

새로운 Bichromophore 화합물들의 합성

김정환* · 김영은
영남대학교 이과대학 화학과
(2007. 10. 8 접수)

Synthesis of New Bichromophore Compounds

Jung-Hwan Kim* and Yeung-Eun Kim

Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea
(Received October 8, 2007)

요 약. 분자내에서의 에너지 전달 구조로 이용될 수 있는 α,ω -Bis[4,6-Bis(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-pyrimidine-5-yl]alkane 화합물들, α,ω -Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-(2-cyanomethylquinolyl)-pyrimidine-5-yl]alkane 화합물들, α,ω -Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]-alkane 화합물들 그리고 α,ω -Bis[4-(2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]alkane 화합물들이 합성되었다. 화합물들에 대한 구조를 분광학적인 방법으로 분석하였다.

주제어: H-킬레이트, BF₂-킬레이트, Bichromophore 화합물들

ABSTRACT. α,ω -Bis[4,6-Bis(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)pyrimidine-5-yl]alkanes, α,ω -Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-(2-cyanomethylquinolyl)pyrimidine-5-yl]alkanes, α,ω -Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]alkanes and α,ω -Bis[4-(2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]alkanes as the frame of "intramolecular energy transfer" system have been synthesized. Structures of the target compounds were identified by spectra methods.

Keywords: H-Chelate, BF₂-Chelate, Bichromophore Compounds

서 론

어떤 model 화합물의 경우 nonconjugated chromophores에서 intramolecular energy transfer가 일어난다는 것은 Hammond등 많은 연구가들에 의해서 실험적으로나 이론적으로 상세히 연구되어졌다.¹⁻³ Schaefer는 두개의 분리된 chromophore 사이에서도 intramolecular energy transfer가 일어나며, 이때 여기된 에너지는 donor chromophore로부터 acceptor chromophore로 높은 효율로 빨리 이동된다는 사실을 알게 되었다. 또 전이시간이 10⁻¹²초보다 짧기 때문에 형광물질이 더 유리한 chromophore가 될 수 있음을 밝혔다.⁴ 이러한 사실들을 바탕으로 Luetke는 "donor-acceptor" system

을 "Foerster energy transfer"에 이용한 결과, 효율이 큰 difluorophoric laser dyes를 합성할 수 있었다.⁵ 본 연구에서는 nonconjugated chromophore system에서 donor chromophore와 acceptor chromophore가 대칭인 화합물들을 합성하였다. 즉 동일한 주계(donor)와 받계(acceptor) 분자 사이를 methylene 사슬로 연결시켰으며, 두 분자 사이의 거리는 5종류의 methylene 사슬로 조정하였다. 또 본 실험에서 합성된 chromophore 화합물들 중에서 α,ω -Bis[4-(2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]alkane 화합물(8)을 제외한 화합물(9), (10), (11)들이 모두 형광을 나타내었다. 이들 화합물들에 대한 구조 확인과 물리적 성질들을 연구하였다.

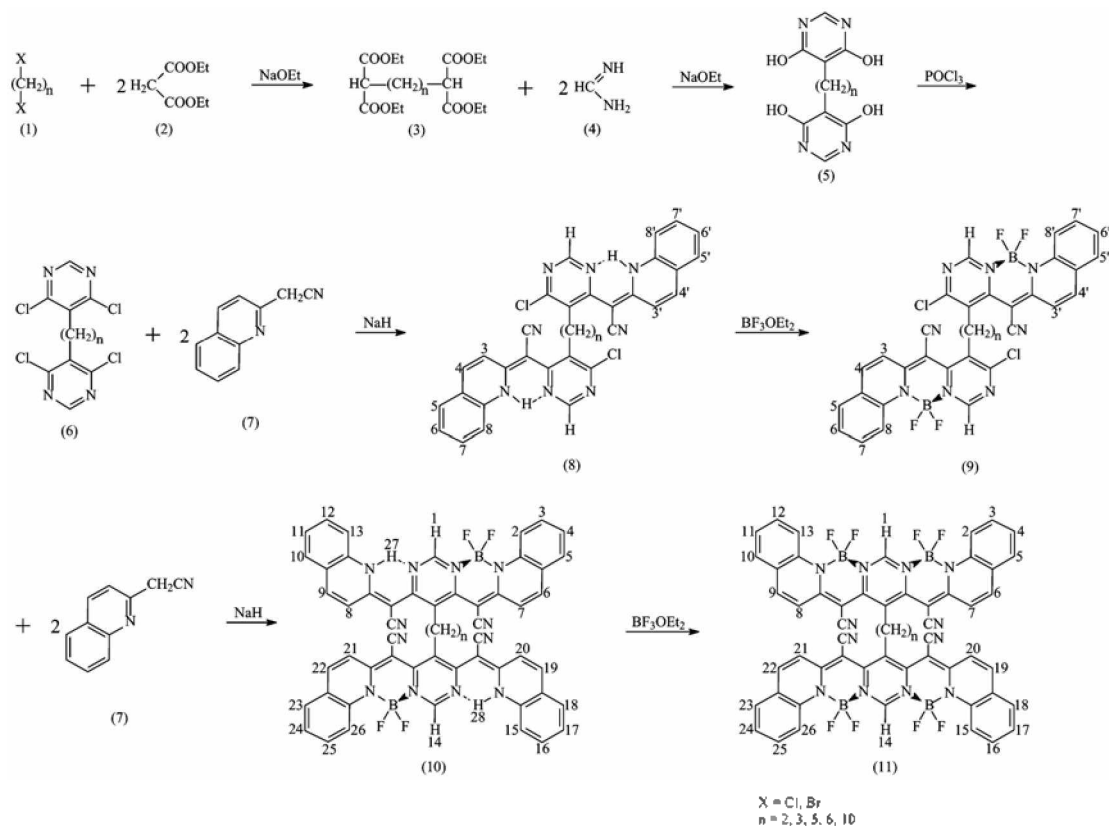
결과 및 고찰

본 실험에서 합성된 bichromophore 유도체들의 합성과정은 Scheme 1에 나타내었다.

