

안트라센이 포함된 새로운 호스트 화합물의 합성과 물성

장 승 현

대구대학교 화학과

(2008년 10월 1일 접수; 2008년 12월 4일 수정; 2008년 12월 19일 채택)

Synthesis and Fluorescent Properties of New Host Compound Containing Anthracene Moiety

Seung Hyun Chang

Department of Chemistry, Daegu University Gyeongbuk 712-714, Korea

(Manuscript received 1 October, 2008; revised 4 December, 2008; accepted 19 December, 2008)

Abstract

Anthracene appended new host compounds have been synthesized by imine reaction. Fluorescent open chain host compounds Trisanthryl-tris(2-aminoethyl)imine **1** was synthesized from the reaction of tris(2-aminoethyl)amine and anthracene-9-carboxaldehyde in EtOH. Tris-10-chloroanthryl-tris(2-aminoethyl)imine **2** was synthesized from tris(2-aminoethyl)amine and 10-chloro-9-anthraldehyde in EtOH. The structures of all reaction product were identified by ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC/MS, FAB Mass, IR spectrum and DSC. Cation complexation behavior was investigated by fluorescence spectroscopy measurements. The capability of transition metals cation recognition between fluorescent open chain host compound **1**, **2** were investigated with Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} . The fluorescence intensity was increased by host compounds corresponding guest cations. The relative order of fluorescence intensity changes were $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Compound **2** is very sensitive fluorescent sensor of Co^{2+} ion.

Key Words : Anthracene, Host-Guest, Metal cation, Fluorescence

1. 서 론

크라운 에테르 화합물이 C. J. Pedersen에 의해 알려진 이후 많은 거대고리 리간드가 합성되었으며, 이들은 금속 이온과 선택적으로 안정한 착물을 형성함으로써 이를 이용한 연구가 여러 분야에서 활발히 진행되고 있다. 특히 알칼리 금속과 알칼리 토금속 이온들과 같은 전형 원소와 선택적으로 안정한

착물을 형성하는 것을 이용하여 액체막 전극, 동위 원소 분리 및 정량에의 응용 그리고 무기화학 분야에서는 착물 현상에 대한 안정도와 착물의 구조, 착물 형성의 메카니즘 등의 연구가 진행되고 있다. 크라운 에테르 고리의 크기를 변화시키거나 산소원자 대신 질소, 황 등으로 다양하게 바꾸면 금속 착물 형성 능력의 차이를 갖게 할 수 있게 되었다. 또한 여러 가지 치환기를 붙이거나 크라운 에테르에 구조적 변화를 주어 다양한 능력을 부여하려는 노력이 계속되고 있다¹⁻¹⁰⁾.

Pedersen 이후, 거대고리 화합물의 착물 현상을

Corresponding Author: Seung Hyun Chang, Department of Chemistry, Daegu University, Gyeongbuk 712-714, Korea
Phone: +82-53-850-6442
E-mail: shchang@daegu.ac.kr

"Host-Guest"라는 용어로 설명하여 분자 인식이라는 개념이 정착되었다. 호스트-게스트 화학에서는 그 작용이 분자 인식을 근간으로 하여 이루어지게 되는데 일반적으로 분자 인식이란 한 분자 수용체(host)가 구조적으로 유사한 여러 물질들 중에서 특정 기질(guest)을 식별하고 결합하는 현상을 의미한다. 이온과 같은 작은 화학종을 분자 내 결합 자리에 가두어 착물을 형성하는 화합물을 호스트라 하며 이러한 결합자리에 결합되는 물질을 게스트라 한다. 호스트-게스트 화합물은 이온-쌍극자간의 힘에 의하여 결합이 형성된 초분자 화합물이다. 호스트는 주로 게스트보다 큰 분자량을 가지며 게스트의 종류에 따라 인식을 달리하는 선택성을 갖는다¹¹⁻²³).

본 연구에서는 형광성이 큰 안트라센이 포함된 새로운 형태의 호스트 화합물을 합성하여 그 화합물들과 전이금속 양이온의 선택적인 인식 특성을 알아보고, 형광 센서의 가능성에 대한 물성을 측정하였다. 화합물 **1**, **2**는 1차 아민과 알데히드가 있는 안트라센을 연결시켜 합성하였다. 형광성이 큰 호스트 화합물 **1**, **2**에 전이금속 양이온인 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 들을 게스트로 사용하여 금속 인식에 대한 실험을 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

10-chloro-9-anthraldehyde은 Aldrich사의 특급제품을 사용하여 측정하였고, tris(2-aminoethyl)amine, anthracene-9-carboxaldehyde는 Fluka사의 특급제품을 사용하였다. MgSO_4 , EtOH, CHCl_3 , n-hexane, CH_2Cl_2 는 Junsei chemical사의 특급제품을 사용하였다.

