BF₂-Chelate가 있는 α -[4-(2-Cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]- ω -(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)alkanes의 합성

김정환* · 김영은
영남대학교 이과대학 화학과
(2004. 11. 22 접수)

Synthesis of α -[4-(2-Cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]- ω -(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)alkanes Containing BF₂-Chelate

Jung-Hwan Kim* and Yeung-Eun Kim

Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea
(Received November 22, 2004)

요 약. 분자내에서의 에너지 전달 시스템 구조로 이용될 수 있는 α -[4-(2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]- ω -(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)alkanes의 BF₂-chelate 화합물들은 α -[4-(2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]- ω -(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)alkanes의 H-chelate 화합물들과 boron trifluoride etherate에 의해서 합성되었다. 이들 H-chelate 화합물들은 2-cyanomethylquinoline에 α,ω -bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)alkanes 같은 친전자체들을 친전자성 치환반응시켜 만들었다. 화합물들의 구조는 분광학적인 방법으로 연구하였다.

주제어: BF₂-킬레이트, Donor-acceptor chromophore, α,ω -Bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)alkane 화합물들

ABSTRACT. α -[4-(2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]- ω -(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)alkanes containing BF₂-chelate as the frame of "intramolecular energy transfer" system have been synthesized from H-chelate of α -[4-(2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]- ω -(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)alkanes and boron trifluoride etherate. These H-chelates were prepared by the electrophilic substitution of 2-cyanomethylquinoline with electrophiles such as α,ω -bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)alkanes. The structures of the compounds have been studied by spectral methods.

Keywords: BF₂-chelate, Donor-Acceptor Chromophore, α,ω -Bis(4,6-Dichloropyrimidine-5-yl)Alkane Compounds

서 론

어떤 model 화합물의 경우 nonconjugated chromophores에서 intramolecular energy transfer가 일어난다는 것은 Hammond등 많은 연구가들에 의해서 실험적으로나 이론적으로 상세히 연구되어졌다.^{1,2,3} 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 chromophore

가 될 수 있음을 밝혔다.⁴ 이러한 사실들을 바탕으로 Luetke는 "donor-acceptor" system을 "Foerster energy transfer"⁵ 이용한 결과, 효율이 큰 difluorophoric laser dyes를 합성하였다.⁶ 우리나라에서도 연세대학교 초고속 광물성 제어연구단에서 이 분야에 대한 연구를 화학세계 2004년 1월호에 소개하였다. 본 연구에서는 nonconjugated chromophore system에서 donor chromophore와 acceptor chromophore가 대칭 또는 비대칭의 구조가 될 수 있는 골격화합물들을 합성하였다. 즉 에너지 주개(donor)와 받개(acceptor) 분자 사이를 methylene 사슬로 연결시켰으며, 두 분자 사이의 거리는 5종류

의 methylene 사슬로 조정하였다. 또 본 실험에 사용된 chromophore는 모두 형광물질이 될 수도 있다. 따라서 이들 골격화합물들을 이용하면 대칭의 chromophore system과 대칭의 형광 chromophore system뿐만 아니라 비대칭의 chromophore system과 비대칭의 형광 chromophore system을 만들 수 있다. 특히 하나의 비대칭 chromophore와 하나의 형광 chromophore가 도입된 구조의 화합물을 만들 수도 있다. 이러한 model 화합물들을 합성할 수 있는 골격화합물을 본 연구에서 합성하였으며, 이들 화합물들에 대한 구조확인과 물리적 성질들을 연구하였다.

결과 및 고찰

본 실험에서 합성된 BF_3 -chelate 유도체들의 합성과정은 Scheme 1에 나타내었다. 화합물(3)에서 $n=1,2,3,5,6,10$ 인 경우 분현들을 참고로 하여 합성할 수 있었다.^{6,7,8,9} 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( )이 주로 일어나므로 $n=4$ 인 화합물(3)은 얻을 수 없었다. 특히 화합물(3)의 합성에서는 고리화반응을 최소화할 수 있는 반응조건을 적용시켰다. 즉 diethylmalonate를 NaOEt로

Scheme 1.

