

## 단 신

# 나프탈렌과 결합된 페로세닐 칼콘의 탈용매 고상합성, X-선 구조분석 및 전기화학 특성

손경인 · 노동윤\*  
서울여자대학교 화학과  
(2007. 7. 25 접수)

## Solvent-free Synthesis, X-ray Structure Analysis and Electrochemical Properties of Ferrocenylchalcone containing Naphtalenyl Group

Kyung-In Son and Dong-Youn Noh\*

Department of Chemistry, Seoul Women's University, Seoul 139-774, Korea  
(Received July 25, 2007)

주제어: 페로세닐칼콘, 고상반응, X-선 구조분석, 나프탈렌, 전기화학

Keywords: Ferrocenylchalcone, Solvent-free Reaction, X-ray Structure Analysis, Naphthalene, Electrochemistry

페로센은 그 합성법이 발표된 이후 가역적인 단일 전자 산화-환원 특성과 다양한 화학반응에 의하여 여러 가지 화합물의 구성성분으로 사용되어 왔다.<sup>1</sup> 특히 페로센이 방향족 화합물(R)과 에논(enone)기로 연결된 페로세닐 칼콘(ferrocenylchalcone: Fc-COCH=CHR) 화합물은 염기 촉매하에서 아세틸페로센과 방향족 화합물의 알데하이드 유도체(또는 그 반대 조합)의 알돌 축합반응으로 손쉽게 합성할 수 있다.<sup>2</sup> 지금까지 이 화합물에 대한 다양한 합성법이 보고되었는데, 그 가운데에는 용액 속에서 가열하는 환류반응법<sup>3,6</sup> 뿐만 아니라 건조한 상태에서 두 반응물을 촉매와 함께 갈아서 반응시키는 탈용매 고상반응법(solvent-free solid-phase reaction),<sup>7,8</sup> 초음파로 반응을 일으키는 초음파 반응법,<sup>9</sup> 그리고 마이크로파로 반응을 일으키는 방법<sup>10</sup> 등이 있다. 이 가운데 고상반응법은 용매를 사용하지 않기 때문에 합성이 간편하고 빠를 뿐만 아니라 친환경적이라는 장점이 있다.<sup>7</sup>

여러 가지 방향족 화합물과 연결된 페로세닐 칼콘 화합물은 말라리아 치료물질인 클로로퀴논에 내성을 갖는 변종에 대하여 활성을 나타내는 것으로 보고된 바 있다.<sup>3</sup> 그러나 이러한 활성물질에 대한 간단한 합성법과 활성도에 대한 보고만 있을 뿐 이 물질들에

대한 상세한 전기화학적 및 구조적 분석이 보고된 예는 그리 많지 않다. 따라서 본 논문에서는 여러 가지 항 말라리아 활성(antimalarial activity)을 갖는 화합물 가운데 방향족 화합물로 나프탈렌을 사용한 Fc-COCH=CH(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>) (Fc-Naph으로 약칭함) 화합물에 대하여 고상반응법에 의한 합성, 분광학적 분석, X-선 구조분석 그리고 전기화학적 분석을 수행하여 이 화합물의 특성을 조사하였다.

## 실 험

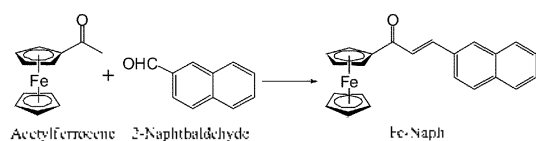
### 시약 및 기기

본 실험에서 사용한 모든 시약은 특급시약을 구입하여 정제하지 않고 그대로 사용하였다. IR 스펙트럼은 MIDAC FT-IR 분광광도계를 사용하여 KBr 펠릿 형태로 4000 cm<sup>-1</sup>-400 cm<sup>-1</sup> 구간에서 측정하였다. <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼은 CDCl<sub>3</sub> 용매에 녹여 Bruker Avance 500 분광계를 이용하여 측정하였다. UV-vis 스펙트럼은 여러 가지 용매에 녹여 HP 8452A Diode array 분광계로 측정하였다. 질량분석 스펙트럼은 JMS-700 Mstation을 사용하여 FAB(Fast-Atom Bombardment) 방법으로 측정하였다.