¹H NMR 스펙트럼에 의한 구조확인. 화합물(8)의 H-chelate와 화합물(10)의 H-chelate proton은 $\delta=16.3$ 과 $\delta=15.4$ 부근에서 각각 나타난다. 이러한 chemical shift 값의 차이는 pyrimidine 질소 원자의 전자 밀도가 BF₂-chelate에 의해서 감소되기 때문이다. 또 화합물(8)의 경우 pyrimidine의 proton들이 $\delta=8.6$ 정도에서 단일 peak로 나타난다. 그러나 화합물(9)에서는 pyrimidine의 proton들이 BF₂의 불소 원자들과 상호작용하기 때문에 $\delta=8.7$ 정도로 chemical shift 값이 증가되면서 약간 broad한 단일 peak로 나타난다. 이와 같이 H-chelate 화합물들이 BF₂-chelate 화합물들로 바뀔 경우 BF₂의 불소 원자들과 상호작용할 수 있는 proton들은 항상 증가된 chemical shift 값과 broad한 peak를 나타내는 현상을 보였다. 화합물(8)의

H-chelate proton은 quinoline의 proton H3 또는 proton H3'와 $J=1.5\text{Hz}$ 의 coupling constant 값을 나타낸다. 그러나 BF₂-chelate와 H-chelate를 함께 가지고있는 화합물(10)의 경우 BF₂-chelate의 전자 잡아당기는 영향 때문에 H-chelate의 proton과 quinoline의 proton H8 또는 proton H20은 $J=1.8\text{Hz}$ 의 coupling constant 값을 나타내었다.

합성. 화합물(3)에서 $n=1,2,3,5,6,10$ 인 경우 문헌들을 참고로 하여 합성할 수 있었다.⁶⁻⁹ 그러나 반응물이 1,4-dibromobutane인 경우 염기성 반응조건에서는 치환반응보다는 제거반응($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)과 고리화 반응($(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$)이 주로 일어나므로 $n=4$ 인 화합물(3)은 얻을 수 없었다. 특히 화합물(3)의 합성에서는 고리화반응을 최소화할 수 있는 반응조건을 적용시켰다. 또 미반응물질이나 제거반응으로 생성된 물질 그리고 고리화반응으로 만들어진 물질들보다는 생성물의 분자량이 크므로 감압증류에 의해서 쉽게 생성물을 분리할 수 있었다. 화합물(5)와 화합



Scheme 1.

물(6)은 문헌들을 참고로하여 합성하였다.¹⁰⁻¹⁴ 화합물(4)의 formamidine acetate는 Aldrich 제품을 사용하였으며, 화합물(7)은 본 연구자의 논문에 소개된 방법으로 합성하였다.¹⁴ H-chelate 화합물(8)과 (10)은 본 연구자의 논문들을 참고로 하여 합성하였다.^{14,17} BF₂-chelate 화합물(9)와 (11)은 본 연구자의 논문에 의해서 합성되었다.¹⁷ 이들 BF₂-chelate 화합물들이 형광물질임을 UV Lamp에 의해서 쉽게 확인할 수 있었다. 이렇게 합성된 화합물들은 모두 대칭구조의 chromophore 유도체들이다. 화합물(8)은 비형광성 대칭 chromophore 화합물이며, 화합물(9)와 화합물(10) 그리고 화합물(11)은 모두 형광성 대칭 chromophore 화합물들이다.

결 론

새로운 광 증폭 소재의 개발 및 Laser 염료의 개발은 현대 산업사회의 발전에 매우 중요한 기여를 할 수 있다. 따라서 본 연구에서 합성된 화합물(9), (10) 그리고 (11)은 정전기적 상호작용에 의한 Foerster 이론과 전자교환 상호작용에 의한 Dexter 이론에 부합된 구조의 화합물들이므로 intramolecular 에너지 이동과 전자 이동 연구에 필요한 모델 화합물이 될 수 있을 것으로 생각된다.

본 논문은 영남대학교 2006학년도 연구년제II에 의하여 수행되었다.

실 험

UV-Vis 스펙트럼은 HP8452A, ¹H NMR 스펙트럼은 Bruker AM-300, mass 스펙트럼은 Shimadzu GCQP-100을 사용하여 얻었으며, 녹는점 측정은 Electrothermal 1A 9100을 사용하였다.

1) Ethyl-alkanes- $\alpha,\alpha',\omega,\omega'$ -tetracarboxylate(3)의 합성

화합물(3)은 문헌들을 참고로 하여 합성하였다.⁶⁻⁹ 생성된 화합물은 감압증류에 의하여 분리하였다. 이때 가장 높은 온도에서 화합물(3)들이 분리되었다.

ethyl-butane-1,1',4,4'-tetracarboxylate는 ethylchloride와 diethylmalonate를 반응시킨 결과 10%의 수율로 합성되었다. ¹H NMR(CDCl₃): δ 4.16(q, 8H, 4OCH₂CH₃), 3.30(t, *J*=7.0Hz, 2H, CH(CH₂)₂CH), 2.86

(m, 4H, CH(CH₂)₂CH), 1.21(t, *J*=7.0Hz, 12H, 4OCH₂CH₃).