녹는점은 Laboratory devices사의 Mel-Temp II를 사용하였고, 적외선 스펙트럼은 Shimadzu IR-470 Spectrometer를 사용하여 neat법 및 KBr-tablet법으로 측정하였다. ^1H NMR, ^{13}C NMR 스펙트럼은 Varian Mercury사의 300MHz NMR Spectrometer로 측정하였으며, 내부기준물질은 TMS로 하고, 용매는 CDCl_3 를 사용하였고, 화학적 이동 값은 ppm 단위로 기록하였다(multiplicity: s=singlet, d=doublet, t=triplet, m=multiplet). 질량 스펙트럼은 Shimadzu사의 QP5050 GC Mass Spectrometer와 Joel사의 JMS 700

High Resolution Mass Spectrometer를 이용하여 측정하였다. 전자흡수스펙트럼은 Hewlett Packard사의 diode array spectrophotometer(HP8523)를 사용하였으며 얻어진 형광 스펙트럼은 Jasco사의 FP-6300 형광분광기를 사용하여 측정하였다.

2.2. 합성방법

2.2.1. Trisanthryl-tris(2-aminoethyl)imine 1

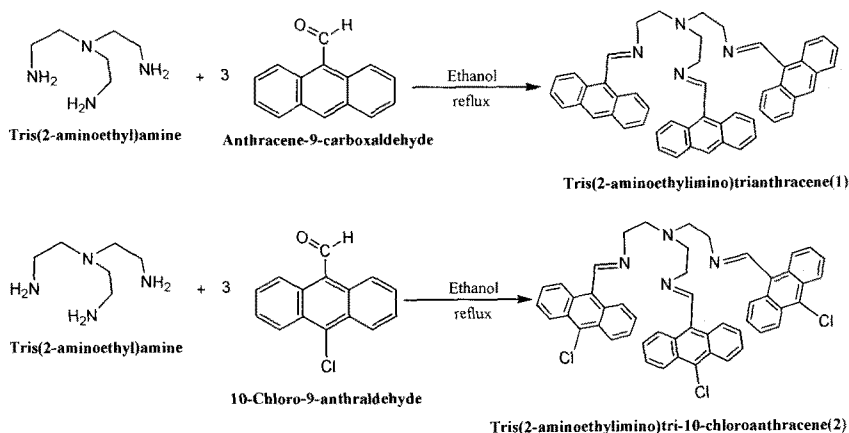
아르곤 기류하에서 tris(2-aminoethyl)amine 0.295 g (2.0 mmol)을 EtOH 5 ml에 녹여 플라스크에 넣고 여기에 anthracene-9-carboxaldehyde 1.26 g (6.0 mmol)을 첨가하여 24시간동안 환류시킨다. 반응물을 냉각시킨 후 여과하여 감압회전증발기로 용매를 제거하여 CHCl_3 : n-hexane (1 : 5)으로 재결정하여 노란색 고체를 얻었다.

Yield 56.5%; mp 174~176°C; IR (KBr, cm^{-1}) 3070 (aromatic, C-H), 2930 (aliphatic, C-H), 1640 (C=N); ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 9.38 (s, 3H), 8.46 (m, 6H), 8.33 (s, 3H), 7.91 (m, 6H), 7.40 (m, 12H), 4.22 (t, 6H, J=6.1Hz), 3.40 (t, 6H, J=6.3Hz); ^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3) δ 161.34, 131.10, 129.84, 129.13, 128.72, 127.95, 126.49, 125.03, 124.80, 61.26, 55.67; FAB Mass $[\text{M}+\text{H}]^+$ 711; Anal. Calcd for $\text{C}_{51}\text{H}_{42}\text{N}_4$: C, 86.16 H, 5.95 N, 7.88. Found: C, 85.46 H, 5.73 N, 7.71.