Fc-Naph 화합물의 전기화학적 특성은 실온에서 CHI 620A Electrochemical Analyzer(CHI Instrument Inc.)를 사용하여 순환 전압-전류 분석법(Cyclic Voltammetry)으로 다음과 같은 조건에서 측정하였다: 0.1 M [(n-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>)<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub> 전해질과 시료 1.0 mM을 녹인 아세토니트릴 용액 10 mL에 백금 작업전극( $r=0.8$  mm), Ag/Ag<sup>+</sup> 표준전극 그리고 백금선( $\phi=0.5$  mm) 상대전극을 사용하고, 50 mV s<sup>-1</sup>의 속도로 스캔하였다. 아세틸 페로센과 나프탈데하이드의 전기화학 특성을 Fc-Naph과 비교하기 위하여 같은 조건에서 측정하였다. 측정된 순환 전압-전류 곡선(Cyclic Voltammogram: CV)은 Fe/Fe<sup>+</sup>(E<sub>1/2</sub>=0.477 V) 값으로 보정하였다.

#### 화합물의 합성

아세틸 페로센(acetylferrocene: 228 mg, 1 mmol)과 2-나프탈데하이드(2-naphthaldehyde: 156 mg, 1 mmol) 그리고 수산화나트륨(NaOH: 200 mg, 5 mmol)을 막자시말에 넣고 고르게 섞으면서 힘을 주어 간다. 이 혼합물을 30분간 80-90 °C에서 물 증탕하여 반응을 완결시킨다(Scheme 1). 이렇게 3-계상에서 반응시킨 혼합물에서 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>를 사용하여 최종생성물을 추출한 후 MgSO<sub>4</sub>로 건조시킨다. MgSO<sub>4</sub>를 여과하고 용매를 제거하여 얻은 최종생성물(Fc-Naph)을 칼럼 크로마토그래피(SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>=2:1)를 사용하여 정제하였으며, X-선 구조분석을 위한 단결정은 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>를 사용하여 용매확산법으로 육상하였다. 수득률: 73%(245 mg). 녹는점: 208-209 °C. FAB-MS(*m/z*): 366.2(M<sup>+</sup>). FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3093 (Cp C-H), 1650 (C=O), 1587 (C=C), 1454, 1376, 1297, 1081 (C=C), 822 (Cp C-H), 754, 709 (C-H), 502, 478 (Cp-Fe). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.05 (1H, CH, s), 7.97 (1H, *J*=15.6 Hz, CH, d), 7.88 (3H, CH, m), 7.81 (1H, *J*=1.6 Hz, *J*=8.6 Hz, CH, dd), 7.53 (2H, CH, m), 7.24 (1H, *J*=16.1 Hz, CH, d), 4.96 (2H, *J*=1.9 Hz, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, t), 4.61 (2H, *J*=1.9 Hz, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, t), 4.24 (5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, s).



Scheme 1. Synthetic process of Fc-Naph.

#### X선 구조분석

Fc-Naph 단결정(0.54×0.11×0.07 mm)의 X-선 회절 데이터는 273(2)K에서 흑연으로 단색광화한 Mo K<sub>α</sub> radiation( $\lambda=0.71073\text{Å}$ )을 사용한 Bruker SMART APEXII diffractometer로 1.52°≤ $2\theta$ ≤27.39° 구간에서 얻었다. 화합물의 결정구조는 SHELXTL 프로그램과<sup>11</sup> WinGX 소프트웨어 패키지를<sup>12</sup> 사용하여 직접법을 적용시켜 해석하였으며, 수소원자를 제외한 모든 원자들에 대한 좌표는 최소자승법을 이용한 정밀화 과정을 통하여 결정하였다. 모든 수소원자들의 위치는 기하학적 구조를 고려하여 Riding 모델을 적용시켜 계산하여 결정하였다. 수소원자를 제외한 모든 원자들의 위치와 온도인자는 비등방적으로 정밀화하였으며, 최종 정밀화에서 얻어진 *R* 값은 0.051이다. 회절실험에서 얻은 결정학적 자료와 실험조건들은 Table 1에 정리하였으며, 중요한 결합길이와 각도는 Table 2에 정리하였다. Fc-Naph의 분자구조(Fig. 1)와 단결

Table 1. Crystal data and structure refinement parameters for Fc-Naph.

