

Coumarin을 포함하는 새로운 형광 크라운 에테르의 합성(II) Syntheses New Crown Ethers Containing Luminescent Coumarin Group(II)

이상훈, 장동춘, 장승현*

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

<Abstract>

We report herein synthetic results obtained new types of crown ethers containing coumarin group. Crown ethers containing coumarin group 1~3 are hydroxymethyl-15-crown-5-ether linked with 4-hydroxy coumarin-4-acetic acid by esterification reaction. Crown ethers containing coumarin group 1~3 have different cavity in each crown ether rings. The 12-crown-4 ether with coumarin 1 has the smallest cavity size. The 15-crown-5 ether with coumarine 2 has the medium cavity size. The 18-crown-6 ether with coumarin 3 has the largest cavity size. Therefore each crown ether with coumarin group will recognize different ionic radius metal. Because of different hole size in crown ethers, these crown ethers seem to be had different selectivity in luminescent sensors. The crown ethers with coumarine 1~3 synthesized hydroxymethyl-15-crown-5-ether and 4-hydroxy coumarin-4-acetic acid same ratio at one to one. The synthesized crown ethers were characterized respectively by IR, NMR. GC-Mass.

1. 서 론

크라운 에테르에서 지금까지 밝혀져 있는 기본 개념의 하나는 이른바 호스트-게스트에서 유래되는 우수한 이온 선택성이다. 크라운 에테르의 양이온 결합성은 일반적으로 크라운 에테르고리의 크기와 게스트인 이온크기와의 상용성, 호스트-게스트 상호작용

성, 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 분자내에 발색단 및 형광기를 도입한 연구도 있다.

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

* Dept. of Chemistry, Daegu Univ.

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 왔다¹²⁻¹⁴. 이외에도 여러 과학자들이 각종 발색단을 결합시킨 크라운 에테르 염료를 합성한 바 있다¹⁵⁻¹⁹. 이를 이용하여 다양한 크라운에테르를 합성하였다. 발색체를 갖는 거대고리 에테르 중에는 양이온에 대한 선택적 추출에 이용되거나, Li^+ , Na^+ , K^+ 등의 양이온 농도를 ppm단위까지 결정할 수 있는 유용한 것들도 있다²⁰⁻²². 한편 크라운에테르의 고리 내부의 변화를 주기 위하여 질소 또는 황원자를 산소원자 대신에 바꾸워 줌으로써 전이금속과의 좋은 착물을 하게하는 변화를 인위적으로 주기도하고 있다.²³ 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 실정이다²⁴.

본 연구에서는 크라운 에테르의 형광 센서로서 이용이 가능할 것으로 생각되는 3종의 crown ether를 합성하였다.

