PC20) 벤조크라운을 포함하는 쿠마린유도체의 합성과 형광특성

박성호 · 장승현
대구대학교 화학과

1. 서론

Pedersen이 1967년 crown ether를 합성한 이후로 crown ether는 다양하게 합성되고 있다. 이 crown ether는 ether가 poly형태로 왕관모양을 하고 있으며 그 중심에 Hole이 있어 그 사이를 다른 이온이나 분자들이 통과할 수 있는 형태를 하고 있다. 그 뿐만 아니라 중심에 산소원자들이 위치하고 있으므로 전자를 풍부하게 가지고 있다. 그리고 중심원자의 개수가 늘어날수록 중심의 hole도 커져 그 크기에 맞는 이온이나 분자가 상호작용을 하게 된다. 그렇기 때문에 다른 분자와의 소수성 결합, 염다리, 쌍극자 상호작용, π-π 상호작용, 전자전이, 그리고 수소결합 등의 여러가지 상호작용을 할 수 있다. 이번 연구에서는 7-hydroxy-4-methyl coumarin을 이용하여 benzo crown ether와 Schiff base 반응으로 화합물 2와 화합물 3을 합성하였다. 합성한 화합물들은 melting point, ^{1}H-NMR, 그리고 GC-MS를 통하여 합성여부를 확인하였고, 합성한 화합물 2와 3에 다양한 금속양이온을 첨가했을 때 특정 양이온에 감응하는 것을 확인했다. 그리고 연속변화법을 통하여 합성한 화합물이 특정 양이온과 복합체를 어떻게 형성하는지 연구해 보았다. Crown ether의 금속 선택성을 이용하여 형광센서로서의 능력을 가지는지에 대한 연구를 진행하였다.

2. 자료 및 방법

화합물 1은 CH_2Cl_2 50 mL에 4-methylumbelliferone을 3 g(17.02 mmol) 녹인 후 Ac_2O 2 mL(21.1 mmol)를 넣고 pyridine을 3 mL 떨어뜨린 후 24시간 동안 교반시킨다. 그 후 회전 증발기를 이용해 용매를 증발시키고 남은 물질은 CH_2Cl_2에 녹여 magnesium sulfate anhydrous로 남은 수분을 제거한다. 그리고 남은 용액은 다시 회전증발기로 용매를 증발시키면 흰 고체가 생성된다. 이 고체를 TFA에 녹여 hexamine을 1.5 g 넣고 8시간 환류교반 시킨다. 과량의 TFA를 제거한 후 30 mL의 물을 넣고 1시간 동안 교반시킨다. 그러면 노란색의 고체가 생성된다. 이후 감압여과를 통해 고체를 걸러낸다. 화합물 2와 화합물 3은 2구 플라스크에 55 mg(0.269 mmol)의 화합물 1과 50 mg(0.176 mmol)의 4-aminobenzo-15-crown-5와 96 mg(0.294 mmol)의 4-aminobenzo-18-crown-6를 각각 넣고 EtOH 15 mL를 넣는다. 그리고 아르곤 기류를 채워 70℃에서 환류교반 시킨다. 그 후 증류수와 methylene chloride를 이용하여 추출해 유기층을 분리 해내고 회전증발기를 이용하여 용매를 증발시킨다. 그 다음 methylene chloride와 n-hexane으로 재결정을 한 후 감압여과를 하면 노란색의 고체가 형성된다.

3. 결과 및 고찰

이번 연구에서는 coumarin과 benzo crown ether를 이용하여 합성하였다. 우선 2단계 반응으로 7-hydroxy-4-methyl coumarin에 aldehyde기를 도입하여 coumarin 유도체를 합성한 후 amino기가 있는 benzo crown ether와 합성했다. 화합물 2는 15-crown-5를 이용하여 합성하였고 화합물 3은 18-crown-6를 이용하여 합성하였다. 화합물 2는 다양한 양이온 중 Na^+이온에 감응하였고 화합물 3은 K^+이온에 감응하였다. 15-crown-5는 중심의 hole 크기가 Na^+이온의 크기와 유사하며 18-crown-6는 K^+이온의 크기와 비슷하기 때문에 이러한 결과가 나왔다. 화합물 2와 화합물 3은 연속변화법을 0.5일 때 배위율이 1:1로 된다는 것을 확인하였다.

4. 참고문헌

Chen, Y., Wang, X., Wang, K., Zhang, X., 2016, A benzo-15-crown-5-modifying rationmetric-absorption and fluorescent OFF-ON chemosensor for Cu^{2+}, Specrtochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 161, 144-149.

Gokel, G. W., Barbour, L. J., Ferdani, R., Hu, J., 2002, Lariat ether receptor systems show experimental evidence for alkali metal cation-π interactions, Acc. Chem. Res., 35, 878-886.

Huang, Z. B., Chang, S. H., 2005, Synthesis and characterization of novel ionophores of double-armed penta-crown ethers, Tetrahedron letters, 46, 5351-5355.