Empirical formula	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> Fe O
Formula weight	336.22
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
<i>a</i> (Å)	21.492 (8)
<i>b</i> (Å)	5.883 (2)
<i>c</i> (Å)	28.431 (10)
$\beta$ (°)	109.538 (9)
Volume (Å <sup>3</sup> )	3388 (2)
<i>Z</i>	8
<i>R</i> /( <i>wR</i> 2)/[I>2 $\sigma$ (I)]	0.0510 (0.1027)

Table 2. Selected bond lengths[Å] and angles [°] for Fc-Naph.

C(10)-C(11)	1.476(5)
C(11)-O(1)	1.233(4)
C(11)-C(12)	1.475(5)
C(12)-C(13)	1.325(5)
C(13)-C(14)	1.461(5)
Fe(1)-C(Fe)	2.024(3) - 2.058(3)
C(Fe)-C(Fe)	1.402(5) - 1.427(4)
C(Naph)-C(Naph)	1.362(6) - 1.426(5)
O(1)-C(11)-C(12)	121.7(3)
O(1)-C(11)-C(10)	120.2(3)
C(12)-C(11)-C(10)	118.1(3)
C(13)-C(12)-C(11)	121.4(3)
C(12)-C(13)-C(14)	128.7(3)

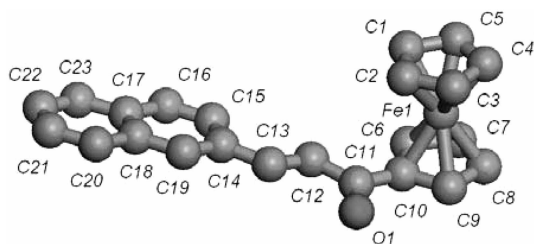


Fig. 1. Molecular structure of Fe-Naph with the numbering scheme.

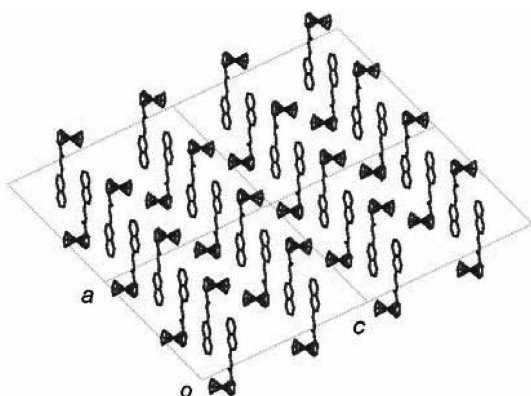


Fig. 2. Molecular packing of Fe-Naph projected in ac-plane.

정내 팩킹 구조(Fig. 2)의 그래픽은 Accelrys사의 MS Modeling 4.0 프로그램을 사용하여 그렸다.

### 결과 및 고찰

용매를 사용하지 않고 막자사람에서 고체상태의 반응물들을 갈아서 반응시키는 탈용매 고상반응법(solvent-free solid-phase reaction)에서는 시료를 기는 힘에 의하여 반응이 진행되므로 가능한 반응물이 고르게 섞이도록 하여 힘을 주어 기는 것이 중요하다. 실제로 반응물을 기는 시간과 주어지는 힘의 세기에 따라서 생성물의 수득률이 크게 차이나는 것을 확인할 수 있었다. 이 반응을 환류법으로 유기용매에서 반응시켜도 고상반응법에서의 최대 수득률과 비슷한 수득률로 얻을 수 있었다. 그러나 고상반응에서는 유기용매를 사용하지 않으므로 이 반응이 보다 환경 친화적인 반응법이라 할 수 있다. 합성된 화합물(Fe-Naph)은 정제과정을 거쳐 FAB-MS, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV-vis 분광법으로 분석하여 확인하였다.