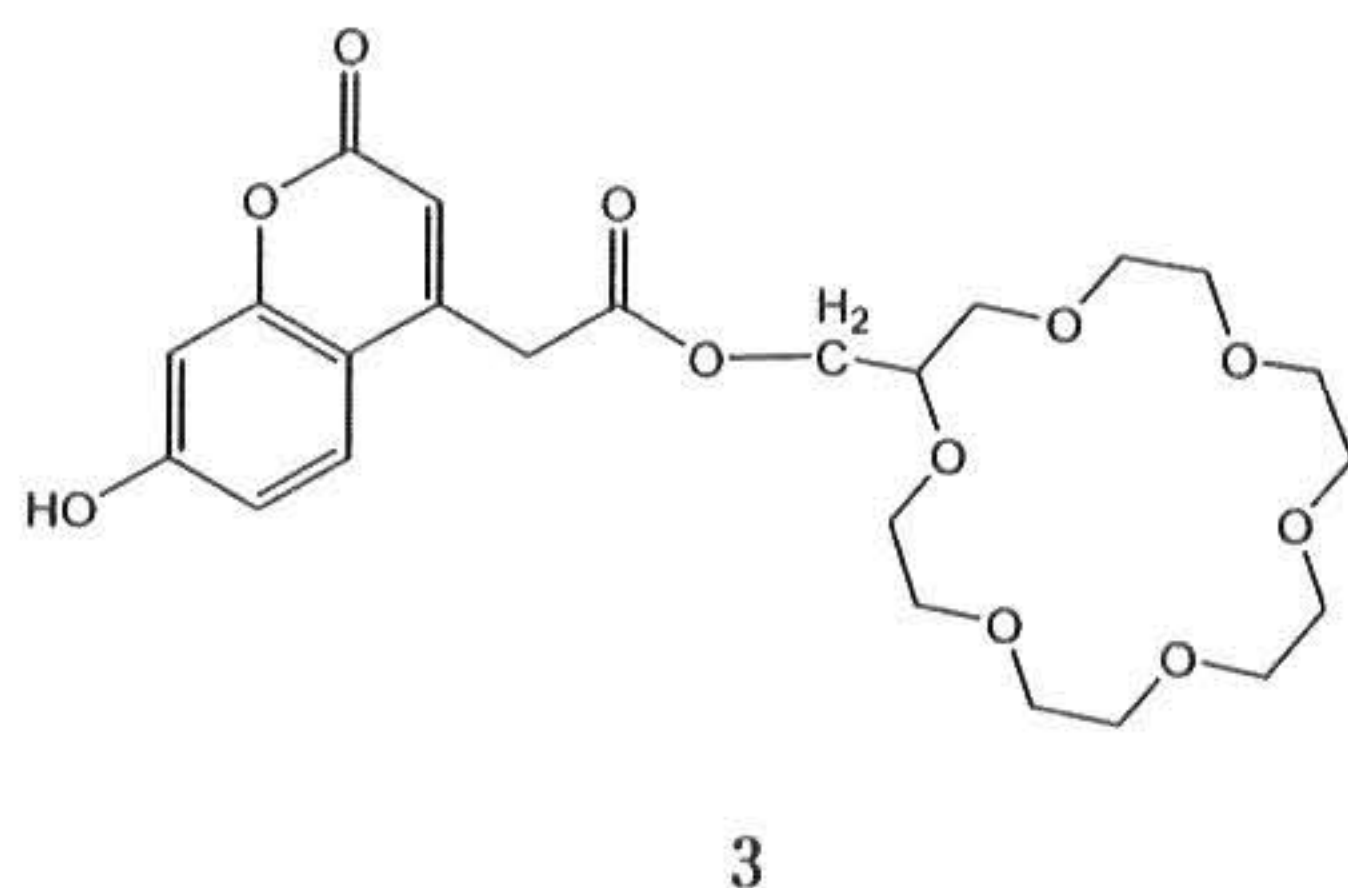
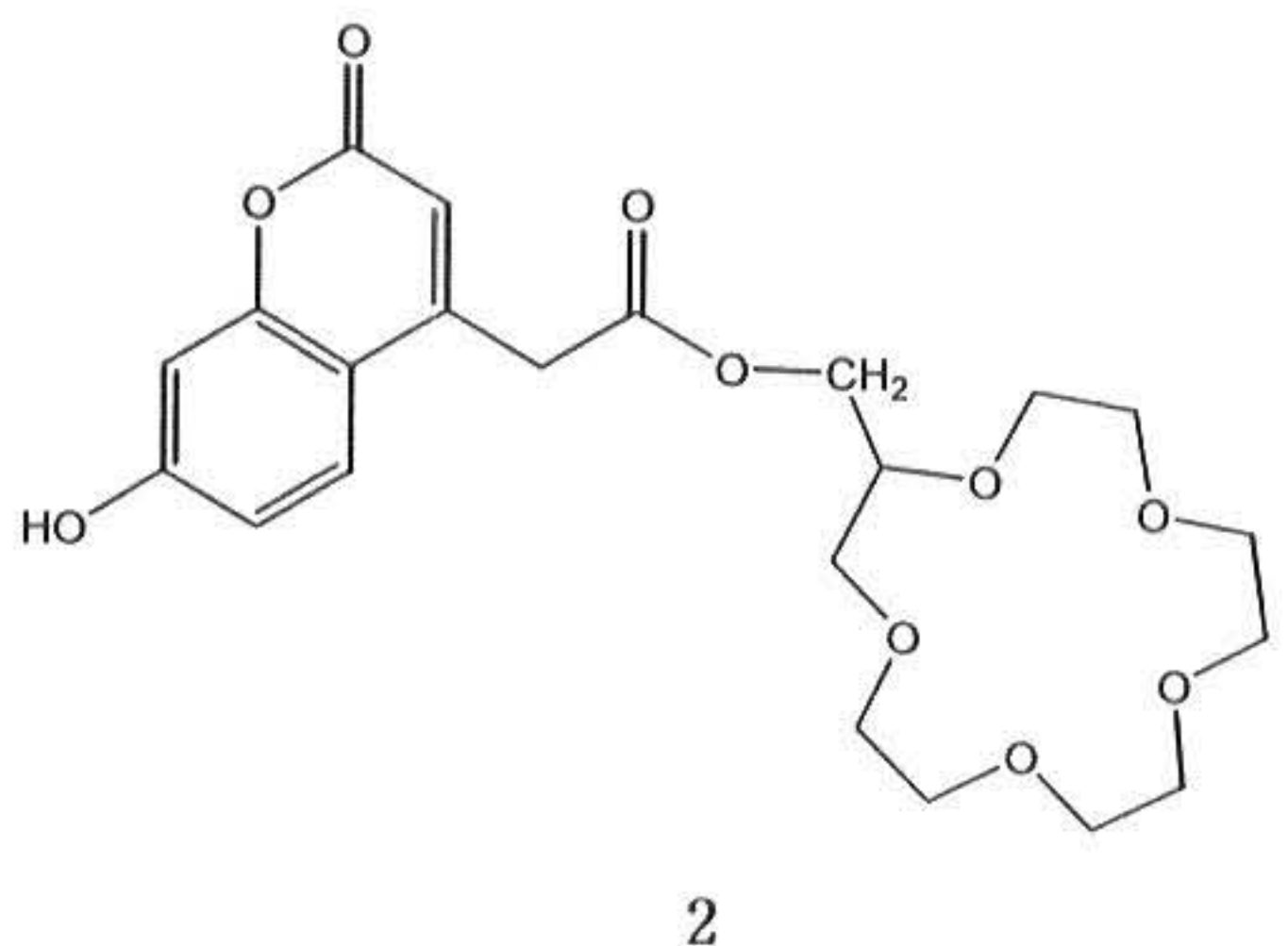