2.2.2. Tris-10-chloroanthryl-tris(2-aminoethyl)imine 2

아르곤 기류하에서 tris(2-aminoethyl)amine 0.0316 g (0.2 mmol)을 EtOH 2 ml에 녹여 플라스크에 넣고 여기에 10-chloro-9-anthraldehyde 0.156 g (0.6 mmol)을 첨가하여 24시간동안 환류시킨다. 반응물을 냉각시킨 후 여과하여 감압회전증발기로 용매를 제거하여 CHCl_3 : n-hexane (1 : 5)으로 재결정하여 연한 노란색 고체를 얻었다.

Yield 55%; mp 202~204°C; IR (KBr, cm^{-1}) 3070 (aromatic, C-H), 2930 (aliphatic, C-H), 1640 (C=N), 740 (C-Cl); ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 9.26 (s, 3H), 8.35 (m, 12H), 7.43 (m, 6H), 7.30 (m, 6H), 4.20 (t, 6H, J=6.2Hz), 3.38(t, 6H, J=6.2Hz); ^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3) δ 161.12, 130.92, 129.85, 128.08, 127.51, 126.43, 126.30, 125.10, 124.91, 60.77, 55.02.



Scheme 1

3. 결과 및 고찰

3.1. 안트라센이 포함된 새로운 호스트 화합물의 합성

화합물 1과 2는 tris(2-aminoethyl)amine에 각각 anthracene-9-carboxaldehyde와 10-chloro-9-anthraldehyde를 1 : 3의 비율로 합성하였다(Scheme 1). 화합물 1의 수율은 56.5%, 녹는점은 174~176°C이고, 2의 수율은 55%, 녹는점은 202~204°C이다. 화합물 1과 2 둘 다 IR 스펙트럼은 1720~1740 cm⁻¹에서 나타났던 알데히드의 카르보닐기의 흡수띠가 사라지고 1640 cm⁻¹ 근처에서 C=N(imine) 흡수띠가 나타났다.

화합물 1의 ¹H NMR 스펙트럼(Fig. 2)에서는 δ 10 ppm 근처에서 나타나는 알데히드의 수소 피크가 사라졌고 anthracene의 양성자 27개가 δ 8.46, 8.33, 7.91, 7.40에서 각각 multiplet으로 나타났으며, 이민 결합의 양성자 3개가 δ 9.38에서 singlet으로 나타났다. 그리고 aminoethyl의 양성자 12개는 각각 δ 4.22

와 δ 3.40 ppm에서 각각 triplet으로 피크를 확인하였다. 화합물 2도 1과 유사하게 ¹H NMR 스펙트럼에서 δ 10 ppm 근처에서 나타나는 알데히드의 수소 피크가 사라졌고 anthracene의 양성자 24개가 δ 8.35, 7.43, 7.30에서 각각 multiplet, 이민 결합의 양성자 3개가 δ 9.26에서 singlet, aminoethyl의 양성자 12개는 각각 δ 4.20, 3.38 ppm에서 triplet으로 피크를 확인하였다.

화합물 1의 ¹³C NMR 스펙트럼(Fig. 3)에서는 이민 결합의 탄소가 가장 낮은 장인 δ 161.3 ppm에서 나타났고, anthracene의 탄소 피크를 δ 131.1, 129.8, 129.1, 128.7, 128.0, 126.5, 125.0, 124.8 ppm에서 확인하였고, aminoethyl의 탄소 피크를 δ 61.3, 55.7 ppm 근처에서 확인하였다. 화합물 2도 1과 비슷하게 ¹³C NMR 스펙트럼에서 이민 결합의 탄소가 가장 낮은 장인 δ 161.1 ppm, anthracene의 탄소 피크를 δ 131.0, 129.9, 128.1, 127.5, 126.4, 126.3, 125.1, 124.9 ppm, aminoethyl의 탄소 피크를 δ 60.8, 55.0 ppm 근처에

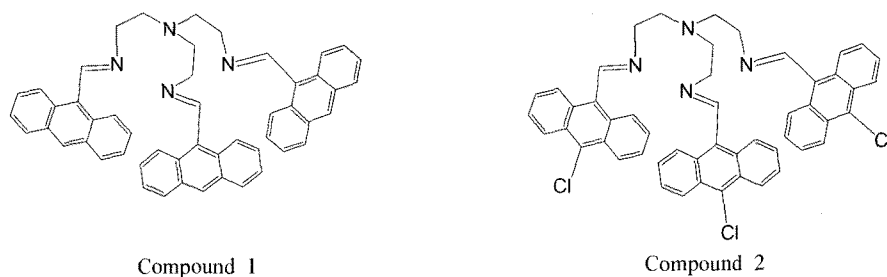


Fig. 1. Structures of compounds synthesized.

