

새로운 이민기를 포함하는 비스 크라운 에테르의 합성 Syntheses New Bis-Crown Ethers Containing Imine Group(III)

이상훈, 장동춘, 장승현*

Sang-Hwoon Lee, Dong-Chun Jang, Seung-hyun Chang*

<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 a monobenzo-15-crown-5-ether and terephthalaldehyde same ratio at one to one. Bis crown ether 6 has photosensitive linkage between crown ethers. Bis crown ether 7 is prepared by a monobenzo-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 : Bis-Crown Ethers, Imine Group

1. 서론

크라운 에테르는 dibenzo-18-crown-6의 발견을 계기로 알려졌으며, 이 분야에서 연구한 과학자 C. J. Petesen, D. J. Cram, J. M. Lehn이 노벨상을 수상함으로써 가히 폭발적인 연구 참여와 관심으로 대단한 발전을 이루었다. 이 화합물의 기능은 신물질의 개발을 이용한 상이동 촉매로서의 사용, 생체내 liquid membrane 연구

에서의 천연운반체 대체운반체로서의 이용, 생명과학에 대한 기여 등 실로 커다란 가능성이 잠재된 새로운 물질의 하나로서 비교적 체계된 총설 및 저서 등이 알려져 있다¹⁻⁴⁾.

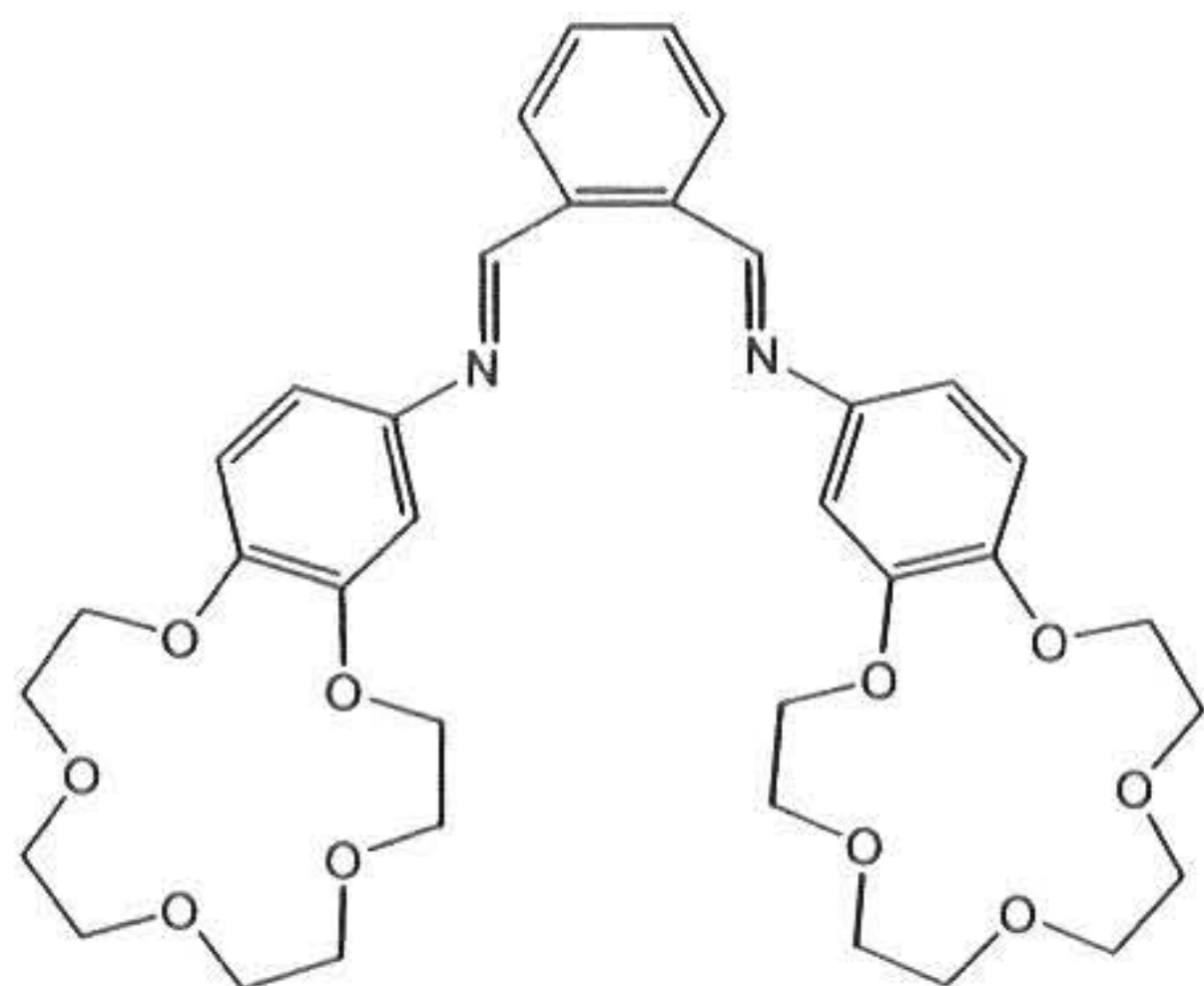
크라운 에테르에서 지금까지 밝혀져 있는 기본 개념의 하나는 이른바 호스트-게스트의 공간적 적합성에서 유래되는 우수한 이온선택성이다. 크라운 에테르의 양이온 결합성은 일반적으로 크라운 에테르 고리의 크기와 게스트인 이온크기와의 상용성, 호스트