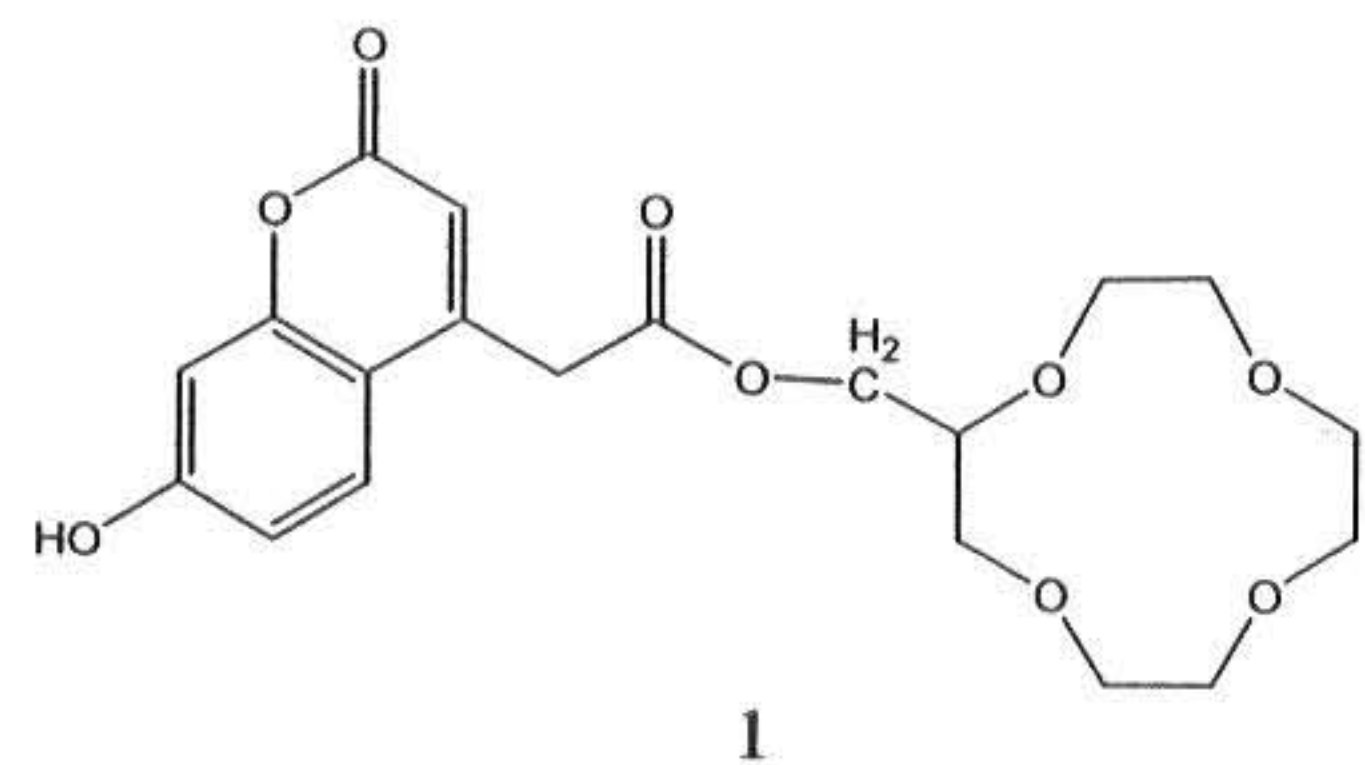


