

Hydroxy-bisbenzoyloxy-allyloxycalix[4]arene의 구조

이보형 · 조선희 · 박영자
숙명여자대학교 이과대학 화학과

Structure of Hydroxy-bisbenzoyloxy-allyloxycalix[4]arene

Bo Hyung Lee, Sun Hee Cho and Young Ja Park

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

Abstract

The structure of hydroxy-bisbenzoyloxy-allyloxycalix[4]arene ($C_{45}H_{36}O_6$) has been determined by X-ray crystallography. The crystals are monoclinic, space group $P2_1$, unit cell constants $a=11.045(3)$, $b=33.545(2)$, $c=10.319(4)$ Å, $\beta=113.86(2)^\circ$, $Z=4$, $V=3496.0(1.8)$ Å³, $D_c=1.28$ gcm⁻³. 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 full-matrix least-squares calculations to a final R value of 0.076 for 2945 observed reflections. Two independent enantiomeric molecules are crystallized in a 1:1 racemate mixture. They have the flattened cone conformation with the flattening hydroxyl phenyl rings. There is an intramolecular hydrogen bond in both molecules.

요 약

Hydroxy-bisbenzoyloxy-allyloxycalix[4]arene의 분자 및 결정구조를 X-선 회절법으로 연구하였다. 결정의 공간군은 $P2_1$ 이고, 단위세포 상수는 $a=11.045(3)$, $b=33.545(2)$, $c=10.319(4)$ Å, $\beta=113.86(2)^\circ$, $Z=4$, $V=3496.0(1.8)$ Å³, $D_c=1.28$ gcm⁻³이다. 회절 반점들의 세기는 Enraf-Nonius CAD-4 Diffractometer로 얻었으며, Mo-K α radiation X-선을 사용하였다. 분자구조는 직접법으로 풀었으며 최소자승법으로 정밀화하였다. 최종 신뢰도 R값은 2945개의 회절반점에 대하여 0.076이었다. 결정학적으로 서로 다른 두 개의 거울상체 분자들이 라세미 혼합물 형태로 결정화되어있다. 분자내 수소결합이 있으며 hydroxyl phenyl고리가 크게 벗어난 flattend cone conformation을 보여주는 분자구조이다.

1. 서 론

Calixarene^{1,2)}은 benzene고리로 구성된 고리 화합물로서 동공을 지니고 있어 host-guest³⁻⁵⁾에 의한 선택적 착물형성이 가능할 뿐만 아니라, 분자구조의 특정 위치에 촉매로 작용할 수 있는 기능기를 도입할 수 있기 때문에 이를 이용한 효소 모형화에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있는 분자이다.

Calix[4]arene은 phenol OH쪽(lower rim)과 benzene고리의 파라위치(upper rim)에 기능기를 도입할 수 있는데, lower rim은 양이온 결합과 전달에 유

용하며 upper rim은 소수성 공동을 가지므로 중성 치환체와 복합체를 이룰 수 있다.

효소 모형 연구에 이용되기 위해서는 착물을 형성하는 능력이 있어야 할 뿐만 아니라, 촉매로 작용할 수 있는 기능기들이 적절한 위치에 존재하여야 하기 때문에 calixarene의 특정 위치에 기능기를 도입하는 방법에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다. 기능기를 도입한 calixarene분자를 합성한 다음에는 분자의 형태를 밝히는 연구를 수행하여 착물 형성을 할 수 있고, 촉매효과를 설명할 수 있는 분자구조적 인자들에 대한 자세한 분석이 필수적이

다. 이 논문에서는 4개 OH 중 2개는 benzoyloxy, 1개는 allyloxy로 치환한 25-hydroxy-26,27-bis-benzoyloxy-28-allyloxycalix[4]arene의 분자구조에 관하여 연구하였다.

2. 실험

Hydroxy-bisbenzoyloxy-allyloxycalix[4]arene은 전남대학교 남계춘교수 연구실에서 합성하였으며, 결정은 실온에서 toluene용액에서 천천히 증발시켜 단결정으로 성장시켰다. 이 결정은 단사정계이고,

