

이민기를 포함하는 비스 또는 트리 크라운에테르의 합성(V)

Syntheses Bis or Tri Crown Ethers Containing Imine Group(V)

장승현*, 김정성**

(Seung-Hyun Chang*, Jung-Sung Kim**)

Abstract

We report herein synthetic results obtained six new types of bis-benzocrown ethers containing imine group. Bis crown ethers 1~3 are aminobenzo-15-crown-5-ether linked with terephthalaldehyde, isophthalaldehyde, phthalaldehyde respectively by imine reaction. Bis crown ethers 1~3 are different distances in each crown ether rings. Bis crown ether 4 has large cavity in crown ethers. Functionalized crown ether 5 is synthesized amonobenzo-15-crown-5-ether and terephthalaldehyde same ratio at one to one. Bis crown ether 6 has photiosensitive linkage between crown ethers. Bis crown ether 7 is prepared by amonobenzo-15-crown-5-ether and triethyl ortho formate. 4'-Nitrobenzo-crown ethers and 3',4'-dinitrobenzo-crown ethers were prepared by nitration of benzo crown ethers, obtained from the reaction of catechol and oligoethylene glycol ditosylate. Crown ethers containing aldehyde group were synthesized from the reaction of 3,4-dihydroxybenzaldehyde and corresponding ditosylate respectively. The synthesized crown ethers were characterized respectively by IR, NMR, GC-Mass.

Key Words : crown ethers, bis crown ethers, terephthalaldehyde, isophthalaldehyde, phthalaldehyde

1. 서 론

크라운 에테르는 dibenzo-18-crown-6의 발견을 계기 알려졌으며, 이 분야에서 연구한 과학자 C. J. Petesen, D. J. Cram, J. M. Lehn이 노벨상을 수상함으로써 가히 폭발적인 연구참여와 관심으로 대단한 발전을 이루었다. 이 화합물의 기능은 신물질의 개발을 이용한 상이동 촉매로서의 사용, 생체내liquid membrane 연구에서의 천연운반체 대체운반체로서의 이용, 생명과학에 대한 기여등 실로 커다란 가능성이 잠재된 새로운 물질의 하나로서 비교적 체계화 된총설 및 저서등이 알려져 있다[1-3]. 크라운 에테르에서 지금까지 밝혀져 있는 기본 개념의 하나는 이른바 호스트-게스트의 공간적 적합성에서 유래되는 우수한 이온선택성이다. 크라운 에테르의 양이온 결합성은 일반적으로 크라운 에테르고리의 크기와 게스트인 이온크기와의 상용성, 호스트-게스트 상호작용성, 결합방향등에 의해 결정되어지며 이온추출과 액막수송 그리고 상이동 반응에 있어 운반체로 작용할 수 있다[4-8]. 게스트와의 결합성은 화학적 구조와 긴밀하게 상호 연관되어 있으므로 효과적인 기능을 가진 분자를 고안할 수 있으며 최근에는 분

자의 더 세밀한 인식을 위해 크라운 에테르 분자내에 발색단 및 형광기를 도입한 연구도 있다. 분자내에 발색을 띄는 기능기를 가진, 크라운 에테르 분자는 알칼리 금속과 알칼리토류 양이온들을 선택적으로 인식하는 광감성 시약으로서 이용될 수 있다. 크라운 에테르 염료 고안에 관한 연구도 활발히 진행되어져 왔다[9-11]. 이외에도 여러 과학자들이 carbonyl, azo, nitro, quinone 등의 발색단을 결합시킨 크라운 에테르 염료를 합성한 바 있다[12-16]. 발색체를 갖는 거대고리 에테르 중에는 양이온에 대한 선택적 추출에 이용되거나, Li⁺, Na⁺, K⁺ 등의 양이온 농도를 ppm단위까지 결정할 수 있는 유용한 것들도 있다[14-15]. 또한 알칼리토류 양이온들을 추출할 수 있는 발색을 띄는 거대고리 화합물을 합성하여, 화학과 의학, 공업 및 생화학적 연구등에 실제적으로 응용하였다[19]. 크라운 에테르 분자내에 형광기를 결합시키면 자외선으로는 확인이 불가능한 정도의 게스트의 미세한 양에 대해서도 전자여기 상태 및 금속과의 착물형성에 관한 많은 정보를 얻을 수 있다. 극소량의 중금속 및 그 외 여러 가지 이온을 검출하기 위하여 이러한 형광물질에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있는 실정이다[20].

