

새로운 비스-크라운 에테르류의 합성 (제 1 보): 실록산 사슬에 연결된 크라운 에테르

張勝鉉* · 金載庸

대구대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 12. 21 접수)

Syntheses of Novel Bis-Crown Ethers (I): Crown Ethers with Siloxane Moiety

Seung Hyun Chang* and Jae Yong Kim

Department of Chemistry, Taegu University, Kyongsan 713-714, Korea

(Received December 21, 1993)

요 약. 실록산 사슬과 크라운 에테르가 연결된 유연성이 큰 2가지 새로운 비스-크라운 에테르를 합성하였다. 1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,3-dimethyl-1,3-dipentaoxacyclohexadecamethyl disiloxane (1)은 백금 촉매 존재하에서 3-methylene-16-crown-5 (8)과 1,3-bis(trimethylsiloxy)-1,3-dimethyl disiloxane (10)의 반응에 의해 합성하였다. 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-1,5-dipentaoxacyclohexadecamethyl trisiloxane (2)은 백금 촉매 존재하에서 crown ether (8)과 1,1,3,3,5,5-hexamethyl trisiloxane (11)의 반응에 의해 합성하였다. 3-Methylene-13-crown-4 (7), 3-methylene-16-crown-5 (8) 및 3-methylene-19-crown-6 (9)은 NaH 존재하에서 triethylene glycol (3), tetraethylene glycol (4) 및 pentaethylene glycol (5)을 각각 3-chloro-2-chloromethyl-1-propene (6)와 반응시켜서 합성하였다.

ABSTRACT. New bis-crown ethers containing siloxane chain were synthesized. 1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,3-dimethyl-1,3-dipentaoxacyclohexadecamethyl disiloxane (1) was synthesized by reaction of 3-methylene-16-crown-5 (8) with 1,3-bis(trimethylsiloxy)-1,3-dimethyl disiloxane (10) in the presence of Pt catalyst. 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-1,5-dipentaoxacyclohexadecamethyl trisiloxane (2) was synthesized by the reaction of crown ether (8) with 1,1,3,3,5,5-hexamethyl trisiloxane (11) in the presence of Pt catalyst. 3-Methylene-13-crown-4 (7), 3-methylene-16-crown-5 (8), and 3-methylene-19-crown-6 (9) were synthesized by the reaction of triethylene glycol (3), tetraethylene glycol (4), and pentaethylene glycol (5) respectively with 3-chloro-2-chloro-methyl-1-propene (6) in the presence of NaH.

서 론

C. J. Pedersen이 49종의 크라운 에테르를 합성했다고 보고하고 이와 같은 중성 분자도 이온-쌍극자간의 힘에 의하여 안정한 착물을 형성할 수 있다고 발표하였다¹. 이후 J. M. Lehn은 아자 크라운과 cryptand를 합성하였고²⁻⁵, D. J. Cram은 spherand를 합성한 후 이러한 거대고리 화합물과의 착물현상을 host-guest라는 용어로 설명하게 되었다^{6,7}. 이러한 기초연구와 함께 많은 연구자들의 노력으로 거대고

리 화합물을 응용하는 분야에 많은 발전을 이루게 되었다. 알칼리 및 알칼리 토금속 이온분리 정량, 광학 이성체 분리를 위한 HPLC 및 GLC column 충전물 개발, 음이온 및 중금속 이온검출, 이온 channel 합성, 이온 선택전극 및 광 센서, 화학 센서의 개발, 고분자 지지 상이동 촉매의 개발 등을 들 수 있다⁸⁻¹⁹. 비스-크라운 에테르는 1:1 및 1:2 착물을 이룰 수 있는 두자리 binding site를 갖게 되어 기존의 크라운 에테르보다는 큰 장점이 있다. S. Shin-