ethyl-pentane-1,1',5,5'-tetracarboxylate는 1,3-dibromopropane과 diethylmalonate를 반응시킨 결과 31%의 수율로 합성되었다. ¹H NMR(CDCl₃): δ 4.16(q, *J*=7.0Hz, 8H, 4OCH₂CH₃), 3.29(t, *J*=7.0Hz, 2H, CH(CH₂)₃CH), 2.84(m, 6H, CH(CH₂)₃CH), 1.20(t, *J*=7.0Hz, 12H, 4OCH₂CH₃).

ethyl-heptane-1,1',7,7'-tetracarboxylate는 1,5-dibromopentane과 diethylmalonate를 반응시킨 결과 68%의 수율로 합성되었다. ¹H NMR(CDCl₃): δ 4.15(q, *J*=7.0Hz, 8H, 4OCH₂CH₃), 3.31(t, *J*=7.0Hz, 2H, CH(CH₂)₅CH), 2.83(m, 10H, CH(CH₂)₅CH), 1.20(t, *J*=7.0Hz, 12H, 4OCH₂CH₃).

ethyl-octane-1,1',8,8'-tetracarboxylate는 1,6-dibromohexane과 diethylmalonate를 반응시킨 결과 96%의 수율로 합성되었다. ¹H NMR(CDCl₃): δ 4.16(q, *J*=7.0Hz, 8H, 4OCH₂CH₃), 3.29(t, *J*=7.0Hz, 2H, CH(CH₂)₆CH), 2.84(m, 12H, CH(CH₂)₆CH), 1.21(t, *J*=7.0Hz, 12H, 4OCH₂CH₃).

ethyl-dodecane-1,1',12,12'-tetracarboxylate는 1,10-dibromodecane과 diethylmalonate를 반응시킨 결과 87%의 수율로 합성되었다. ¹H NMR(CDCl₃): δ 4.15(q, *J*=7.0Hz, 8H, 4OCH₂CH₃), 3.28(t, *J*=7.0Hz, 2H, CH(CH₂)₁₀CH), 2.84(m, 20H, CH(CH₂)₁₀CH), 1.21(t, *J*=7.0Hz, 12H, 4OCH₂CH₃).

2) α,ω -Bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)alkanes(6)의 합성

이들 화합물들은 이미 알려진 방법들과 본 연구자의 논문에 의해서 쉽게 합성될 수 있었다.¹⁰⁻¹⁴ 즉 ethyl-alkanes- $\alpha,\alpha',\omega,\omega'$ -tetracarboxylate와 formamidineacetate를 반응시켜 α,ω -Bis(4,6-dihydroxypyrimidine-5-yl)-alkanes(5)을 합성한 다음 POCl₃에 의한 염소화 반응으로 α,ω -Bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)alkanes(6)을 얻을 수 있었다. 생성물은 Al₂O₃(중성)와 CHCl₃를 사용한 관크로마토그래피로 분리, 정제할 수 있었다. 이러한 방법으로 다음 화합물들을 합성하였다.

1,2-Bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)ethane(6a)의 합성

ethyl-butane-1,1',4,4'-tetracarboxylate(10.4 g, 0.03 mol)와 formamidineacetate(5.21 g, 0.05 mol)를 반응시켜 1,2-Bis(4,6-dihydroxypyrimidine-5-yl)ethane을 합성한 다음 POCl₃로 염소화 반응시켰다. 생성물은 관크로마토그래피로 분리, 정제하였다. 수득량: 3.4 g(35%);

mp 248–250; MS(70eV): m/z (%) 328(M+4, 40), 330 (M–2, 77), 324(M⁺, 65), 288(47), 254(52), 162(100); ¹H NMR(CDCl₃): δ 8.66(s, 2H, pyrimidine), 3.27(br, s, 4H, 2CH₂).

1,3-Bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)propane(6b)의 합성

ethyl-pentane-1,1',5,5'-tetracarboxylate(10.8 g, 0.03 mol)와 formamidineacetate(5.21 g, 0.05 mol)를 반응시켜 1,3-Bis(4,6-dihydroxypyrimidine-5-yl)propane을 합성한 다음 POCl₃로 염소화 반응시켰다. 생성물은 판크로마토그래피로 분리하였다. 수득량: 6.6 g(65%); mp 123–125; MS(70eV): m/z (%) 342(M+4, 30), 340(M–2, 58), 338(M–, 48), 302(35), 267(42), 176(100), 162(77); ¹H NMR(CDCl₃): δ 8.60(s, 2H, pyrimidine), 2.99(t, $J=7.0$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.94(m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$).

1,5-Bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)pentane(6c)의 합성

ethyl-heptane-1,1',7,7'-tetracarboxylate(11.6 g, 0.03 mol)와 formamidineacetate(5.21 g, 0.05 mol)를 반응시켜 1,5-Bis(4,6-dihydroxypyrimidine-5-yl)pentane을 합성한 다음 POCl₃로 염소화 반응시켰다. 생성물은 판크로마토그래피로 분리, 정제하였다. 수득량: 4.6 g(42%); mp 156–158 °C; MS(70eV): m/z (%) 370(M–4, 28), 338(M–2, 55), 366(M⁺, 45), 330(31), 295(53), 190(100), 176(68), 162(40); ¹H NMR(CDCl₃): δ 8.60(s, 2H, pyrimidine), 2.89(t, $J=7.0$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$), 1.94(m, 6H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$).

