*Journal of the Korean Chemical Society*
**2000**, *Vol. 44, No. 5*
Printed in the Republic of Korea

단 신

# 디피리딜알킬아민을 포함하는 루테늄 화합물의 합성

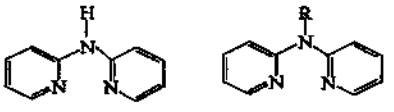
金柄淳・吳榮姬*・許起福
동의대학교 화학과
(2000. 7. 18 접수)

# Sythesis of Ruthenium Complexes Containing Dipyridylalkylamine

**Byungsoon Kim, Yunghee Oh*, and Gibok Heo**
*Department of Chemistry, Dongeui University, Pusan 614-714, Korea*
(Received July 18, 2000)

기능적 신소재로서의 가능성이 무한한 금속 착물의 연구가 국내외적으로 활발하다.[1,2] 특히 루테늄 착물은 luminescence를 보이는 특성이 있어 photosensitizer,[3] molecular electronics, molecular switch,[4] photoinduced transfer[5,6] 등으로 사용 가능한 물질 개발의 대상이 되고 있다. 특히 생체 효소를 모방한 착물로서 긴 알킬 사슬기를 가진 루테늄 착물 중에는 전자 전달 물질로 작용하는 특성이 있는 것으로 발표된 예가 있다.[7,8] 또한 알킬기를 포함하는 리간드와 결합된 금속 착물은 대부분 유기 용매와 물에 각각 용해됨으로써 다양한 면에 응용 가능성이 있다. 이러한 루테늄 착물 중에는 metal-containing ligand crystal(MCLC),[9] 전자 전달체,[3,10] nanocrystal,[11] surfactant[12] 등이 알려져 있다.

본 연구실에서는 가능성 소자 물질 개발의 일환으로, 알킬기를 2,2'-디피리딜아민(**1**)에 결합시켜 새로운 리간드(**2a-2d**)를 합성하고 이를 루테늄과 반응시켜 새로운 착물(**3a-3d**)을 합성하였다.



2,2'-dipyridylamine (dpa, 1)



2,2'-dipyridylalkylamine (dpR, 2)

R = $C_4H_9$(2a, dpB), $C_8H_{17}$(2b, dpO) $C_{14}H_{29}$(2c,dpM), $C_{18}H_{37}$(2d, dpS)

$$dpa(1)+R\text{-}Cl \xrightarrow[DMF,\ 2h]{NaH} (dpR,\ 2)$$

$$dpR+RuCl_3\cdot(H_2O)_x \xrightarrow[2h.\ stir.]{ethanol} (3a,\ 3b,\ 3c,\ 3d)$$

## 실 험

모든 반응은 건조된 아르곤 또는 질소 기류 하에서 시행되었으며 합성에 사용된 시약들은 구입하여 그대로 사용하였다. 300 MHz NMR, EPR, HR FAB-MS, 원소 분석은 기초 과학 지원 연구소에 의뢰하였다. IR 스펙트럼은 Jasco-FT-IR-300E를 이용하여 KBr disk법으로 측정하였고, UV/VIS 스펙트럼은 Shimadzu UV-VIS Spectrophotometer UV-240을 이용하여 측정하였다. 디피리딜알킬아민 리간드는 일반적으로 다음과 같이 합성하였다.

질소 기류하의 schlenk 반응관에 2,2'-dipyridylamine (dpa) 4.28 g(25 mmol)을 DMF 70 ml에 녹였다. 여기에 NaH 1.2 g(30 mmol)을 천천히 첨가하여 1시간 동안 교반한 후 1-chlorobutyl 3.13 ml(30 mmol), 1-chlorooctyl 5.10 ml(30 mmol), myristyl chloride 8.13 ml (30 mmol), stearyl chloride 10.21 ml(30 mmol)을 각각 넣어 1-chlorobutyl은 70~80 °C에서 나머지는 약 100 °C에서 교반시켰다. 이 반응물을 냉각시킨 후에 에테르와 증류수를 가하고 에테르로 추출하였다. 에테르 용액을 5회 정도 증류수로 세척한 후 $MgSO_4$를 가하여 하루동안 수분을 제거하였다. 이 용액을 감압농축하여 얻은 오일상 물질을 ethyl acetate:hexane(1:1)을 전개용매로 실리카겔 column chloromatography를 이용하여 생성물을 분리 정제하였다. 용매를 제거하여 연한 노란색의 오일상(**2a, 2b, 2c**)과 고체(**2d**)를 얻었다. 수율: 45%~55%, 원소분석 found(calcd.), %: C 74.59