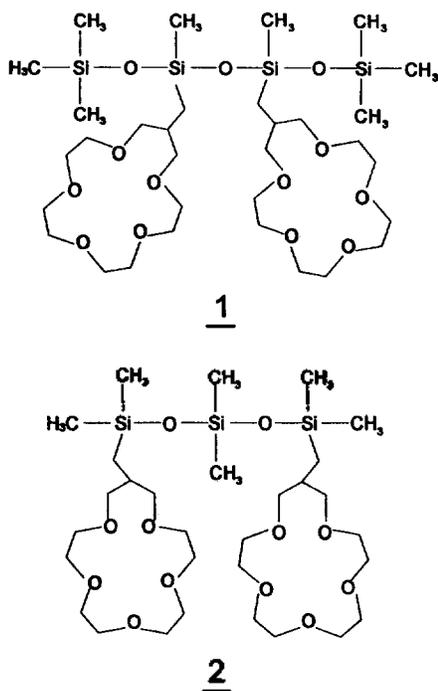


Fig. 1. New bis crown ethers.

kai은 그 움직임이 나비모양과 흡사한 "Butter fly"형 비스-크라운 에테르를 합성하였고²⁰, E. Kimura는 양이온과 음이온을 동시에 인식할 수 있는 ditopic 비스-크라운을 합성하였다²¹.

본 연구실에서는 지금까지 합성된 비스-크라운 에테르류와는 전혀 상이하고 유연성이 큰 siloxane을 주 골격으로 하고 vinyl기를 가진 크라운 에테르를 연결하여 두 종류의 새로운 비스-크라운 에테르류를 합성하였다(Fig. 1).

시약 및 기기. Ethyleneglycol류는 Aldrich사의 특급시약을 사용하였고 siloxane류는 Petrarch systems Inc.의 특급제품을 사용하였다. H_2PtCl_6 , Cs_2CO_3 , THF, *n*-hexane, chloroform, aluminumoxide는 Fluka사의 특급시약을 사용하였고 NaH는 Kanto사 제품을 사용하였다. THF와 *n*-hexane은 sodium metal로 충분히 건조시켜 사용하였다.

생성물 구조확인을 위한 적외선 흡수분광분석은 Shimadzu IR-470 spectrophotometer를 사용하여 neat법으로 측정하였고 핵자기 공명분광분석은 Bruker(300 MHz) spectrophotometer를 사용하였고, 화

학적 이동은 TMS에 대한 ppm값으로 나타내었고 $CDCl_3$ 용액으로 측정하였다.

실 험

3-Methylene-13-crown-4 (7). Ar 기류하에서 triethyleneglycol (3) (1.50 g, 10 mmole)과 정제된 THF 150 ml를 3구 플라스크에 넣고 NaH(920 mg, 2.3 mmole)를 건조시킨 *n*-hexane으로 3차에 걸쳐 세척한 후 반응기에 넣고 60°C에서 30분 동안 교반하였다. 그리고 Cs_2CO_3 0.1 g을 첨가한 후 3-chloro-2-chloromethyl-1-propene (6) (1.25 g, 10 mmole)을 정제된 THF 70 ml에 완전히 용해하여 Ar 기류하에서 4시간 동안 적하하였다. 반응기를 60°C로 유지하면서 48시간 동안 지속시킨 후 실온에서 방냉하여 고체물을 여과하여 감압회전 증발기로 용매를 제거하였다. 6 N-HCl 50 ml로 중화하고 클로로포름 70 ml를 가하여 24시간 방치한 후 유기층을 분리하고 $MgSO_4$ 를 첨가하여 48시간 동안 방치, 수분을 충분히 제거한 후 $MgSO_4$ 와 클로로포름을 제거하였다. Kugelrohr 장치를 이용하여 노란색 액체물 7ml 얻었다. 수득량: 990 mg(49%); IR(NaCl window): 3020(vinyl C-H), 2800~2980(aliph C-H), 1650(C=C), 1100 cm^{-1} (C-O-C); 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 3.53~3.71(m, 12H, O-CH₂-CH₂-O), 4.11~4.15(d, 4H, C-CH₂-O), 5.14(d, 2H, HC=C).