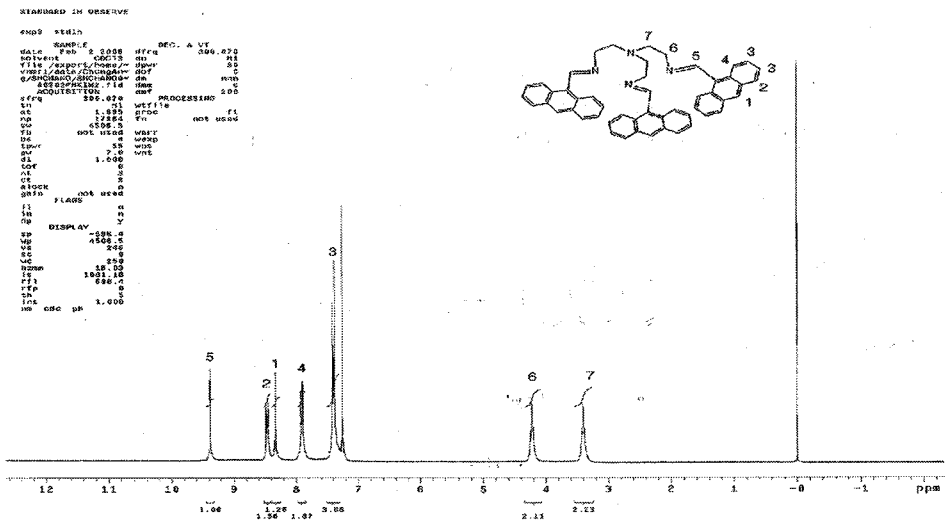


Fig. 2. ¹H NMR spectrum of compound 1 in CDCl₃.

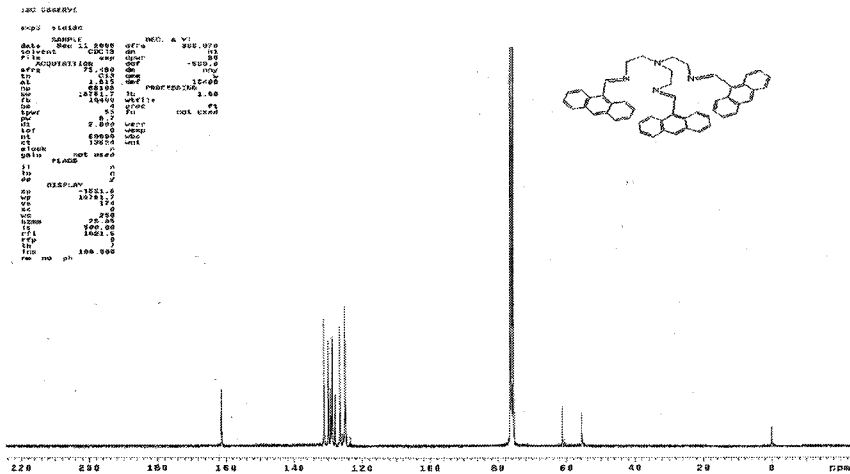


Fig. 3. ¹³C NMR spectrum of compound 1 in CDCl₃.

서 확인하였다.

화합물 1의 FAB Mass 스펙트럼(Fig. 4)에서 분자량에 해당하는 분자이온(M⁺)은 m/e=711에서 피크가 나타난 것을 확인하였다.

3.2. 합성한 호스트 화합물의 금속 양이온과의 인식

형광성 호스트 화합물 1, 2의 농도를 일정하게 하여 UV-visible 스펙트럼(Fig. 5)을 측정한 결과 전자를 잡아당기는 Cl의 영향으로 17 nm 장파장으로 이

동하는 것을 알 수 있었다.

그리고 합성한 열린 호스트 화합물 1, 2와 전이금속 양이온(Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺)을 이용하여 이온인식을 알아보고 이것을 이용하여 형광센서로의 사용 가능성에 대한 물성을 측정하였다.