* 정회원 대구대학교 화학과/工博/shchang@taegu.ac.kr

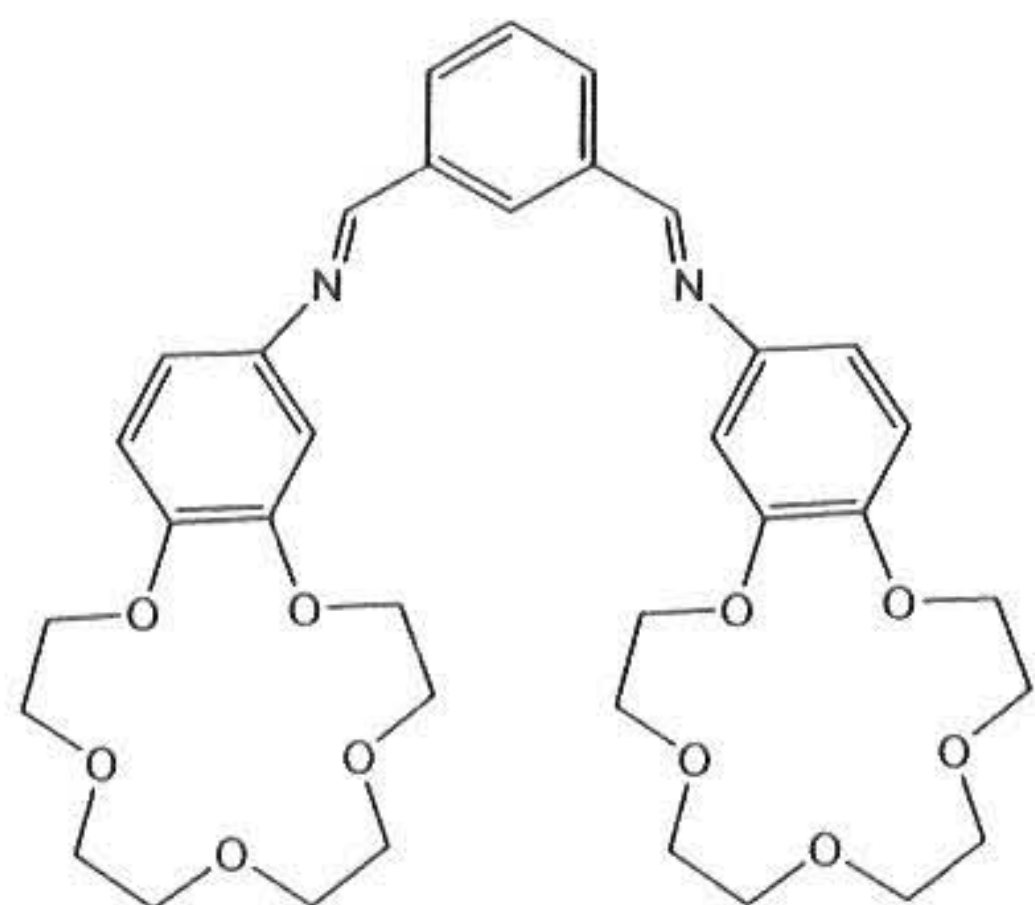
* Dept. of Chemistry, Daegu Univ

-게스트 상호작용성, 결합방향등에 의해 결정되어지며 이온추출과 액막수송 그리고 상이동 반응에 있어 운반체로 작용할 수 있다⁵⁻¹¹. 게스트와의 결합성은 화학적 구조와 긴밀하게 상호 연관되어 있으므로 효과적인 기능을 가진 분자를 고안할 수 있으며 최근에는 분자의 더 세밀한 인식을 위해 크라운 에테르 분자 내에 발색단 및 형광기를 도입한 연구도 있다.

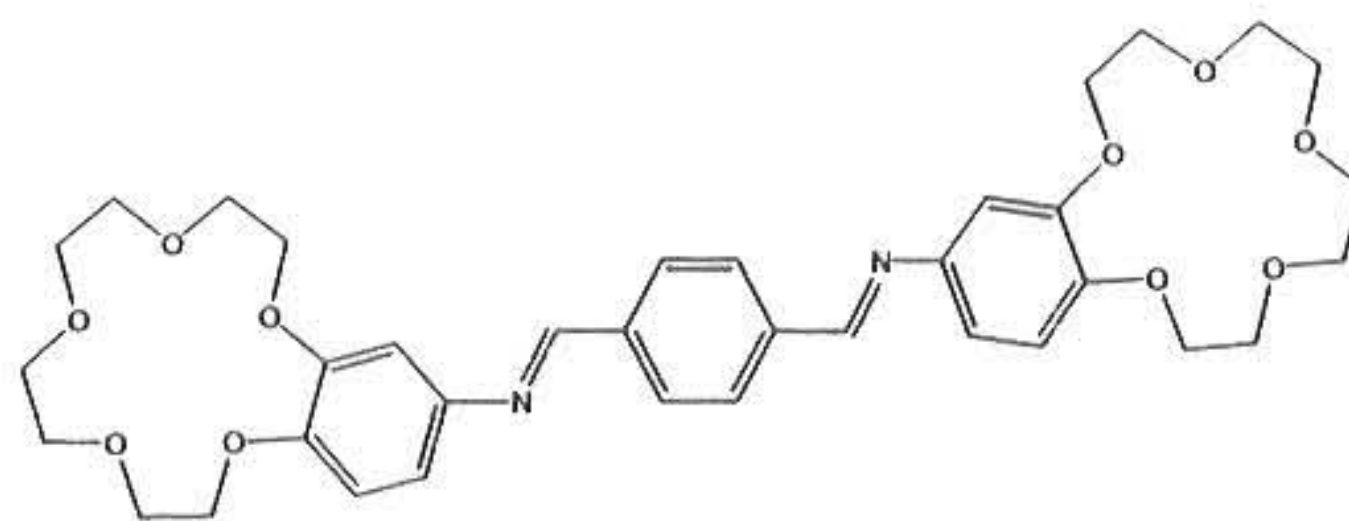
분자 내에 발색을 띠는 기능기를 가진 크라운 에테르 분자는 알칼리 금속과 알칼리토류 양이온들을 선택적으로 인식하는 광감성 시약으로서 이용될 수 있다. 크라운 에테르 염료 고안에 관한 연구도 활발히 진행되어져 왔다¹²⁻¹⁴. 이외에도 여러 과학자들이 carbonyl, azo, nitro, quinone 등의 발색단을 결합시킨 크라운 에테르 염료를 합성한 바 있다¹⁵⁻¹⁹. 발색체를 갖는 거대고리 에테르 중에는 양이온에 대한 선택적 추출에 이용되거나, Li⁺, Na⁺, K⁺ 등의 양이온 농도를 ppm단위까지 결정할 수 있는 유용한 것들도 있다²⁰⁻²².