3-Methylene-crown-5 (8). Ar 기류하에서 tetraethyleneglycol (4) (1.94 g, 10 mmole)과 정제된 THF 150 ml를 3구 플라스크에 넣고 NaH(920 mg, 2.3 mmole)을 건조시킨 *n*-hexane으로 3차에 걸쳐 세척한 후 반응기에 넣고 60°C에서 30분 동안 교반하였다. 3-Chloro-2-chloromethyl-1-propene (6) (1.25 g, 10 mmole)을 정제된 THF 70 ml에 완전히 용해하여 Ar 기류하에서 4시간 동안 적하하였다. 반응기를 60°C로 유지하면서 8시간 동안 지속시킨 후 실온에서 방냉하여 고체물을 여과하여 감압회전 증발기로 용매를 제거하였다. 6 N-HCl 50 ml로 중화하고 클로로포름 70 ml를 가하여 24시간 방치한 후 유기층을 분리하고, 유기층에 $MgSO_4$ 를 첨가하여 48시간 동안 방치, 수분을 충분히 제거한 후 $MgSO_4$ 와 유기용매를 제거하였다. Kugelrohr 장치를 이용

하여 1차 분리하고 Alumina를 충전제로 사용한 column chromatography법에 의하여 ethylacetate : dichloromethane(1 : 4)로 용리시켜 무색 액체물 8를 얻었다. 수득량 : 610 mg(25%); IR(NaCl window) : 3020(vinyl C-H), 2800(aliph C-H), 1650(C=C), 1100 cm⁻¹(C-O-C); ¹H-NMR(CDCl₃) : δ 3.64~3.70(m, 16H, O-CH₂CH₂-O), 4.11~4.15(d, 1H, C-CH₂-O), 5.14(d, 2H, HC=C).

3-Methylene-19-crown-6 (9). 화합물 8와 유사한 방법으로 합성하였다. 3-Chloro-2-chloromethyl-1-propene (6) (1.25 g, 10 mmole)과 pentaethylene glycol (5) (2.38 g, 10 mmole)을 사용하여 연한 노란색 액체물 9를 얻었다. 수득량 : 570 mg(20%); IR (NaCl window) : 3020(vinyl C-H), 2800~2980(aliph C-H), 1650(C=C), 1100 cm⁻¹(C-O-C); ¹H-NMR (CDCl₃) : δ 3.63~3.70(m, 20H, O-CH₂CH₂-O), 4.10~4.15(d, 4H, C-CH₂-O), 5.14(d, 2H, HC=C).

1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,3-dimethyl-1,3-dipentaoxacyclohexadecamethyl disiloxane (1). Ar 기류하에서 1,3-bis(trimethylsiloxy)-1,3-dimethyl disiloxane (10) (2.99 g, 10 mmole)을 정제된 THF 200 ml에 용해하고 crown ether (8) (5.42 g, 2.2 mmole)을 첨가하여 충분히 교반한 후 백금촉매(H₂PtCl₆)를 미량 첨가하였다. 약 5분경과 후 40°C에서 12시간 동안 교반하면서 반응하였다. 감압하에서 용매를 제거하고 Kugelrohr 장치를 이용하여 1차 분리하고 alumina를 충전제로 사용한 column chromatography법에 의하여 ethylacetate : dichloromethane(1 : 4)로 용리하여 갈색 액체물 1를 얻었다. 수득량 : 1.18 g(15%); IR(NaCl window) : 2830(aliph C-H), 1260(Si-C), 1030~1130 cm⁻¹(Si-O-Si, C-O-C); ¹H-NMR(CDCl₃) : δ -0.05~0.04(m, 24H, Si-C-H), 0.49~0.51(d, 4H, Si-CH-C), 2.04(m, 2H, Si-C-CH), 3.42~3.61(m, 40H, O-CH₂CH₂-O).

1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-1,5-dipentaoxacyclohexadecamethyl trisiloxane (2). Ar 기류하에서 1,1,3,3,5,5-hexamethyl trisiloxane (11) (2.09 g, 10 mmole)을 정제시킨 THF 200 ml에 용해하고 crown ether (8) (5.42 g, 2.2 mmole)을 첨가하여 충분히 교반한 후 백금촉매(H₂PtCl₆)를 미량 첨가하였다. 약 5분 경과 후 40°C에서 12시간 동안 교반하면서 반