음이온 화합물을 만든 다음 친전자체인 α,ω -dihaloalkane을 60~70에서 아주 서서히 가함으로써 고리화반응을 최소화할 수 있었다. 또 미반응물질이나 제거반응으로 생성된 물질 그리고 고리화반응으로 만들어진 물질들보다는 생성물의 분자량이 크므로 감압증류에 의해서 쉽게 생성물을 분리할 수 있었다. 화합물(5)와 화합물(6)은 문헌들을 참고로하여 합성하였다.^{10,11,12,13,14} 화합물(4)의 formamidine acetate는 Aldrich 제품을 사용하였으며, 화합물(7)은 본 연구자의 논문에 소개된 방법으로 합성하였다.¹⁴ 화합물(8)의 합성은 본 연구자의 논문들을 참고로 하여 합성하였다.^{14,15,16,17} 그러나 $n=1$ 인 경우 염기성 반응조건에서는 질량스펙트럼 m/e 545인 다른 물질이 합성되었다. 이것은 반응성이 큰 methylene group에 의한 다른 반응이 진행된 것으로 생각된다. 그리고 $n=2,3,5,6,10$ 인 경우에는 2개의 cyanomethylquinoline이 치환된 대칭화합물(8')와 1개의 cyanomethylquinoline이 치환된 비대칭화합물(8)의 생성이 모두 가능하다. 따라서 비대칭화합물(8)의 생성이 최대가 되도록 친핵체인 cyanomethyl quinoline의 양을 0.8배를 정도로 조정하였다. 또 생성된 대칭화합물(8')는 관크로마토그래피로 분리할 수 있었다. 혼합생성물들은 Al₂O₃(중성)과 CH₃CN을 사용하여 관크로마토그래피로 분리하였다. 이때 1개의 cyanomethylquinoline이 치환된 비대칭화합물(8)의 전개속도가 빠르므로 쉽게 분리된다. 화합물(9)는 본 연구자의 논문에 의해서 합성되었다.¹⁷ 이들 BF₃-chelate 화합물들이 형광물질임을 UV Lamp에 의해서 쉽게 확인할 수 있었다. 이렇게 합성된 화합물들은 $n=2,3,5,6,10$ 인 5종류의 methylene 사슬에 하나의 형광 chromophores와 chromophore가 아닌 4,6-dichloropyrimidine 분자가 연결된 구조로서 energy transfer 연구에 필요한 비대칭의 donor-acceptor chromophore system 골격이 될 수 있다. 그리고 H-chelate 화합물(8)들이 BF₃-chelate 화합물(9)들로 바뀐 다음에는 UV-Vis 스펙트럼에서 bathochromic shift가 일어남을 알 수 있었다. 특히 BF₃-chelate 화합물(9)들의 몰흡광도의 세기가 H-chelate 화합물(8)들에 비하여 더 증가됨을 알 수 있었다.

실험

UV-Vis 스펙트럼은 HP8452A, ¹H NMR 스펙트럼은 Bruker AM-300, mass 스펙트럼은 Shimadzu GCQP-

100을 사용하여 얻었으며, 녹는점 측정은 Electrothermal 1A 9100을 사용하였다.

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

화합물(3)은 문헌들을 참고로 하여 합성하였다.^{6,7,8,9} 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 수득률로 합성되었다. ¹H NMR(CDCl₃): δ 4.16(q, $J=7.0$, 8H, 4OCH₂CH₃), 3.30(t, $J=7.0$, 2H, CH(CH₂)₂CH), 2.86(m, 4H, CH(CH₂)₂CH), 1.21(t, $J=7.0$, 12H, 4OCH₂CH₃).

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

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

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

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

α,ω -Bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)alkanes의 합성

이들 화합물들은 이미 알려진 방법들과 본 연구자의 논문에 의해서 쉽게 합성될 수 있었다.^{10,11,12,13,14} 즉

ethyl-alkanes- $\alpha,\alpha',\omega,\omega'$ -tetracarboxylate와 formamidineacetate를 반응시켜 α,ω -bis(4,6-dihydroxypyrimidine-5-yl)alkanes을 합성한 다음 POCl₃에 의한 염소화 반응으로 α,ω -bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)alkanes을 얻을 수 있었다. 생성물은 Al₂O₃(중성)과 CHCl₃를 사용한 관크로마토그래피로 분리할 수 있었다. 이러한 방법으로 다

음 화합물들을 합성하였다.