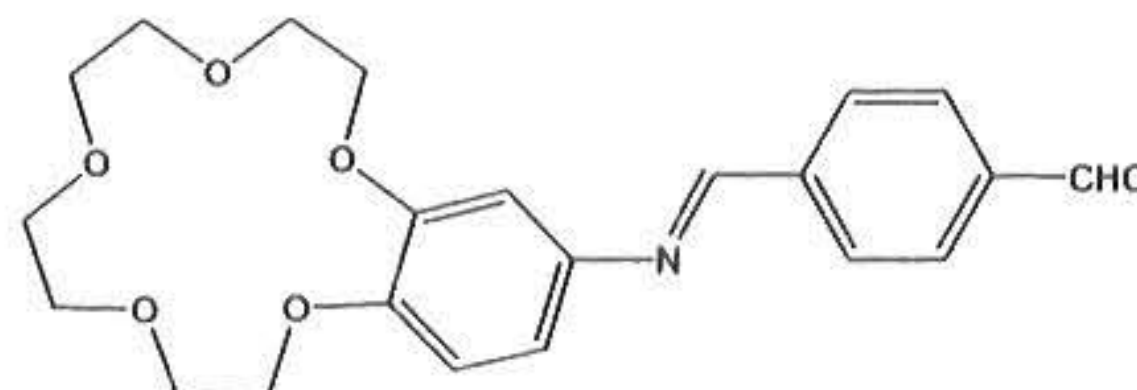
1



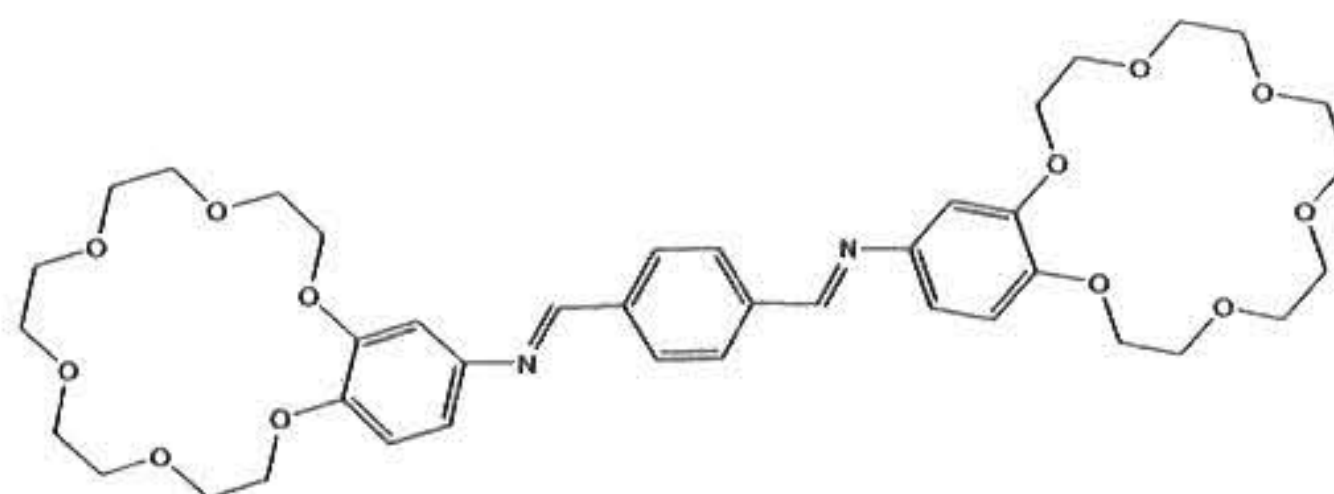
2



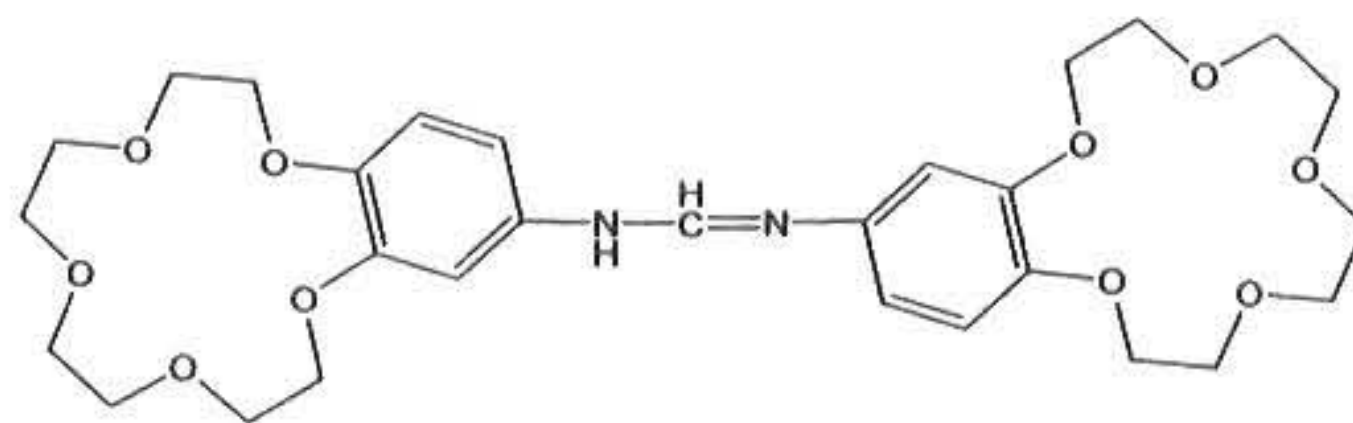
3



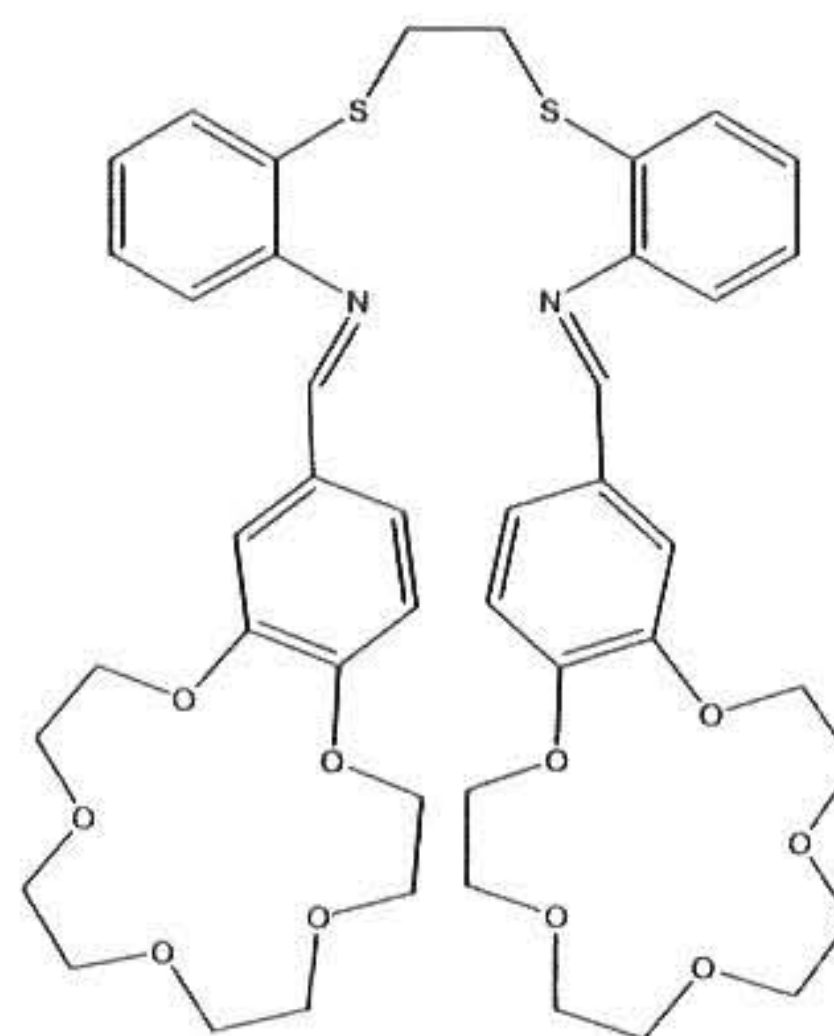
4



5



6



7

Fig. 1 New bis benzo crown ethers

또한 알칼리토류 양이온들을 추출할 수 있는 발색을 띠는 거대고리 화합물을 합성하여, 화학과 의학, 공업 및 생화학적 연구 등에 실제적으로 응용하였다²³. 크라운 에테르 분자 내에 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 왜 여러 가지 이온을 검출하기 위하여 이러한 형광물질에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있는 실정이다²⁴.

본 연구에서는 크라운 에테르의 다양한 구조변화를 주어 새로운 bis-crown ether를 6가지 종류를 합성하였다. 새로운 비스크라운 에테르1~3를 합성하였다. 이때 크라운 에테르의 고리가 가장 가까운 1, 고리의 거리가 가장 먼 3, 및 고리의 거리가 보통정도인 2를 각각 합성하였으며, 또한 고리가 큰 5비스크라운에테르를 만들었다, 한편 비스 크라운 에테르의 중간 부분에 중금속을 잡을 수 있는 7과 형광성을 갖는 6을 각각 합성하였다. 또한 새롭고 다양한 비스크라운 에테르를 합성하기 위한 중간 단계의 크라운인 4를 또한 합성하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 기기

Ethyleneglycol류, 3,4-dihydroxybenzaldehyde, catechol는 Aldrich사의 특급제품을 사용하였고, Cs₂CO₃는 Fluka사의 특급제품을 사용하였다.

p-Toluenesulfonylchloride, NaH, MgSO₄, nitric acid, DMF, glacial acetic acid는 Junsei Chemical사의 특급제품을 사용하였고, sodium hydroxide는 Kanto Chemical사의 특급제품을 사용하였다. Catechol은 toluene으로 재결정하여 사용하였으며, 실험에 사용한 용매인 *n*-butanol, THF 등은 sodium metal과 MgSO₄로 충분히 건조시켜 사용하였다.