Fig. 1. Coumarin을 포함하는 crown ethers

2. 실험

(1) 시약 및 기기

Ethyleneglycol류, 3,4-dihydroxybenzaldehyde, catechol은 Aldrich사의 특급제품을 사용하였고, Cs_2CO_3 는 Fluka사의 특급제품을 사용하였다. *p*-Toluenesulfonylchloride, NaH, $MgSO_4$, 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 $MgSO_4$ 로 충분히 건조시켜 사용하였다.

생성물의 구조확인을 위한 적외선 흡수 분광 분석은 Shimadzu IR-470 spectrophotometer를 사용하여 neat법 또는 KBr-tablet법으로 측정하였고, 핵자기 공명 분광분석은 Varian 300MHz spectrophotometer를 사용하여 $CDCl_3$ 용액으로 측정하였고, 화학적 이동은 TMS에 대한 ppm 단위로 기록하였다(multiplicity:s=singlet, d=doublet, t=triplet, m=multiplet).

(2) Coumarin을 포함하는 crown ether 1

아르곤 기류하에서 4-hydroxy coumarine-4-acetic acid 220mg (1mmole)과 4'-Aminobenzo-12-crown-4 206mg (1mmole)을 ethanol 50ml를 100ml용량의 2구 플라스크에 넣어 녹인 후 H_2SO_4 50°C에서 6시간 동안 교반 하였다. 반응 초기 무색을 나타내다, 반응 말기에는 연한 황토색으로 변했다. 용액을 실온까지 냉각한 후 물 : CH_2Cl_2 (1:1) 가 들어있는 분액 깔대기에서 CH_2Cl_2 부분을 추출하여 물과 5%

Na₂CO₃ 수용액으로 씻어준 후 NaCl 수용액으로 씻어준다. MgSO₄로 건조시켜 12시간 방치한 후 건조제를 감압 필터하여 여과하였다.

Alumina를 충전제로 사용한 column chromatography법에 의하여 ethylacetate : chloroform (1 : 1)로 용리시켜 흰색 고체물을 얻었다. 이것을 다시 Methanol로 재결정하여 흰색 고체물 crown ether 1을 얻었다. m.p: 135°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), 3.55~3.76(m, 14H, -CH₂-O-CH₂), 3.75(m, ¹H, -(CH₂)₂CH-O-CH₂), 4.21(d, 2H, C=O-CH₂-) 6.37~7.46(m, 4H, Ar-H), ¹³C-NMR(CDCl₃, δ): 42.8, 68.4, 68.5, 70.9, 71.2, 71.8, 108.5, 109.5, 112.4, 152.2, 155.0, 156.9, 120.4, 128.0, 162.0, 171.0. MS(EI): m/e 406

(3) Coumarin을 포함하는 crown ether 2

아르곤 기류하에서 4-hydroxy coumarin-4-acetic acid 220mg (1mmole)과 4'-Aminobenzo-15-crown-5 250mg (1mmole)을 ethanol 50ml를 100ml용량의 2구 플라스크에 넣어 녹인 후 H₂SO₄ 50°C에서 6시간 동안 교반 하였다. 반응 초기 무색을 나타내다, 반응 말기에는 연한 황토색으로 변했다. 용액을 실온까지 냉각한 후 물 : CH₂Cl₂ (1:1) 가 들어있는 분액 깔대기에서 CH₂Cl₂ 부분을 추출하여 물과 5% Na₂CO₃ 수용액으로 씻어준 후 NaCl 수용액으로 씻어준다. MgSO₄로 건조시켜 12시간 방치한 후 건조제를 감압 필터하여 여과하였다. Alumina를 충전제로 사용한 column chromatography법에 의하여 ethylacetate : chloroform (1 : 1)로 용리시켜 흰색 고체물을 얻었다. 이것을 다시 Methanol로 재결정하여 연한황토색 고체물 2을 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=O), ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 3.54(m, 16H, -CH₂-O-CH₂), 3.76(m, 1H, -(CH₂)₂CH-O-CH₂), 4.21(d, 2H, C=O-CH₂-) 6.37~7.46(m, 4H, Ar-H), ¹³C-NMR(CDCl₃, δ): 42.8, 68.4, 68.5, 70.9, 71.2, 71.8, 75.7, 108.5, 109.5, 112.4, 128.0, 155.0, 152.2, 155.0, 156.9, 120.4, 128.0, 162.0, 171. MS(EI): m/e 452