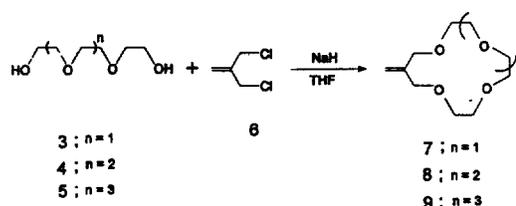
응하였다. 감압하에서 용매를 제거하고 silicagel을 충전제로 사용한 column chromatography법에 의하여 chloroform : dichloromethane(1 : 2)로 용리하여 1차 분리하고 Kugelrohr 장치를 이용하여 무색 액체물 2를 얻었다. 수득량 : 1.26 g(18%); IR(NaCl window) : 2830~2980(aliph C-H), 1260(Si-C), 1020~1140 cm⁻¹(Si-O-Si, C-O-C); ¹H-NMR(CDCl₃) : δ -0.02~0.07(m, 18H, Si-C-H), 0.54~0.57(d, 4H, Si-CH-C), 2.04(m, 2H, Si-C-CH), 3.40~3.65(m, 40 H, O-CH₂CH₂-O).

결과 및 고찰

3-Methylene crown ether류의 합성. 본 실험은 작용기를 가진 크라운 에테르류의 합성은 물론, 이 크라운 에테르를 이용한 새로운 비스-크라운 에테르를 합성하기 위해 수행하였다.

3-Methylene crown ether(7, 8, 9)는²² 3-chloro-2-chloromethyl-1-propene과 tri-, tetra- 및 pentaethylene glycol에 소량의 Cs₂CO₃를 첨가하고 NaH 존재하에서 반응하여 비교적 높은 수율의 3-methylene crown ether를 수득할 수 있었다(Scheme 1). Cs⁺의 첨가는 음이온 활성화로^{22,24} 인한 cesium ion의 "temperature effect"를 위한 것이다.

생성물의 수득율은 7(49%), 8(25%), 9(20%)로 비교적 양호한 편이다. IR 스펙트럼; 3020 cm⁻¹에서 vinyl C-H stretching, 2800~2980 cm⁻¹에서 aliphatic C-H stretching, 1650 cm⁻¹에서 alkene C=C stretching, 1100 cm⁻¹ 근처에서 C-O-C stretching이 나타남으로써 생성물을 확인할 수 있었다. ¹H-NMR은 δ 3.53~3.70에서 O-CH₂CH₂-O의 12H(7), 16H(8) 그리고 20H(9)가 각각 나타났고, δ 4.10~4.15에서 C-CH₂-O의 4H(7, 8, 9)가 나타났다. 그리고 δ 5.14 근처에서 C=CH₂의 2H(7, 8, 9)가 나타남으



Scheme 1.

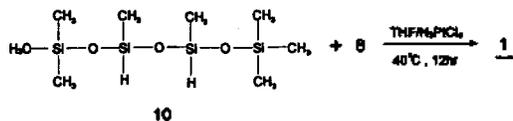
로써 제시된 구조를 확인할 수 있었다.

비스-크라운 에테르류의 합성. 여러 가지 크라운 에테르 중에서 흥미있고 또한 새로운 형태의 크라운 에테르로 생각되는 비스-크라운 에테르류의 합성은 siloxane 유도체에 crown ether 8을 백금촉매 존재 하에서 비교적 온화한 조건으로 처리하여 목적물을 얻었다²⁵. 수득율은 1(15%), 2(18%)로 나타났다 (Scheme 2 및 Scheme 3).

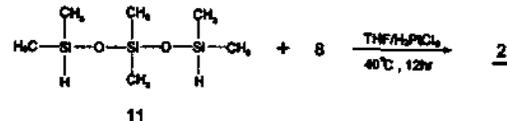
IR 스펙트럼: 2800~2980 cm^{-1} 에서 aliphatic C-H stretching, 1260 cm^{-1} 에서 Si-C stretching, 1030-1130 cm^{-1} 에서 Si-O-Si와 C-O-C stretching이 나타남으로써 확인되었다. 또한 crown ether 8에서 나타나는 3020 cm^{-1} (vinyl C-H)와 1650 cm^{-1} (C=C) 흡수의 사라짐과 siloxane에서 나타나는 2150 cm^{-1} (10)와 2100 cm^{-1} (11)의 Si-H 흡수가 사라짐으로 인하여 구조를 확인할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ 은 δ -0.05~0.07에서 Si-C-H의 24H(1), 18H(2)가 각각 나타났고, δ 0.49~0.57에서 Si-CH-C 4H(1, 2)가 각각 나타났으며 δ 2.04에서 Si-C-CH 2H(1, 2)가