Fig. 6는 호스트인 화합물 1, 2에 게스트인 전이금속 양이온이 인식되었을 때의 그림을 나타낸 것이다. 전이금속 양이온이 호스트 화합물의 비결합 전자쌍이 있는 질소 3개에 모두 인식되어 아래 그림과

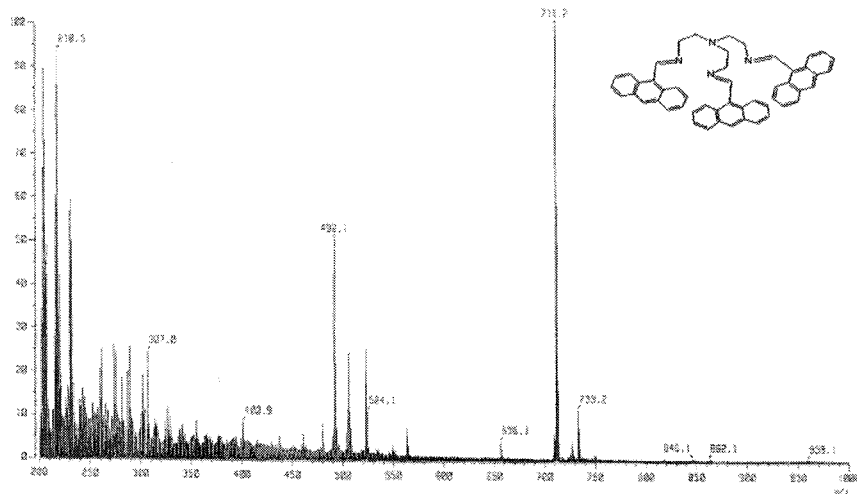


Fig. 4. FAB mass spectrum of compound 1.

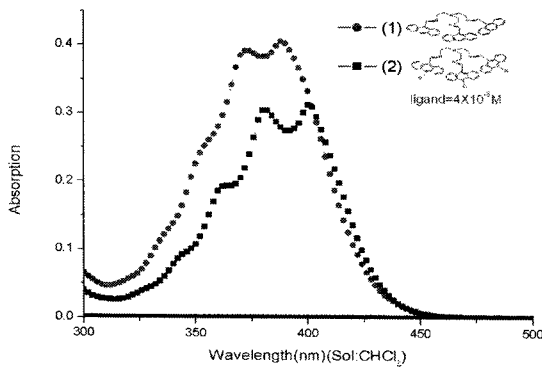


Fig. 5. Absorption Spectrum of fluorescent new host compound 1, 2 [ligand]= 4.0×10^{-6} M.

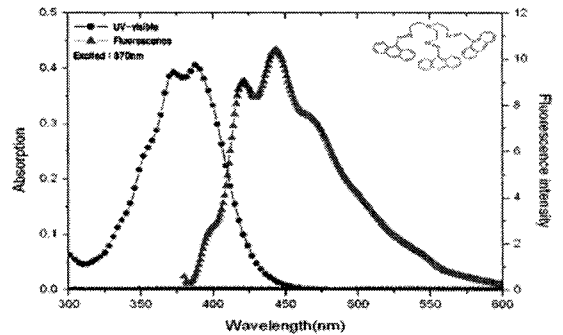


Fig. 7. UV-visible spectrum and fluorescence spectrum of compound 1.

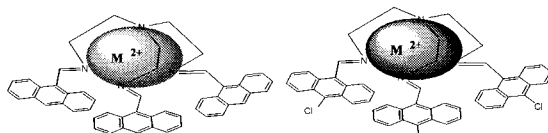


Fig. 6. The expected binding structure between host compound 1, 2 and guest cation.

같이 결합될 것으로 예상된다.

Fig. 7는 화합물 1의 UV-visible 스펙트럼과 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 흡수 피크는 370nm에서 나타났고, 방출 피크는 425nm에서 안트라센의 고유 피크를 확인하였다.

Fig. 8~Fig. 10는 호스트인 1을 4×10^{-6} M로 유지하고 Cu^{2+} , Ni^{2+} 및 Co^{2+} 이온을 최고농도 5×10^{-8} M에서 마지막농도 4.5×10^{-7} M까지 2.5×10^{-8} M씩 정량적으로 첨가하였을 때 형광의 세기변화를 나타낸 그래프이다. 게스트의 농도를 정량적 증가시킴에 따라 420 nm에서 형광 세기도 정량적으로 증가하였다.