(4) Coumarin을 포함하는 crown ether 3

아르곤 기류하에서 4-hydroxy coumarin-4-acetic acid 220mg (1mmole)과 4'-Aminobenzo-18-crown-6 294mg (1mmole)을 ethanol 50ml를 100ml용량의 2구 플라스크에 넣어 녹인 후 H₂SO₄ 50°C에서 6시간 동안 교반 하였다. 반응 초기 무색을 나타내다, 반응 말기에는 연한 황토색으로 변했다. 용액을 실온까지 냉각한 후 물 : CH₂Cl₂ (1:1) 가 들어있는 분액 깔대기에서 CH₂Cl₂ 부분을 추출하여 물과 5% Na₂CO₃ 수용액으로 씻어준 후 NaCl 수용액으로 씻어준다. MgSO₄로 건조시켜 12시간 방치한 후 건조제를 감압 필터하여 여과하였다.

Alumina를 충전제로 사용한 column chromatography법에 의하여 ethylacetate : chloroform (1 : 1)로 용리시켜 연한황토색 고체물을 얻었다. 이것을 다시 Methanol로 재결정하여 흰색 고체물 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=O), ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 3.54(m, 20H, -CH₂-O-CH₂), 3.76(m, 1H, -(CH₂)₂CH-O-CH₂), 4.21(d, 2H, C=O-CH₂-) 6.37~7.46(m, 4H, Ar-H), ¹³C-NMR(CDCl₃, δ): 42.8, 68.4, 68.5, 70.9, 71.2, 71.8, 108.5, 109.5, 112.4, 128.0, 155.0, 152.2, 155.0, 156.9, 120.4, 128.0, 162.0, 171.0 MS(EI): m/e 496.

3. 결과 및 고찰

합성된 coumarin을 포함하는 crown ether 1의 ¹H-NMR 스펙트럼에서 13 ppm근처에서 나오던 카복시릭 양성자도 사라진 것으로서 생성물을 확인할수있으며, 3.54ppm에서 crown ether의 -CH₂-O-CH₂의 다중항 14개의 양성자로 나타났다. 에스테르에 해당하는C=O-CH₂-의 양성자는 이중항으로 2개의 양성자를 확인했으며, coumarin의 벤젠고리에 있는 양성자는 6.37~7.46ppm에서 다중항으로 4개의 양성자가 각각 확인되었다. 한편 ¹³C-NMR스펙트럼에서는 42.8, 68.4, 68.5, 70.9, 71.2, 71.8, 75.7, 108.5, 109.5, 112.4, 128.0, 155.0, 152.2, 155.0, 156.9, 120.4, 128.0, 162.0, 171. 피이크를 확인함으로 생성물을 확인할 수 있었다.

IR 스펙트럼에서 1660 cm^{-1} 에 -C=O 흡수띠가 강하게 나타났고, 1035 cm^{-1} 에 -C-O-C 흡수띠가 강하게 나타났다. 질량 스펙트럼에서 분자량에 해당하는 406에 흡수띠가 나타난 것으로서 생성물을 확인하였다.

또한 합성된 coumarin을 포함하는 crown ether 2의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 13 ppm 근처에서 나오던 카복시릭 양성자도 사라진 것으로서 생성물을 확인할수있으며, 3.54ppm에서 crown ether의 $\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$ 의 다중항 18개의 양성자로 나타났다. 에스테르에 해당하는 $\text{C=O-CH}_2\text{-}$ 의 양성자는 이중항으로 2개의 양성자를 확인했으며, coumarin의 벤젠고리에 있는 양성자는 6.37~7.46ppm에서 다중항으로 4개의 양성자가 각각 확인되었던편 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서는 42.8, 68.4, 68.5, 70.9, 71.2, 71.8, 75.7, 108.5, 109.5, 112.4, 128.0, 155.0, 152.2, 155.0, 156.9, 120.4, 128.0, 162.0, 171. 피이크를 확인함으로 생성물을 확인 할 수 있었다.

IR 스펙트럼에서 1660 cm^{-1} 에 -C=O 흡수띠가 강하게 나타났고, 1035 cm^{-1} 에 -C-O-C 흡수띠가 강하게 나타났다. 질량 스펙트럼에서 분자량에 해당하는 452에 흡수띠가 나타난 것으로서 생성물을 확인하였다.

또한 합성된 coumarin을 포함하는 crown ether 3의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 13 ppm 근처에서 나오던 카복시릭 양성자도 사라진 것으로서 생성물을 확인할수있으며, 3.54ppm에서 crown ether의 $\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$ 의 다중항 18개의 양성자로 나타났다. 에스테르에 해당하는 $\text{C=O-CH}_2\text{-}$ 의 양성자는 이중항으로 2개의 양성자를 확인했으며, coumarin의 벤젠고리에 있는 양성자는 6.37~7.46ppm에서 다중항으로 4개의 양성자가 각각 확인되었다.

