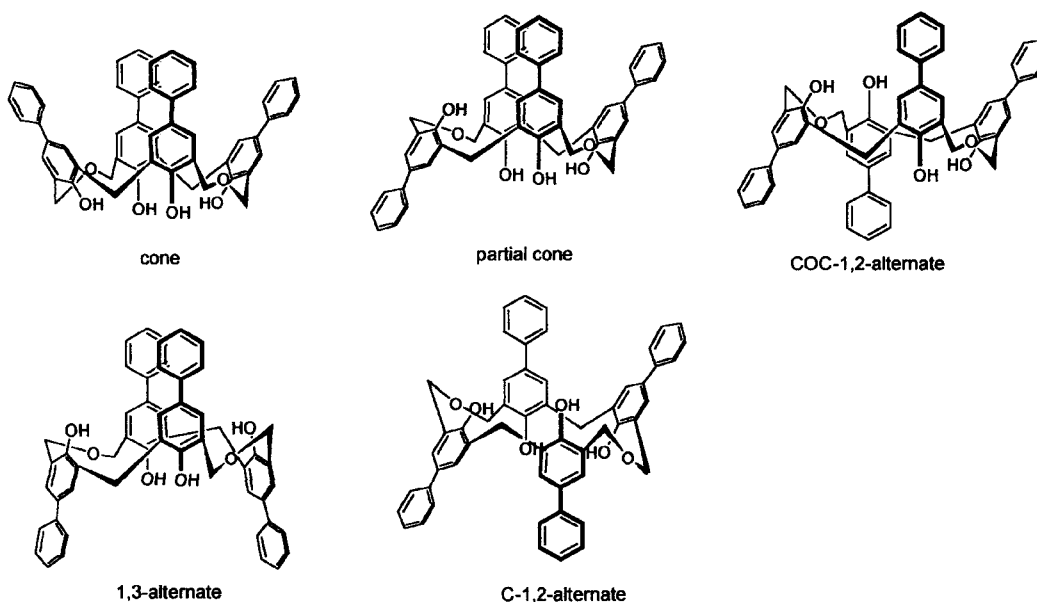
화합물의 분자 인지 연구의 이용 가능성에 대한 가장 중요한 인자는 cavity의 형태와 크기이다.

Table 4. Bond angles (deg)

	A	B	C	D
C(2)-C(1)-C(6)	122(1)	123(1)	122(1)	124(1)
C(2)-C(1)-O	121(1)	118(1)	122(1)	118(1)
C(6)-C(1)-O	116(1)	119(1)	116(1)	118(1)
C(1)-C(2)-C(3)	118(1)	118(1)	120(1)	116(1)
C(2)-C(3)-C(4)	124(1)	120(1)	120(1)	124(1)
C(3)-C(4)-C(5)	115(1)	120(1)	118(1)	115(1)
C(5)-C(4)-C(8)	122(1)	122(1)	121(1)	123(1)
C(3)-C(4)-C(8)	123(1)	118(1)	120(1)	123(1)
C(4)-C(5)-C(6)	124(1)	121(1)	123(1)	125(1)
C(1)-C(6)-C(5)	117(1)	119(1)	117(1)	116(1)
C(1)-C(6)-C(7)	123(1)	121(1)	123(1)	121(1)
C(5)-C(6)-C(7)	120(1)	120(1)	120(1)	122(1)
C(9)-C(8)-C(13)	119(1)	118(1)	118(1)	119(1)
C(9)-C(8)-C(4)	120(1)	121(1)	122(1)	120(1)
C(13)-C(8)-C(4)	121(1)	121(1)	120(1)	121(1)
C(8)-C(9)-C(10)	120(1)	120(1)	121(1)	120(1)
C(9)-C(10)-C(11)	120(2)	121(1)	121(1)	120(1)
C(10)-C(11)-C(12)	120(1)	120(1)	119(1)	120(1)
C(11)-C(12)-C(13)	122(2)	121(1)	121(1)	120(1)
C(8)-C(13)-C(12)	119(1)	121(1)	120(1)	120(1)
C(15)-C(14)-O		108(1)		109(1)
C(14)-C(15)-C(16)		114(1)		120(2)
C(15)-C(16)-C(17)		114(1)		120(2)
C(16)-C(17)-C(18)		114(1)		114(1)
C(17)-C(18)-C(19)		113(1)		113(1)
C(3A)-C(2A)-C(1)	121(1)	C(3C)-C(2C)-C(2)	121(1)	
C(1A)-C(2A)-C(1)	121(1)	C(1C)-C(2C)-C(2)	120(1)	
C(2A)-C(1)-O(1)	113(1)	C(2C)-C(2)-O(2)	113(1)	
C(1)-O(1)-C(7D)	112(1)	C(2)-O(2)-C(7B)	109(1)	
O(1)-C(7D)-C(6D)	109(1)	O(2)-C(7B)-C(6B)	110(1)	
C(1D)-O(D)-C(14D)	116(1)	C(1B)-O(B)-C(14B)	116(1)	
C(1D)-C(2D)-C(7C)	122(1)	C(1B)-C(2B)-C(7A)	124(1)	
C(3D)-C(2D)-C(7C)	121(1)	C(3B)-C(2B)-C(7A)	118(1)	
C(2D)-C(7C)-C(6C)	117(1)	C(2B)-C(7A)-C(6A)	114(1)	