호스트 1에 다른 종류의 전이금속 양이온 Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 을 인식시켰을 때를 비교한 그림으로 양이온 금속의 변화에 따른 형광 세기의 차이가 $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 의 순서로 확인되었다.

Fig. 11~Fig. 13은 호스트인 2를 4×10^{-6} M로 유지하고 Cu^{2+} , Ni^{2+} 및 Co^{2+} 이온을 최고농도 5×10^{-8} M에서 마지막농도 4.5×10^{-7} M까지 2.5×10^{-8} M씩 정량적

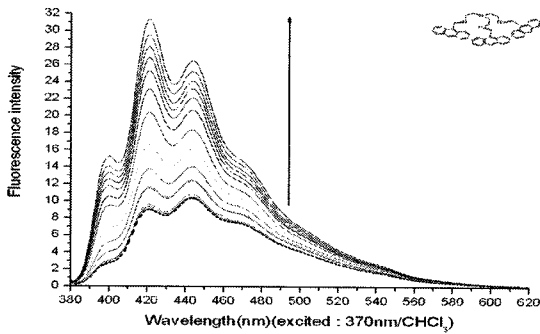


Fig. 8. Fluorescence spectrum of 1 and its change upon addition of guest copper(II) acetate ($\lambda_{ex}=370\text{nm}$). $[1]=4.0\times 10^{-6}\text{M}$.

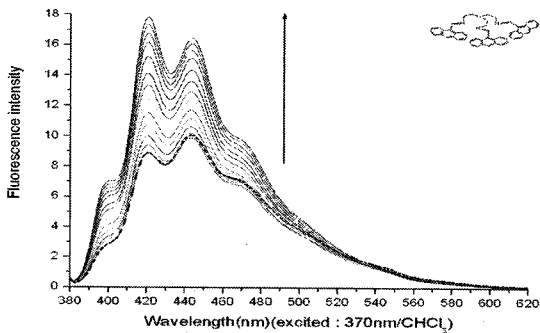


Fig. 9. Fluorescence spectrum of 1 and its change upon addition of guest nickel(II) acetate ($\lambda_{ex}=370\text{nm}$). $[1]=4.0\times 10^{-6}\text{M}$.

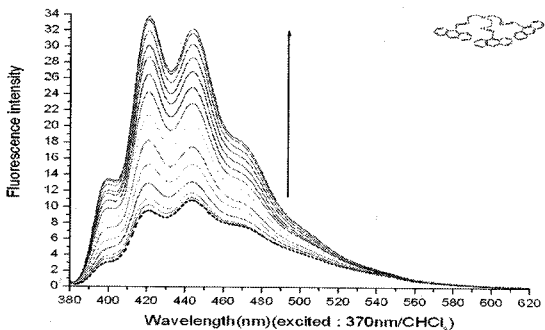


Fig. 10. Fluorescence spectrum of 1 and its change upon addition of guest cobalt(II) acetate ($\lambda_{ex}=370\text{nm}$). $[1]=4.0\times 10^{-6}\text{M}$.

으로 첨가하였을 때 형광의 세기변화를 나타낸 그래프이다. 게스트의 농도를 일정하게 증가시키면 따라 425 nm에서 형광 세기가 점점 증가하고 호스

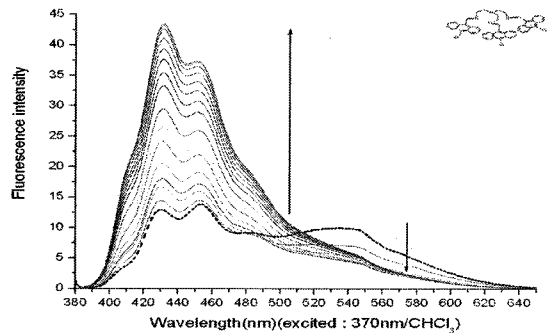


Fig. 11. Fluorescence spectrum of 2 and its change upon addition of guest copper(II) acetate ($\lambda_{ex}=370\text{nm}$). $[2]=4.0\times 10^{-6}\text{M}$.