1,2-Bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)ethane의 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 POCl_3 로 염소화 반응시켰다. 생성물은 판크로마토그래피로 분리하였다. 수득량: 3.4 g(35%); mp 248.0~250.0; MS(70eV): m/z (%) 328(M+4, 40), 330(M+2, 77), 324(M⁺, 65), 288(47), 254(52), 162(100); ^1H NMR(CDCl_3): δ 8.66(s, 2H, pyrimidine), 3.27(br. s, 4H, C_2H_4).

1,3-Bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)propane의 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 POCl_3 로 염소화 반응시켰다. 생성물은 판크로마토그래피로 분리하였다. 수득량: 6.6 g(65%); mp 123.0~125.0; 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(CDCl_3): δ 8.60(s, 2H, pyrimidine), 2.99(t, $J=7.0$, 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)pentane의 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 POCl_3 로 염소화 반응시켰다. 생성물은 판크로마토그래피로 분리하였다. 수득량: 4.6 g(42%); mp 156.0~158.0°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(CDCl_3): δ 8.60(s, 2H, pyrimidine), 2.89(t, $J=7.0$, 4H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$), 1.94(m, 6H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$).

1,6-Bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)hexane의 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 POCl_3 로 염소화 반응시켰다. 생성물은 판크로마토그래피로 분리하였다. 수득량: 5.0 g(44%); mp 113.0~115.0°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(CDCl_3): δ 8.58(s, 2H, pyrimidine), 2.84(t, $J=7.0$, 4H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$), 1.52(m, 8H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$).

1,10-Bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)decane의 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 POCl_3 로 염소화 반응시켰다. 생성물은 판크로마토그래피로 분리하였다. 수득량: 4.7 g(36%); mp 67.0~69.0°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(CDCl_3): δ 8.56(s, 2H, pyrimidine), 2.83(t, $J=7.0$, 4H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2-$), 1.50(m, 16H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2-$).

α -[4-(2-Cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]- ω -(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)alkanes(8)의 합성

이들 비대칭 화합물들은 본 연구자의 논문^{14,15,16,17}에 소개된 방법으로 합성할 수 있었다. 그러나 본 실험에서는 결과 및 고찰에서 언급된 대칭 화합물과 비대칭 화합물이 동시에 생성될 수 있으므로 판크로마토그래피를 사용하여 분리한다. 이때 Al_2O_3 (중성)과 CH_3CN 을 사용하면 비대칭 화합물의 전개속도가 빠르므로 쉽게 분리할 수 있다. 이러한 방법으로 다음 화합물들을 합성하였다.

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

1,2-bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)ethane(3.25 g, 0.01 mol)과 2-cyanomethylquinoline(2.0 g, 12 mmol)을 30°C에서 3시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 판크로마토그래피를 사용하여 분리하였다. 수득량: 3.7 g(81%); mp 218.0~220.0°C; MS(70 eV): m/z (%) 460(M+4, 9), 458(M+2, 30), 456(M⁺, 31), 293(100), 267(70), 127(47); ^1H NMR(CDCl_3): δ 16.34(br. s, 1H, NH), 8.62(s, 1H, 6-chloropyrimidine), 8.52(s, 1H, 4,6-dichloropyrimidine), 7.94(d, $J=9.4$, 1H, H4, quinoline), 7.68(d, $J=9.4$, 1H, H3, quinoline), 7.68(m, 2H, H5, H7, quinoline), 7.53(d, $J=8.2$, 1H, H8, quinoline), 7.41(t, $J=8.2$, 1H, H6, quinoline), 3.87(t, $J=7.0$, 2H, CH_2), 3.41(t, $J=7.0$, 2H, CH_2); UV-Vis(CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=436(32739)$.

