

새로운 비스-크라운 에테르의 합성(제 2 보) : 실옥산 사슬에 연결된 비스-크라운 에테르

張勝鉉 · 金載庸 · 鄭光輔[†]

대구대학교 자연과학대학 화학과

[†]한서대학교 공과대학 화학공학과

(1996. 6. 14 접수)

Synthesis of New Bis-Crown Ether (II) : Bis-Crown Ether with Siloxane Moiety

Seung Hyun Chang, Jae Yong Kim, and Kwang Bo Chung[†]

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

[†]Department of Chemical Engineering, Hansoo University, Seosan 356-820, Korea

(Received June 14, 1996)

요 약. 실옥산 사슬에 크라운 에테르가 연결된 유연성이 큰 새로운 비스-크라운 에테르를 합성하였다. 1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,3-dimethyl-1,3-di(4'-ethylbenzo-18-crown-6) disiloxane(1)은 백금촉매 존재하에서 1,3-bis(trimethylsiloxy)-1,3-dimethyl-1,3-disiloxane과 4'-vinylbenzo-18-crown-6의 반응에 의해 합성하였다. 4'-Vinylbenzo-18-crown-6는 catechol과 무수초산의 반응으로부터 5단계를 거쳐 합성하였다.

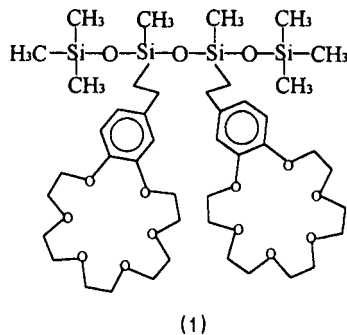
ABSTRACT. New bis-crown ether containing siloxane chain was synthesized. 1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,3-dimethyl-1,3-di(4'-ethylbenzo-18-crown-6) disiloxane (1) was synthesized by reaction of 4'-vinylbenzo-18-crown-6 with 1,3-bis(trimethylsiloxy)-1,3-dimethyl-1,3-disiloxane in the presence of Pt catalyst. 4'-Vinylbenzo-18-crown-6 was prepared through five-step reaction which started from the reaction of catechol and acetic anhydride.

서 론

Donor 원자로서 산소원자를 갖는 대환상 polyether류인 crown 화합물¹은 donor 원자로서 황이나 질소원자로 치환된 thia,²⁻³ aza crown 화합물⁴⁻⁶과 함께 그 자신이 host 분자^{7,8}가 되어 alkali 금속 및 alkali 토금속류,⁹⁻¹¹ 전이원소의 금속이온,^{12,13} ammonium 염류,¹⁴ 유기 양이온 화합물¹⁵ 등을 guest^{7,8}로서 착체를 형성하는 특성을 가지고 있다. 이것은 crown 화합물이 구조적으로 유사한 여러 물질들 중에서 선택적으로 특정한 양이온과 상호작용하여 착체형성 능력을 갖게 되는 것이다. 착체형성능을 증가시키기 위한 crown 화합물 합성에 대한 최근의 연구동향은 crown환의 측쇄부에 oligoxyethylene쇄 등을 갖는 lariat형 crown ether¹⁶⁻¹⁸와 두 개의 crown 환을

함유하는 bis형 crown ether¹⁹⁻²¹ 합성의 두 부류로 나눌 수 있다. Lariat-crown ether에서는 양이온을 포착할 때에 crown환과 측쇄 donor가 협동적으로 작용하여 착체형성능의 향상이나 선택성 등의 변화가 나타나는 것으로 알려져 있고, bis-crown ether에서도 양이온이 인접 crown의 배위(다리걸침효과)에 의해 2:1 sandwich 착체가 형성되기 쉽게 되어 그 결과 통상형의 monocyclic crown ether보다 착체형성능이 증가하게 된다.

본 연구에서는 유연성이 큰 siloxane을 주골격으로 하여 vinyl기를 함유하는 crown ether를 반응시켜 새로운 bis-crown ether(1)을 합성하였다. 이 bis-crown ether는 일반적인 crown ether보다 주 골격체의 유연성이 클 뿐만 아니라 두자리 binding site를



(1)

Fig. 1. New bis-crown ether.