각각 나타났다. 그리고 δ 3.40~3.65에서 O-CH₂-CH₂-O의 40H(1, 2)가 나타남으로서 목적물의 확인을 추가적으로 할 수 있었다. 또한 crown ether 8의 δ 5.14에서 나타난 C=CH₂의 2H가 사라졌고, siloxane의 δ 4.65~4.66(10)와 δ 4.69~4.71(11)의 O-Si-H의 1H가 각각 사라짐으로 인하여 제시된 구조를 추가로 확인할 수 있었다. 합성물(2)의 $^{13}\text{C-NMR}$ 은 Fig. 2에서 볼 수 있다. a-d는 δ 73.24, 70.61, 70.59 및 70.12에서 나타나고 e는 δ 35.16에서 나타났다. f는 δ 17.58에서 나타나며 g-i는 δ 1.39, 1.25 및 1.07에서 각각 나타남으로 목적물을 확인할 수 있었다.

3-Methylene crown ether의 합성에서 고리 연결 시 산소의 수에 따라 수율의 변화가 예상되었는데, 본 실험에서 화합물 8과 9의 수율이 차이가 있었다. 이 반응은 Na⁺ 존재하에서 진행됨으로써 산소수가 5개인 화합물 8의 수율이 가장 높게 나타났다. 이는 template effect에 의한 것이라 생각된다. 그리고, 산소수가 4개인 화합물(7)은 합성과정에서 Cs⁺을 촉매로 사용하여 화합물 8과 9보다 훨씬 높은 수율로



Scheme 2.



Scheme 3.

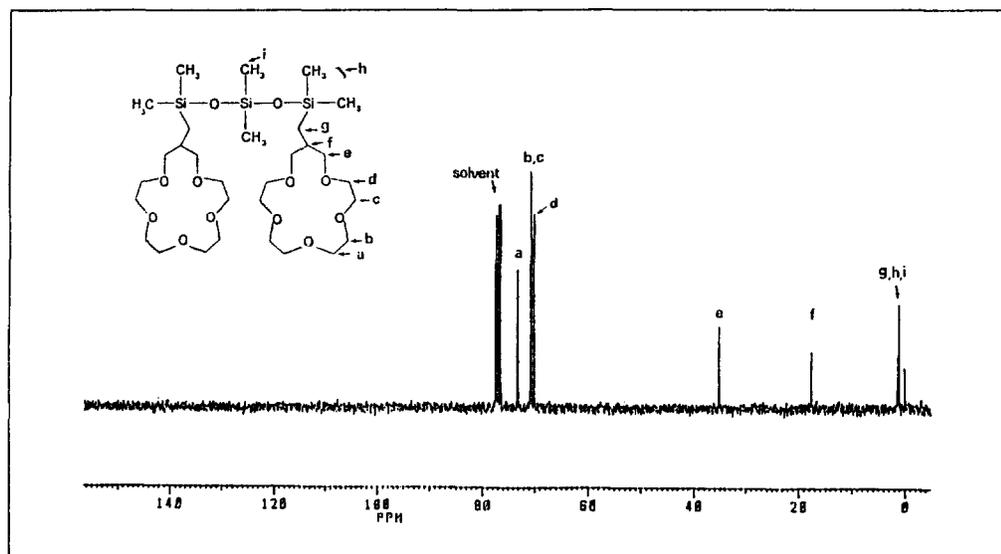


Fig. 2 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of 1,1,3,3,5,5-hexamethyl-1,5-dipentaoxacyclohexadecamethyl trisiloxane (2).