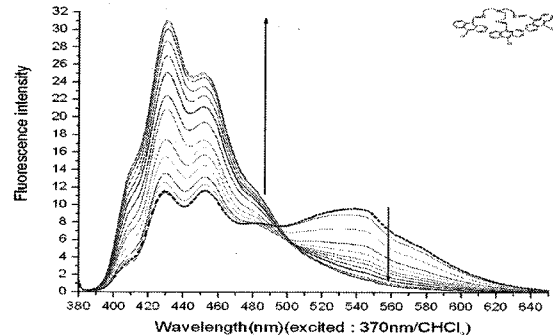


Fig. 12. Fluorescence spectrum of 2 and its change upon addition of guest nickel(II) acetate ($\lambda_{ex}=370\text{nm}$). $[2]=4.0\times 10^{-6}\text{M}$.

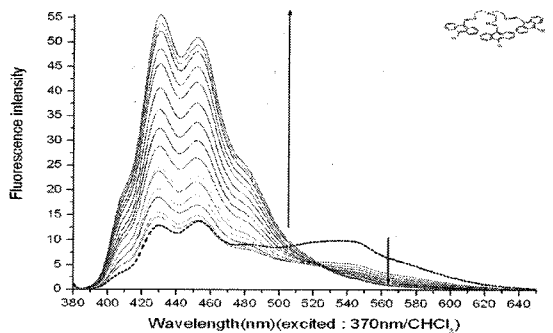


Fig. 13. Fluorescence spectrum of 2 and its change upon addition of guest cobalt(II) acetate ($\lambda_{ex}=370\text{nm}$). $[2]=4.0\times 10^{-6}\text{M}$.

트 1에서는 없었던 550 nm에서 감소하는 현상을 보였다. 이것은 전자를 잡아당기는 Cl의 영향으로 charge transfer가 일어난 것으로 볼 수가 있다.

Fig. 14는 호스트 2에 다른 종류의 전이금속 양이

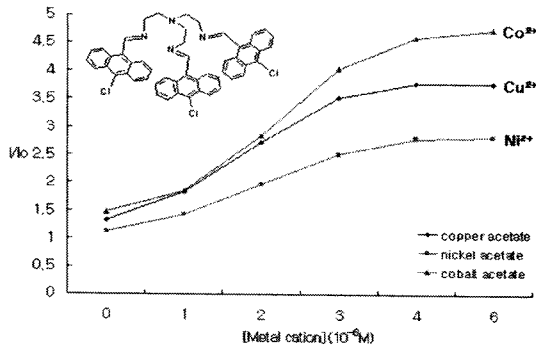


Fig. 14. Fluorescence intensity change at 420nm of 2 upon various cation concentration in MeOH. [2]=4.0×10⁻⁶M.

은 Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺을 인식시켰을 때를 비교한 그림으로 양이온 금속의 변화에 따른 형광 세기의 차이가 Co²⁺ > Cu²⁺ > Ni²⁺의 순서로 확인되었다. 이러한 경향은 호스트 화합물 1과는 달리 2는 Cl이 있는데 Cl의 주위는 전자밀도가 높아 Cu²⁺보다 크기가 큰 양이온인 Co²⁺이온을 인식할 때 도움을 준 것으로 보인다.

5. 결 론

Tris(2-aminoethyl)amine에 각각 anthracene-9-carboxaldehyde, 10-chloro-9-anthraldehyde를 1 : 3으로 반응시켜 이민결합으로 연결된 형광성 열린 체인 호스트 화합물 1, 2는 EtOH을 용매로 사용하여 합성하였다.

형광성이 큰 호스트 화합물 1, 2에 전이금속 양이온들을 게스트로 사용하여 인식한 결과 형광세기의 증가가 나타난 것으로 인식을 확인하였고, 양이온 금속인 Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺를 인식시켰을 때 양이온 금속 변화에 따른 형광 세기의 차이가 화합물 1의 경우에는 Co²⁺ > Cu²⁺ > Ni²⁺의 순서로 그리고 화합물 2도 Co²⁺ > Cu²⁺ > Ni²⁺의 순서로 확인되었다. 그리고 각각의 전이금속 양이온과 호스트 1, 2에 대한 형광 세기를 비교해보면 Cl을 포함하는 호스트 2가 더 크게 나타나는 것을 확인하였다. 이것을 통해 호스트 2가 Co²⁺의 가장 좋은 형광 센서인 것을 알 수 있었다.