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 용매를 사용하여 육성된 단결정으로 상온에서 X선 구조분석을 수행하였다. Fe-Naph 화합물 단결정은 C2/c 공간군을 갖는 단사정계 결정으로 육성되었으며, 셀 파라미터는 a=21.492(8)Å, b=5.883(2)Å, c=28.431(10)Å, β=109.538(9)°로 분석되었다. 페로센의 C-C 결합거리(1.402(5)–1.427(4)Å)와 나프탈렌에서의 결합거리(1.362(6)–1.426(5)Å)는 오차범위 안에서 문헌값<sup>13</sup>과 일치하였다. 분자내 에논(enone)기에 존재하는 세 개의 C-C 단일결합 길이의 평균값은 1.471(5)Å으로 단일결합을 이루는 탄소 원자의 공유결합 반지름의 합(1.54Å)<sup>13</sup>보다 짧다. 이것은 Fe-Naph 분자 전체에 π-전자의 비편재화가 존재할 가능성을 의미한다. 분자구조에서 나프탈렌 기-에논 기-Cp 고리가 거의 한 평면상에 위치하는 결과가 이러한 비편재화의 가능성을 뒷받침해준다. 나프탈렌과 페로센을 연결하는 에논은 C11-C12 단일결합을 중심으로 s-cis 구조를 하고 있으며, C13-C12-C11-O1 뒤틀림 각(torsion angle)은 4.9°로 거의 동일한 평면에 있다고 할 수 있다. 또한 C16-C15-C14-C13 뒤틀림 각은 175.6°로 나프탈렌과 에논기가 4.4° 이내의 범위에서 같은 평면에 있으며, C8-C9-C10-C11 뒤틀림 각은 -173.3°로 Cp 고리와 에논기가 이루는 평면이 약 6.7° 이내의 범위에서 같은 평면에 있음을 알 수 있다. Fe-Naph 단결정의 구조는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 ab-면에 존재하는 나프탈렌과 페로센 평면이 c-축 방향으로 서로 교대로 배열되어 있으나, 나프탈렌-나프탈렌 또는 나프탈렌-페로센 사이의 짧은 거리 상호작용은 관찰되지 않았다. 두 개의 인접한 나프탈렌 기는 서로 엇갈려있기 때문에 이들의 겹침은 더욱 기대하기 어렵다.

Fe-Naph 화합물의 용액에서의 특성을 확인하기 위하여 극성이 서로 다른 아세트니트릴, 에탄올, 메탄올 그리고 클로로포름 용매에서 UV-vis 스펙트럼을 측정하였다(Table 3). 나프탈렌기의 π→π\* 전이, 에논기의 n→π\* 전이, 그리고 페로센기의 π→π\* 전이는 용매의 극성에 대한 의존성이 매우 약하거나 없었다. 그러나 페로센의 d→d 전이는 용매 의존성이 커서 최대 20 nm의 차이를 보여주고 있다. 용액 상태에서 전자흡수 스펙트럼의 용매 의존성은 그 물질이 비전형 광학특성을 가진 기능성을 나타내는 척도로 사용된다. Fe-Naph 화합물의 비전형 광학특성에 대한 연구는 다른 페로세닐 칼콘 화합물과 함께 진행 중에 있다.

Table 3. UV-vis data measured in various solvents (nm)

Solvent (polarity)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (Naph)	$n \rightarrow \pi^*$ (enon)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (Fc)	d $\rightarrow$ d (Fc)
CH <sub>3</sub> CN (5.8)	270/280	318	360(sh)	492(br)
EtOH (5.2)	272/282	324	366(sh)	508(br)
MeOH (5.1)	272/280	324	362(sh)	512(br)
CHCl <sub>3</sub> (4.1)	274/284	324	364(sh)	500(br)

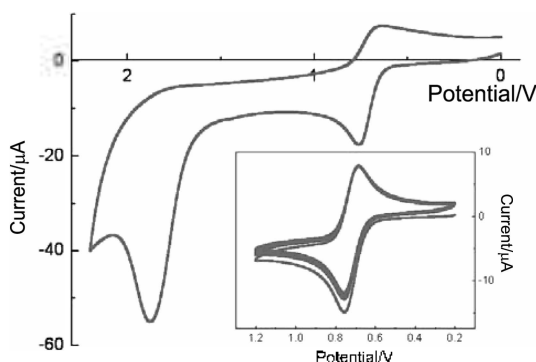


Fig. 3. Cyclic voltammogram(CV) of Fc-Naph reversibly scanned between 0.0 V and +2.2 V. Inset: Reversible CV scanned between +0.2 V and +1.2 V for five times successively.