Table 1. Yields of methylene crown and bis-crown ethers

Metal Crown	Na ⁺	Na ⁺ 와 Cs ⁺	Pt	비 고
3M13C4 (7)	21%	49%	-	Na ⁺ 와 Cs ⁺ 를 동시에 사용했을 때 수율 2배 이상 증가
3M16C5 (8)	25%	-	-	
3M19C6 (9)	20%	-	-	
bis-crown (1)	-	-	15%	이상 증가
bis-crown (2)	-	-	18%	

얻을 수 있었다. 화합물 7의 합성과정에서 Na⁺만을 사용했을 경우 21%의 수율로 목적물이 얻어졌고, Na⁺와 Cs⁺을 동시에 사용했을 때는 49%의 수득율로 얻어졌다. 전체 합성물의 수율을 Table 1에 요약하였다.

또한 비스-크라운 에테르는 siloxane을 주 골격체로 하여 vinyl group을 가진 크라운 에테르를 촉매 존재하에서 합성하였으며 siloxane 비스-크라운 에테르의 수율은 보통으로 나타났으며, 아주 새로운 종류의 비스-크라운 에테르로 생각된다. 이 비스-크라운 에테르는 일반적인 크라운 에테르보다 주 골격체의 유연성이 크므로 착물화 속도와 특정 금속에 대한 선택성과 안정도가 클 것으로 생각된다.

본 논문은 1993년도 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Perderson, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017.
- Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *34*, 2885.
- Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P.; Blanzat, J. *Tetrahedron.* **1973**, *29*, 1629.
- Lehn, J. M. *J. Inclus. Phenom.* **1988**, *6*, 35.
- Lehn, J. M.; Malthete, J.; Levelut, A. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1794.
- Cram, D. J.; Helgeson, R. C.; Koga, K.; Kyba, E. P.; Madan, K.; Sousa, L. R.; Siegel, M. G.; Moreau, P.; Gokel, G. W.; Timko, J. M.; Sogah, G. Dotsevi Y. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2758.
- Cram, D. J.; Kaneda, T.; Helgeson, R. C.; Brown, S. B.; Knobler, C. B.; Maverick, E.; Trueblood, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3645.

- Kubo, Y.; Hamaguchi, S. I.; Niimi, A.; Yoshida, K.; Tokita, S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 305.
- Beer, P. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1678.
- Minami, T.; Shinkai, S.; Manabe, O. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5167.
- Lamb, J. D.; Izatt, R. M.; Swain, C. S.; Bradshaw, J. S.; Christensene, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 476.
- O'Neil, M. P.; Niemczyk, M. P.; Svec, W. A.; Gosztola, D.; Gaines III, G. L.; Wasielewski, M. R. *Science* **1992**, *257*, 63.
- Bradshaw, J. S.; Huszthy, P.; McDaniel, C. W.; Zhu, C. Y.; Dalley, N. K.; Izatt, R. M. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3129.
- Payne, K. M.; Tarbet, B. J.; Bradshaw, J. S.; Markides, K. E.; Lee, M. L. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 1379.
- Frensdroff, H. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 600.
- Chang, S. H.; Yoon, M. H.; Kim, C. S.; Chung, K. B.; Shim, J. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1989**, *33*, 651.
- Chang, S. H.; Chung, K. B.; Sung, Y. K.; Kim, T. K.; Shim, J. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1988**, *32*, 593.
- Chang, S. H.; Kim, D. J. *Absts, 9th International Conference on Organic Synthesis*, June 28-July 2, Montreal, Canada, 1992; p100.
- Chang, S. H.; Kim, D. J.; Kim, J. Y.; Lee, K. D. *J. Kor. Chem. Soc.* **1994**, *38*, 254.
- Shinkai, S.; Nakaji, T.; Ogawa, T.; Shigematsu, K.; Manabe, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 111.
- Kimura, E.; Fujioka, H.; Kodama, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1158.
- Tomoi, M.; Abe, O.; Ikeda, M.; Kihara, K.; Kakiuchi, H. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3031.
- Reinhoudt, D. N.; Jong, de F.; Tomassen, H. P. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2067.
- Dietrich, B.; Viout, P.; Lehn, J. M. *Macrocyclic Chemistry; Aspects of Organic and Inorganic Supramolecular Chemistry*; VCH: Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1993; p 1114~118.
- Bradshaw, J. S.; Krakowiak, K. E.; Tarbet, B. J.; Bruening, R. L.; Briernat, J. F.; Bochenska, M.; Izatt, R. M.; Christensen, J. J. *Pure and Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1691.