Table 1. Summary of Crystal Data

<i>Crystal data</i>	
$C_{45}H_{36}O_8$	$D=1.28$ (calc.) gcm^{-3}
$M_w=672.45$ amu	Mo-K α Radiation
Monoclinic	$\lambda=0.7107$ Å
$P2_1$	Cell parameters from 22 reflections
$a=11.045$ (3) Å	$2\theta=20^\circ\sim 28^\circ$
$b=33.545$ (2) Å	$\mu=0.84$ mm^{-1}
$c=10.319$ (4) Å	$T=293(2)$ K
$\beta=113.86$ (2)°	$0.4\times 0.6\times 0.7$ mm
$V=3496.0$ (1.8) Å ³	Colourless
$Z=4$	
<i>Data collection</i>	
Enraf-Nonius CAD-4 Diffractometer	$\theta_{max}=23^\circ$
$\omega/2\theta$ Scan type	$h=0 \rightarrow 12$
Absorption correction: none	$k=0 \rightarrow 36$
4931 independent reflections	$l=-11 \rightarrow 11$
2945 observed reflections	3 standard reflections monitored every one hour
$[I>2\sigma(I)]$	intensity variation: none
<i>Refinement</i>	
Refinement on F	
$R(F)=0.076$	$(\Delta/\sigma)_{max}=0.09$
$wR(F^2)=0.214$	$\Delta\rho_{max}=0.32$ $e\text{Å}^{-3}$
$S=1.266$	$\Delta\rho_{min}=-0.32$ $e\text{Å}^{-3}$
2945 reflections	Extinction correction: none
920 parameters	Atomic scattering factors from <i>International Tables for Crystallography</i> ¹²⁾
Calculated weights	
$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.1474P)^2+0.00P]$	
where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	

공간군은 $P2_1$ 이다. 회절반점들의 세기는 Enraf-Nonius CAD-4 Diffractometer로 얻었으며 Mo-K α radiation을 사용하였다. 구조의 결정과 정밀화 작업에는 $|F_o|>4\sigma(|F_o|)$ 범위에 있는 2945개의 reflection이 사용되었다. Intensity의 Lorentz-polarization인자는 보정했으며, absorption인자는 고려하지 않았다. 이 결정에 대한 crystal data는 Table 1에 요약하였다.

구조결정과 정밀화는 SHELXL-97⁶⁾ program을 사용하여 direct methods와 least-square methods로 하였다. 최종 정밀화 과정에서 탄소와 산소에는 anisotropic thermal parameter를 적용하고, 수소에는 isotropic thermal parameter를 사용하여 정밀화 하였다. 수소원자들의 좌표들은 계산하여 정하였고, phenolic OH의 수소원자들은 difference Fourier에서 찾아서 정하였다. 최종 R값은 0.076이었고 Rw값은 0.21이었다. 원자들의 좌표들은 Table 2에 수록하였다.

3. 결과 및 고찰

Hydroxy-bisbenzoyloxy-allyloxycalix[4]arene 분자들의 conformation을 ORTEP program⁷⁾을 이용하여 그려 Fig. 1에 표시하였다. 이 결정에서는 결정학적 대칭과는 관계없는 2개의 독립적인 분자들이 conformation이 비슷하며 서로 거울상을 이루며 1:1 racemate mixture로 결정화 되어있다. 두개의 분자들을 각각 molecule 1과 molecule 2로 명명하였다. Molecule 1의 hydroxyl기가 붙은 phenol unit를 A, 두개의 benzoyloxy가 결합한 phenol unit들을 각각 B와 C, allyloxy기가 결합한 것은 D로 명명하고, molecule 2에서도 같은 방법으로 각각 E, F, G, H로 명명하였다.

결합길이와 결합각도, selected torsion angle들을 Table 3, 4에 정리하였다. 이들 값들의 오차들은 비교적 크나 대체로 구조가 알려진 다른 calixarene 분자들⁸⁻¹¹⁾과 비슷한 범위에 있다.

분자의 conformation과 configuration을 알아보기 위하여 benzene 고리들간의 상대적인 배향을 살펴보면, 두개의 이웃한 benzene고리들 사이의 각은 molecule 1에서는 A-B=90.2, B-C=86.2, C-D=76.7

Table 2. Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Thermal Parameters for Nonhydrogen Atoms of 25-Hydroxy-26,27-bisbenzoyloxy-28-allyloxycalix[4]arene. The e.s.d.'s are in parentheses.