갖게 되므로 착체형성능과 특정 양이온에 대한 선택성 등의 변화가 나타나리라 기대된다.

시약 및 기기

Catechol, aluminium chloride, 1,14-dichloro-3,6,9,12-tetraoxatetradecane은 Aldrich사의 특급시약을 사용하였고, sodium borohydride, 백금촉매(H_2PtCl_6)는 Fluka사의 특급시약을 사용하였다. 1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,3-dimethyl-1,3-disiloxane은 Pet-rarch system Inc.의 특급제품을 사용하였고, THF는 sodium metal로, *n*-butanol은 magnesium sulfate로 건조시켜 사용하였다.

생성물 구조확인을 위하여 녹는점은 Mel-Temp II로 측정하였고, 적외선 흡수분광분석은 Shimadzu IR-470 spectrophotometer를 사용하여 neat법으로 측정하였고, 핵자기 공명분광분석(1H NMR)은 Bruker(300 MHz) spectrophotometer로부터 $CDCl_3$ 용액에서 TMS를 내부기준물질로 사용하여 측정하였다.

실 험

Catechol diacetate (2). 3구 플라스크에 catechol 11.0 g(100 mmole)과 무수 빙초산 10 mL(100 mmole)를 넣어 4시간 동안 환류하였다. 다시 실온으로 냉각시키고 0°C의 물 300 mL를 생성물에 넣고 여과하여 건조시켰다. *n*-Heptane.으로 재결정하여 흰색의 침상 결정물을 얻었다.

수득량: 14.85 g(75%)

3,4-Dihydroxyacetophenone (3). 질소 기류하 3구 플라스크에서 catechol diacetate 8.0 g(40 mmole)

과 nitrobenzene 25 mL 용액을 잘 혼합한 후에 8.4 g의 aluminum chloride를 넣었다. 4시간 동안 75°C로 반응시킨 후 40°C로 냉각하고 75 g의 얼음과 15 mL의 진한 염산을 넣었다. 남아있는 수용액에 ethyl ether를 넣고 여러번에 걸쳐 추출하였다. Ether층을 분리하여 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후 ether를 감압회전 증발기로 제거하고 남아있는 유상의 잔류물을 뜨거운 benzene.으로 추출하였다. Benzene.으로 재결정하여 목적물(3)을 얻었다.

수득량: 4.25 g(70%); 1H NMR($CDCl_3$): 2.43(s, Ar-CO-CH 3), 6.85(d, Ar-H 1), 7.35(m, Ar-H 2), 9.25(s, Ar-OH 1), 9.81 ppm(s, Ar-OH 1)

4'-Acetobenzo-18-crown-6 (4). 질소 기류하 3구 플라스크에서 3,4-dihydroxyacetophenone(3) 3.42 g(23 mmole)을 48 mL의 *n*-BuOH에 녹인 후 NaOH 2 g을 4 mL의 *n*-BuOH에 녹여서 4 mL의 물과 잘 교반하였다. 잠시 후에 노란색의 침전이 생성되는 것을 확인하고 1,14-dichloro-3,6,9,12-tetraoxatetradecane 5.5 g(20 mmole)을 10분에 걸쳐 적하한 후 24시간 동안 환류하였다. 생성물을 실온으로 냉각 후 6N-HCl로 중화하고 여과한 후 고체물을 methanol로 여러번 씻어내고, 그 여액을 모아서 감압회전 증발기로 제거하였다. 유상의 생성물을 아세톤으로 녹여 여과하고, 아세톤을 감압회전 증발기로 제거하여 잔류 생성물을 *n*-Heptane.으로 추출하고 용매를 제거하였다. *n*-Heptane.으로 재결정하여 흰색의 결정(4)을 얻었다.