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

1,3-bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)propane(3.38 g, 0.01 mol)과 2-cyanomethylquinoline(2.0 g, 12 mmol)을 30°C에서 3시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 판크로마토그래피를 사용하여 분리하였다. 수득량: 3.7 g(79%); mp 214.0~216.0°C; MS(70 eV): m/z (%) 473(M+4, 12), 471(M+2, 41), 469(M⁺, 42), 307(54), 293(100), 267(35),

141(30), 127(34); ¹H NMR(CDCl₃): δ16.91(br, s, 1H, NH), 8.63(s, 1H, 6-chloropyrimidine), 8.63(s, 1H, 4,6-dichloropyrimidine), 7.90(d, *J*=9.4, 1H, H4, quinoline), 7.66(d, *J*=9.4, 1H, H3, quinoline), 7.65(m, 2H, H5, H7, quinoline), 7.50(d, *J*=8.2, 1H, H8, quinoline), 7.39(t, *J*=8.2, 1H, H6, quinoline), 3.39(t, *J*=7.0, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-), 3.12(t, *J*=7.0, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-), 2.1(m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-); UV-Vis(CHCl₃): λ_{max}(ε)=436(32000).

1-[4-(2-Cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]-5-(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)pentane(8c)의 합성.

1,5-bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)pentane(3.66 g, 0.01 mol)과 2-cyanomethylquinoline(2.0 g, 12 mmol)을 30 °C에서 4시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 판크로마토그래피를 사용하여 분리하였다. 수득량: 3.0 g(61%); mp 193.0~195.0 °C; MS(70 eV): *m/z*(%) 502(M+4, 10), 500(M+2, 36), 498(M⁺, 38), 307(25), 293(100), 267(53), 192(42), 127(50); ¹H NMR(CDCl₃): δ16.47(br, s, 1H, NH), 8.62(s, 1H, 6-chloropyrimidine), 8.59(s, 1H, 4,6-dichloropyrimidine), 7.89(d, *J*=9.4, 1H, H4, quinoline), 7.67(d, *J*=9.4, 1H, H3, quinoline), 7.64(m, 2H, H5, H7, quinoline), 7.49(d, *J*=8.2, 1H, H8, quinoline), 7.38(t, *J*=8.2, 1H, H6, quinoline), 3.26(t, *J*=7.0, 2H, -CH₂(CH₂)₃CH₂-), 2.91(t, *J*=7.0, 2H, -CH₂(CH₂)₃CH₂-), 1.8(m, 6H, -CH₂(CH₂)₃CH₂-); UV-Vis(CHCl₃): λ_{max}(ε)=436(32759).

1-[4-(2-Cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]-6-(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)hexane(8d)의 합성.

1,6-bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)hexane(3.80 g, 0.01 mol)과 2-cyanomethylquinoline(2.0 g, 12 mmol)을 30 °C에서 3시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 판크로마토그래피를 사용하여 분리하였다. 수득량: 3.0 g(60%); mp 173.0~175.0 °C; MS(70 eV): *m/z*(%) 516(M+4, 15), 514(M+2, 52), 512(M⁺, 54), 321(36), 293(100), 267(47), 169(30), 127(32); ¹H NMR(CDCl₃): δ16.48(br, s, 1H, NH), 8.62(s, 1H, 6-chloropyrimidine), 8.59(s, 1H, 4,6-dichloropyrimidine), 7.89(d, *J*=9.4, 1H, H4, quinoline), 7.66(d, *J*=9.4, 1H, H3, quinoline), 7.64(m, 2H, H5, H7, quinoline), 7.49(d, *J*=8.2, 1H, H8, quinoline), 7.38(t, *J*=8.2, 1H, H6, quinoline), 3.24(t, *J*=7.0, 2H, -CH₂(CH₂)₄CH₂-), 2.88(t, *J*=7.0, 2H, -CH₂(CH₂)₄CH₂-), 1.68(m, 8H, -CH₂(CH₂)₄CH₂-); UV-Vis(CHCl₃): λ_{max}(ε)=437(32888).

1-[4-(2-Cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]-10-(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)decane(8e)의 합성.