본 연구에서는 크라운 에테르의 다양한 구조변화를 주어 새로운 비스 크라운 에테르를 6가지 종류를 합성하였다. 새로운 비스 크라운 에테르 1~3를 합성하였다. 이때 크라운 에테르의 고리가 가장 가까운 1, 고리의 거리가 가장 먼 3, 및 고리의 거리가 보통 정도인 2를 각각 합성했으며, 또한 고리가 큰 5비스 크라운 에테르를 만들었다, 한편 비스 크라운 에테르의 중간 부분에 증속을 잡을 수 있는 7과 형광성을 갖는 6을 각각 합성하였다. 또한 새롭고 다양한 비스 크라운 에테르를 합성하기 위한 중간 단계의 크라운인 4를 또한 합성하였다.

2. 실험

시약 및 기기

2-(aminomethyl)-15-crown-5, 2-(aminomethyl)-18-crown-6, rhenium pentacarbonyl chloride, 2-pyridinecarboxaldehyde 등은 Aldrich Chemical 사의 특급시약을 사용하였다. 생성물의 구조 확인을 위한 적외선 흡수 분광분석은 Shimadzu IR-470 spectrophotometer를 사용하여 neat법 또는 KBr-tablet법으로 측정하였고, 핵자기 공명 분광분석은 Varian 300MHz spectrophotometer를 사용하여 CDCl₃ 용액으로 측정하였고, 화학적 이동은 TMS에 대한 ppm 단위로 기록하였다(multiplicity: s=singlet, d=doublet, t=triplet, m=multiplet).

Bis benzo crown ether 1

아르곤 기류하에서 phthalic dicarboxaldehyde 134mg (1mmole)과 4'-Aminobenzo-15-crown-5 566mg (2mmole)을 ethanol 50ml를 100ml용량의 2구 플라스크에 넣어 녹인 후 상온에서 6시간 동안 교반하였다. 반응 초기 연한갈색을 나타내다, 반응 말기에는 연분홍색으로 변했다. 감압 회전 증발기로 용매를 제거하고, methanol에 녹인 후 100ml 비이커에 옮긴 후 MgSO₄로 건조시켜 12시간 방치한 후 건조제를 감압 필터하여 여과하였다. Alumina를 충전제로 사용한 column chromatography법에 의하여 ethylacetate : chloroform (1 : 1)로 용리시켜 분홍색 고체물을 얻었다. 이것을 다시 Methanol로 재결정하여 연분홍색 고체물 비스 크라운 에테르 1을 얻었다. m.p: 123~125°C, Yield 55%, IR(KBr, cm-1): 3070(Arom., C-H), 2930(Aliph., C-H), 2740(Alde., C-H), 1100~1140(C-O), 1650~1690(C=N), 1H-NMR(CDCl₃, δ): 3.83~4.22(m, 32H, -CH₂-), 6.92~8.32(m, 10H, Ar-H), 8.43(s, 2H, -HC=N).MS(EI): m/e 664

Bis benzo crown ether 2

아르곤 기류하에서 Isophthalaldehyde 134mg (1mmole)과 4'-Aminobenzo-15-crown-5 566mg (2mmole)을 Ethanol 50ml를 100ml용량의 2구 플라스크에 넣어 녹인 후 상온에서 6시간 동안 교반하였다. 반응 초기 연한갈색을 나타내다. 반응 말기에는 회색으로 변했다. 감압 회전 증발기로 용매를 제거하고, Methanol에 녹인 후 100ml 비이커에 옮긴 후 MgSO₄로 건조시켜 12시간 방치한 후 건조제를 감압 필터하여 여과하였다. Alumina를 충전제로 사용한 column chromatography법에 의하여 ethylacetate : chloroform (1 : 1)로 용리시켜 회색 고체물을 얻었다. 이것을 다시 Methanol로 재결정하여 회색 고체물 비스 크라운 에테르 2을 얻었다. m.p: 105~108°C, Yield 43%, IR(KBr, cm-1): 3070(Arom., C-H), 2930(Aliph., C-H), 2740(Alde., C-H), 1100~1140(C-O), 1650~1690(C=N), 1H-NMR(CDCl₃, δ): 3.83~4.22(m, 32H, -CH₂-), 6.92~8.40(m, 10H, Ar-H), 8.55(s, 2H, N=CH).MS(EI): m/e 664