1,6-Bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)hexane(6d)의 합성

ethyl-octane-1,1,8,8-tetracarboxylate(12.0 g, 0.03 mol)와 formamidineacetate(5.21 g, 0.05 mol)를 반응시켜 1,6-Bis(4,6-dihydroxypyrimidine-5-yl)hexane을 합성한 다음 POCl₃로 염소화 반응시켰다. 생성물은 판크로마토그래피로 분리, 정제하였다. 수득량: 5.0 g(44%); mp 113–115 °C; MS(70eV): m/z (%) 384(M+4, 24), 382 (M–2, 48), 380(M⁺, 40), 344(38), 309(59), 218(32), 204(29), 176(100), 162(22); ¹H NMR(CDCl₃): δ 8.58(s, 2H, pyrimidine), 2.84(t, $J=7.0$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$), 1.52(m, 8H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$).

1,10-Bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)decane(6e)의 합성

ethyl-dodecane-1,1,12,12-tetracarboxylate(13.8 g, 0.03 mol)와 formamidineacetate(5.21 g, 0.05 mol)를 반응시켜 1,10-Bis(4,6-dihydroxypyrimidine-5-yl)decane을 합성한 다음 POCl₃로 염소화 반응시켰다. 생성물

은 판크로마토그래피로 분리, 정제하였다. 수득량: 4.7 g(36%); mp 67–69 °C; MS(70eV): m/z (%) 440(M–4, 20), 438(M–2, 41), 436(M⁺, 34), 400(45), 365(36), 274(54), 260(28), 246(31), 218(38), 162(100); ¹H NMR(CDCl₃): δ 8.56(s, 2H, pyrimidine), 2.83(t, $J=7.0$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2-$), 1.50(m, 16H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2-$).

3) H-chelate 화합물(8), (10)의 합성방법

H-chelate 화합물들은 본 연구자의 논문을 참고로 하여 합성하였다.^{14–17} 즉 과량의 2-cyanomethyl-quinoline을 무수 DMF에 녹인 다음 -15 °C 정도에서 NaH를 가하여 음이온 화합물을 만든다. 이 용액에 친전자체인 chloropyrimidine 유도체들을 넣고 25–30 °C에서 3–4시간동안 반응시킨다. 반응성의 조사는 UV-Vis 스펙트럼으로 가능하다. 생성된 결정은 acetonitrile과 diethylether로 씻어 건조시킨다. 이러한 방법으로 다음 화합물들을 합성하였다.

1,2-Bis[4-(2-cyanomethylquinoly)]-6-chloropyrimidine-5-yl]ethane(8a)의 합성

1,2-Bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)ethane(3.24 g, 0.01 mol)과 2-cyanomethylquinoline(4.2 g, 25 mmol)을 30 °C에서 3시간동안 반응시켰다. 수득량: 4.5 g(77%); mp 230–232; ¹H NMR(CDCl₃): δ 15.45(br, s, 2H, 2NH), 8.64(s, 2H, pyrimidine), 7.95(d, $J=9.4$ Hz, 2H, H4, H4'), 7.70(dd, $J=9.4, 1.5$ Hz, 2H, H3, H3'), 7.68–7.63(m, 4H, H5, H5', H7, H7'), 7.57–7.51(m, 4H, H6, H6', H8, H8'), 3.86–3.84(m, 4H, 2CH₂); MS(70eV): m/z (%) 588(M+2, 35), 586(M⁺, 52), 550(45), 516(100), 490(60), 464(38), 271(42), 231(25); UV-Vis(CHCl₃): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=462(25026)$.

1,3-Bis[4-(2-cyanomethylquinoly)]-6-chloropyrimidine-5-yl]propane(8b)의 합성

1,3-Bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)propane(3.38 g, 0.01 mol)과 2-cyanomethylquinoline(4.2 g, 25 mmol)을 30 °C에서 3시간동안 반응시켰다. 수득량: 4.8 g(80%); mp 220–222; ¹H NMR(CDCl₃): δ 15.47(br, s, 2H, 2NH), 8.65(s, 2H, pyrimidine), 7.90(d, $J=9.4$ Hz, 2H, H4, H4'), 7.67(dd, $J=9.4, 1.5$ Hz, 2H, H3, H3'), 7.65–7.49(m, 4H, H5, H5', H7, H7'), 7.53–7.48(m, 4H, H6, H6', H8, H8'), 3.36–3.34(m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 2.20–2.18(m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); MS(70eV): m/z (%) 602(M–2, 37), 300(M⁺, 58), 564(65), 530(100), 504(32), 273(36), 233(32), 231(20); UV-Vis(CHCl₃): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=463(25564)$.

1,5-Bis[4-(2-cyanomethylquinoly)]-6-chloropyrimidine-

5-yl]pentane(8c)의 합성

1,5-Bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)pentane(3.66 g, 0.01 mol)과 2-cyanomethylquinoline(4.2 g, 25 mmol)을 30 °C에서 3시간동안 반응시켰다. 수득량: 4.0 g(64%); mp 202~204; ¹H NMR(CDCl₃): δ15.43(br, s, 2H, 2NH), 8.64(s, 2H, pyrimidine), 7.92(d, *J*=9.4Hz, 2H, H4, H4'), 7.69(dd, *J*=9.4, 1.5Hz, 2H, H3, H3'), 7.67~7.62(m, 4H, H5, H5', H7, H7'), 7.55~7.50(m, 4H, H6, H6', H8, H8'), 3.27~3.25(m, 4H, -CH₂(CH₂)₃CH₂-), 1.83~1.80(m, 6H, -CH₂(CH₂)₃CH₂-); MS(70eV): *m/z*(%) 630(M-2, 25), 628(M⁺, 38), 592(40), 558(100), 532(65), 506(25), 275(46), 235(42), 231(18); UV-Vis(CHCl₃): λ_{max}(ε)=463(25270).