1,10-bis(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)decane(4.36 g, 0.01 mol)과 2-cyanomethylquinoline(2.0 g, 12 mmol)을 30 °C에서 3시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 판크로마토그래피를 사용하여 분리하였다. 수득량: 2.5 g(43%); mp 131.0~133.0 °C; MS(70 eV): *m/z*(%) 572(M-4, 12), 570(M+2, 40), 568(M⁺, 41), 307(27), 293(100), 267(53), 141(34), 127(39); ¹H NMR(CDCl₃): δ16.46(br, s, 1H, NH), 8.61(s, 1H, 6-chloropyrimidine), 8.59(s, 1H, 4,6-dichloropyrimidine), 7.88(d, *J*=9.4, 1H, H4, quinoline), 7.68(d, *J*=9.4, 1H, H3, quinoline), 7.64(m, 2H, H5, H7, quinoline), 7.48(d, *J*=8.2, 1H, H8, quinoline), 7.37(t, *J*=8.2, 1H, H6, quinoline), 3.22(t, *J*=7.0, 2H, -CH₂(CH₂)₈CH₂-), 2.86(t, *J*=7.0, 2H, -CH₂(CH₂)₈CH₂-), 1.59(m, 16H, -CH₂(CH₂)₈CH₂-); UV-Vis(CHCl₃): λ_{max}(ε)=437(32514).

BF₂-chelate 화합물들(9)의 합성

화합물(9)는 본 연구자의 논문을 참고로 하여 합성하였다.¹⁷

1-[4-(2-Cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]-2-(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)ethane의 BF₂-chelate 화합물(9a)의 합성.

1-[4-(2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]-2-(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)ethane(2.7 g, 6.0 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(2.6 g, 18 mmol)을 120 °C에서 1시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 methanol과 diethyl ether로 씻어 건조시켰다. 수득량: 2.6 g(86%); mp 277.0~279.0 °C; MS(70 eV): *m/z*(%) 507(M+4, 3), 505(M+2, 10), 503(M⁺, 12), 342(61), 106(96), 91(100); ¹H NMR(CDCl₃): δ8.66(s, 1H, 6-chloropyrimidine), 8.64(s, 1H, 4,6-dichloropyrimidine), 8.60(br, 1H, H8, quinoline), 8.26(d, *J*=9.4, 1H, H4, quinoline), 8.01(d, *J*=9.4, 1H, H3, quinoline), 7.83(m, 2H, H5, H7, quinoline), 7.60(t, *J*=8.2, 1H, H6, quinoline), 3.91(t, *J*=7.0, 2H, CH₂), 3.47(t, *J*=7.0, 2H, CH₂); UV-Vis(CHCl₃): λ_{max}(ε)=453(59160).

1-[4-(2-Cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]-3-(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)propane의 BF₂-chelate 화합물(9b)의 합성.

1-[4-(2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]-3-(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)propane(2.8 g, 6.0 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(2.6 g, 18 mmol)을 120 °C에서 1시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 methanol과 diethyl ether로 씻어 건조시켰다. 수득량: 2.5 g(83%);

mp 212.0~214.0 °C; MS(70 eV): m/z (%) 521(M+4, 15), 519(M+2, 54), 517(M⁺, 56), 342(78), 316(67), 106(98), 91(100); ¹H NMR(CDCl₃): δ8.66(s, 1H, 6-chloropyrimidine), 8.64(s, 1H, 4,6-dichloropyrimidine), 8.56(br. 1H, H8, quinoline), 8.20(d, $J=9.4$, 1H, H4, quinoline), 7.94(d, $J=9.4$, 1H, H3, quinoline), 7.80(m, 2H, H5, H7, quinoline), 7.58(t, $J=8.2$, 1H, H6, quinoline), 3.45(t, $J=7.0$, 2H, -CH₂CH₂CH₂-), 3.15(t, $J=7.0$, 2H, -CH₂CH₂CH₂-), 2.10(m, 2H, -CH₂CH₂CH₂-); UV-Vis(CHCl₃): $\lambda_{\max}(\epsilon)=456(59464)$.

1-[4-(2-Cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]-5-(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)pentane의 BF₂-chelat 화합물(9c)의 합성.