Bis benzo crown ether 3

Aminobenzo-15-crown-5 630 mg(2 mmole)과 Terephthaldicarboxaldehyde 130g(0.1 mmole)을 30 ml의 에틸 알콜에 완전히 녹이고 6시간 반응시켰다. 반응이 완전히 종료된 후 감압 회전 증발기로 용매를 제거하여 얻은 옅은 노란색 결정체인 비스 크라운 에테르 3를 얻었다. mp: 220°C, Yield: 62%, IR(KBr, cm-1): 3100(Arom., C-H), 2900(Aliph., C-H), 1520, 1100~1140(C-O), 1H-NMR(CDCl₃, δ): 3.6~4.4(m, 32H, -CH₂-O-CH₂), 6.8~7.5(m, 8H, Ar-H), 8.36(s, 2H, HC=N), MS(EI): m/e 680

tri benzo crown ether 4

Aminobenzo-15-crown-5 315 mg(1 mmole)과 Terephthaldicarboxaldehyde 13mg(0.1 mmole)을 30 ml의 에틸 알콜에 완전히 녹이고 12시간 반응시켰다. 반응이 완전히 종료된 후 감압 회전 증발기로 용매를 제거하여 얻은 옅은 노란색 인 비스 크라운 에테르 3과 한쪽에 알데하이드기가 달린 crown ether류를 얻었다. mp: 180°C, Yield: 62%, IR(KBr, cm-1): 3100(Arom., C-H), 2900(Aliph., C-H), 1520, 1690(HC=O), 1100~1140(C-O), 1H-NMR(CDCl₃, δ): 3.6~4.4(m, 16H, -CH₂-O-CH₂), 6.8~7.5(m, 7H, Ar-H), 8.36(s, 1H, =N-H), 10.23(s, 1H, HC=N) MS(EI): m/e 399

Bis benzo crown ether 5

Aminobenzo-18-crown-5 820mg(2.5mmole)과

Terephthalaldehyde 160mg(1.2 mmole)을 30 ml의 에틸 알콜에 완전히 녹이고 6시간 반응시켰다. 반응이 완전히 종료된 후 감압 회전 증발기로 용매를 제거하여 얻은 옅은 노란색 결정체인 비스 크라운 에테르 5를 얻었다. mp: 192°C, Yield: 60%, IR(KBr, cm-1): 3080(Arom., C-H), 2900(Aliph., C-H), 1645(-C=N), 1100~1140(C-O), 1H-NMR(CDCl₃, δ): 3.7~4.3(m, 36H, O-CH₂-O), 6.8~7.3(s, 10H, Ar-H), 8.36(s, 2H, =N-H), MS(EI): m/e 784

Bis benzo crown ether 6

아르곤 기류하에서 Triethyl Orthoformate 148mg(1mmol) 와 4'-Aminobenzo-15-crown-5 566mg(2mmol)을 Ethanol 50ml를 100ml용량의 2구 플라스크에 넣어 녹인 후 50~60°C를 유지하면서 12시간 동안 교반하였다. 반응 초기 연한갈색을 나타낸다. 감압 회전 증발기로 용매를 제거하고, methanol에 녹인 후 100ml 비이커에 옮긴 후 MgSO₄로 건조시켜 12시간 방치후 건조제를 감압 필터하여 ethylacetate : chloroform (2 : 1)로 용리시켜 회색 고체물을 얻었다. 이것을 다시 methanol로 재결정하여 회색 고체물 비스 크라운 에테르 6을 얻었다. m.p: 139~141°C, Yield 75%, IR(KBr. cm-1): 3070(Arom., C-H), 2930(Aliph., C-H), 2740(Alde., C-H), 1100~1140(C-O), 1650~1690(C=N), 1H-NMR(CDCl₃, δ): 3.83~4.22(m, 32H, -CH₂-), 6.92~8.3(m, 6H, Ar-H), 8.62(s, 1H, HC=N). MS(EI): m/e 576