한편 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서는 42.8, 68.4, 68.5, 70.9, 71.2, 71.8, 75.7, 108.5, 109.5, 112.4, 128.0, 155.0, 152.2, 155.0, 156.9, 120.4, 128.0, 162.0, 171. 피이크를 확인함으로 생성물을 확인할 수 있었다.

IR 스펙트럼에서 1660 cm^{-1} 에 -C=O 흡수띠가 강하게 나타났고, 1035 cm^{-1} 에 -C-O-C 흡수띠가 강하게 나타났다. 질량 스펙트럼에서 분자량에 해당하는 496에 흡수 띠가 나타난 것으로서 생성물을 확인하였다.

Fig. 2.에서 합성된 coumarin을 포함하는

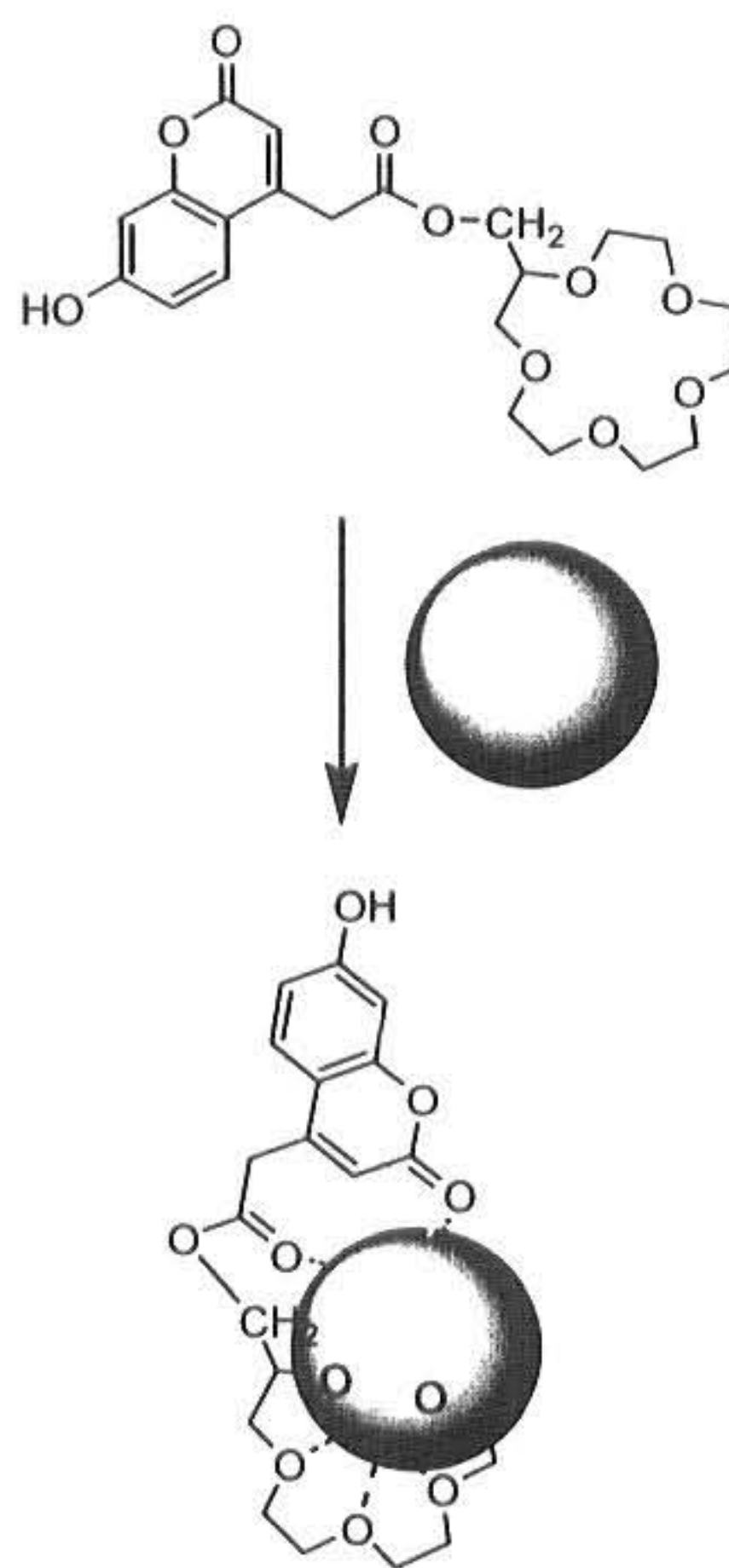


Fig. 2. Chelation of 15-crown-5 ether containing coumarin and Cs picrate.