Table 5. Selected torsion angles (deg.)

	A	B	C	D
O-C(1)-C(2)-C(3)	-177(1)	176(1)	174(1)	174(1)
C(3)-C(4)-C(8)-C(9)	-36(2)	-29(2)	43(2)	39(2)
C(1)-O-C(14)-C(15)		162(1)		-180(1)
O-C(14)-C(15)-C(16)		59(2)		-58(2)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)		-179(1)		176(1)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)		-67(2)		50(2)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)		-171(1)		168(2)
C(1A)-C(2A)-C(1)-O(1)	54(2)	C(2A)-C(1)-O(1)-C(7D)		70(1)
C(1)-O(1)-C(7D)-C(6D)	-173(1)	O(1)-C(7D)-C(6D)-C(1D)		132(1)
C(7D)-C(6D)-C(1D)-C(2D)	175(1)	C(6D)-C(1D)-C(2D)-C(7C)		180(1)
C(1D)-C(2D)-C(7C)-C(6C)	-92(1)	C(2D)-C(7C)-C(6C)-C(1C)		125(1)
C(7C)-C(6C)-C(1C)-C(2C)	-179(1)	C(6C)-C(1C)-C(2C)-C(2)		174(1)
C(1C)-C(2C)-C(2)-O(2)	-59(1)	C(2C)-C(2)-O(2)-C(7B)		-70(1)
C(2)-O(2)-C(7B)-C(6B)	173(1)	O(2)-C(7B)-C(6B)-C(1B)		-129(1)
C(7B)-C(6B)-C(1B)-C(2B)	-175(1)	C(6B)-C(1B)-C(2B)-C(7A)		178(1)
C(1B)-C(2B)-C(7A)-C(6A)	96(1)	C(2B)-C(7A)-C(6A)-C(1A)		-119(1)
C(7A)-C(6A)-C(1A)-C(2A)	180(1)	C(6A)-C(1A)-C(2A)-C(1)		-179(1)



Scheme 2. Conformations of tetrahomodioxo calix[4]arene.

cavity에 관한 구조 분석 결과를 자세히 살펴보면 다음과 같다. 각 A~D unit와 그 para 위치에 치환된 phenyl ring 사이의 dihedral angle은 각각 A~D ring에 대해서 33.3(6), 34.9(4), 46.1(5), 38.2(4) $^{\circ}$ 이고, macrocycle을 이루고 있는 벤젠 고리들 사이의 상대적인 방향을 살펴보면, 두 이웃한 벤젠 고

리들 사이의 각이 A-B는 64.5(4), B-C는 66.8(3), C-D는 64.6(4), D-A는 62.4(4) $^{\circ}$ 이다. C(7A), C(7B), C(2), C(7C), C(7D), C(1)으로 이루어진 reference plane(plane R)과 phenyl 고리 A, B, C, D 사이의 상대적인 각도는 각각 73.7(2), 51.2(2), 80.1(2), 51.4(3) $^{\circ}$ 이다. 두 쌍의 aromatic ring A와 C, B와

D는 서로 거의 평행하여, 각각 interplanar angle이 6.7(7), 2.1(1)°이다.