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_{ij}$$

Atom	x	y	z	U _{eq}
Molecule 1				
O(1A)	15572(8)	3393(3)	3825(9)	.067(2)
C(1A)	15287(11)	3023(3)	4235(12)	.048(3)
C(2A)	15363(11)	2681(4)	3569(13)	.061(3)
C(3A)	15042(12)	2325(4)	4135(15)	.070(4)
C(4A)	14660(14)	2341(4)	5201(15)	.073(4)
C(5A)	14573(12)	2693(4)	5831(13)	.063(3)
C(6A)	14889(10)	3055(4)	5352(11)	.049(3)
C(7A)	14714(12)	3437(4)	5915(12)	.057(3)
O(1B)	14691(7)	4256(2)	4868(8)	.054(2)
O(2B)	14505(13)	4295(3)	6943(11)	.109(4)
C(1B)	13518(11)	4033(3)	4333(12)	.051(3)
C(2B)	13484(11)	3667(3)	4906(11)	.052(3)
C(3B)	12265(12)	3457(4)	4421(13)	.067(3)
C(4B)	11170(14)	3636(5)	3452(16)	.079(4)
C(5B)	11252(12)	3980(4)	2827(16)	.073(4)
C(6B)	12417(11)	4189(4)	3273(13)	.055(3)
C(7B)	12511(11)	4562(4)	2475(12)	.052(3)
C(8B)	15017(13)	4400(4)	6159(14)	.061(3)
C(9B)	16065(12)	4708(4)	6553(13)	.062(3)
C(10B)	16426(12)	4904(4)	5587(13)	.058(3)
C(11B)	17365(14)	5182(4)	6007(15)	.072(4)
C(12B)	18001(13)	5279(4)	7424(18)	.078(4)
C(13B)	17695(13)	5081(4)	8448(15)	.070(4)
C(14B)	16746(13)	4811(4)	8008(13)	.065(3)
O(1C)	14426(7)	4238(3)	1561(8)	.063(2)
O(2C)	14759(10)	4787(4)	556(12)	.098(4)
C(1C)	13090(11)	4259(5)	545(12)	.064(4)
C(2C)	12194(12)	4453(4)	943(14)	.062(3)
C(3C)	10937(13)	4507(4)	-83(15)	.070(4)
C(4C)	10560(14)	4353(4)	-1424(17)	.076(4)
C(5C)	11442(13)	4138(5)	-1736(15)	.082(4)
C(6C)	12740(12)	4083(4)	-742(12)	.066(4)
C(7C)	13715(12)	3816(5)	-1075(13)	.076(4)
C(8C)	15212(13)	4529(5)	1450(13)	.067(4)
C(9C)	16595(11)	4493(4)	2436(13)	.062(3)
C(10C)	17492(15)	4768(5)	2325(16)	.081(4)
C(11C)	18789(15)	4763(5)	3290(18)	.090(5)
C(12C)	19216(15)	4488(6)	438(2)	.106(6)
C(13C)	18343(13)	4223(5)	4474(16)	.076(4)
C(14C)	17065(11)	4230(4)	3542(12)	.063(3)
O(1D)	15864(8)	3439(3)	1246(9)	.069(2)
C(1D)	14729(13)	3219(4)	505(14)	.063(3)
C(2D)	13686(13)	3376(4)	-619(13)	.057(3)
C(3D)	12620(14)	3147(5)	-1341(14)	.076(4)
C(4D)	12531(17)	2749(5)	-916(17)	.085(4)
C(5D)	13570(15)	2603(4)	232(17)	.076(4)
C(6D)	14681(13)	2827(4)	966(15)	.069(4)
C(7D)	15746(12)	2648(4)	2318(14)	.066(3)
C(8D)	16921(16)	3380(6)	729(18)	.113(7)
C(9D)	17440(3)	3679(10)	356(48)	.260(3)
C(10D)	17830(2)	3843(7)	-322(29)	.127(7)