Fc-Naph 화합물의 전기화학적 산화-환원 기동을 알아보기 위하여 아세토니트릴 용액에서 순환 전압-전류 분석법으로 측정하였다. 0.0 V에서 +2.2 V의 전압 범위에서 측정한 CV에서 보는 바와 같이(Fig. 3), 이 화합물은  $E_{pa} = -1.878$  V에서 비가역적인 나프탈렌의 산화피크를 나타내는데, 이것은 반응물인 나프탈렌 하이드의 산화피크( $E_{pa} = -2.032$  V)보다 낮은 산화전위 값을 갖는다. 이러한 결과는 X-선 구조에서 설명한 바와 같이, Fc-Naph 화합물에서 나프탈렌기가 예논기에 의하여  $\pi$ -전자가 풍부한 페로센과 연결되어 비편재화 됨으로 인하여 산화전위가 낮아지는 것으로 설명할 수 있다. 또한 Fc-Naph의 CV에서 Fc/Fc'에 해당하는 가역적인 산화-환원 피크가  $E_{1/2} = +0.698$  V( $\Delta E = +0.127$  V)에서 측정되었으며, 이 전위 값은 반응물인 아세틸 페로센의 값( $E_{1/2} = +0.784$  V,  $\Delta E = -0.083$  V)보다  $-0.086$  V 만큼 낮았다. 이 결과 역시 Fc-Naph에서 예논기에 의한 전자의 비편재화에 의한 것으로 설명할 수 있다. 이 피크의 가역성을 확인하기 위하여 +0.2~+1.2 V 사이에서 5차례 연속으로 가역적인

스캔을 하여 얻은 CV를 Fig. 3(inset)에 나타내었다. 대칭적인 피크 모양을 나타내는 이 CV는 나프탈렌기의 영향을 받지 않은 Fc/Fc'의 가역적인 산화-환원에 해당하는 것으로  $E_{1/2} = -0.719$  V( $\Delta E = +0.073$  V)의 전위 값을 나타낸다.

이 논문은 2007학년도 서울여자대학교 비문학술연구비의 지원을 받았음. X-선 구조분석을 도와준 홍창섭 교수(고려대학교 화학과)에게 감사드립니다.

## 인용문헌

- Hayashi, T.; Togni, A. (eds.), *Ferrocenes*, VCH, Weinheim, **1995**.
- Schlogl, K.; Egger, H. *Monatsh Chem.* **1963**, *94*, 376.
- Wu, X.; Wilairat, P.; Go, M. -L. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 2299.
- Belavaux-Nicot, B.; Fery-Forgues, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1821.
- Tarraga, A.; Molina, P.; Curiel, D.; Lopez, J. L.; Velasco, M. D. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14701.
- Tarraga, A.; Molina, P.; Lopez, J. L. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2479.
- Liu, W.; Xu, Q.; Chen, B.; Ma, Y. *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 171.
- Liu, W.; Xu, Q.; Chen, B.; Liang, Y.; Ma, Y.; Liu, W. *J. Organometal. Chem.* **2001**, *637*, 782.
- Ji, S. J.; Shen, Z. L.; Wang, S. Y. *Chin. Chem. Lett.* **2003**, *14*, 663.
- Villemain, D.; Martin, B.; Puciova, M.; Toma, S. *J. Organometal. Chem.* **1994**, *484*, 27.
- Sheldrick, G. M. *SHELXTL*, ver.5 Bruker AXS: Madison, Wisconsin, 1995.
- Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
- Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F. *Inorganic Chemistry*, 4th ed., Oxford, UK, **2006**.