Bis benzo crown ether 7

아르곤 기류하에서 1,2-Di(o-aminophenylthio)ethane 138mg(0.5mmol)와 4-Formylbenzo-15-crown-5 566mg(2mmol)을 Methylene Chloride 30ml를 100ml용량의 2구 플라스크에 넣어 녹인후 24시간 동안 교반하였다. 반응 초기 연한홍색 나타낸다. 감압 회전 증발기로 용매를 제거하고, methanol에 녹인 후 100ml 비이커에 옮긴 후 MgSO₄로 건조시켜 12시간 방치후 건조제를 감압 필터하여 ethylacetate : chloroform (2 : 1)로 용리시켜 녹색 고체물을 얻었다. 이것을 다시 methanol로 재결정하여 녹색 고체물 비스 크라운 에테르 7을 얻었다. m.p: 139~141°C, Yield 66%, IR(KBr. cm-1):3070(Arom., C-H), 2930(Aliph., C-H), 2740(Alde., C-H), 1100~1140(C-O), 1650~1690(C=N), 1H-NMR(CDCl₃, δ): 2.92~3.12(m, 4H, CH₂-CH₂), 3.83~4.22(m, 32H, O-CH₂-CH₂-O), 6.62~7.65(m, 14H, Ar-H), 8.33(s, 2H, HC=N), MS(EI): m/e 832

3. 실험결과 및 고찰

비스 크라운 에테르 1~7 화합물들은 IR 스펙트럼에서 1645 cm-1에 -C=N 흡수띠가 강하게 나타났고, 1035 cm-1에 -C-O-C 흡수띠가 강하게 나타났고 4번 같은 화합물은 1690cm-1에서 -CHO 흡수띠가 나타났다. 한편 1H-NMR 스펙트럼에서 비스 크라운 에테르 1에서는 3.8~4.2ppm에서 -CH₂-O-CH₂의 다중항으로 36개의 양성자로 나타났고, 6.9~8.3ppm에서 Ar-H 다중항 10개의 양성자가 나타났으며, 8.43ppm에서 HC=N 단일항 2개의 양성자를 확인하였으며, 질량 스펙트럼에서 분자량에 해당하는 664에 흡수띠가 나타난 것으로써 생성물을 확인하였다. 비스 크라운 에테르 2에서는 3.8~4.2ppm에서 -CH₂-O-CH₂의 다중항 32개의 양성자로 나타났고, 6.9~8.4ppm에서 Ar-H 다중항 10개의 양성자가 나타났으며 8.55ppm에서 단일항 2개의 양성자 HC=N를 확인하였다. 질량 스펙트럼에서 분자량에 해당하는 664에 흡수띠가 나타난 것으로써 생성물을 확인하였다. 비스 크라운 에테르 3에서는 3.6~4.4ppm에서 -CH₂-O-CH₂의 다중항 32개의 양성자로 나타났고, 6.8~7.5ppm에서 Ar-H 다중항 10개의 양성자가 나타났으며 8.55ppm에서 단일항 2개의 양성자 =N-H를 확인하였다. 질량 스펙트럼에서 분자량에 해당하는 664에 흡수띠가 나타난 것으로써 생성물을 확인하였다. 크라운 에테르 4에서는 3.6~4.4ppm에서 -CH₂-O-CH₂의 다중항 16개의 양성자로 나타났고, 6.8~7.5ppm에서 Ar-H 다중항 7개의 양성자가 나타났으며 8.36ppm에서 HC=N 단일항 1개의 양성자가 나타났으며 10.23ppm에서 OHC 단일항 1개의 양성자를 확인하였으며, 질량 스펙트럼에서 분자량에 해당하는 399에 흡수띠가 나타난 것으로써 생성물을 확인하였다. 비스 크라운 에테르 5에서는 3.7~4.3ppm에서 -CH₂-O-CH₂의 다중항 36개의 양성자로 나타났고, 6.8~7.3ppm에서 Ar-H 다중항 10개의 양성자가 나타났으며 8.36ppm에서 단일항 2개의 양성자 HC=N를 확인하였다. 질량 스펙트럼에서 분자량에 해당하는 784에 흡수띠가 나타난 것으로써 생성물을 확인하였다. 비스 크라운 에테르 6에서는 3.8~4.2ppm에서 -CH₂-O-CH₂의 다중항 32개의 양성자로 나타났고, 6.9~8.3ppm에서 Ar-H 다중항 6개의 양성자가 나타났으며 8.62ppm에서 단일항 1개의 양성자 HC=N를 확인하였다. 질량 스펙트럼에서 분자량에 해당하는 576에 흡수띠가 나타난 것으로써 생성물을 확인하였다. 비스 크라운 에테르 7에서는 2.9~3.2ppm에서 -CH₂-CH₂-의 다중항 4개의 양성자로 나타났고, 3.8~4.2ppm에서 -CH₂-O-CH₂의 다중항 32개의 양성자로 나타났고, 6.6~7.6ppm에서 Ar-H 다중항 14개의 양성자가 나타났으며 8.33ppm에서 단일항 2개