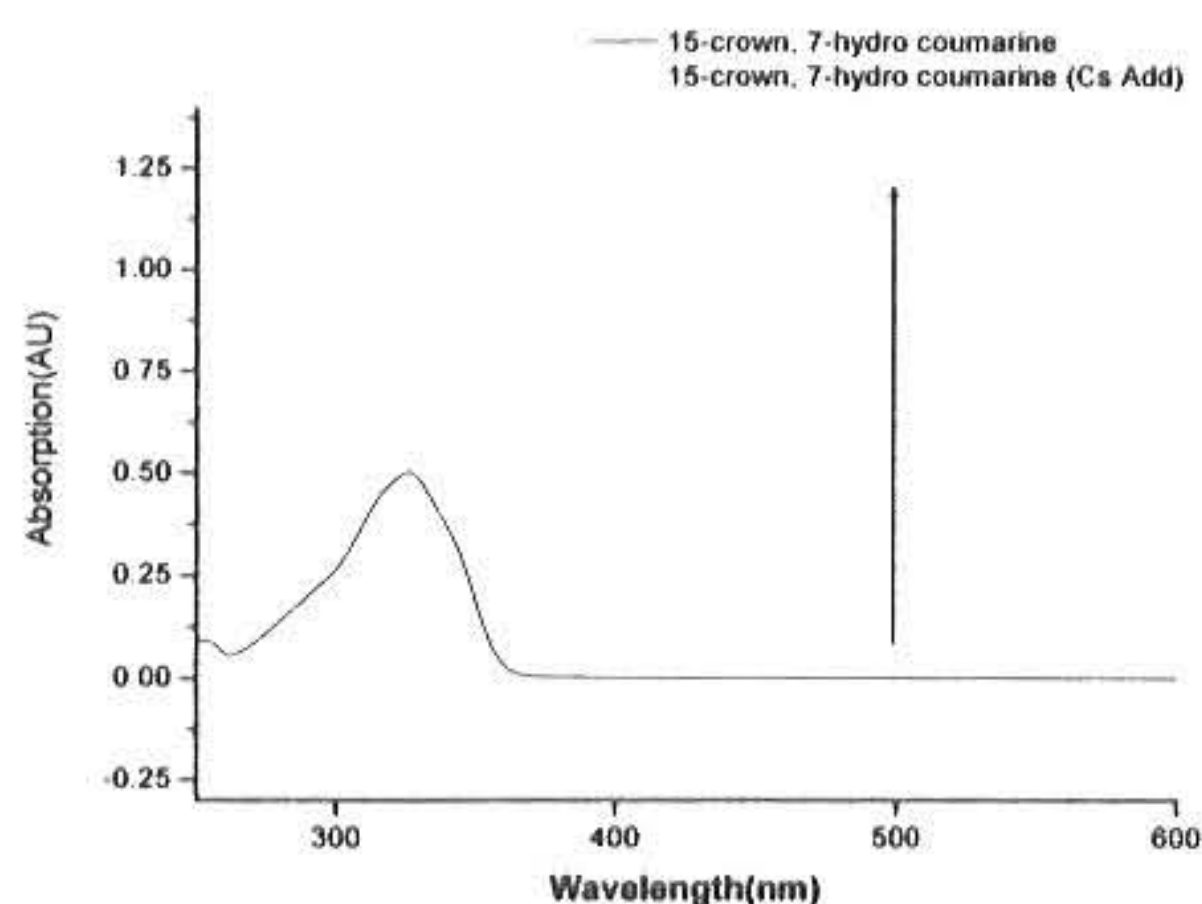


Fig. 3. The uv-visible spectrum of 15-crown-5 ether containing coumarin and after adding Cs picrate

crown ether 2을 금속 Cs^+ 이온의 착물을 형성하는 과정을 나타낸 것이다. 15-crown-5의 cavity는 Na^+ 이온크기에 해당하는 것이지만 Cs^+ 이온과 착물을 용이하게 하는 것으로 Fig. 3. 및 Fig. 4.에서 보여주고 있다. Fig. 3.은 UV-Visible 분광기를 이용하여 coumarin을 포함하는 crown ether 2과 금속 Cs^+ 이온을 첨가한 후의 그림을 나타낸 것으로 금속의 첨가후 흡광도가 증가하는 것을 보여 주고 있다. 한편 Fig. 4.에서는 동일하게 coumarin을 포함하는

crown ether 2와 금속 Cs⁺이온을 첨가한 후의 그래프를 각각 형광분광기를 통하여 나타내었다. Fig. 3. 및 Fig. 4.에서 통하여 Cs⁺의 착물은 소위 lariat(밧줄)효과를 나타낼 수 있는 것으로 coumarin에 있는 산소 원자에 있는 비 결합 원자쌍이 적극적으로 금속이온을 포획하는데 참여하고 있다. 이러한 과정을 통하여 crown ether 2 그동공보다 훨씬 큰 Cs⁺이온도 잘 잡을 수 있는 것으로 생각된다. 보다 정량적인 보충 실험이 필요한 것으로 생각된다.