1-[4-(2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]-5-(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)pentane(3.0 g, 6.0 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(2.6 g, 18 mmol)을 140 °C에서 1시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 methanol과 diethyl ether로 씻어 건조시켰다. 수득량: 2.6 g(80%); mp 214.0~216.0 °C; MS(70 eV): m/z (%) 549(M+4, 18), 547(M+2, 58), 545(M⁺, 60), 342(100), 316(78); ¹H NMR(CDCl₃): δ8.67(s, 1H, 6-chloropyrimidine), 8.61(s, 1H, 4,6-dichloropyrimidine), 8.57(br. 1H, H8, quinoline), 8.20(d, $J=9.4$, 1H, H4, quinoline), 7.96(d, $J=9.4$, 1H, H3, quinoline), 7.79(m, 2H, H5, H7, quinoline), 7.56(t, $J=8.2$, 1H, H6, quinoline), 3.33(t, $J=7.0$, 2H, -CH₂(CH₂)₃CH₂-), 2.93(t, $J=7.0$, 2H, -CH₂(CH₂)₃CH₂-), 1.80(m, 6H, -CH₂(CH₂)₃CH₂-); UV-Vis(CHCl₃): $\lambda_{\max}(\epsilon)=455(63254)$.

1-[4-(2-Cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]-6-(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)hexane의 BF₂-chelat 화합물(9d)의 합성.

1-[4-(2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]-6-(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)hexane(3.1 g, 6.0 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(2.6 g, 18 mmol)을 120 °C에서 1시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 methanol과 diethyl ether로 씻어 건조시켰다. 수득량: 2.8 g(84%); mp 202.0~204.0 °C; MS(70 eV): m/z (%) 563(M+4, 22), 561(M+2, 75), 559(M⁺, 76), 342(100), 316(80); ¹H NMR(CDCl₃): δ8.66(s, 1H, 6-chloropyrimidine), 8.60(s, 1H, 4,6-dichloropyrimidine), 8.57(br. 1H, H8, quinoline), 8.19(d, $J=9.4$, 1H, H4, quinoline), 7.95(d, $J=9.4$, 1H, H3, quinoline), 7.79(m, 2H, H5, H7, quinoline), 7.56(t, $J=8.2$, 1H, H6, quinoline), 3.30(t, $J=7.0$, 2H, -CH₂(CH₂)₄CH₂-), 2.89(t, $J=7.0$, 2H, -CH₂(CH₂)₄CH₂-), 1.70(m, 8H, -CH₂(CH₂)₄CH₂-);

UV-Vis(CHCl₃): $\lambda_{\max}(\epsilon)=455(61200)$.

1-[4-(2-Cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]-10-(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)decane의 BF₂-chelat 화합물(9e)의 합성.

1-[4-(2-cyanomethylquinolyl)-6-chloropyrimidine-5-yl]-10-(4,6-dichloropyrimidine-5-yl)decane(3.4 g, 6.0 mmol)과 boron trifluoride diethyl etherate(2.6 g, 18 mmol)을 120 °C에서 1시간동안 반응시켰다. 생성된 결정은 methanol과 diethyl ether로 씻어 건조시켰다. 수득량: 3.2 g(87%); mp 126.0~128.0 °C; MS(70 eV): m/z (%) 619(M+4, 15), 617(M+2, 50), 615(M⁺, 51), 342(100), 316(82); ¹H NMR(CDCl₃): δ8.66(s, 1H, 6-chloropyrimidine), 8.59(s, 1H, 4,6-dichloropyrimidine), 8.57(br. 1H, H8, quinoline), 8.18(d, $J=9.4$, 1H, H4, quinoline), 7.95(d, $J=9.4$, 1H, H3, quinoline), 7.79(m, 2H, H5, H7, quinoline), 7.55(t, $J=8.2$, 1H, H6, quinoline), 3.28(t, $J=7.0$, 2H, -CH₂(CH₂)₈CH₂-), 2.84(t, $J=7.0$, 2H, -CH₂(CH₂)₈CH₂-), 1.50(m, 16H, -CH₂(CH₂)₈CH₂-); UV-Vis(CHCl₃): $\lambda_{\max}(\epsilon)=457(59151)$.

인 용 문 헌

1. Rersohn, R.; Iseburg, 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**, pp. 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.