Table 2. Continued

Atom	x	y	z	U _{eq}
Molecule 2				
O(1E)	8557(8)	2013(3)	6724(8)	.064(2)
C(1E)	8792(10)	2393(3)	6320(11)	.048(3)
C(2E)	8576(11)	2735(4)	6970(12)	.058(3)
C(3E)	8801(13)	3101(4)	6454(17)	.078(4)
C(4E)	9226(13)	3108(4)	5350(17)	.077(4)
C(5E)	9426(13)	2763(5)	4763(16)	.076(4)
C(6E)	9212(11)	2399(4)	5236(12)	.055(3)
C(7E)	9518(11)	2009(4)	4664(11)	.051(3)
O(1F)	9767(7)	1200(2)	5645(8)	.054(2)
O(2F)	10840(10)	944(3)	4394(11)	.096(4)
C(1F)	10858(10)	1452(3)	6289(11)	.040(3)
C(2F)	10782(10)	1834(3)	5753(11)	.042(3)
C(3F)	11907(11)	2060(4)	6316(13)	.056(3)
C(4F)	13062(12)	1923(3)	7363(13)	.085(3)
C(5F)	13040(11)	1562(3)	7937(12)	.048(3)
C(6F)	11947(11)	1319(3)	7436(12)	.047(3)
C(7F)	11909(12)	936(4)	8186(14)	.068(4)
C(8F)	9861(12)	941(3)	4657(12)	.053(3)
C(9F)	8712(11)	699(4)	3977(11)	.052(3)
C(10F)	7721(15)	660(6)	4401(17)	.108(7)
C(11F)	6646(17)	434(6)	3732(18)	.124(8)
C(12F)	6598(16)	213(6)	2601(17)	.101(6)
C(13F)	7608(14)	208(5)	2132(16)	.081(4)
C(14F)	8636(14)	479(5)	2836(16)	.089(5)
O(1G)	9837(7)	1183(3)	8969(8)	.063(2)
O(2G)	9890(10)	577(4)	9685(14)	.123(5)
C(1G)	11141(11)	1184(4)	10043(13)	.066(4)
C(2G)	12151(11)	1029(4)	9701(12)	.057(3)
C(3G)	13403(13)	996(4)	10773(16)	.079(4)
C(4G)	13610(13)	1151(5)	12127(15)	.079(4)
C(5G)	12615(13)	1334(6)	12349(14)	.082(5)
C(6G)	11369(11)	1358(4)	11343(13)	.061(3)
C(7G)	10296(12)	1578(4)	11626(14)	.063(3)
C(8G)	9097(11)	855(4)	8947(14)	.063(4)
C(9G)	7702(11)	912(4)	8023(12)	.053(3)
C(10G)	7206(12)	1202(4)	6981(12)	.064(3)
C(11G)	5877(12)	1219(5)	6219(14)	.075(4)
C(12G)	4998(13)	966(4)	6384(15)	.074(4)
C(13G)	5461(12)	682(4)	7398(15)	.071(4)
C(14G)	6811(12)	643(4)	8198(14)	.064(3)
O(1H)	8150(7)	1909(3)	9171(8)	.060(2)
C(1H)	9180(12)	2166(4)	10031(12)	.060(3)
C(2H)	10185(13)	2020(5)	11180(13)	.068(4)
C(3H)	11169(14)	2277(5)	12005(14)	.075(4)
C(4H)	11135(16)	2670(5)	11582(16)	.083(4)
C(5H)	10165(15)	2799(4)	10434(15)	.071(4)
C(6H)	9167(12)	2561(4)	9546(13)	.056(3)
C(7H)	8139(12)	2710(4)	8181(13)	.063(3)
C(8H)	6952(12)	1915(5)	9438(14)	.078(4)
C(9H)	6960(2)	1708(11)	10576(31)	.190(16)
C(10H)	6666(15)	1509(9)	11120(29)	.153(11)

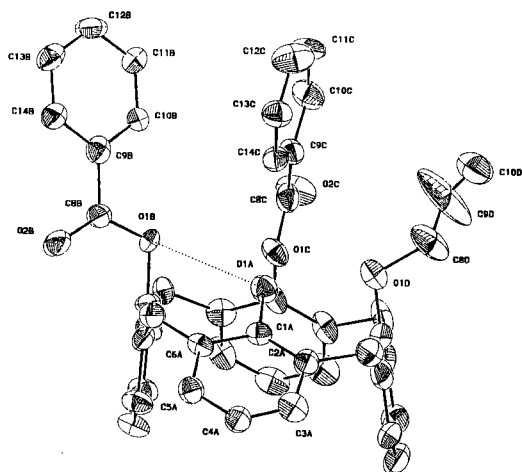
과 D-A=100.9°이고, molecule 2의 해당되는 값들은 각각 87.3, 85.5, 103.2, 100.9°이다. 서로 마주보는 고리들 사이의 각도는 A-C=92.6, B-D=14.1°이다.

Table 3. Bond Lengths (Å) and Angles (°) for Nonhydrogen Atoms of 25-Hydroxy-26,27-bisbenzoyloxy-28-allyloxycalix[4]arene. The e.s.d.'s are in parentheses.