의 양성자 HC=N를 확인하였다. 질량 스펙트럼에서 분자량에 해당하는 832에 흡수띠가 나타난 것으로써 생성물을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 7017.
- [2] C. J. Pedersen.; H. K. Frensdorff, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1972**, *11*, 16.
- [3] G. W. Gokel.; H. D. Durst, *Synthesis*, **1976**, 168.
- [4] S. H. Chang.; M. H. Yoon.; C. S. Kim.; K. B. Chung.; J. H. Shim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **1989**, *33*, 651.
- [5] S. H. Chang.; J. Y. Kim; K. B. Chung. *J. Kor. Chem. Soc.*, **1996**, *40*, 117.
- [6] S. H. Chang.; J. Y. Kim; *J. Kor. Chem. Soc.*, **1994**, *38*, 377.
- [7] S. H. Chang.; D. J. Kim; J. Y. Kim; K. D. Lee *J. Kor. Chem. Soc.*, **1989**, *33*, 254.
- [8] S. H. Chang.; S. C. Moon.; H. H. Kim.; K. D. Lee.; K. B. Chung, *J. Kor. Ind. & Eng. Chemistry*, **1998**, *9*, 842
- [9] M. Takagi.; H. Nakamura, *J. Coord. Chem.*, **1986**, *15*, 53.
- [10] M. Takagi.; K. Ueno., *Top Curr. Chem.*, **1984**, *121*, 39.
- [11] Y. Katayama.; R. Fukuda.; M. Takagi.; *Anal. Chim. Acta.*, **1986**, *185*, 295.
- [12] M. Takagi.; H. Nakamura.; K. Ueno, *Anal. Lett.*, **1977**, *10*, 1115.
- [13] R. R. Hautala.; Hasting, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 648.
- [14] J. P. Dix.; J. C. Vogtle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1978**, *17*, 857.
- [15] T. Yamashita.; H. Nakamura.; M. Takagi.; K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, *53*, 1550.
- [16] Nakamura, H.; Takagi, M.; Ueno, K. *Anal. Chem.*, **1980**, *52*, 1668.
- [17] H. Nakamura.; S. Nakamura.; S. Akiyama.; T. Kaneda.; S. Misumi, *Chem. Pharm. Bull.*, **1986**, *34*, 168.
- [18] H. Nakamura.; H. Nishida.; M. Takagi.; K. Ueno, *Anal. Chim. Acta.*, **1982**, *139*, 219.
- [19] M. Shiga.; H. Nishida.; H. Nakamura.; M. Takagi.; K. Ueno, *Bunseki Kagaku*, **1983**, *32*, E293.
- [20] R. Ungaro.; El Haj, B.; Smid, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 5198.