생성물의 구조 확인을 위한 적외선 흡수 분광 분석은 Shimadzu IR-470 spectrophotometer를 사용하여 neat법 또는 KBr-tablet법으로 측정하였고, 핵자기 공명 분광분석은 Varian 300MHz spectrophotometer를 사용하여 CDCl₃용액으로 측정하였고, 화학적 이동은 TMS에 대한 ppm 단위로 기록하였다(multiplicity: s=singlet, d=doublet,

t=triplet, m=multiplet).

2.2 Triethyleneglycol ditosylate

H₂O 100 ml에 NaOH 21.05 g(0.5 mole)을 녹이고 THF 150 ml에 triethylene glycol 37.54 g(0.25 mole)을 용해하였다. 위 두 용액을 1000 ml 용량의 2구 플라스크에 넣고 0~5°C를 유지시키면서 약 6시간 동안 교반하였다. 300ml의 THF에 *p*-toluenesulfonyl chloride 114.39 g(0.6 mole)을 녹여 반응기에 6시간 동안 한 방울씩 가하였다. 같은 온도에서 12시간 교반한 후 0°C로 냉각된 10% HCl 수용액 220 ml를 주입하였다. 유기층을 분리하여 용매는 증발시키고, 고체물을 60°C에서 건조하고 MeOH로 재결정하여 흰색의 결정체인 triethylene glycol ditosylate를 얻었다. m.p.: 78~79°C, Yield: 81%, IR(KBr, cm⁻¹): 3000~3050(Arom., C-H), 2600~2980(Aliph., C-H), 1600(Arom., C=C), 1350, 1175(S=O), 1100~1140(C-O), ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 2.44(s, 6H, Ar-CH₃), 3.52~3.66(q, 8H, -CH₂-), 4.12~4.15(q, 4H, S-O-CH₂), 7.32(d, 4H, C-Ar-H), 7.77~7.80(d, 4H, S-Ar-H).

