

β -CD 또는 아다만탄이 결합된 루테늄(II)-터피리딘 착화합물의 제조와 초분자 조립

박대림 · 정용채 · 최경호 · 김형진*
전남대학교 응용화학공학과 기능성나노신화학소재사업단
(2007. 9. 12 접수)

Synthesis and Supramolecular Assembly of Ru(II)-Terpyridine Complexes linked with β -Cyclodextrin or Adamantyl Group

Daerim Park, Yong Chae Chung, Kyung Ho Choi, and Hyung Jin Kim*
Center for Functional Nano Fine Chemicals, School of Applied Chemical Engineering,
Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea
(Received September 12, 2007)

요약. 아다만탄 또는 β -cyclodextrin이 결합된 루테늄(II)-터피리딘 착화합물(8, 9, 11)을 합성하고 ^1H NMR, ^{13}C NMR 및 질량분석스펙트럼으로 구조를 확인하였다. 아다만탄이 결합된 루테늄(II)-터피리딘 착화합물(8, 11)은 물에 전혀 녹지 않으나, β -cyclodextrin 수용액에 혼합할 경우 β -cyclodextrin과의 초분자를 형성하여 물에 잘 녹아들어갔다. 비슷한 방법으로 수용액 중에서 루테늄(II)-터피리딘 착화합물(8, 11)을 각각 착화합물 9와 혼합하였을 때, 착화합물(8, 11)의 아다만탄 부분이 루테늄 착화합물 9의 β -cyclodextrin 내부에 포접 됨으로써 안정한 초분자를 형성하였다.

주제어: 루테늄(II)-터피리딘 착화합물, β -사이클로덱스트린, 내포 복합체, 자기조립

ABSTRACT. Ru(II)-terpyridine complexes (8, 9, 11) linked with adamantyl or β -cyclodextrin moieties were synthesized and characterized based on their ^1H and ^{13}C NMR spectra as well as MS spectra. Ru(II)-terpyridine complexes (8, 11) linked with adamantyl moiety were readily dissolved in aqueous solution *via* encapsulation by β -cyclodextrin when they were mixed with an equimolar amount of β -cyclodextrin. In the similar way, the adamantane guest of the Ru(II)-terpyridine complexes (8, 11) were encapsulated by β -cyclodextrin moiety of the ruthenium complex 9 to afford supramolecular assemblies in aqueous environment. Formation of assemblies was corroborated by ^1H NMR spectroscopy.

Keywords: Ru(II)-Terpyridine Complex, β -Cyclodextrin, Inclusion Complex, Self-Assembly

서론

광 흡수, 광 방출, 결합 파괴, 다른 분자로의 에너지 및 전자 전달 등과 같은 광활성을 지닌 분자는 단순히 분자 내 또는 분자 간 광유도 작용은 수행할 수 있지만, 매개체의 전자 전달, 전자의 에너지 전달, on-off 스위치 센서처럼 복잡한 광유도 과정들을 실현하기

위해서는 단분자만으로는 수행할 수 없고 여러 가지 성분의 협력을 필요로 한다. 따라서 지난 10년 동안 광활성기를 포함하는 다성분 시스템의 조합과 규명에 관한 연구가 활발히 진행되어 오고 있으며, 이는 광화학 분자 장치를 개발하는데 밑거름이 되고 있다.¹

이러한 다성분 시스템의 조합을 구축하기 위하여 공유 결합 또는 비공유 결합 조립체(assembly)가 많

이 이용되고 있다.^{2,4} 일반적으로 공유 결합은 복잡하고 어려운 합성 과정이 요구되므로 비공유 상호작용에 의한 자기조립(self-assembly)이 널리 사용되고 있다. 예컨대, 수소결합,⁵ aromatic-stacking,⁶ 금속-리간드 배위결합,⁷ 소수성 상호작용,⁸ 이들의 복합적인 상호작용들의 약한 비공유 상호작용⁹이 조립체를 형성하는데 이용되고 있다. 특히 비공유결합 방식으로 연결하여 얻어진 주계/반계 시스템들은 주어진 인식 자리에 따라 성분들 사이의 거리나 활성 성분의 특징이 다른 다양한 초분자 조립체(supramolecular assembly)를 형성할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 따라서 비공유 상호작용을 통해서 형성된 초분자 조립체들은 광물리적인 과정들을 이해하는 좋은 모델이 된다.

β-Cyclodextrin(β-CD)은 녹말의 효소분해로부터 얻어지는 cyclic oligosaccharide의 한 종류로서 고리를 이루는 D-glucose 단량체 7개가 head-to-tail 형태로 연결되어진 기네고리 화합물로서 glucosidic bond에 의해 자유 회전이 제한되어 있기 때문에 모든 1차 -OH기와 모든 2차 -OH기들이 각각 원통의 다른 끝 부분에 모여 있는 밑이 잘린 원추형 또는 도우넛 형태를 가진다(Fig. 1). 따라서 β-CD 동공 내부는 비극성 성질을 지니고 있어서 수용액 상에서 다양한 유기분자들과 내포 복합체(inclusion complex)를 쉽게 형성한다.¹⁰

이러한 β-CD의 내포복합체 형성 능력 때문에 거대분자 조립체의 단위체, 의학 분야의 약물전달 시스템, 분석학 분야의 크로마토그래피 지지체나 고정상으로도 널리 사용되고 있다.^{10,11,12}

한편, adamantane은 지름이 약 0.55 nm인 cycloalkane으로서 β-CD 동공의 내부(지름 0.62 nm)에 내포되기에 적당한 크기이며, 또한 소수성을 띄고 있기 때문에 β-CD와 안정한 내포복합체를 형성하는 것으로 알려

져 있으며,¹³ 이러한 성질 때문에 adamantyl 기는 덴드리머,¹⁴ 폴리머,¹⁵ 인공효소,^{16,17} polyrotaxane,¹⁸ 계면분야^{19,20} 등에서 기능화 된 β-CD 분자들의 조립 연결자로서 사용되고 있다.