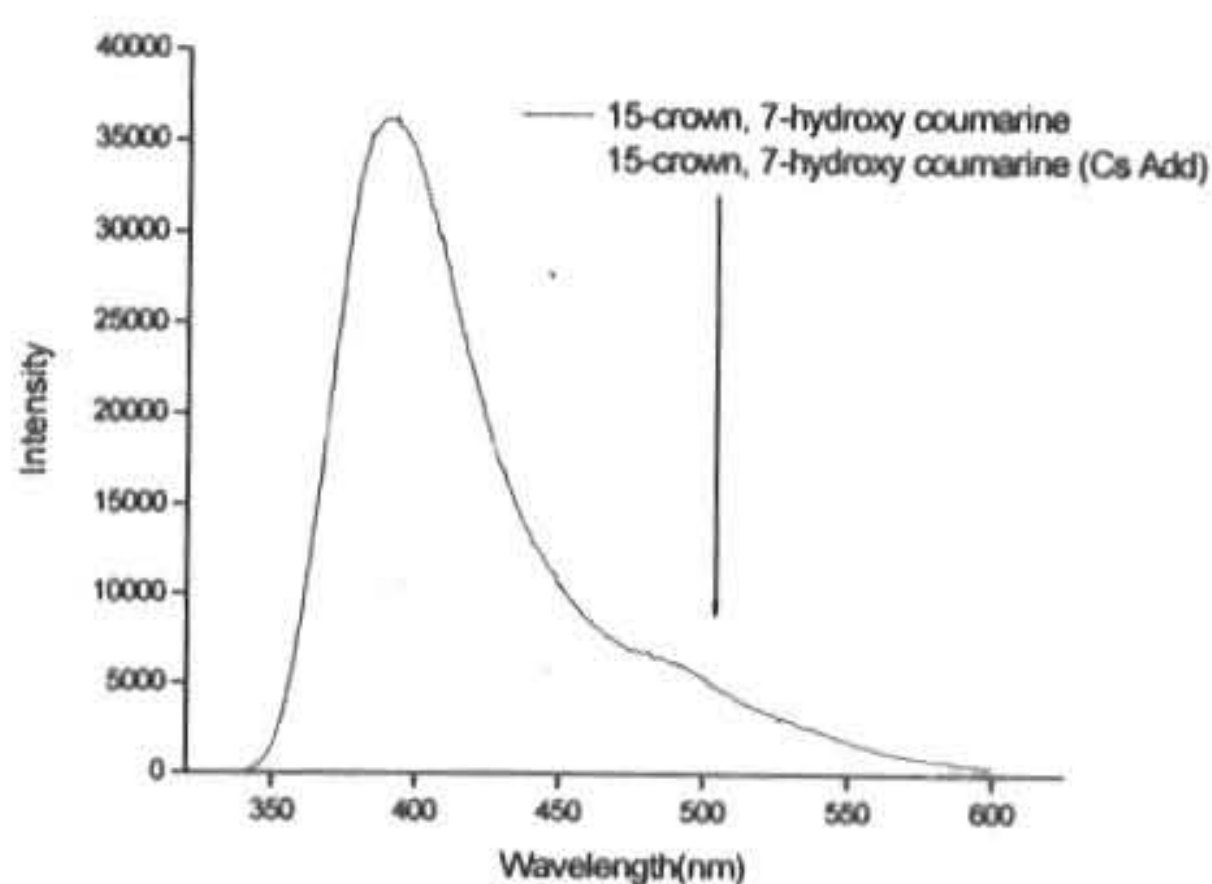


Fig. 4. The fluorescence intensity of 15-crown-5 ether containing coumarin and after adding Cs picrate.

이러한 과정을 통하여 합성된 coumarin을 포함하는 crown ether 2 는 coumarin을 포함하는 lariat crown ether 로써의 알칼리 금속과의 특이적 착물을 할 것으로 예측이 가능하며 보다 상세한 물성연구는 다음 논문에 발표하려한다.

위 논문은 2002년 대구대학교 학술지원비에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 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.

(2003년 1월 18일 접수, 2003, 5월 25일 채택)