2.3 Tetraethylene glycol ditosylate

Triethylene glycol ditosylate와 같은 방법으로 tetraethylene glycol은 48.56 g(0.25 mole)을 사용하여 합성하였다. 이때는 유기물을 benzene으로 추출하여 감압회전 증발기로 용매를 제거하고 CH₂Cl₂에 잔여물을 녹여서 MgSO₄로 건조한 후 용매와 건조제를 제거하여 담황갈색 유상물인 tetraethylene glycol ditosylate를 얻었다. Yield: 90%, IR(KBr, cm⁻¹): 3000~3050(Arom., C-H), 2600~2980(Aliph., C-H), 1600(Arom., C=C), 1350, 1175(S=O), 1100~1140(C-O), ¹H-NMR(CDCl₃, δ) 2.40(s, 6H, Ar-CH₃), 3.53~3.70(m, 12H, -CH₂-), 3.97~4.17(q, 4H, S-O-CH₂), 7.13~7.27(d, 4H, C-Ar-H), 7.57~7.73(d, 4H, S-Ar-H).

2.4 Monobenzo-12-crown-4

NaH 2.5 g(57 mmole)을 건조시킨 *n*-hexane으로 3회 세척하고, THF 100 ml에 녹이고 여기에 toluene으로 정제한 catechol 3.42 g(28.5 mmole)을 첨가하였다. 이것을 약 30분간 교반시키고 triethylene glycol ditosylate 6.5 g(14.3 mmole)을 20 ml의 THF

에 녹인 후 30분간에 걸쳐 서서히 가하고 30시간 동안 상온에서 반응시키고 여과한 후 n-heptane으로 재결정하여 흰색의 결정체인 monobenzo-12-crown-4를 얻었다. m.p.: 42°C, Yield: 48%, IR(KBr, cm^{-1}): 3020(Arom., C-H), 2960(Aliph., C-H), 1600(Arom., C=C), 1100~1140(C-O), $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$, 3.75~4.16(m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 6.87(s, 4H, Ar-H).

2.5 Monobenzo-15-crown-5

Monobenzo-12-crown-4와 같은 방법으로 tetraethylene glycol ditosylate는 7.18 g(14.3 mmole)을 사용하여 합성하여 흰색의 결정체인 monobenzo-15-crown-5를 얻었다. m.p.: 110~112°C, Yield: 53%, IR(KBr, cm^{-1}): 3020(Arom., C-H), 2960(Aliph., C-H), 1600(Arom., C=C), 1100~1140(C-O), $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 3.73~4.15(m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 6.88(s, 4H, Ar-H).

2.6 4'-Formylbenzo-12-crown-4

아르곤 기류 하에서 3,4-dihydroxybenzaldehyde 1.38 g(10 mmole)과 건조시킨 n-BuOH 30 ml를 100 ml 용량의 3구 플라스크에 넣어 녹인 후 H_2O 4 ml에 녹인 NaOH 0.84 g(21 mmole)을 가하여 3시간 동안 교반 하였다. 반응기에 Cs_2CO_3 를 소량 가한 후 115°C로 가열하면서 triethylene glycol ditosylate 4.58 g(10 mmole)을 건조시킨 1,4-dioxane 30 ml에 용해하여 아르곤 기류 하에서 3시간 동안 온도를 유지하면서 한 방울씩 가하였다. 반응기를 48시간 동안 환류시키고 실온에서 방냉한 후 conc. HCl 0.3 ml로 중화하고 고체물을 여과하고 감압회전 증발기로 용매를 제거하고, 유상 잔류액을 acetone에 녹인 후 다시 여과하여 감압회전 증발기로 용매를 제거하였다. Toluene으로 추출하고 MgSO_4 로 건조시켜 12시간 방치한 후 건조제와 용매를 제거하였다. Alumina를 충전제로 사용한 column chromatography법에 의하여 ethylacetate : chloroform (1 : 1)로 용리시켜 얻은 노란색 고체물을 얻었다. 이것을 다시 2-propanol로 재결정하여 담황색 결정의 4'-formylbenzo-12-crown-4를 얻었다. m.p.: 76~77°C, Yield: 35%, IR(KBr, cm^{-1}): 3070(Arom., C-H), 2930(Aliph., C-H), 2740(Alde., C-H), 1684(C=O), 1100~1140(C-O), $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 3.83~4.22(m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 6.92~7.44(m, 3H, Ar-H), 9.82(s, 1H, $-\text{CHO}$).

2.7 4'-Formylbenzo-15-crown-5

4'-Formylbenzo-12-crown-4와 같은 방법으로 tetraethylene glycol ditosylate는 5.02 g(10 mmole)을 사용하여 합성하였고, 이때 alumina를 충전제로 사용한 column chromatography법을 위한 용리액으로는 methylene chloride : ethylacetate (1 : 1)의 혼합용액을 사용하여 담황색 결정의 4'-formylbenzo-15-crown-5를 얻었다. m.p.: 78~79°C, Yield: 38%, IR(KBr, cm^{-1}): 3065(Arom., C-H), 2935(Aliph., C-H), 2730(Alde., C-H), 1682(C=O), 1100~1140(C-O), $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 3.75~4.21(m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 6.95~7.45(m, 3H, Ar-H), 9.84(s, 1H, $-\text{CHO}$).

2.8 4'-Nitrobenzo-12-crown-4

Benzo-12-crown-4 671 mg(3 mmole)을 23 ml의 CHCl_3 에 완전히 녹이고 17 ml의 acetic acid를 가하였다. 여기에 진한 질산 0.8 ml를 2 ml의 acetic acid에 녹여 서서히 가하고 실온에서 6시간 동안 교반하였다. 감압회전 증발기로 용매를 제거하고 얻어진 생성물을 에탄올로 재결정하여 노란색 결정의 4'-nitrobenzo-12-crown-4를 얻었다. m.p.: 74°C, Yield: 65%, IR(KBr, cm^{-1}): 3080(Arom., C-H), 2920(Aliph., C-H), 1540, 1350(N-O₂), 1100~1140(C-O), $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 3.7~4.3(m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 6.9(d, 1H, Ar-H), 7.7(d, 1H, Ar-H), 7.8(d, 1H, Ar-H).