본 연구는 약 450 nm의 빛을 흡수하는 감광제(photo sensitizer)로서 널리 이용되고 있는 Ru(II)-terpyridine 착화합물을 자기조립에 의한 잘 정렬된 초분자로 조립하기 위한 기초 연구로서, 수용체 역할을 할 수 있는 β-CD와 guest 분자 역할을 담당할 adamantyl 기가 결합되어 있는 새로운 terpyridine 리간드를 설계하고, 이로부터 Ru(II)-terpyridine 착화합물을 각각 합성하였으며, 합성된 Ru(II)-terpyridine 착화합물들의 자기조립여부를 핵자기공명분석법(NMR) 등으로 조사하였다.

실 험

시약 및 기구

시약은 Aldrich Korea사에서 구입하였으며, Dimethyl sulfoxide(DMSO)는 CaH₂를 넣고 수 시간 교반 후 진공증류하여 사용하였으며, N,N-dimethyl formamide(DMF)는 BaO 분말을 넣고 교반 후 진공증류하고 적당량의 molecular sieve(4Å) 넣은 후 사용하였다. 나머지 시약은 정제하지 않고 사용하였다. 핵자기공명 분석 스펙트럼은 Varian UNITY 300 plus spectrometer (300 MHz), Varian UI500 FT-NMR spectrometer(500 MHz)을 이용하여 얻었다.

화합물의 제조

4-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yloxy)butanoic acid(2). KOH (powder, 500 mg)와 건조된 DMSO(3 mL)의 현탁액을 70°C까지 가열한후, DMSO(3 mL)에 녹인 γ-butyrolactone

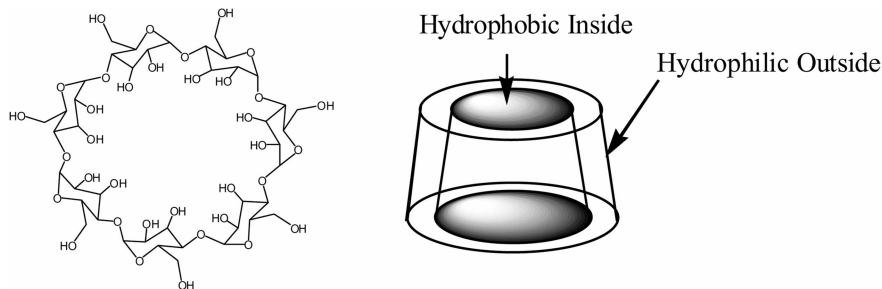


Fig. 1. Structure and approximate geometric dimensions of β-CD.

(192 mg, 2.24 mmol)을 부가하였다. 반응 혼합액을 30분 동안 교반한 후 4'-chloro-terpyridine **3** (200 mg, 0.75 mmol)을 넣고 24시간 더 반응시켰다. 반응용액을 상온까지 냉각하여 증류수(20 mL)를 넣고 10% HCl 수용액으로 중화하면 고체가 생성되기 시작하였고, 1시간 후에 침전물을 여과하고 물로 세척하여 진공에서 건조하여 생성물 **2**를 75%(198 mg) 수율로 얻었다. $^1\text{H NMR}$ (DMSO- D_6 /CDCl $_3$) δ 8.67(dt, 2H, $J=4.8, 0.9$ Hz, $H_{\text{tpy}6,6'}$), 8.61(dd, 2H, $J=7.8, 0.7$ Hz, $H_{\text{tpy}3,3'}$), 7.92(s, 2H, $H_{\text{tpy}2,2'}$), 7.88(dt, 2H, $J=7.8, 1.8$ Hz, $H_{\text{tpy}4,4'}$), 7.38(ddd, 2H, $J=7.8, 4.8, 1.2$ Hz, $H_{\text{tpy}5,5'}$), 4.31(t, 2H, $J=5.9$ Hz, OCH $_2$), 2.57(t, 2H, $J=7.1$ Hz, CH $_2$ CO $_2$ H), 2.21(m, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$). $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- D_6 /CDCl $_3$) δ 173.9(COOH), 166.5($C_{\text{tpy}4}$), 156.5($C_{\text{tpy}2,6}$), 154.9($C_{\text{tpy}2,2'}$), 148.9($C_{\text{tpy}6,6'}$), 137.1($C_{\text{tpy}5,5'}$), 124.2($C_{\text{tpy}3,3'}$), 120.8($C_{\text{tpy}4,4'}$), 106.7($C_{\text{tpy}3,5'}$), 67.1(OCH $_2$), 30.1(CH $_2$ CO $_2$ H), 24.1(OCH $_2$ CH $_2$).