	Molecule 1					Molecule 2				
	A	B	C	D	E	F	G	H		
C(1)-C(2)	1.354(17)	1.371(16)	1.379(17)	1.367(17)	1.396(17)	1.385(14)	1.397(17)	1.346(17)		
C(1)-C(6)	1.394(16)	1.368(16)	1.358(18)	1.407(19)	1.374(16)	1.375(15)	1.391(18)	1.412(18)		
C(2)-C(3)	1.438(19)	1.419(16)	1.375(17)	1.350(18)	1.401(20)	1.369(15)	1.382(17)	1.377(19)		
C(3)-C(4)	1.329(18)	1.358(18)	1.375(20)	1.422(23)	1.387(22)	1.375(16)	1.420(22)	1.385(20)		
C(4)-C(5)	1.370(19)	1.340(18)	1.351(19)	1.364(17)	1.364(16)	1.351(16)	1.359(21)	1.309(19)		
C(6)-C(7)	1.405(17)	1.372(17)	1.397(17)	1.376(19)	1.369(19)	1.372(15)	1.349(17)	1.370(18)		
C(8)-C(9)	1.452(17)	1.524(17)	1.542(18)	1.538(18)	1.530(17)	1.509(17)	1.521(18)	1.493(17)		
C(9)-C(10)		1.481(17)	1.458(17)	1.287(42)		1.429(16)	1.460(16)	1.362(31)		
C(9)-C(14)		1.380(17)	1.391(18)	1.110(38)		1.340(16)	1.387(18)	1.005(32)		
C(10)-C(11)		1.424(17)	1.367(18)			1.362(17)	1.400(17)			
C(11)-C(12)		1.331(17)	1.375(20)			1.341(19)	1.357(16)			
C(12)-C(13)		1.380(19)	1.380(23)			1.365(17)	1.353(19)			
C(13)-C(14)		1.343(20)	1.343(19)			1.384(18)	1.353(19)			
O(1)-C(1)	1.388(13)		1.349(17)			1.406(19)	1.387(17)			
O(1)-C(8)			1.425(13)	1.386(15)	1.397(14)	1.399(13)	1.418(13)	1.418(15)		
O(2)-C(8)			1.342(17)	1.481(17)		1.375(13)	1.366(16)	1.456(14)		
			1.211(14)			1.217(13)	1.186(16)			
		C(2A)-C(7D)	1.517(17)			C(2E)-C(7H)	1.513(17)			
		C(2B)-C(7A)	1.544(16)			C(2F)-C(7E)	1.512(15)			
		C(2C)-C(7B)	1.519(17)			C(2G)-C(7F)	1.508(17)			
		C(2D)-C(7C)	1.554(18)			C(2H)-C(7G)	1.542(20)			