감사의글

이 논문은 2007년 대구대학교 연구비에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) Pedersen C. J., 1967, Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017.
- 2) Christensen J. J., Eatough D. J., Izatt R. M., 1974, The Synthesis and Bindings of Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, *Chem. Rev.*, 74, 351.
- 3) Danesi P. R., Meider-Gorican H., Chiarizia R., Scibona G., 1975, Extraction selectivity of organic solutions of a cyclic polyether with respect to the alkali cations, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 1479.
- 4) Jepson B. E., Dewitt R., 1976, Separation of calcium isotopes with macrocyclic polyether calcium complexes, *ibid.*, 38, 1175.
- 5) Mitchell, J. W., Shanks D. L., 1975, Substoichiometric neutron activation determination of sodium. Extraction of sodium dicyclohexyl-18-crown-6-tetra-phenylborate, *Anal. Chem.*, 47, 642.
- 6) Mei E., Dye J. L., Popov A. I., 1977, Complexation of the cesium cation by macrocyclic polyethers in various solvents. A cesium-133 nuclear magnetic resonance study of the thermodynamics and kinetics of exchange, *J. Phys. Chem.*, 81, 1677.
- 7) Mei E., Dye J. L., Popov A. I., 1977, Cesium-133 nuclear magnetic resonance study of the complexation of cesium tetraphenylborate by 18-crown-6 in pyridine solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5308.
- 8) Bradshaw J. S., Stott P. E., 1980, Preparation of derivatives and analogs of the macrocyclic oligomers of ethylene oxide(Crown compounds), *Tetrahedron*, 36, 461.
- 9) Edema, Jilles J. H., Buter J., Stoct H. T., Kellogg R. M., 1992, Synthesis of mesocyclic and macrocyclic thiacycrown ethers containing -SCH₂SCH₂S- units using thio(bischloromethane), *Tetrahedron*, 48, 8.
- 10) Osvath P., Sargeson A. M., 1993, Synthesis of a large cavity homoleptic thioether cage and its cobalt(III) complex, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 40.
- 11) Bradshaw J. S., Karakowiak K. E., An H., Wang T., Zhm C., Izatt R. M., 1992, A novel two-step method to prepare new unsymmetrical cryptands, *Tetrahedron Lett.*, 33, 4871-4874.
- 12) Bruce J. I., Gahan L. R., Hambley T. W., Stanger R., 1993, Enforced coordination of chromium(III) to a thioether donor in an encapsulated complex, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 702.

- 13) Chang S. H., Kim J. Y., Chung K. B., 1996, Synthesis of New Bis-Crown Ether(II) : Bis-Crown Ether with Siloxane Moiety, *J. Kor. Chem. Soc.*, 40, 612.
- 14) Chang S. H., Yeon A. S., Chung K. B., 1996, Synthesis of New Crown Ethers Containing Benzothiazole Group, *J. Kor. Chem. Soc.*, 40, 117.
- 15) Kang T. J., Chang S. H., Kim D. J., 1996, Photochromic dispiro-naphthoxazine polyethers : Synthesis and their cation binding capability, *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 278, 181.
- 16) Chang S. H., Kim D. J., Kim J. Y., Lee K. D., 1994, Syntheses of New Macrocyclic Crown Ethers Containing Methyl Groups, *J. Kor. Chem. Soc.*, 38, 254-259.
- 17) Chang S. H., Kim J. Y., 1994, Syntheses of Novel Bis-Crown Ether(I) : Crown Ethers with Siloxane Moiety, *J. Kor. Chem. Soc.*, 38, 377.
- 18) Huang Z. B., Kang T. J., Chang S. H., 2005, The synthesis of unique structures of tetra-crown ethers through Michael addition, *Tetrahedron Lett.*, 46, 3461.
- 19) Huang Z. B., Chang S. H., 2005, Synthesis of Novel Tris-Crown Ether Structures, *Synlett*, 1703.
- 20) Huang Z. B., Chang S. H., 2005, Synthesis and characterization of novel ionophores of double-armed penta-crown ethers, *Tetrahedron Lett.*, 46, 5351.
- 21) Huang Z. B., Chang S. H., 2005, Synthesis of Unique Ionophores of Penta-Crown Ethers, *Synlett*, 2257.
- 22) Huang Z. B., Kang T. J., Chang S. H., 2005, Synthesis, characterization and complexation behavior of novel starburst-like tris-crown ethers, *New J. Chem.*, 29, 1616.
- 23) Huang Z. B., Kim S. H., Chang S. H., 2006, Synthesis, Characterization and Complexation Behavior Investigation of Novel Bis- and Tris-crown Ethers, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 27, 6, 893-898.