N-Adamantan-1-yl-4-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yloxy)-butyramide(5). Tpy-acid **2** (2 g, 5.97 mmol)의 DMF(40 mL) 용액에 HOBT(887 mg, 6.56 mmol)과 DCC(1.354 g, 6.56 mmol)를 넣고 상온에서 교반하였다. 30분 후에 1-adamantane amine **3**(992 mg, 6.56 mmol)을 넣고 24시간 동안 더 교반하였다. 반응 용액에서 부산물인 dicyclohexylurea(DCU)을 여과하여 제거하고 나머지 여액을 rotary evaporator에서 농축하였다. 컬럼 크로마토그래피(Al $_2$ O $_3$, *n*-hexane:EtOAc=2:1)를 이용하여 crude product를 정제하고 진공에서 건조하여 순수한 amide **5**를 87%(2.43 mg) 수율로 얻었다. $^1\text{H NMR}$ (CDCl $_3$) δ 8.65(dt, 2H, $J=4.8, 0.9$ Hz, $H_{\text{tpy}6,6'}$), 8.58(dt, 2H, $J=8.1, 0.9$ Hz, $H_{\text{tpy}3,3'}$), 8.00(s, 2H, $H_{\text{tpy}2,2'}$), 7.82(td, 2H, $J=7.5, 1.8$ Hz, $H_{\text{tpy}4,4'}$), 7.30(ddd, 2H, $J=6.3, 4.8, 1.2$ Hz, $H_{\text{tpy}5,5'}$), 5.36(bs, 1H, NH), 4.25(t, 2H, $J=6.0$ Hz, OCH $_2$), 2.31(t, 2H, $J=6.9$ Hz, CH $_2$ CONH), 2.13(quintet, 2H, $J=7.2$ Hz, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 2.01(bs, 3H, CH of adamantane), 1.96(d, 6H, $J=2.7$ Hz, CCH $_2$ of adamantane), 1.62(t, $J=2.7$ Hz, 6H, CH $_2$ of adamantane); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl $_3$): δ 171.1(CONH), 167.1($C_{\text{tpy}4}$), 156.8($C_{\text{tpy}2,6}$), 155.7($C_{\text{tpy}2,2'}$), 148.8($C_{\text{tpy}6,6'}$), 136.9($C_{\text{tpy}5,5'}$), 123.8($C_{\text{tpy}3,3'}$), 121.3($C_{\text{tpy}4,4'}$), 107.4($C_{\text{tpy}3,5'}$), 67.2(OCH $_2$), 51.8(HNC of adamantane), 41.5 and 36.2(CH $_2$ of adamantane), 33.5(CH $_2$ CONH), 29.3(CH of adamantane), 25.0(OCH $_2$ CH $_2$). MALDI-TOF MS for C $_{29}$ H $_{32}$ N $_4$ O $_2$: calcd 468.25, found 469.27 (M-H) $^+$, 491.26 (M+Na) $^+$, using 2,5-dihydroxybenzoic acid(DHB)

acid (DHB) matrix.

Mono-6-deoxy-(4-[4'-(2,2':6',2'')terpyridinyloxy]-butylamido)- β -cyclodextrin(6). Tpy-acid **2** (200 mg, 0.6 mmol)의 CHCl $_3$ 용액에 HOBT(96.8 mg, 0.7 mmol)와 DCC(147.6 mg, 0.7 mmol)를 넣고 상온에서 4시간 동안 교반하였다. 반응 용액에서 부산물인 DCU를 여과하여 제거하고, 나머지 여과액을 농축하여 활성화된 tpy-carboxyl ester를 얻었다. 활성화된 tpy-carboxyl ester를 DMF(10 mL)에 다시 용해하고 mono-6-deoxy-6-amino- β -cyclodextrin **4** (676 mg, 0.6 mmol)을 가한 후 실온에서 24시간 동안 더 교반하였다. DMF 용매를 절반으로 농축하고 증류수(10 mL)를 가한 후, 아세톤(200 mL)에 혼합용액을 넣으면 하얀색 침전물이 생성되었다. 1시간 후에 침전물을 여과하고 MeOH, Et $_2$ O로 차례로 세척하였다. 여과한 고체를 물(30 mL)에 용해하여 동결 건조하면 스폰지 모양의 흰색 생성물 **6**을 92%(803 mg) 수율로 얻었다. $^1\text{H NMR}$ (DMF- D_7) δ 8.82(d, 2H, $J=4.1$ Hz, $H_{\text{tpy}6,6'}$), 8.75(d, 2H, $J=8.0$ Hz, $H_{\text{tpy}3,3'}$), 8.10(s, 2H, $H_{\text{tpy}2,2'}$), 8.05(m, 2H, $H_{\text{tpy}4,4'}$), 8.04(s, NH), 7.53(td, 2H, $J=5.7, 0.9$ Hz, $H_{\text{tpy}5,5'}$), 5.94(bs, 14H, OH $_{\text{CD}_2}$), 4.93-5.01(m, 7H, $H_{\text{CD}1}$, $H_{\text{CD}1'}$), 4.73-4.81(bs, 7H, OH $_{\text{CD}6}$), 4.34(t, 2H, $J=6.4$ Hz, $C_{\text{tpy}}\text{OCH}_2$), 4.18-3.85(m, 28H, $H_{\text{CD}3,6,3,4}$), 3.40-3.62(m, 14H, $H_{\text{CD}2,4}$), 2.58(m, 2H, CH $_2$ CONH), 2.21(m, 2H, $C_{\text{tpy}}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); $^1\text{H NMR}$ (D $_2$ O): β 8.72(d, 2H, $J=4.3$ Hz, $H_{\text{tpy}6,6'}$), 8.24(d, 2H, $J=8.0$ Hz, $H_{\text{tpy}3,3'}$), 8.06(t, 2H, $H_{\text{tpy}4,4'}$), 7.71(s, 2H, $H_{\text{tpy}2,2'}$), 7.60(t, 2H, $J=5.4$ Hz, $H_{\text{tpy}5,5'}$), 4.90-5.20(m, 7H, $H_{\text{CD}1}$, $H_{\text{CD}1'}$), 4.44-4.52(m, 2H, $C_{\text{tpy}}\text{OCH}_2$), 3.24-4.25(m, 40H, $H_{\text{CD}3,6,3,2,4}$), 2.95-3.15(m, 2H, $H_{\text{CD}6}$), 2.25-2.58(m, 2H, CH $_2$ CONH), 1.95-2.10(m, 2H, $C_{\text{tpy}}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). $^{13}\text{C NMR}$ (DMF- D_7) δ 172.9(CONH), 167.6($C_{\text{tpy}4}$), 157.5($C_{\text{tpy}2,6}$), 155.9($C_{\text{tpy}2,2'}$), 149.8($C_{\text{tpy}6,6'}$), 137.7($C_{\text{tpy}5,5'}$), 124.9($C_{\text{tpy}3,3'}$), 121.5($C_{\text{tpy}4,4'}$), 107.4($C_{\text{tpy}3,5'}$), 103.4, 103.2($C_{\text{CD}1}$), 84.7, 82.7($C_{\text{CD}4}$), 74.1, 73.7, 73.6, 73.1($C_{\text{CD}2,3,3}$), 70.1($C_{\text{CD}5}$), 68.1($C_{\text{CD}6}$), 40.6($C_{\text{CD}6}$), 32.2(CH $_2$ CONH), 25.5(OCH $_2$ CH $_2$). MALDI-TOF MS for C $_{61}$ H $_{89}$ N $_4$ O $_6$: calcd 1450.50, found 1551.51(M-H) $^+$, 1473.78(M-Na) $^+$, using 2,5-dihydroxybenzoic acid(DHB) matrix.