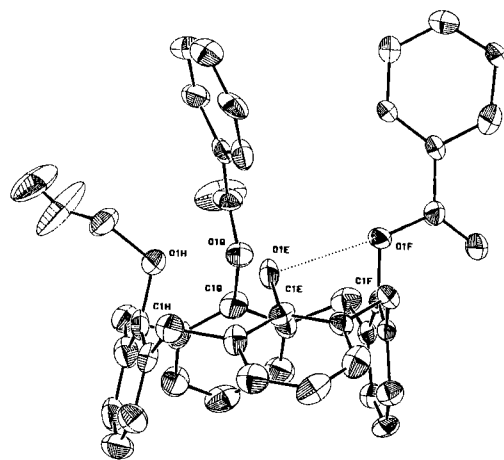
Table 3. Continued

	Molecule 1				Molecule 2			
	A	B	C	D	E	F	G	H
C(1)-O(1)-C(8)		115.1(9)	114.5(10)	113.5(12)		115.1(8)	115.2(10)	115.7(9)
C(2)-C(1)-C(6)	126.1(11)	121.1(10)	122.8(11)	120.8(12)	123.9(11)	122.2(10)	123.2(10)	122.7(13)
C(2)-C(1)-O(1)	122.2(10)	119.4(10)	117.3(11)	121.8(12)	121.1(10)	117.8(10)	119.0(10)	119.7(13)
C(6)-C(1)-O(1)	111.7(10)	119.5(10)	119.9(11)	117.3(12)	114.9(11)	120.0(9)	117.7(11)	117.2(11)
C(1)-C(2)-C(3)	114.9(11)	118.7(11)	117.1(13)	119.8(13)	116.5(11)	116.5(10)	118.1(11)	118.7(14)
C(2)-C(3)-C(4)	121.0(14)	118.4(12)	121.8(13)	121.2(14)	119.5(13)	122.8(11)	117.9(13)	119.0(14)
C(3)-C(4)-C(5)	122.4(13)	121.4(13)	119.1(13)	117.8(15)	121.1(14)	118.0(11)	120.9(12)	120.6(14)
C(4)-C(5)-C(6)	120.0(11)	121.0(14)	121.3(15)	122.1(15)	121.0(13)	122.3(11)	122.6(14)	123.7(13)
C(1)-C(6)-C(5)	115.5(11)	118.8(12)	117.5(13)	118.2(14)	117.9(12)	117.6(10)	116.6(12)	114.8(12)
C(1)-C(6)-C(7)	122.5(10)	120.8(10)	121.5(11)	123.6(13)	120.1(12)	121.3(10)	120.8(13)	122.9(12)
C(5)-C(6)-C(7)	121.8(11)	119.9(11)	121.0(13)	118.0(13)	121.9(11)	120.9(11)	122.6(11)	122.3(12)
O(1)-C(8)-O(2)		123.8(11)	120.1(11)			120.1(10)	120.4(11)	118.0(14)
O(2)-C(8)-C(9)		123.0(12)	125.6(14)			125.9(10)	127.7(14)	158.4(39)
O(1)-C(8)-C(9)		113.3(10)	114.3(13)	120.9(17)		113.9(9)	111.8(12)	
C(8)-C(9)-C(10)		123.8(11)	117.8(13)	155.6(42)		125.1(11)	118.3(12)	
C(10)-C(9)-C(14)		117.6(12)	117.0(11)			117.2(12)	125.5(12)	
C(8)-C(9)-C(14)		118.6(12)	124.9(12)			117.6(11)	116.3(13)	
C(9)-C(10)-C(11)		120.9(12)	120.0(14)			123.8(13)	118.4(14)	
C(10)-C(11)-C(12)		120.4(14)	120.7(14)			117.9(14)	124.2(15)	
C(11)-C(12)-C(13)		120.9(12)	118.8(14)			123.2(14)	118.3(12)	
C(12)-C(13)-C(14)		117.8(13)	120.8(15)			114.1(12)	120.3(13)	
C(9)-C(14)-C(13)		122.5(14)	122.7(13)			123.4(12)	120.3(13)	
C(1A)-C(2A)-C(7D)	126.2(12)	C(3A)-C(2A)-C(7D)		118.9(12)	C(1E)-C(2E)-C(7H)	121.7(12)	C(3E)-C(2E)-C(7H)	121.8(12)
C(6A)-C(7A)-C(2B)	113.3(9)	C(1B)-C(2B)-C(7A)	124.7(10)	C(6E)-C(7E)-C(2F)	109.1(9)	C(1F)-C(2F)-C(7E)	C(1F)-C(2F)-C(7E)	123.0(10)
C(3B)-C(2B)-C(7A)	116.1(11)	C(6B)-C(7B)-C(2C)	109.0(10)	C(3F)-C(2F)-C(7E)	120.4(10)	C(6F)-C(7F)-C(2G)	C(6F)-C(7F)-C(2G)	109.0(11)
C(3C)-C(2C)-C(7B)	120.4(12)	C(1C)-C(2C)-C(7B)	122.2(10)	C(3G)-C(2G)-C(7F)	120.8(11)	C(1G)-C(2G)-C(7F)	C(1G)-C(2G)-C(7F)	120.9(10)
C(6C)-C(7C)-C(2D)	112.4(10)	C(3D)-C(2D)-C(7C)	119.6(12)	C(6G)-C(7G)-C(2H)	112.6(10)	C(1H)-C(2H)-C(7G)	C(1H)-C(2H)-C(7G)	123.4(13)
C(1D)-C(2D)-C(7C)	120.6(12)	C(6D)-C(7D)-C(2A)	111.6(10)	C(3H)-C(2H)-C(7G)	117.9(12)	C(6H)-C(7H)-C(2E)	C(6H)-C(7H)-C(2E)	115.0(9)



Molecule 1

Fig. 1. Molecular Conformation with Atomic Numbering.



Molecule 2

Molecule 2에서의 86.3과 14.8°이다. 4개의 methylene기가 만드는 mean plane과 4개의 benzene고리 간의 dihedral angle은 molecule 1에서는 각각 141.7, 89.0, 49.2, 74.9°이고, molecule 2에 대하여는 각각

Table 4. Selected Torsion Angles (°) of 25-Hydroxy-26, 27-bisbenzoyloxy-28-allyloxycalix[4]arene. The e.s.d.'s are in parentheses.