(73.97) H 6.96(7.53) N 18.02(18.48)(**2a**); C 75.30 (76.28) H 8.28(8.89) N 14.40(14.82)(**2b**); C 78.71 (78.43) H 9.98(10.14) N 11.55(11.44) (**2c**); C 79.92 (79.37) H 10.58(10.70) N 10.04(9.92) (**2d**). 녹는점, ℃: 27~28(**2c**), 40~42(**2d**). $^1$H NMR($CDCl_3$) δ, ppm; 0.92 (3H, t, $CH_3$) 1.27(4H, m, $2CH_2$) 4.20(2H, t, $CH_2$) 6.74~8.40(8H, m, heteroaromatic, H) (**2a**), 0.87(3H, t, $CH_3$) 1.26(12H, m, $6CH_2$) 4.18(2H, t, $CH_2$) 6.69 ~8.35(8H, m, heteroaromatic, H) (**2b**), 0.88(3H, t, $CH_3$) 1.25(24H, m, $12CH_2$) 4.04(2H, t, $CH_2$) 6.62 ~8.29(8H, m, heteroaromatic, H) (**2c**), 0.88(3H, t, $CH_3$) 1.26(32H, m, $16CH_2$) 4.17(2H, t, $CH_2$) 6.76 ~8.40(8H, m, heteroaromatic, H) (**2d**).

루테늄 착물의 합성은 $RuCl_3 \cdot (H_2O)_x$ 1.452 g(7 mmol)을 에탄올에 녹이고, 앞서 합성한 리간드(8.4 mmol), 1.91 ml(**2a**), 2.38 ml(**2b**), 3.09 g(**2c**), 3.55 g(**2d**)을 에탄올에 녹인 후 실온에서 1시간동안 교반시켰다. 여기서 생성된 고체를 클로로포름(**2c, 2d**)과 아세토니트릴(**2a, 2b**) 용액상에서 헵탄이나 에테르를 가하여 재결정하였다. 수율 45%~55%. 원소 분석 found(calcd.), %: $[Ru(dpB)Cl_3]_2$: C, 38.68(38.68); H, 4.55(3.94); N, 9.37 (9.67). $[Ru(dpS)Cl_3]_2$: C, 53.60(53.29); H, 7.28(7.19); N, 7.01(6.66).

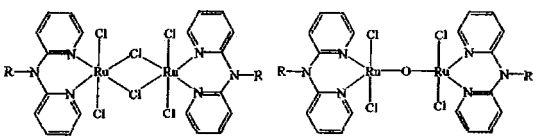
μ-Oxo 루테늄 착물, μ-o-$[Ru(dpS)Cl_2]_2$은 화합물 **3d**를 디클로로메탄에 녹여 농축시킨 후 실리카젤 column을 통해 $CH_2Cl_2/C_2H_5OH$(V/V=95/5) 전개용매로 분리하여 얻었다. 수율: 1%. 원소분석 found(calcd.), %: C, 55.02(55.70); H, 8.06(7.51); N, 5.92(6.96). HR FAB-MS: m/e 1207(calcd. for $C_{58}H_{60}N_8Ru_2Cl_4O$ 1207.37).

## 결과 및 고찰

합성된 디피리딜알킬아민 리간드는 상온에서 액체(dpB, dpO) 또는 고체(dpM, dpS)이며 흰색 또는 연한 노란색을 띠고 있다. 이를 루테늄 염 $RuCl_3 \cdot (H_2O)_x$과 반응시켜 합성한 착물들은 검은 갈색의 고체로 클로로포름, 디클로로메탄, 아세토니트릴 등에 용해되는 특성을 보였다. 용액상에서 안정하지 않아 시간이 지남에 따라 서서히 여러 가지 화합물로 변해가는 것을 TLC로 확인하였다.

원소 분석 결과에 의하면 $[Ru(dpR)Cl_3]_n$의 구조식을 갖고 있는 것으로 판명되었다. 처음에는 단핵 분자(n =1)로 생각하였으나, EPR 스펙트럼상에 흡수가 나타나지 않고, HR FAB-MS 스펙트럼 측정에서, **3d**의 경우 분자 이온의 m/e가 1260에 나타남으로써 예상과 달리, 2핵 분자(n=2)로 확인하였다.

단결정을 얻지 못하여 결정 구조는 확인하지 못하였으나 분광학적 측정의 결과와 알려진 루테늄 화합물의 구조를 토대로 다음과 같은 구조로 예상하였다. 최근에 본 연구와 유사한 방법으로 $RuCl_3 \cdot (H_2O)_x$와 Cp 유도체의 반응으로 생성된 Cp 루테늄 화합물도 이와 같은 2핵 분자임이 밝혀졌다.[13]




흥미로운 점은 루테늄 생성물의 분리 과정에서 소량의 부산물로 얻어진 물질 중 1가지가 μ-oxo-dimer (**4**)임이 밝혀졌다. 이는 원소 분석과 HR FAB-MS 측정으로 확인하였다. 철의 포르피린 화합물에는 μ-oxo 또는 μ-hydroxo 화합물이 천연적으로나 인공적으로 많이 알려져 있고 효소의 활성과도 관련지어 연구되어 있다. 그런데 본 μ-oxo 루테늄 2핵체는 철 포르피린의 μ-oxo 화합물과는 달리 HCl(aq) 이나, HCl 기체와 반응하여 단일핵 분자로 쉽게 분해되지 않았다. HR FAB-MS의 측정에서 HCl로 처리한 후에도 확인되었다. 이와 같은 반응성이 작은 특성은 다른 루테늄의 μ-oxo-dimeric 화합물에서도 발견되었다.[14,15] 용액상에서 측정한 각 루테늄 화합물의 UV/VIS 측정에서 d →d 전이가 ~300, ~350, ~400 nm 부근에 발견되었다. KBr 디스크법에 의한 IR 스펙트럼 상에서 측정한 화합물의 진동 흡수 띠를 *Table* 1에 표기하였다. 이는 일반적인 루테늄 착물에서 측정된 값과 유사하였다.[16]