[(tpy)Ru(tpy-AD)]Cl $_2$ complex(8). [Ru(tpy)]Cl $_2$ complex **7** (50 mg, 0.11 mmol)와 tpy-AD **5** (44 mg, 0.1 mmol)의 MeOH(5 mL) 용액에 4-ethylmorpholine을 2-3 방

을 가하여 2시간 동안 환류시켰다. 반응이 진행됨에 따라 어두운 갈색 혼탁액이 서서히 맑고 붉은색 용액으로 변하였다. 반응 종결 후, 반응 용액을 실온까지 냉각하여 Et₂O(200 mL)에 쏟아 넣으면 침전이 생성된다. 침전물을 분리하고 다시 MeOH로 용해하여 녹지 않은 물질을 제거한다. MeOH 용액을 rotary evaporator에서 농축하고 진공에서 건조하여 착화합물 **8**을 85%(63 mg) 수율로 얻었다. ¹H NMR(CD₃OD) δ 8.73(d, 2H, *J*=8.1 Hz, *H*_{tpy3,5'}), 8.55(d, 2H, *J*=9.6 Hz, *H*_{tpy3,3'}), 8.48(d, 2H, *J*=7.3 Hz, *H*_{tpy3,3'}), 8.47(s, 2H, *H*_{tpy3,5'}), 8.34(t, 2H, *J*=8.1 Hz, *H*_{tpy4'}), 7.93(dd, 2H, *J*=8.0, 1.5 Hz, *H*_{tpy4,4'}), 7.86(dd, 2H, *J*=8.0, 1.5 Hz, *H*_{tpy4,4'}), 7.42(dd, 2H, *J*=5.5, 0.6 Hz, *H*_{tpy6,6'}), 7.27(dd, 2H, *J*=5.5, 0.9 Hz, *H*_{tpy6,6'}), 7.17(ddd, 2H, *J*=7.6, 5.5, 1.3 Hz, *H*_{tpy5,5'}), 7.11(ddd, 2H, *J*=7.6, 5.5, 1.3 Hz, *H*_{tpy5,5'}), 6.62(CONH), 4.54(t, 2H, *J*=6.8 Hz, OCH₂), 2.41(t, 2H, *J*=6.5 Hz, CH₂CONH), 2.23(quintet, 2H, *J*=6.6 Hz, OCH₂CH₂CH₂), 2.08(bs, 9H, CH of adamantane), 1.66(s, 6H, CH₂ of adamantane). ¹³C NMR(CD₃CN): δ 172.4(CONH), 167.4(C_{tpy4'}), 159.2(C_{tpy2,6'}, C_{tpy3,5'}), 157.0(C_{tpy2,2'}), 156.9(C_{tpy2,2'}), 153.7 and 153.3(C_{tpy6,6'}), 138.9 and 138.8(C_{tpy3,5'}), 136.1(C_{tpy4'}), 128.4 and 128.3(C_{tpy3,3'}), 125.4 and 125.2(C_{tpy4,4'}), 124.6 and 112.3(C_{tpy5,5'}), 70.4(OCH₂), 52.6(HNC of adamantane), 42.4(CCH₂ of adamantane), 37.2(CHCH₂ of adamantane), 32.6(CH₂CONH), 30.5(CH of adamantane), 24.7(OCH₂CH₂).