2.9 4'-Nitrobenzo-15-crown-5

4'-Nitrobenzo-12-crown-4와 같은 방법으로 benzo-15-crown 805 mg(3 mmole)으로부터 노란색 결정의 4'-nitrobenzo-15-crown-5를 얻었다. m.p.: 84~85°C, Yield: 78%, IR(KBr, cm^{-1}): 3080(Arom., C-H), 2900(Aliph., C-H), 1520, 1350(N-O₂), 1100~1140(C-O), $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 3.6~4.4(m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 6.8(d, 1H, Ar-H), 7.65(d, 1H, Ar-H), 7.8(d, 1H, Ar-H).

2.10 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 일한갈색을 나

타내다. 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 bis benzo crown ether 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

2.11 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 나타낸다. 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 bis benzo crown ether 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

2.12 Bis benzo crown ether 3

Aminobenzo-15-crown-5 630 mg(2 mmole)과 Terephthalaldehyde 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 bis benzo crown ether 3을 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

2.13 benzo crown ether 4

Aminobenzo-15-crown-5 315 mg(1 mmole)과 Terephthalaldehyde 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 bis benzo crown ether 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

2.14 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 bis benzo crown ether 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

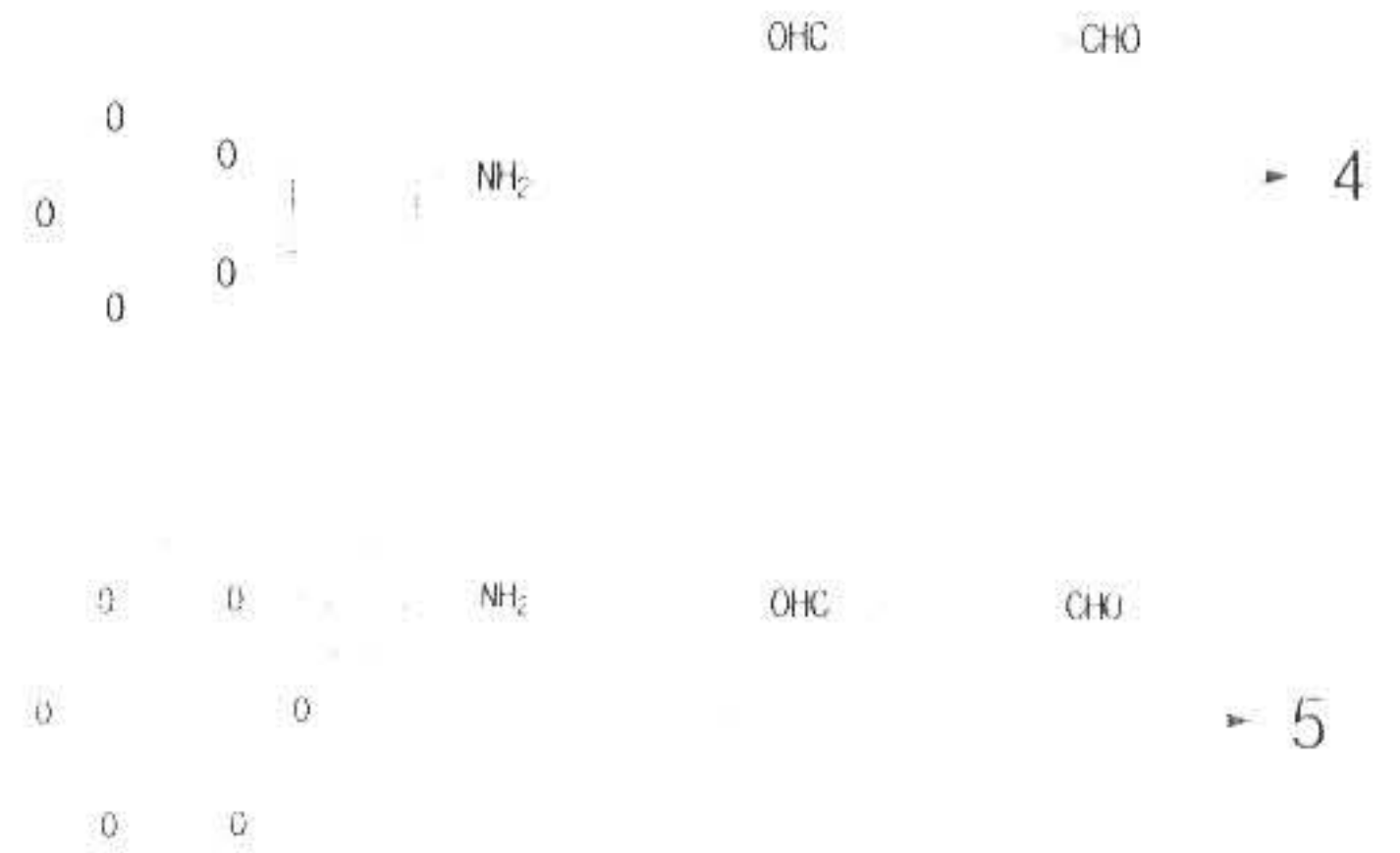
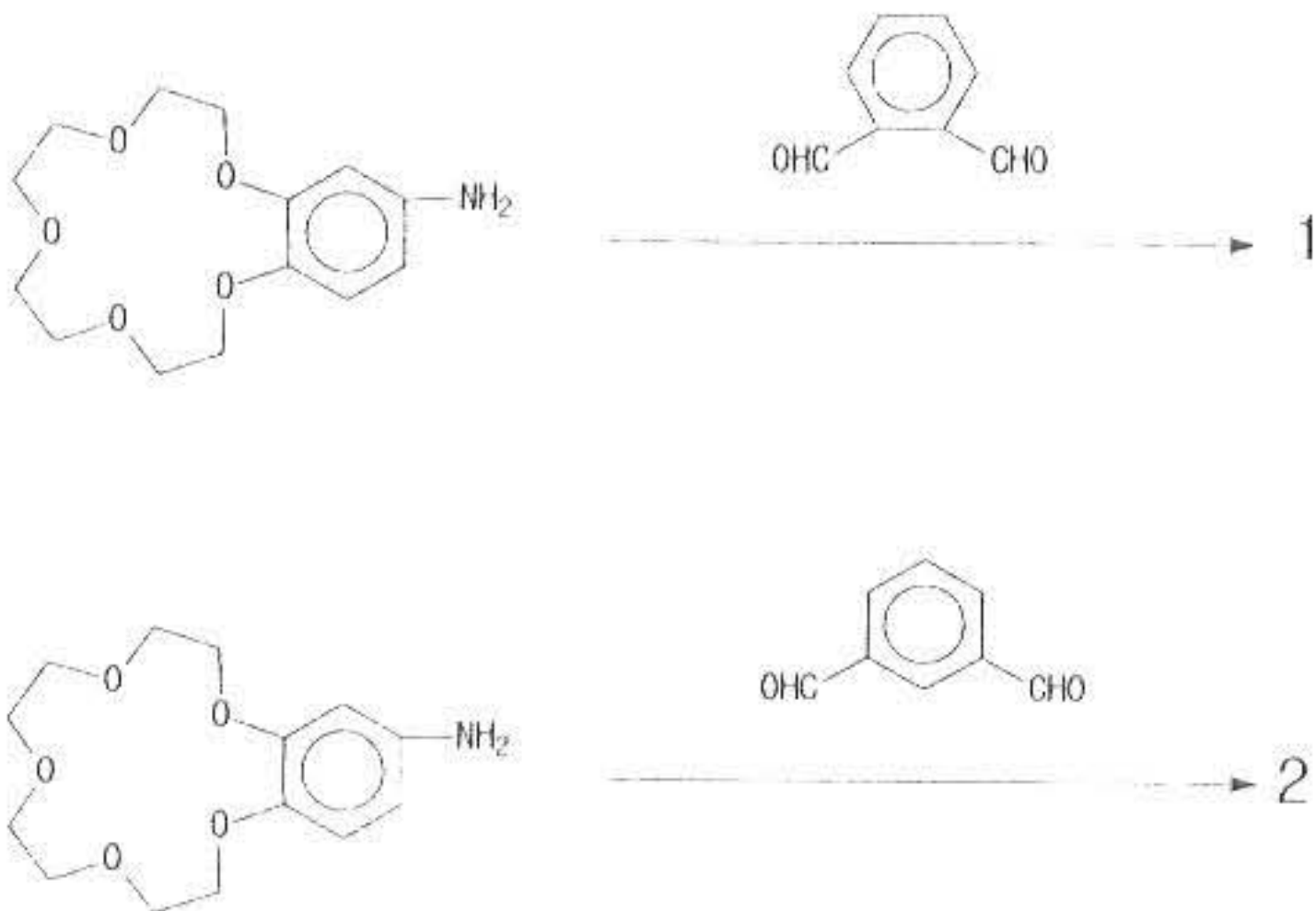
2.15 Bis benzo crown ether 6