결론적으로, 2,2'-디피리딜아민과 알킬클로라이드의 반응으로 디피리딜알킬(알킬=$C_4H_9$, $C_8H_{17}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{18}H_{37}$) 아민 리간드가 합성되었으며, 이를 에탄올 용액에서 루테늄 염 $RuCl_3 \cdot (H_2O)_x$와 반응시켜 새로운 루테늄 착물들을 합성하였다. 원소 분석, EPR, FAB-MS 측정에 의하여 단핵분자가 아닌 2핵 분자 $[Ru(dpR)Cl_3]_2$로 확인하여 염소 원자가 다리로 두 루테늄에 결합한 구조로 제안하였다. 또한 부산물로서 공기중에서 안정한 μ-oxo-dimeric 화합물이 생성되는 것을 FAB-MS 측정에 의해 확인하였다. 합성된 루테늄의 분광학적 측

*Table* 1. UV/VIS and IR Spectral Data of Ru(III) Complexes

| Compound | UV/VIS, | $\lambda_{max}$ in | nm(ε, $M^{-1}cm^{-1}$)[a] | IR, $\nu$ in $cm^{-1}$[b] |
|---|---|---|---|---|
| $[Ru(dpB)Cl_3]_2$ | 303(3600) | 397(1850) | 461(2100) | $\nu_{C=N}$ 1329, $\nu_{C-H}$ 2957 |
| $[Ru(dpO)Cl_3]_2$ | 301(4300) | 388(1950) | 452(2100) | $\nu_{C=N}$ 1355, $\nu_{C-H}$ 2923 |
| $[Ru(dpM)Cl_3]_2$ | 304(4400) | 392(1900) | 450(2200) | $\nu_{C=N}$ 1345, $\nu_{C-H}$ 2916 |
| $[Ru(dpS)Cl_3]_2$ | 305(6400) | 363(2350) | 441(2950) | $\nu_{C=N}$ 1328, $\nu_{C-H}$ 2915 |

[a]In *N,N*-dimethylformamide, 21. [b]KBr pellet

정 결과는 알려진 다른 루테늄 착물과 유사하였다.

본 연구는 동의대학교 2000년도 학술연구비 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

## 인 용 문 헌


1. Rudi, A.; Kashman, Y.; Gut, D.; Kol, F.; Kol, F. *Chem. Commun.* **1997**, 17.
2. Fryzuk, M. D.; Jonker, M. J.; Rettig, S. J. *Chem. Commun.* **1997**, 377.
3. Wilker, J.; Dmochowski, I. J.; Dawson, J. H.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. *Angew. Chem. Int. ed.* **1999**, *38*, 90.
4. Coe, B. J.; Houbrechts, S.; Asselberghs, I.; Persons, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 366.
5. Cheung, J. Y. K.; Che, C. M. *Chem. Commun.* **1997**, 501.
6. Low, D. W.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 117.
7. Ribou, A. C.; Wada, T.; Sasabe, H. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *288*, 134.
8. Berglund, O.; Pascher, T.; Einkler, J. R.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2464.
9. Lee, C. K.; Chem, J. C. C.; Lee, K. M.; Liu, C. W.; Lin, I. J. B. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1237.
10. Sun, L.; Hammarstrom, L.; Norrby, T.; Berglund, H.; Davydov, R.; Andersson, M.; Borje, A.; Korall, P.; Philouze, C.; Almgren, M.; Styring, S.; Akermark, B. *Chem. Commun.* **1997**, 607.
11. Fitzmaurice, D.; Rao, S. N.; Preece, J. A.; Fraser, J.; Stoddart, S. W.; Zaccheroni, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1147.
12. Saudan, P.; Zakeeruddin, S. M.; Malavallon, M. A.; Gratzel, M.; Fraser, D. M. *Biotechnol. Bioeng.* **1994**, *44*, 407.
13. Gusev, O. V.; Ievlev, M. A.; Lyssenko, K. A.; Petrovskii, P. V.; Ustynyuk, N. A.; Maitlis, P. M. *Inorg. Chim. Acta.* **1998**, *280*, 249.
14. Valli, M.; Miyata, S.; Wakita, H.; Yamaguchi, T.; Kikuchi, A.; Umakoshi, K.; Imamura, T.; Sasaki, Y. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4622.
15. Laurent, F.; Plantalech, E.; Donnadieu, B.; Jimenez, A.; Hernandez, F.; Martinez-Ripoll, M.; Biner, M.; Llobet, A. *Polyhedron* **1999**, *18*, 3321.
16. Rudi, A.; Kashman, Y.; Gut, D.; Lellouche, F.; Kol, M. *Chem. Commun.* **1997**, 18.