[(tpy)Ru(tpy-CD)]Cl₂ complex (9). Tpy-CD **6** (137 mg, 0.095 mmol)와 [Ru(tpy)]Cl₃ (50 mg, 0.113 mmol)의 MeOH (10 mL) 용액에 4-ethylmorpholine를 2-3방울 가하여 2시간 동안 reflux 시켰다. 반응이 진행됨에 따라 어두운 갈색 혼탁액이 서서히 맑고 붉은색 용액으로 변하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각하여 diethyl ether (100 mL)에 쏟아넣었다. 1시간 후에 침전물을 여과하고 여과물을 메탄올로 다시 녹이고 녹지 않은 물질을 제거한다. 메탄올 용액을 rotary evaporator에서 농축하고 진공에서 건조하여 착화합물 **9**를 71%(150 mg) 수율로 얻었다. ¹H NMR (D₂O) δ 8.65 (d, 2H, *J*=8.0 Hz, *H*_{tpy3,5'}), 8.36 (bt, 4H, *J*=6.8, 6.5 Hz, *H*_{tpy3,3'}), 8.27 (s, 2H, *H*_{tpy3,5'}), 8.24 (t, 1H, *J*=6.6 Hz, *H*_{tpy4'}), 7.75 (m, 4H, *H*_{tpy4,4'}), 7.34 (bd, 2H, *J*=5.2 Hz, *H*_{tpy6,6'}), 7.25 (bd, 2H, *J*=4.7 Hz, *H*_{tpy6,6'}), 7.03 (bt, 2H, *J*=6.1, 6.54 Hz, *H*_{tpy5,5'}), 6.97 (bt, 2H, *J*=6.4, 6.1 Hz, *H*_{tpy5,5'}), 4.94 (bm, 7H, *H*_{CD1}), 4.48 (bm, 2H, OCH₂), 3.60-4.20 (m, 26H, *H*_{CD3,6,3}),

3.35-3.60 (m, 14H, *H*_{CD2,4}), 3.25-3.35 (bm, 2H, *H*_{CD6}), 2.54 (bt, 2H, CH₂CONH), 2.20 (bm, 2H, OCH₂CH₂CH₂). ¹³C NMR (D₂O) δ 177.2 (CONH), 166.8 (C_{tpy4'}), 159.0 and 159.2 (C_{tpy2,6'}), 157.0 (C_{tpy2,2'}), 156.8 (C_{tpy2,2'}), 153.24 (C_{tpy6,6'}), 152.8 (C_{tpy6,6'}), 138.8 and 138.7 (C_{tpy3,5'}), 136.2 (C_{tpy4'}), 128.2 (C_{tpy3,3'}), 125.2 and 125.0 (C_{tpy4,4'}), 124.3 and 111.7 (C_{tpy5,5'}), 103.0 (C_{CD1}), 82.3 (C_{CD4}), 74.2 (C_{CD3}), 73.1 (C_{CD2}), 72.9 (C_{CD5}), 70.2 (OCH₂), 61.4 (C_{CD6}), 41.4 (C_{CD6}), 33.5 (CH₂CONH), 25.8 (OCH₂CH₂).

[Ru(tpy-AD)]Cl₂ complex(10). Tpy-AD **5** (870 mg, 1.86 mmol)의 MeOH(30 mL) 용액에 RuCl₃·3H₂O(486 mg, 1.86 mmol)을 넣고 2시간 동안 환류시키고, 반응 용액을 실온까지 냉각하면 적갈색의 침전물이 생성된다. 침전물을 여과하여 차가운 MeOH, 물, Et₂O로 세척한다. 진공에서 건조하여 75%(936 mg) 수율로 착화합물 **9**를 얻었다. 더 이상의 정제 없이 다음 반응에 사용하였다.

[Ru(tpy-AD)₂]Cl₂ complex(11). 같은 몰수의 tpy-AD **5** (69 mg, 0.148 mmol)와 [Ru(tpy-AD)]Cl₃ complex **9** (100 mg, 0.148 mmol)을 MeOH(10 mL) 용액에 넣고 4-ethylmorpholine를 2-3 방울 가하여 2시간 동안 reflux 시켰다. 반응이 진행됨에 따라 어두운 갈색 혼탁액이 서서히 맑고 붉은색 용액으로 변하였다. 반응 종결 후, 반응 용액을 실온까지 냉각하여 Et₂O(100 mL)에 쏟아 넣는다. 1시간 후, 침전물을 여과하여 차가운 MeOH, 물, Et₂O로 차례로 세척하고 진공에서 잘 건조하여 착화합물 **11**를 92%(152 mg) 수율로 얻었다. ¹H NMR(CD₃OD) δ 8.72(d, 4H, *J*=8.0 Hz, *H*_{tpy3,3'}), 8.63(s, 4H, *H*_{tpy3,5'}), 7.95(td, 4H, *J*=7.9, 1.2 Hz, *H*_{tpy4,4'}), 7.55(CONH), 7.51(d, 4H, *J*=4.6 Hz, *H*_{tpy6,6'}), 7.2 (t, 4H, *J*=6.5 Hz, *H*_{tpy5,5'}), 4.63(t, 4H, *J*=6.5 Hz, OCH₂), 2.52(t, 4H, *J*=7.3 Hz, CH₂CONH), 2.31(quintet, 4H, *J*=6.6 Hz, OCH₂CH₂CH₂), 2.09(s, 12H, CCH₂AD), 2.06(bs, 6H, CH₂CH_{AD}), 1.72(s, 12H, CHCH₂CH_{AD}). ¹³C NMR(CD₃OD) δ 174.6(CONH), 167.9(C_{tpy4'}), 160.3(C_{tpy2,6'}), 158.1(C_{tpy2,2'}), 153.7(C_{tpy6,6'}), 139.3(C_{tpy3,5'}), 129.1(C_{tpy3,3'}), 126.0(C_{tpy4,4'}), 112.7(C_{tpy5,5'}), 70.9(OCH₂), 53.2(HNC of adamantane), 42.8(CCH₂ of adamantane), 37.8(CHCH₂ of adamantane), 34.0(CH₂CONH), 31.2(CH of adamantane), 26.2(OCH₂CH₂). MALDI-TOF MS for C₃₈H₆₄Cl₂N₈O₄Ru: calcd 1108.35, found 1073.53 (M-Cl)⁺, 1038.56 (M-2Cl)⁺, using 3-indoleacrylic acid (IAA) matrix.