아르곤 기류 하에서 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 방치 후 건

조제를 감압 필터하여 ethylacetate : chloroform (2 : 1)로 용리시켜 회색 고체물을 얻었다. 이것을 다시 methanol로 재결정하여 회색 고체물 bis benzo crown ether 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), $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 3.83~4.22(m, 32H, $-\text{CH}_2-$), 6.92~8.3(m, 6H, Ar-H), 8.62(s, 1H, HC=N). MS(EI): m/e 576

2.16 Bis benzo crown ether 7

아르곤 기류 하에서 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 녹인 후 24시간 동안 교반하였다. 반응 초기 연한홍색 나타낸다. 감압 회전 증발기로 용매를 제거하고, methanol에 녹인 후 100ml 비이커에 옮긴 후 MgSO_4 로 건조시켜 12시간 방치후 건조제를 감압 필터 하여 ethylacetate : chloroform (2 : 1)로 용리시켜 녹색 고체물을 얻었다. 이것을 다시 methanol로 재결정하여 녹색 고체물 bis benzo crown ether 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), $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 2.92~3.12(m, 4H, CH_2-CH_2), 3.83~4.22(m, 32H, O- CH_2-CH_2 -O), 6.62~7.65(m, 14H, Ar-H), 8.33(s, 2H, HC=N), MS(EI): m/e 832



Scheme 1

3. 결과 및 고찰

Tosylate류의 합성은 Williamson Synthesis법을 이용하여 축합 반응시켜 생성물을 얻었다. IR 스펙트럼에서는 반응후 3400 cm^{-1} 에서 나타나는 $-\text{OH}$ 흡수띠가 사라짐으로 생성물을 확인할 수 있었으며, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서도 $-\text{OH}$ 의 양성자가 나타나지 않음으로서 생성물을 확인할 수 있었다.

Monobenzo crown ether류는 Pedersen법을 이용하여 Scheme 1과 같은 방법으로 합성하였다. IR 스펙트럼에서 Catechol에 있는 $-\text{OH}$ 가 반응 후 3500 cm^{-1} 에서 사라짐으로 생성물을 확인할 수 있었으며, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서도 $-\text{OH}$ 의 양성자가 나타나지 않음으로 생성물을 확인할 수 있었다.

4'-Formylbenzo crown ether류는 Pedersen법을 이용하여 Vilsmeier법보다 간단하게 얻을 수 있었는데 Scheme 2와 같은 방법으로 생성물을 합성하였다. IR 스펙트럼에서 3400 cm^{-1} 에서 나오던 $-\text{OH}$ 흡수띠가 사라졌으며, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 10 ppm 근처

에서 나오던 알데히드의 O=C-H 양성자도 사라진 것으로서 생성물을 확인하였다.