Cavity의 크기를 대략적으로 나타내기 위해서 이웃한 phenyl ring의 C...C 사이의 길이와 서로 반대편에 있는 원자 사이의 길이를 표시하여 보았다. C(1A)...C(1B)는 4.21, C(1B)...C(1C)는 5.09, C(1C)...C(1D)는 4.23, C(1D)...C(1A)는 5.09 Å을 가지고, C(4A)...C(4B)는 5.73, C(4C)...C(4D)는 5.84, C(8A)...C(8B)는 6.59, C(8C)...C(8D)는 6.83, C(11A)...C(11B)는 7.97, C(11C)...C(11D)는 8.79 Å이다. 한편 C(1A)...C(1C)는 7.33, C(7A)...C(7C)는 7.86, C(1B)...C(1D)는 5.80, C(7B)...C(7D)는 7.53, O(2)...O(1)은 8.31, C(2)...C(1)은 9.68 Å이다.

두 hexyl기는 cavity 안쪽으로 macrocyclic ring 위와 아래로 길게 뻗어 있다. Hexyl기와 *p*-phenyl group의 탄소 C(13) 사이의 거리를 살펴보면, C(13A)...C(18D)는 3.82, C(13A)...C(19D)는 3.85, C(13B)...C(18D)는 3.87, C(13B)...C(19D)는 3.72, C(13C)...C(18B)는 3.68, C(13C)...C(19B)는 3.75, C(13D)...C(18B)는 4.93, C(13D)...C(19B)는 4.17 Å으로 hexyl기가 *p*-phenyl group 쪽으로 상당히 가까이 있음을 알 수 있다.

이 분자는 *p*-phenyl기와 hexyl기가 cavity 깊이를 증가시키기 때문에 좋은 complexation host molecule이 될 것으로 기대된다. 또한 lower rim의 4개의 hydroxy group 중에 1,3-위치에 hexyl group이 치환된 비대칭 유도체이므로 정교한 효소 모형에의 이용 가능성이 있다고 본다.

감사의 글

본 연구는 숙명여자대학교 2001년도 교내 특별 연구비 지원에 의해 수행되었음.

참고문헌

1) (a) Gutsche, C. D. *Calixarenes*, Royal Society of

Chemistry: Cambridge, 1989; (b) Gutsche, C. D. In *Synthesis of Macrocycles: Design of Selective Complexing Agents*; Izatt, R. M. and Christensen, J. J., Eds., Wiley: New York, 1987; p. 93; (c) Gutsche, C. D. *Calixarenes Revisited*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1998; (d) Gutsche, C. D. *Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry*; Stoddart, J. F., Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, U. K., 1989; Vol. 1.

- 2) *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, Vicens, J.; Böhmer, V. Eds.; Kluwer; Dordrecht, 1991.
- 3) C. D. Gutsche, B. Dhawan and K. H. No, Muthukrishnan, *R. J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3782 (1981).
- 4) C. Bavoux, F. Vocanson, M. Perrin and R. Lamartine, *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, **22**, 119 (1995).
- 5) B. Dhawan and C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.*, **48**, 1536 (1983).
- 6) K. No, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20**, 33 (1999).
- 7) K. No, Y. J. Park and E. J. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20**, 905 (1999).
- 8) L. J. Farrugia, WinGX - Ver 1.63, An Integrated System of Windows Program for Crystal Structure Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-ray Diffraction Data. Dept. of Chemistry, University of Glasgow, U. K., (1999).
- 9) G. M. Sheldrick, "SHELXS-97 and SHELXL-97 Program for Crystal Structure Determination", Univ. of Göttingen, Germany (1997).
- 10) M. N. Burnett, C. K. Johnson, ORTEP III, Oak Ridge National Lab. Tennessee, U. S. A., (1996).
- 11) "International Table for X-ray Crystallography", Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England (1974).