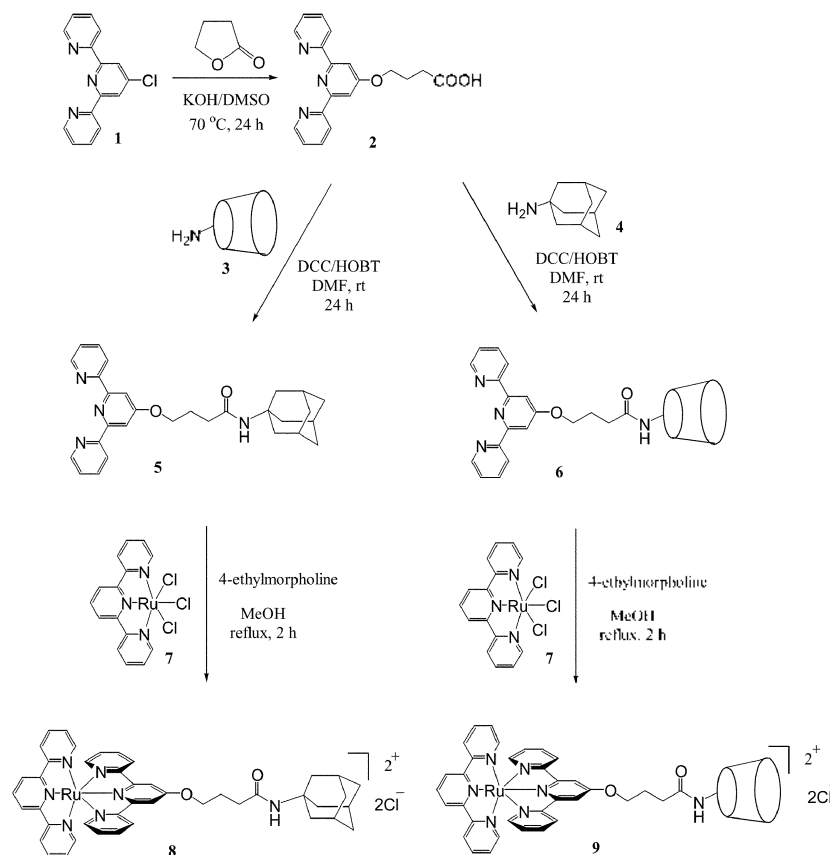
결과 및 토의

Ru(II)-terpyridine 착화합물의 합성

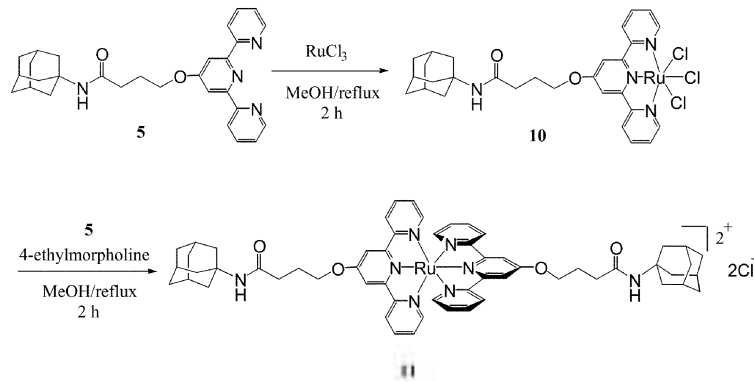
Adamantyl기 또는 β -CD가 결합되어 있는 Ru(II)-terpyridine 착화합물 8과 9를 얻기 위해서는 그에 대응되는 terpyridine 리간드 5와 6을 각각 합성해야 한다(Scheme 1). 즉, chloroterpyridine(1)과 γ -butyrolactone으로부터 염기(KOH) 촉매 하에서 카복실산 2를 얻은 후, 이것을 각각 1-adamantane amine(3)와 DCC coupling을 함으로써 5를 높은 수율(87%)로 합성하였다. ^{13}C NMR 스펙트럼에서 173.9 ppm(CO_2H)의 탄소 공명피크가 171.1 ppm(CONH)으로 이동함을 관찰함으로써 amide 결합이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 같은 방법으로 acid(2)와 mono-6-deoxy-6-amino- β -CD(4)로부터 리간드(6)를 92% 수율로 합성하였다. 이때 부반응으로 예상되어지는 β -CD의 OH 기와의 에스터화 반응은 일어나지 않았으며 β -CD의