1,6-Bis[4-(2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]hexane(8d)의 합성

1,6-Bis(4,6-dichloropyrimidine)hexane(3.80 g, 0.01 mol)과 2-cyanomethylquinoline(4.2 g, 25 mmol)을 30 °C에서 3시간동안 반응시켰다. 수득량: 4.6 g(72%); mp 182~184; ¹H NMR(CDCl₃): δ15.46(br, s, 2H, 2NH), 8.60(s, 2H, pyrimidine), 7.87(d, *J*=9.4Hz, 2H, H4, H4'), 7.65(dd, *J*=9.4, 1.5Hz, 2H, H3, H3'), 7.64~7.59(m, 4H, H5, H5', H7, H7'), 7.50~7.45(m, 4H, H6, H6', H8, H8'), 3.22~3.20(m, 4H, -CH₂(CH₂)₄CH₂-), 1.76~1.74(m, 8H, -CH₂(CH₂)₄CH₂-); MS(70eV): *m/z*(%) 644(M-2, 26), 642(M⁺, 42), 608(100), 572(75), 546(51), 502(25), 315(38), 289(48), 231(22); UV-Vis(CHCl₃): λ_{max}(ε)=462(25582).

1,10-Bis[4-(2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]decane(8e)의 합성

1,10-Bis(4,6-dichloropyrimidine)decane(4.36 g, 0.01 mol)과 2-cyanomethylquinoline(4.2 g, 25 mmol)을 30 °C에서 3시간동안 반응시켰다. 수득량: 3.9 g(56%); mp 141~143; ¹H NMR(CDCl₃): δ15.48(br, s, 2H, 2NH), 8.62(s, 2H, pyrimidine), 7.89(d, *J*=9.4Hz, 2H, H4, H4'), 7.67(dd, *J*=9.4, 1.5Hz, 2H, H3, H3'), 7.65~7.60(m, 4H, H5, H5', H7, H7'), 7.52~7.47(m, 4H, H6, H6', H8, H8'), 3.20~3.17(m, 4H, -CH₂(CH₂)₈CH₂-), 1.60~1.56(m, 16H, -CH₂(CH₂)₈CH₂-); MS(70eV): *m/z*(%) 700(M-2, 22), 698(M⁺, 35), 662(62), 628(100), 602(45), 576(28), 371(42), 331(25), 231(15); UV-Vis(CHCl₃): λ_{max}(ε)=462(24893).

1,2-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-(2-**cyanomethylquinolyl)pyrimidine-5-yl]ethane(10a)의 합성**

1,2-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]ethane(2.00 g, 2.90 mmol)과 2-cyanomethylquinoline(1.47 g, 8.78 mmol)을 무수 DMF에 용해시킨 다음 30 °C에서 4시간동안 반응시켰다. 수득량: 1.7 g(63%); mp 300, decomp.; ¹H NMR(DMSO-*d*₆): δ16.34(br, s, 2H, H27, H28), 8.72(br, s, 2H, H1, H14), 8.48(br, 2H, H2, H26), 8.05(d, *J*=9.4Hz, 2H, H6, H22), 7.92(d, *J*=9.4Hz, 2H, H7, H21), 7.84(d, *J*=9.4Hz, 2H, H9, H19), 7.70(dd, *J*=9.4, 1.8Hz, 2H, H8, H20), 7.67~7.57(m, 8H, H3, H5, H10, H12, H16, H18, H23, H25), 7.50~7.44(m, 6H, H4, H11, H13, H15, H17, H24), 3.83~3.80(m, 4H, 2CH₂); MS(70eV): *m/z*(%) 946(M⁺, 38), 920(100), 894(58), 868(28), 779(45), 753(40), 637(20), 611(32), 473(45), 447(29); UV-Vis(DMF): λ_{max}(ε)=542(112191).

1,3-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-(2-cyanomethylquinolyl)pyrimidine-5-yl]propane(10b)의 합성

1,3-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]propane(2.00 g, 2.86 mmol)과 2-cyanomethylquinoline(1.446 g, 8.60 mmol)을 무수 DMF에 용해시킨 다음 30 °C에서 4시간동안 반응시켰다. 수득량: 1.7 g(65%); mp 237~239; ¹H NMR(DMSO-*d*₆): δ16.28(br, s, 2H, H27, H28), 8.68(br, s, 2H, H1, H14), 8.40(br, 2H, H2, H26), 7.96(d, *J*=9.4Hz, 2H, H6, H22), 7.90(d, *J*=9.4Hz, 2H, H7, H21), 7.80(d, *J*=9.4Hz, 2H, H9, H19), 7.69(dd, *J*=9.4, 1.8Hz, 2H, H8, H20), 7.66~7.56(m, 8H, H3, H5, H10, H12, H16, H18, H23, H25), 7.45~7.38(m, 6H, H4, H11, H13, H15, H17, H24), 3.72~3.69(m, 4H, -CH₂CH₂CH₂-), 2.28~2.25(m, 2H, -CH₂CH₂CH₂-)2CH₂); MS(70eV): *m/z*(%) 960(M⁺, 62), 934(68), 908(49), 882(21), 793(52), 487(100), 473(61), 461(38), 435(25); UV-Vis(DMF): λ_{max}(ε)=540(113520).