	Molecule 1	Molecule 2
C(1A)-C(6A)-C(7A)-C(2B)	71.5(14)	-71.4(13)
C(6A)-C(7A)-C(2B)-C(1B)	-118.6(12)	124.3(11)
C(7A)-C(2B)-C(1B)-C(6B)	-169.2(11)	169.3(9)
C(2B)-C(1B)-C(6B)-C(7B)	-169.9(11)	167.6(10)
C(1B)-C(6B)-C(7B)-C(2C)	113.9(12)	-118.2(11)
C(6B)-C(7B)-C(2C)-C(1C)	-76.5(15)	78.5(15)
C(6C)-C(1C)-C(2C)-C(7B)	165.3(12)	-164.9(13)
C(2C)-C(1C)-C(6C)-C(7C)	-170.8(12)	170.8(12)
C(1C)-C(6C)-C(7C)-C(2D)	86.3(16)	-86.2(16)
C(6C)-C(7C)-C(2D)-C(1D)	-109.5(13)	107.8(14)
C(7C)-C(2D)-C(1D)-C(6D)	-176.9(11)	172.6(11)
C(2D)-C(1D)-C(6D)-C(7D)	-172.9(11)	172.5(11)
C(1D)-C(6D)-C(7D)-C(2A)	95.6(14)	-101.6(14)
C(1A)-C(2A)-C(7D)-C(6D)	-68.8(16)	70.5(15)
C(6A)-C(1A)-C(2A)-C(7D)	177.6(11)	-178.7(10)
C(2A)-C(1A)-C(6A)-C(7A)	-173.9(11)	175.6(10)
C(2B)-C(1B)-O(1B)-C(8B)	69.9(14)	-97.2(11)
C(1B)-O(1B)-C(8B)-C(9B)	-166.4(10)	-177.7(10)
C(1B)-O(1B)-C(8B)-O(2B)	12.9(19)	-0.4(16)
C(2C)-C(1C)-O(1C)-C(8C)	94.2(13)	-92.4(14)
C(1C)-O(1C)-C(8C)-C(9C)	-176.5(10)	168.1(10)
C(1C)-O(1C)-C(8C)-O(2C)	1.6(7)	-7.9(18)
C(2D)-C(1D)-O(1D)-C(8D)	93.9(14)	-98.2(13)
C(1D)-O(1D)-C(8D)-C(9D)	125.3(23)	-78.8(33)
O(1D)-C(8D)-C(9D)-C(10D)	-137.7(67)	17.6(16)

142.9, 92.8, 130.8, 72.5°이다. 이들 값들과 torsion angle값들에서 분자들이 hydroxyl기가 결합한 A (and E)고리가 크게 벗어난 flattend cone conformation임을 알 수 있다. Fig. 2의 입체적으로 그려진 분자들에서 보이는 것과 같이 A(E)고리가 제일 많이 벗어나 있고, C(G)고리도 상당히 벗어나 있으며 B(F)와 D(H)고리들은 methylene mean plane과 거의 수직으로 놓여있으며, 서로 평행하게 놓여있다.

분자내에서 기능기들의 배향에 영향을 주는 것은 분자내 수소결합이다. A(E)고리의 OH가 D(H)고

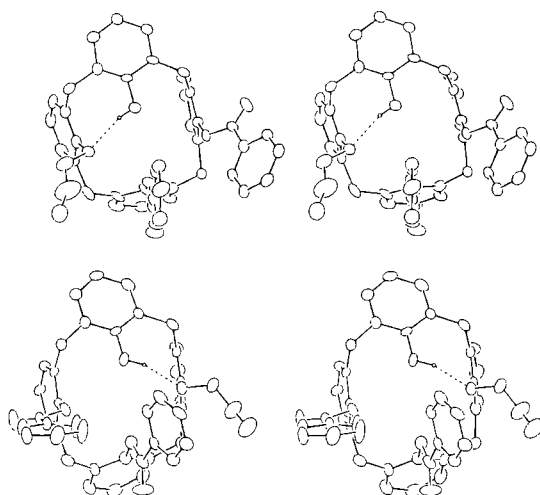


Fig. 2. Stereoscopic View of the Molecules. The dotted lines indicate the hydrogen bond. Top: Molecule 1, Bottom: Molecule 2.

Table 5. Intramolecular Contacts of 25-Hydroxy-26,27-bisbenzoyloxy-28-allyloxy-calix[4]arene

(1) Hydrogen bond

	Distance of O-H	Distance of O...O	∠ O-H...O
O(1A)-H(10A)...O(1D)	0.820 Å	2.811 Å	161.0°
O(1E)-H(10E)...O(1H)	0.934	2.760	159.2