이미노기와 선택적으로 이미이드 결합이 이루어졌다. 같은 몰수의 tpy-AD(5)와 $[\text{Ru}(\text{tpy})]\text{Cl}_2$ complex(7)의 MeOH 혼탁액에 소량의 4-ethylmorpholine 가하고 가열 반응하여 착화합물 $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tpy-AD})]\text{Cl}_2$ (8)을 85% 수율로 얻었다. $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tpy-CD})]\text{Cl}_2$ 착화합물(9)은 tpy-CD(6)과 $[\text{Ru}(\text{tpy})]\text{Cl}_2$ (7)의 메탄올 혼탁액에 4-ethylmorpholine을 넣고 용액이 맑고 붉은 용액이 되도록 환류시킨 후, 반응 용액을 대량의 diethyl ether에 쏟아 부어 침전시켰다. 침전물을 여과하고 다시 메탄올에 녹여 녹지 않는 물질을 제거하고 용액을 rotary evaporator에서 농축하고 진공에서 건조함으로써 적색의 고체 형태로 착화합물 9를 71% 수율로 얻을 수 있었다.

두개의 adamantyl 기를 지닌 착화합물(11)을 얻기 위하여, tpy-AD(5)와 $\text{RuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 을 MeOH 용액에서 2시간 동안 reflux 시킨 후 냉각하면 적갈색의 침전물이 생성되는데, 이것을 여과하여 차가운 메탄올로



Scheme 1. Synthesis of Ru(II)-terpyridine complexes.



Scheme 2. Synthesis of Ru(II)-terpyridine complex linked with dual adamantanyl moiety.

세척하고 건조하여 Ru(III) complex(10)를 얻었고, 이것을 다시 리간드 5와 4-ethylmorpholine 존재에서 환원반응시킴으로써 착화합물 11을 얻을 수 있었다 (Scheme 2).

일반적으로, 분자 내에 금속이 존재하면 금속을 중심으로 한 수소들의 공명들은 downfield 이동을 일으킨다. 그러나 terpyridine의 $H_{6,6'}$ 수소들의 두드러진 upfield 이동은 제2의 terpyridine 리간드의 영향 때문이다. 일반적으로 방향족 고리 수소들은 ring-current effect 때문에 deshielding 되고 중앙 고리 위 또는 아래에 놓인 수소들은 shielding 되는 것처럼 한쪽 terpyridine 리간드에 있는 $H_{6,6'}$ 수소들은 또 하나의 terpyridine 리간드의 중앙 고리의 shielding 지역에 놓이게 되어 upfield 이동을 보이게 된다(Fig. 2). 따라서 이러한 현상을 염두에 두고 본 연구에서 합성된 Ru(II)-terpyridine 착화합물들(8, 9, 11)에 대해서 그들의 특징적인 NMR 스펙트럼 상의 chemical shift를 관찰함으로써 착화합물의 형성을 손쉽게 확인할 수 있었다. 즉, 1H NMR 스펙트럼에서 $H_{6,6'}$ 의 수소는 약 1.2 ppm 정도의 upfield chemical shift, $H_{3,3'}$ 의 수소는 약 0.6 ppm 정도의 downfield chemical shift를 보이

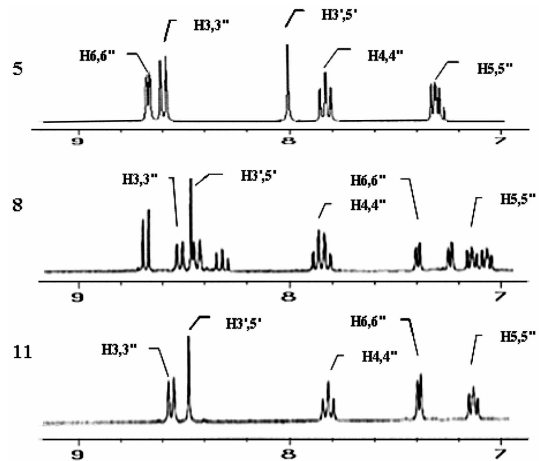


Fig. 3. Comparison of 1H NMR spectra of the Ru(II)-terpyridine complexes.

나 나머지 수소들은 거의 변화가 없거나 미세한 shift를 보였다(Fig. 3). 또한, ^{13}C NMR 스펙트럼에서는 C_4 의 탄소를 제외한 $C_{6,6'}$, $C_{3,3'}$, $C_{1,4'}$, $C_{3,5'}$ 탄소는 약 5 ppm, $C_{2,6'}$ 탄소는 약 3 ppm, $C_{2,2'}$ 및 $C_{3,5'}$ 탄소는 약 2 ppm의 downfield shift를 각각 보였다(Fig. 4).

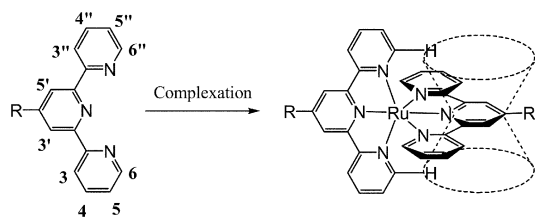


Fig. 2. Shielding effect of terpyridine complex.