수득량: 2.48 g(35%); mp: 77°C; 1H NMR($CDCl_3$): 2.62(s, Ar-CO-CH 3), 3.71~3.80(m, CH-O-CH 12), 3.93(t, Ar-O-C-CH 4), 4.15(t, Ar-O-CH 4), 7.42(m, Ar-H 1), 7.90 ppm(m, Ar-H 2)

4'-(1-Hydroxyethyl)benzo-18-crown-6 (5). 3구 플라스크에 2.14 g(6 mmole)의 4'-Acetobenzo-18-crown-6(4)을 넣고, 40 mL의 에탄올로 녹인 후 0.35 g의 $NaBH_4$ 를 첨가하였다. 24시간 동안 실온하에서 반응시킨 후 물 40 mL를 첨가하고 초산으로 중화하였다. $CHCl_3$ 로 추출하고 물로 씻어내고 Na_2SO_4 로 건조시킨 후 $CHCl_3$ 를 감압회전 증발기로 증발시켜 유상의 잔류물을 얻고 실온하에서 방치시켜 결정형 생성물을 얻었다. 에테르로 재결정하여 흰색 생성물(5)을 얻었다.

수득량: 1.54 g(75%); mp: 59 °C; ¹H NMR: 1.51(d, Ar-C-CH 3), 2.53(s, -OH 1), 3.72~3.80(m, CH-O-CH 12), 3.91(t, Ar-O-C-CH 4), 4.15(t, Ar-O-CH 4), 5.24(q, Ar-CH-CH₃ 1), 6.95(m, Ar-H 1), 7.15 ppm(m, Ar-H 2)

4'-Vinylbenzo-18-crown-6 (6). 1.5 g(4.4 mmole)의 4'-(1-Hydroxyethyl)benzo-18-crown-6(5)와 50 mL의 벤젠을 3구 플라스크에 넣고 소량의 *p*-toluenesulfonic acid 20 mg을 가하여 환류 온도에서 24 시간 가열한 후 실온으로 방냉하여 벤젠을 감압회전 증발기로 제거하였다. 유상 생성물을 column chromatography(aluminium oxide activity 5)에 넣은 후 benzene을 용리액으로 하여 분리, 건조하였다. 석유 에테르로 재결정하여 흰색 생성물(6)을 얻었다.

수득량: 0.96 g(65%); mp: 62 °C; IR(neat): 3080 (Ar-H, C-H st), 1650(C=C st), 1600(Ar C=C st), 1150 cm⁻¹(C-O-C st); ¹H NMR(CDCl₃): 3.71~3.80 (m, CH-O-CH 12), 3.91(t, Ar-O-C-CH 4), 4.15(t, Ar-O-CH 4), 5.75(d, C=CH 1), 6.52(d, C=CH 1), 6.65~6.75(m, Ar-CH=C 1), 7.24~7.32 ppm(m, Ar-H 3)

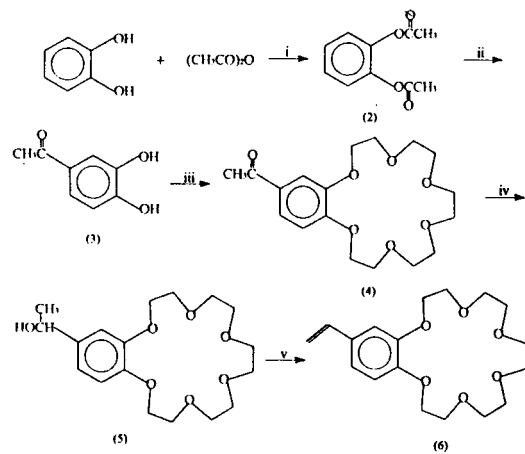
1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,3-dimethyl-1,3-di(4'-ethylbenzo-18-crown-6) disiloxane (1). 아르곤 기류하 3구 플라스크에서 1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,3-dimethyl-1,3-disiloxane 1.49 g(5 mmole)을 정제된 THF 25 mL에 용해하고 4'-vinylbenzo-18-crown-6(6) 3.38 g (10 mmole)을 첨가하여 충분히 교반한 후 백금촉매(H₂PtCl₆)를 마량 첨가하였다. 약 5분 경과 후 40 °C에서 12시간 동안 반응하였다. 용매를 감압회전 증발기로 증발시키고 alumina를 충전제로 사용한 column chromatography법에 의하여 ethyl acetate: methylene chloride(1:4) 용액으로 용리하여 1차 분리하고 Kugelrohr 장치로 증류하여 목적물(1)을 얻었다.