1,5-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-(2-cyanomethylquinolyl)pyrimidine-5-yl]pentane(10c)의 합성

1,5-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]pentane(2.00 g, 2.75 mmol)과 2-cyanomethylquinoline(1.39 g, 8.27 mmol)을 무수 DMF에 용해시킨 다음 30 °C에서 4시간동안 반응시켰다. 수득량: 1.9 g(70%); mp 225~227; ¹H NMR(DMSO-*d*₆):

δ 16.31(br, s, 2H, H27, H28), 8.70(br, s, 2H, H1, H14), 8.45(br, 2H, H2, H26), 7.98(d, $J=9.4$ Hz, 2H, H6, H22), 7.92(d, $J=9.4$ Hz, 2H, H7, H21), 7.82(d, $J=9.4$ Hz, 2H, H9, H19), 7.68(dd, $J=9.4, 1.8$ Hz, 2H, H8, H20), 7.65~7.55(m, 8H, H3, H5, H10, H12, H16, H18, H23, H25), 7.48~7.41(m, 6H, H4, H11, H13, H15, H17, H24), 3.55~3.51(m, 4H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$), 1.89~1.85(m, 6H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$); MS(70eV): $m/z(\%)$ 988(M^+ , 26), 962(100), 936(41), 910(25), 795(19), 731(30), 691(26), 628(32), 515(80), 489(35), 473(20); UV-Vis(DMF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=541(109830)$.

1,6-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-(2-cyanomethylquinolyl)pyrimidine-5-yl]hexane(10d)의 합성

1,6-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]hexane(2.00 g, 2.75 mmol)과 2-cyanomethylquinoline(1.36 g, 8.11 mmol)을 무수 DMF에 용해시킨 다음 30 °C에서 4시간동안 반응시켰다. 수득량: 1.8 g(68%); mp 206~208; ¹H NMR(DMSO-*d*₆): δ 16.30 (br, s, 2H, H27, H28), 8.70(br, s, 2H, H1, H14), 8.43 (br, 2H, H2, H26), 7.95(d, $J=9.4$ Hz, 2H, H6, H22), 7.87 (d, $J=9.4$ Hz, 2H, H7, H21), 7.82(d, $J=9.4$ Hz, 2H, H9, H19), 7.70(dd, $J=9.4, 1.8$ Hz, 2H, H8, H20), 7.67~7.57 (m, 8H, H3, H5, H10, H12, H16, H18, H23, H25), 7.42~7.35(m, 6H, H4, H11, H13, H15, H17, H24), 3.56~3.52(m, 4H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$), 1.72~1.67(m, 8H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$); MS(70eV): $m/z(\%)$ 1002(M^+ , 35), 976(100), 950(38), 924(22), 809(68), 642(31), 501(75), 477(40), 473(21); UV-Vis(DMF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=541(113240)$.

1,10-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-(2-cyanomethylquinolyl)pyrimidine-5-yl]decane(10e)의 합성

1,10-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]decane(2.00 g, 2.51 mmol)과 2-cyanomethylquinoline(1.27 g, 7.54 mmol)을 무수 DMF에 용해시킨 다음 30 °C에서 4시간동안 반응시켰다. 수득량: 1.8g(68%); mp 194~196; ¹H NMR(DMSO-*d*₆): δ 16.34 (br, s, 2H, H27, H28), 8.74(br, s, 2H, H1, H14), 8.46 (br, 2H, H2, H26), 7.96(d, $J=9.4$ Hz, 2H, H6, H22), 7.89 (d, $J=9.4$ Hz, 2H, H7, H21), 7.81(d, $J=9.4$ Hz, 2H, H9, H19), 7.68(dd, $J=9.4, 1.8$ Hz, 2H, H8, H20), 7.68~7.58 (m, 8H, H3, H5, H10, H12, H16, H18, H23, H25),

7.48~7.40(m, 6H, H4, H11, H13, H15, H17, H24), 3.55~3.51(m, 4H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$), 1.65~1.58(m, 16H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$); MS(70eV): $m/z(\%)$ 1058(M^+ , 22), 1032(82), 1006(41), 980(15), 891(69), 724(26), 559(100), 533(30), 473(28); UV-Vis(DMF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=542(112760)$.

4) BF₂-chelate 화합물들(9), (11)의 합성방법

BF₂-chelate 화합물들은 본 연구자의 논문에 의하여 합성되었다.¹⁷ 즉 H-chelate 화합물들을 1,2-dichlorobenzene에 용해시킨 다음 boron trifluoride diethyl etherate를 과량 넣고 160 °C에서 1~2시간동안 반응시킨다. 반응성 조사는 UV-Vis 스펙트럼으로 가능하다. 생성된 결정은 methanol과 diethyl ether로 씻어 건조시킨다. 이러한 방법으로 다음 화합물들을 합성하였다.

1,2-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]ethane(9a)의 합성

1,2-Bis[4-(2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]ethane(3.0 g, 5.1 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(2.89 g, 20.0 mmol)를 160 °C에서 2시간동안 반응시켰다. 수득량: 2.8 g(83%); mp 265~267 °C; ¹H NMR(CDCl₃): δ 8.75(br, s, 2H, pyrimidine), 8.62(br, 2H, H8, H8'), 8.24(d, $J=9.4$ Hz, 2H, H4, H4'), 8.04(d, $J=9.4$ Hz, 2H, H3, H3'), 7.87~7.82(m, 4H, H5, H5', H7, H7'), 7.64~7.61(m, 2H, H6, H6'), 3.93~3.90(m, 4H, 2CH₂); MS(70eV): $m/z(\%)$ 684($M+2$, 45), 682(M^+ , 70), 648(52), 612(100), 586(32), 445(26), 306(65); UV-Vis(CHCl₃): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=456(85010)$.

1,3-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]propane(9b)의 합성

1,3-Bis[4-(2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]propane(3.0 g, 5.0 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(2.83 g, 19.9 mmol)를 160 °C에서 2시간동안 반응시켰다. 수득량: 3.0 g(85%); mp 215~217 °C; ¹H NMR(CDCl₃): δ 8.77(br, s, 2H, pyrimidine), 8.58(br, 2H, H8, H8'), 8.22(d, $J=9.4$ Hz, 2H, H4, H4'), 7.97(d, $J=9.4$ Hz, 2H, H3, H3'), 7.83~7.78(m, 4H, H5, H5', H7, H7'), 7.59~7.55(m, 2H, H6, H6'), 3.41~3.39(m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 2.15~2.13(m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); MS(70 eV): $m/z(\%)$ 698($M-2$, 48), 696(M^+ , 76), 662(100), 626(85), 600(50), 574(29), 459(36), 306(40), 294(32); UV-Vis(CHCl₃): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=455(90700)$.