4'-nitrobenzo crown ether류와 3',4'-dinitrobenzo crown ether류의 합성은 Scheme 2와 같이 반응온도를 달리하여 각각 하나 또는 두개의 니트로기가 치환된 생성물을 얻었다. 이들 니트로 화합물은 온도뿐만 아니라 반응시간에 의해서도 일치환체와 이치환체 화합물을 분리시켜 얻을 수 있고, 또한 이러한 요소들을 적절히 조절함으로써 benzocrown ether에 니트로기가 3개와 4개가 치환된 물질도 얻을 수 있을 것으로 예측된다. 본 실험에서는 다른 조건들은 동일하게 하고, 온도만을 달리하여 합성하였다. 니트로 일치환체 화합물들은 IR 스펙트럼에서 1530 cm^{-1} 과 1340 cm^{-1} 에 NO_2 흡수띠가 강하게 나타났으며, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 7 ppm 근처에 3개의 양성자에 해당하는 Ar-H 흡수띠가 나타난 것으로서 생성물을 확인하였다. 또한, 니트로 이치환체 화합물들은 IR 스펙트럼에서 1520 cm^{-1} 과 1330 cm^{-1} 에 NO_2 흡수띠가 강하게 나타났고, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 7.4 ppm에서 2개의 양성자에 해당하는 Ar-H 단일 흡수띠가 일어졌으며 3',4'-dinitrobenzo-15-crown-5는 질량 스펙트럼에서 분자량에 해당하는 358에 흡수띠가 나타난 것으로서 생성물을 확인하였다. Scheme 1에서 방법으로 합성된 비스 크라운 에테르 1~7 화합물들은 IR 스펙트럼에서 1645 cm^{-1} 에 $-\text{C}=\text{N}$ 흡수띠가 강하게 나타났고, 1035 cm^{-1} 에 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 흡수띠가 강하게 나타났고 4번 같은 화합물은 1690 cm^{-1} 에서 $-\text{CHO}$ 흡수띠가 나타났다. 한편 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 비스 크라운 에테르 1에서는 3.8~4.2ppm에서 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ 의 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 것으로서 생성물을 확인하였다. 비스 크라운 에테르 2에서는 3.8~4.2ppm에서 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ 의 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 것으로서 생성물을 확인하였다. 비스 크라운 에테르 3에서는 3.6~4.4ppm에서 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ 의 다중항 32개의 양성자로 나타났고, 6.8~7.5ppm에서 Ar-H 다중항 10개의 양성

자가 나타났으며 8.55ppm에서 단일항 2개의 양성자 =N-H를 확인하였다. 질량 스펙트럼에서 분자량에 해당하는 664에 흡수띠가 나타난 것으로서 생성물을 확인하였다. 크라운 에테르 4에서는 3.6~4.4ppm에서 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ 의 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 것으로서 생성물을 확인하였다. 비스 크라운 에테르 5에서는 3.7~4.3ppm에서 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ 의 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 것으로서 생성물을 확인하였다. 비스 크라운 에테르 6에서는 3.8~4.2ppm에서 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ 의 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 것으로서 생성물을 확인하였다. 비스 크라운 에테르 7에서는 2.9~3.2ppm에서 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 의 다중항 4개의 양성자로 나타났고, 3.8~4.2ppm에서 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ 의 다중항 32개의 양성자로 나타났고, 6.6~7.6ppm에서 Ar-H 다중항 14개의 양성자가 나타났으며 8.33ppm에서 단일항 2개의 양성자 HC=N를 확인하였다. 질량 스펙트럼에서 분자량에 해당하는 832에 흡수띠가 나타난 것으로서 생성물을 확인하였다.

위 논문은 2001년 대구대학교 학술지원비에 의해 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- 1) Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 7017.
- 2) Pedersen, C. J.; Frensdorff, H. K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1972, 11, 16.
- 3) Gokel, G. W.; Durst, H. D. *Synthesis*, 1976, 168.
- 4) Izatt, R. M.; Christensen, J. J. "Synthesis

- Multidentate Macrocyclic Compound*", Academic Press, USA, 1978.
- 5) Chang, S. H.: Yoon, M. H.: Kim, C. S.: Chung, K. B.: Shim, J. H. *J. Kor. Chem. Soc.*, 1989, 33, 651.
 - 6) Chang, S. H.: Kim, J. Y.: Chung, K. B. *J. Kor. Chem. Soc.*, 1996, 40, 117.
 - 7) Chang, S. H.: Kim, J. Y. *J. Kor. Chem. Soc.*, 1994, 38, 377.
 - 8) Chang, S. H.: Kim, D. J.: Kim, J. Y.: Lee, K. D. *J. Kor. Chem. Soc.*, 1989, 33, 254.
 - 9) Lee, D. K.: Lee, I. C.: Kim, J. Y.: Chang, S. H.: Han, S. H.: Cha, G. S. *J. Kor. Chem. Soc.*, 1994, 38, 529.
 - 10) Chang, S. H.: Kim, J. Y.: Yeon, A. S.: Cha, G. S., Smid, J. *Absts. 8th International Symposium on Molecular Recognition and Inclusion, July 31-August 5, Ottawa, Canada, 1994*, 97.
 - 11) Chang, S. H.: Moon, S. C.: Kim, H. H.: Lee, K. D.: Chung, K. B. *J. Kor. Ind. & Eng. Chemistry*, 1998, 9, 842
 - 12) Takagi, M.: Nakamura, H. *J. Coord. Chem.*, 1986, 15, 53.
 - 13) Takagi, M.: Ueno, K. *Top. Curr. Chem.*, 1984, 121, 39.
 - 14) Katayama, Y.: Fukuda, R., Takagi, M. *Anal. Chim. Acta*, 1986, 185, 295.
 - 15) Takagi, M.: Nakamura, H.: Ueno, K. *Anal. Lett.*, 1977, 10, 1115.
 - 16) Hautala, R. R.: Hasting, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 648.
 - 17) Dix, J. P.: Vogtle, J. C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1978, 17, 857.
 - 18) Yamashita, T.: Nakamura, H.: Takagi, M.: Ueno, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1980, 53, 1550.
 - 19) Nakamura, H.: Takagi, M.: Ueno, K. *Anal. Chem.*, 1980, 52, 1668.
 - 20) Nakashima, K.: Nakatsuji, S.: Akiyama, S.: Kaneda, T.: Misumi, S. *Chem. Pharm. Bull.*, 1986, 34, 168.
 - 21) Nakamura, H.: Sakka, H.: Takagi, M.: Ueno, K. *Chem. Lett.*, 1981, 1305.
 - 22) Nakamura, H.: Nishida, H.: Takagi, M., Ueno, K. *Anal. Chim. Acta*, 1982, 139, 219.
 - 23) Shiga, M.: Nishida, H.: Nakamura, H.: Takagi, M.: Ueno, K. *Bunseki Kagaku*, 1983, 32, E293.
 - 24) Ungaro, R.: El Haj, B.: Smid, J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 5198.

(2002년 10월 17일 접수, 2003년 1월 20일 채택)