수득량: 0.57 g(12%); IR(neat): 3060(Ar-H, st), 2850~2940(C-H st), 1260(Si-C, st), 1060~1120 cm⁻¹(C-O-C, Si-O-Si st); ¹H NMR(CDCl₃): 0.07(t, Si-CH 18), 1.19(q, Si-CH 10), 2.52~2.60(m, Ar-CH₂-C 4), 3.67~3.80(m, HC-O-CH 24), 3.90(t, C-O-C 8), 4.14(t, Ar-O-CH 8), 6.69(d, Ar-H 2), 6.91 ppm(q, Ar-H 4).

결과 및 고찰

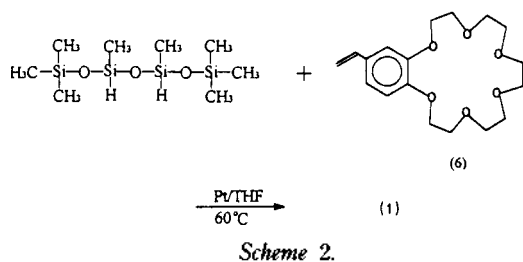
4'-Vinylbenzo-18-crown-6 합성. Catechol을 출발물질로 하여 5단계를 거쳐 4'-Vinylbenzo-18-crown-6를 합성하였다. 각 단계별 수율은 Scheme 1에서 나타내었으며 전체 수율은 9%였다.

목적물(2)는 catechol과 무수 빙초산을 사용하여 75%의 수율로 흰색 침상형 결정으로 얻었으며 목적물(3)은 (2)와 AlCl₃ 반응으로부터 합성하였다. 수율은 70%로 비교적 높았고, 2단계까지의 수율은 52.5%이었다. 목적물 확인을 위한 ¹H NMR에서 (2)에서는 나타나지 않는 9.25 ppm의 Ar-OH와 9.81 ppm의 Ar-OH가 나타남으로써 합성을 확인할 수 있었다. 목적물(4)는 (3)과 1,14-dichloro-3,6,9,12-tetraoxatetradecane을 사용하여 35%의 수율로 합성하였다. 3단계까지의 전체수율은 18.4%였다. ¹H NMR에서 (3)에서 나타났던 Ar-OH피크는 사라지고, 3.71~4.15 ppm에서 CH-O-CH 피크가 나타남으로써 합성을 확인할 수 있었다. 목적물(5)는 (4)를 NaBH₄로 환원시켜 75%의 수율로 합성하였고, 4단계까지의 전체수율은 14%였다. ¹H NMR에서 (4)에서 나타났던 2.62 ppm의 피크가 사라지고 1.51 ppm에서 Ar-C-CH 피크, 2.53 ppm에서 Ar-C-OH 피크,



- i: reflux, 75%
- ii: nitrobenzene, 70%
- iii: Cl(CH₂CH₂O)₄CH₂CH₂Cl, NaOH, n-BuOH, 35%
- iv: NaBH₄, 75%
- v: *p*-Ts acid, 65%

Scheme 1.



또 5.24 ppm에서 Ar-CH 피크가 나타남으로써 합성물(5)를 확인할 수 있었다. 목적물(6)은 (5)와 *p*-toluenesulfonic acid로부터 65%의 수율로 흰색 결정상으로 합성하였다. ^1H NMR에서 (5)에서 나타나는 1.51, 2.53 또 5.24 ppm의 피크가 사라지고 5.75와 6.52 ppm에서 C=CH의 두개의 수소가 각각 나타나고 6.65~6.75 ppm에서 Ar-CH가 나타나는 것으로 목적물을 확인할 수 있었다. IR-spectrum으로부터도 3080 cm^{-1} 에서 alkene의 C-H stretching과 aromatic C-H stretching이 겹쳐서 나타났고, 1650 cm^{-1} 에서 alkene의 C=C stretching과 1600 cm^{-1} 에서 aromatic C=C stretching이, 1150 cm^{-1} 에서 C-O-C stretching을 확인하였다. 각단계별 수율은 비교적 높았으며 고리화 단계인 3단계에서의 수율은 낮았으나 이는 crown ether 합성시의 일반적인 수율과 비슷하였다.