1,5-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]pentane(9c)의 합성

1,5-Bis[4-(2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]pentane(3.00 g, 4.76 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(2.7 g, 19 mmol)를 160 °C에서 2시간동안 반응시켰다. 수득량: 2.8 g(83%); mp 218~220 °C; ¹H NMR(CDCl₃): δ8.78(br, s, 2H, pyrimidine), 8.59(br, 2H, H8, H8'), 8.21(d, *J*=9.4Hz, 2H, H4, H4'), 8.02(d, *J*=9.4Hz, 2H, H3, H3'), 7.85~7.80(m, 4H, H5, H5', H7, H7'), 7.60~7.56(m, 2H, H6, H6'), 3.35~3.31(m, 4H, -CH₂(CH₂)₃CH₂-), 1.83~1.80(m, 6H, -CH₂(CH₂)₃CH₂-); MS(70 eV): *m/z*(%) 726(M-2, 40), 724(M⁺, 62), 690(79), 654(100), 628(30), 487(25), 322(48), 306(41); UV-Vis(CHCl₃): λ_{max}(ε)=456(87430).

1,6-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]hexane(9d)의 합성

1,6-Bis[4-(2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]hexane(3.00 g, 4.66 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(2.65 g, 18.6mmol)를 160 °C에서 2시간동안 반응시켰다. 수득량: 3.0 g(87%); mp 208~210 °C; ¹H NMR(CDCl₃): δ8.76(br, s, 2H, pyrimidine), 8.57(br, 2H, H8, H8'), 8.20(d, *J*=9.4Hz, 2H, H4, H4'), 7.96(d, *J*=9.4Hz, 2H, H3, H3'), 7.78~7.73(m, 4H, H5, H5', H7, H7'), 7.58~7.55(m, 2H, H6, H6'), 3.34~3.30(m, 4H, -CH₂(CH₂)₃CH₂-), 1.73~1.70(m, 8H, -CH₂(CH₂)₃CH₂-); MS(70eV): *m/z*(%) 740(M-2, 38), 738(M⁺, 60), 704(100), 668(72), 642(36), 616(20), 501(31), 336(48), 306(55); UV-Vis(CHCl₃): λ_{max}(ε)=454(87030).

1,10-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]decane(9e)의 합성

1,10-Bis[4-(2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]decane(3.0 g, 4.3 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(2.43 g, 17.1 mmol)를 160 °C에서 2시간동안 반응시켰다. 수득량: 2.9 g(85%); mp 132~134 °C; ¹H NMR(CDCl₃): δ8.77(br, s, 2H, pyrimidine), 8.56(br, 2H, H8, H8'), 8.19(d, *J*=9.4Hz, 2H, H4, H4'), 7.97(d, *J*=9.4Hz, 2H, H3, H3'), 7.79~7.74(m, 4H, H5, H5', H7, H7'), 7.57~7.53(m, 2H, H6, H6'), 3.30~3.27(m, 4H, -CH₂(CH₂)₈CH₂-), 1.54~1.50(m, 16H, -CH₂(CH₂)₈CH₂-); MS(70eV): *m/z*(%) 796(M+2, 46), 794(M⁺, 72), 758(100), 724(79), 698(42), 672(20), 557(31), 392(53), 306(60); UV-Vis(CHCl₃): λ_{max}(ε)=455(89200).

1,2-Bis[4,6-Bis(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)pyrimidine-5-yl]ethane(11a)의 합성

1,2-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-(2-cyanomethylquinolyl)pyrimidine-5-yl]ethane(1.0 g, 1.0 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(0.6 g, 4.2 mmol)를 1,2-dichlorobenzene에 넣고 160 °C에서 4시간동안 반응시켰다. 수득량: 0.8 g(80%); mp 300 °C, decomp.; ¹H NMR(DMSO-*d*₆): δ8.98(br, s, 2H, H1, H14), 8.50(br, 4H, H2, H13, H15, H26), 8.25(d, *J*=9.4Hz, 4H, H6, H9, H19, H22), 7.92(d, *J*=9.4Hz, 4H, H7, H8, H20, H21), 7.80~7.70(m, 8H, H3, H5, H10, H12, H16, H18, H23, H25), 7.58~7.52(m, 4H, H4, H11, H17, H24), 3.90~3.87(m, 4H, 2CH₂); MS(70eV): *m/z*(%) 1042(M⁺, 79), 1016(32), 990(25), 964(18), 736(38), 521(100), 495(51); UV-Vis(DMF): λ_{max}(ε)=565(131220).

1,3-Bis[4,6-Bis(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)pyrimidine-5-yl]propane(11b)의 합성

1,3-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-(2-cyanomethylquinolyl)pyrimidine-5-yl]propane(1.0 g, 1.0 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(0.59 g, 4.16 mmol)를 1,2-dichlorobenzene에 넣고 160 °C에서 4시간동안 반응시켰다. 수득량: 0.9 g(81%); mp 300 °C, decomp.; ¹H NMR(DMSO-*d*₆): δ9.02(br, s, 2H, H1, H14), 8.56(br, 4H, H2, H13, H15, H26), 8.15(d, *J*=9.4Hz, 4H, H6, H9, H19, H22), 7.98(d, *J*=9.4Hz, 4H, H7, H8, H20, H21), 7.80~7.70(m, 8H, H3, H5, H10, H12, H16, H18, H23, H25), 7.50~7.45(m, 4H, H4, H11, H17, H24), 3.90~3.87(m, 4H, -CH₂CH₂CH₂-), 2.32~2.30(m, 2H, -CH₂CH₂CH₂-); MS(70eV): *m/z*(%) 1056(M⁺, 75), 1030(100), 1004(40), 978(26), 724(42), 535(68), 509(62); UV-Vis(DMF): λ_{max}(ε)=568(132870).