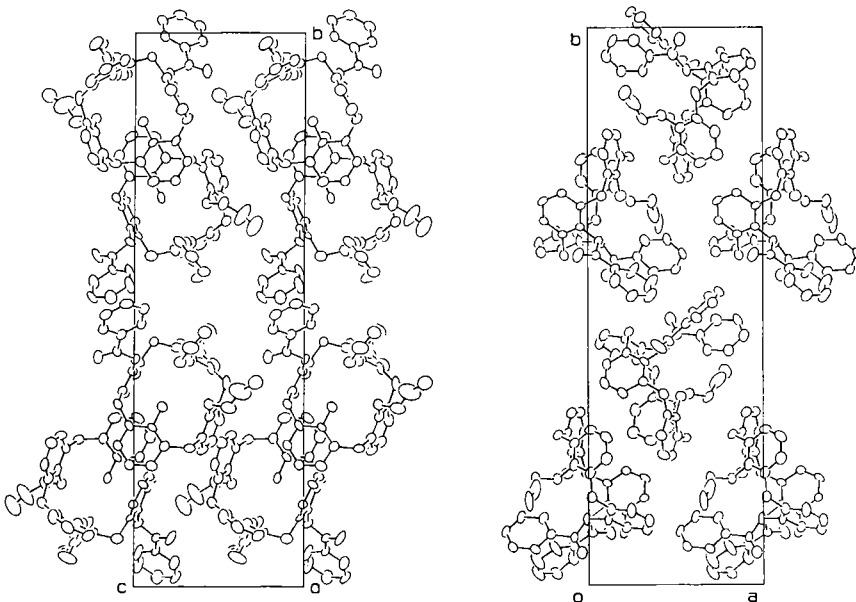
(2) Other Intra-Molecular Contacts

	Molecule 1	Molecule 2
O...O Distance	O(1A)-O(1B) 3.369 Å	O(1E)-O(1F) 3.415 Å
	O(1B)-O(1C) 3.306	O(1F)-O(1G) 3.399
	O(1C)-O(1D) 3.198	O(1G)-O(1H) 3.124
C...C Distance	C(1A)-C(1B) 3.935	C(1E)-C(1F) 3.903
	C(1B)-C(1C) 3.818	C(1F)-C(1G) 3.863
	C(1C)-C(1D) 3.936	C(1G)-C(1H) 3.942
	C(1D)-C(1A) 3.703	C(1H)-C(1E) 3.755
	C(1A)-C(1C) 5.487	C(1E)-C(1G) 5.466
	C(1B)-C(1D) 5.396	C(1F)-C(1H) 5.466

리의 산소와 강한 수소결합을 하고 있다. Molecule 1에서는 hydroxyl기는 calixarene cavity안쪽으로, 마주보는 C고리의 benzoyloxy기는 cavity와 수직으로, B고리의 benzoyloxy기와 allyloxy기는 cavity 바깥쪽을 향하여 배향되어 있다. Molecule 2의 수소결합을 하고있는 E고리의 hydroxyl기와 마주보는 G고리의 benzoyloxy기는 cavity 안쪽으로, F고리의 benzoyloxy기는 수직으로 H고리의

allyloxy기는 cavity 바깥쪽을 향하여 배향되어 있다. 수소결합에 관한 결합길이와 각도, O(1), C(1) 들간의 분자내 길이들을 Table 5로 정리하였다.

Fig. 3에서는 *a* 및 *c* projection으로 그린 분자 packing diagram들을 표시하였다. Intermolecular distances 중 가장 짧은 길이는 C(7C)...O(2B, x, y, z-1)=2.995 Å이다. 결정에서는 van der Waals force에 의해서 molecular packing이 이루어지고 있다.

**Fig. 3. Crystal Structure. Left: *a* projection, Right: *c* projection.**

감사의 글

이 연구는 1996년도 숙명여자대학교 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Gutsche, C. D.; **Calixarenes**, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989.
- 2) **Calixarenes**: A versatile Class of Macrocyclic Compounds, Vicens, J.; Bohmer, V.; Eds.; Kluwer, Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
- 3) Coruzzi, M.; Andreetti, G. D.; Bocchi, V.; Pochini, A.; Ungaro, R.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. 1982. 1133.
- 4) Andreetti, C. D. Ungaro, R.; Pochini, A.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1979, 1005.
- 5) Gutsche, C. D.; *Acc. Chem. Res.*, 1983, 16, 161.
- 6) Sheldrick, G. M. "SHELXL-97, Program for Crystal Structure Determination". Institute Für Anorganische Chemie, Der Universität Göttingen, Germany, 1993.
- 7) Johnson, C. K.; ORTEP, Report -3794, Oak Ridge National Lab. Tennessee, U. S. A. 1975.
- 8) Park, Young Ja; *Korean J. Cryst.*, 1996, 7, 105.
- 9) Park, Y. J.; Shin, J. M.; Nam, K. C.; Kim, J. M.; Kook, S-K.; *Bull. Korean. Chem. Soc.*, 1996, 17, 643.
- 10) Park, Y. J.; No, K. H.; Shin, J. M.; *Bull. Korean. Chem. Soc.*, 1991, 12, 525.
- 11) Park, Y. J.; Kim, H.; *Korean J. Cryst.*, 1995, 6, 80.
- 12) **International Table for X-ray Crystallography**, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.