Bis-crown ether 합성. Bis-crown ether인 1,3-bis(trimethylsilyloxy)-1,3-dimethyl-1,3-di(4'-ethylbenzo-18-crown-6) disiloxane(1)은 siloxane 유도체 1,3-bis(trimethylsilyloxy)-1,3-dimethyl-1,3-disiloxane과 4'-vinylbenzo-18-crown-6를 백금촉매 존재 하에서 비교적 온화한 조건으로 반응시켜 12%의 수율로 합성하였다.

^1H NMR spectrum에서 0.07~0.11 ppm과 1.17~1.25 ppm에서 28H(Si-C-H)가 나타났고, 2.52~2.60 ppm에서 4H(Ar-CH₂-C), 3.67~3.75 ppm과 3.89~3.91 ppm 그리고 4.14 ppm에서 40H(CH₂OCH₂)와 benzene 고리의 6H가 6.69~6.91 ppm에서 나타났다. IR-spectrum에서 3060 cm^{-1} 에서 aromatic C-H stretching, $2850\sim 2940\text{ cm}^{-1}$ 에서 aliphatic C-H stretching과 1260 cm^{-1} 에서 Si-C stretching을 확인하였고, $1060\sim 1120\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Si stretching과 C-O-C stretching을 확인하였다.

여러가지 bis-crown ether 중에서 흥미있고 또한 새로운 형태의 crown ether로서 실속산을 포함하는 bis-crown ether의 합성은 Pt 촉매를 사용하여 온화한 반응조건으로 합성하였으며, 수율은 비교적 낮았다. 합성된 bis-crown을 이용하여 특정 금속에 대한 흡착능을 검토하고 있으며 골격체의 유연성과 두 crown unit의 협동작용에 의해 흡착능의 향상과 선택성의 변화가 있으리라 생각된다.

본 연구는 대구대학교 기초과학 연구소의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Starks, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 195.
2. Christensen, J. J.; Hill, J. O.; Izatt, R. M. *Science* **1971**, *174*, 4008.
3. Holdt, H. J. *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 477.
4. Bazzicalupi, C.; Bencini, A.; Bianchi, A.; Fusi, V.; Garcia-Espana, E.; Paoletti, P.; Paoli, P.; Valtancoli, B. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4900.
5. Gokel, G. W.; Garcia, B. J. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 317.
6. Gokel, G. W.; Dishong, K. M.; Schultz, R. A.; Gatto, V. J. *Synthesis* **1982**, 997.
7. Kyba, E. P.; Helgeson, R. C.; Madan, K.; Gokel, G. W.; Tarnowski, T. L.; Moore, S. S.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2564.
8. Vogtle, F. *Supramolecular Chemistry an Introduction*; John Wiley & Sons, Inc.: USA, 1991; p 40.
9. Frensdorff, H. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 600.
10. Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S.; Nielson, S. A.; Lamb, J. D.; Christensen, J. J.; Sen, D. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 271.
11. Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6700.
12. Bradshaw, J. S.; Maas, G. E.; Lamb, J. D.; Izatt, R. M.; Christensen, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 467.
13. Anderegg, G.; Ekstrom, A.; Lindoy, L. F.; Smith, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2670.
14. Zhu, C. Y.; Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S.; Dalley, N. K. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1992**, *13*, 17.
15. Hiraoka, M. *Crown Ethers and Analogous Compounds*; Elsevier Scientific Pub.: Amsterdam, The

- Netherlands, 1992; p 324.
16. Gokel, G. W.; Koga, K. *United States-Japan Seminar on Host-Guest Chemistry*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1987; p 257.
 17. Dietrich, B.; Viout, P.; Lehn, J.-M. *Macrocyclic Chemistry*; Weinheim: Germany, 1993; p 189.
 18. Masuyama, A.; Nakatsuji, Y.; Ikeda, I.; Okahara, M. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4665.
 19. Wong, K. H.; Bourgoin, M.; Smid, J. *Chem. Commun.* **1974**, 715.
 20. Bourgoin, M.; Wong, K. H.; Hui, J. Y.; Smid, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3462.
 21. Chang, S. H.; Kim, J. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **1994**, *38*, 377.
 22. Talma, A. G.; van Vossen, F.; Sudholter, E. J. R.; van Eerder, J.; Reinhoudt, D. N. *Synthesis* **1986**, 680.