1,5-Bis[4,6-Bis(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)pyrimidine-5-yl]pentane(11c)의 합성

1,5-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-(2-cyanomethylquinolyl)pyrimidine-5-yl]pentane(1.0 g, 1.0 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(0.57 g, 4.00 mmol)를 1,2-dichlorobenzene에 넣고 160 °C에서 4시간동안 반응시켰다. 수득량: 0.9 g(86%); mp 300 °C, decomp.; ¹H NMR(DMSO-*d*₆): δ9.05(br, s, 2H, H1, H14), 8.52(br, 4H, H2, H13, H15, H26), 8.10(d, *J*=9.4Hz, 4H, H6, H9, H19, H22), 7.95(d, *J*=9.4Hz, 4H, H7, H8, H20, H21), 7.78~7.68(m, 8H, H3, H5, H10, H12, H16, H18, H23, H25), 7.50~7.43(m, 4H, H4, H11, H17, H24), 3.70~3.67(m, 4H, -CH₂(CH₂)₃CH₂-), 1.80~1.67

(m, 6H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$); MS(70eV): m/z(%) 1084(M⁺, 59), 1058(42), 1042(30), 1016(25), 736(32), 562(100), 536(61), 510(18); UV-Vis(DMF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=566(131150)$.

1,6-Bis[4,6-Bis(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-pyrimidine-5-yl]hexane(11d)의 합성

1,6-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-(2-cyanomethylquinolyl)pyrimidine-5-yl]hexane(1.1 g, 1.0 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(0.62 g, 4.39 mmol)를 1,2-dichlorobenzene에 넣고 160 °C에서 4시간동안 반응시켰다. 수득량: 1.0g(88%); mp 300 °C, decomp.; ¹H NMR(DMSO-*d*₆): δ 9.03(br. s, 2H, H1, H14), 8.60(br. 4H, H2, H13, H15, H26), 8.12(d, *J*=9.4Hz, 4H, H6, H9, H19, H22), 7.97(d, *J*=9.4Hz, 4H, H7, H8, H20, H21), 7.84~7.73(m, 8H, H3, H5, H10, H12, H16, H18, H23, H25), 7.48~7.42(m, 4H, H4, H11, H17, H24), 3.64~3.61(m, 4H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2-$), 1.55~1.50(m, 8H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2-$); MS(70eV): m/z(%) 1098(M⁺, 61), 1072(55), 1020(21), 792(40), 577(100), 551(45); UV-Vis(DMF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=568(132640)$.

1,10-Bis[4,6-Bis(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-pyrimidine-5-yl]decane(11e)의 합성

1,10-Bis[4-(1-BF₂-2-cyanomethylquinolyl)-6-(2-cyanomethylquinolyl)pyrimidine-5-yl]decane(1.1 g, 1.0 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(0.59 g, 4.10 mmol)를 1,2-dichlorobenzene에 넣고 160 °C에서 4시간동안 반응시켰다. 수득량: 1.0 g(82%); mp 246~248 °C; ¹H NMR(DMSO-*d*₆): δ 9.02(br. s, 2H, H1, H14), 8.62(br. 4H, H2, H13, H15, H26), 8.10(d, *J*=9.4Hz, 4H, H6, H9, H19, H22), 7.95(d, *J*=9.4Hz, 4H, H7, H8, H20, H21), 7.82~7.72(m, 8H, H3, H5, H10, H12, H16, H18, H23, H25), 7.50~7.43(m, 4H, H4, H11,

H17, H24), 3.60~3.56(m, 4H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2-$), 1.52~1.45(m, 16H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2-$); MS(70eV): m/z(%) 1154(M⁺, 52), 1128(65), 1102(40), 1076(15), 848(41), 633(100), 607(59); UV-Vis(DMF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=568(132130)$.

인용 문헌

1. Rersohn, R.; Isemburg, I. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 3175.
2. Schnepp, O.; Levy, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 172.
3. Leermakers, P. A.; Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2670.
4. Schaefer, F. P.; Kaiser, W., *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *56*, 458.
5. Liphardt, B.; Luettke, W., *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1118-1138.
6. Heisig, G. B.; Stodola, F. H., *Org. Syn.*, Coll. Vol. III, 313.
7. Marvel, C. S., *Org. Syn.*, Coll. Vol. III, 495.
8. Roland, J. R.; McElvain, S. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 132.
9. Becker, H., *Organikum*, 15nd ed., DVW., Berlin 1977, p 598-602.
10. Hull, R. *J. Chem. Soc.* **1951**, 2214.
11. Langermann, M.; Banks, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3011.
12. Hendry, J. A.; Homer, R. F. *J. Chem. Soc.* **1952**, 328.
13. Henze, H. R.; McPherson, J. L. *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 654.
14. Kim, J. H.; Min, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **2001**, *45*, 3, 277.
15. Kim, J. H.; Min, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **2001**, *45*, 6, 532.
16. Kim, J. H.; Nam, S. U. *J. Korean Chem. Soc.* **2003**, *47*, 4, 417.
17. Kim, J. H.; Kim, Y. E. *J. Korean Chem. Soc.* **2004**, *48*, 4, 379.