Ru(II)-terpyridine complexes와 β -CD 간의 자기조립

말단에 adamantyl 기가 치환된 착화합물 8과 11은 붙에 거의 녹지 않는다. 그러나 이들 화합물에 대하여 약간 과량의 β -CD가 수용액 중에 존재하면, 이들의 금속 착화합물들은 쉽게 용해되어 선명한 붉은 수용액이 된다. 이러한 현상은 β -CD 동공으로 소수성 adamantyl 기가 내포되면서 host-guest complexation

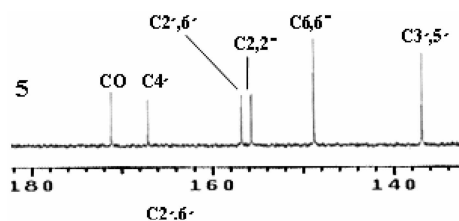


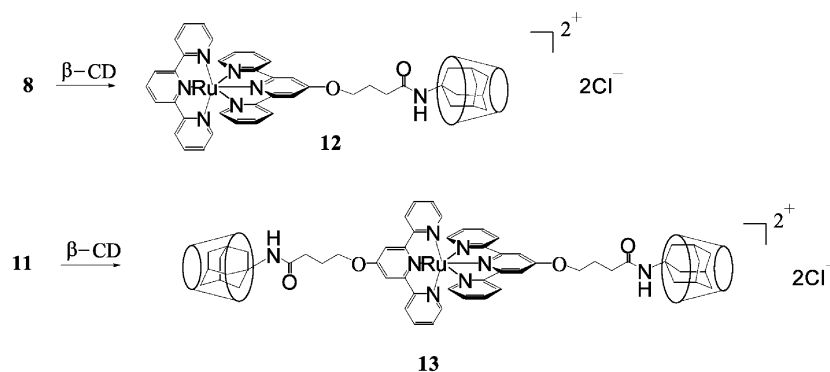
Fig. 4. Comparison of ^{13}C -NMR spectra of the Ru(II)-terpyridine complexes.

을 형성하는데 기인한다. Host-guest complexation을 확인하기 위하여, 말단에 adamantane이 치환된 착화

합물 **8**과 **11**을 각각 D_2O 용액 속에서 $\beta\text{-CD}$ 와 혼합하여 NMR 분광기로 측정하였다(Scheme 3).

$\beta\text{-CD}$ 의 H_1 피크는 동공 표면의 바깥쪽으로 비교적 멀리 떨어져 있기 때문에 guest 분자의 포접에 의한 영향을 거의 받지 않는다. 따라서 $\beta\text{-CD}$ 의 아노머 H_1 수소의 공명 피크(δ 4.94 ppm)를 기준으로 삼아 $\beta\text{-CD}$ 동공 내표면(H_2, H_3)과 외표면(H_5, H_6)에 존재하는 수소들의 chemical shift 변화를 각각 살펴보았다.

말단에 adamantyl 기가 하나 치환된 $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tpy-AD})]\text{Cl}_2$ (**8**) (2 mM)과 천연 $\beta\text{-CD}$ (2 mM 또는 4 mM)이 녹아 있는 D_2O (1 mL) 용액을 500 MHz ^1H -NMR



Scheme 3. Assembly of Ru(II)-terpyridine complexes(**8**, **11**) linked with adamantane moiety with $\beta\text{-CD}$ in aqueous medium.

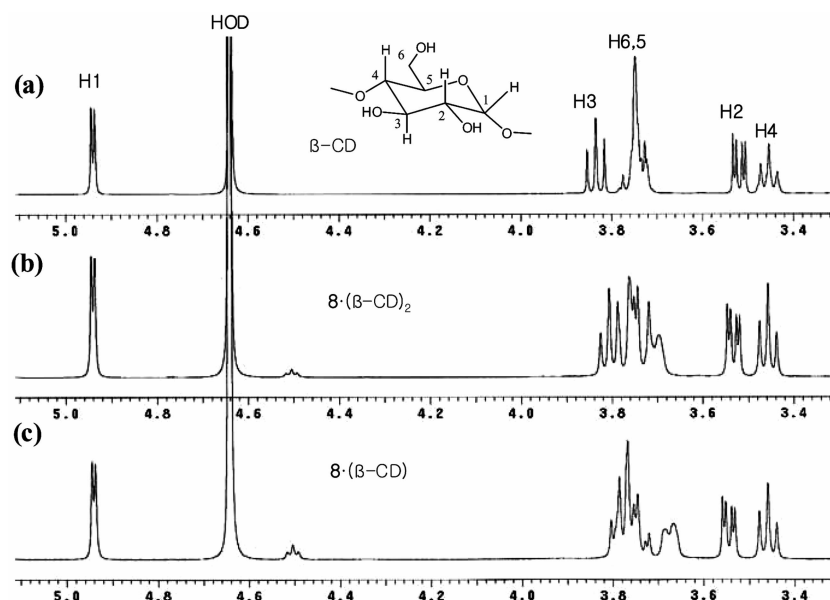


Fig. 5. ^1H -NMR spectra of (a) the uncomplexed $\beta\text{-CD}$, (b) $\beta\text{-CD}$ in the **8**-($\beta\text{-CD}$)₂ complex, and (c) $\beta\text{-CD}$ in the **8**-($\beta\text{-CD}$) complex in D_2O at 25 $^\circ\text{C}$.

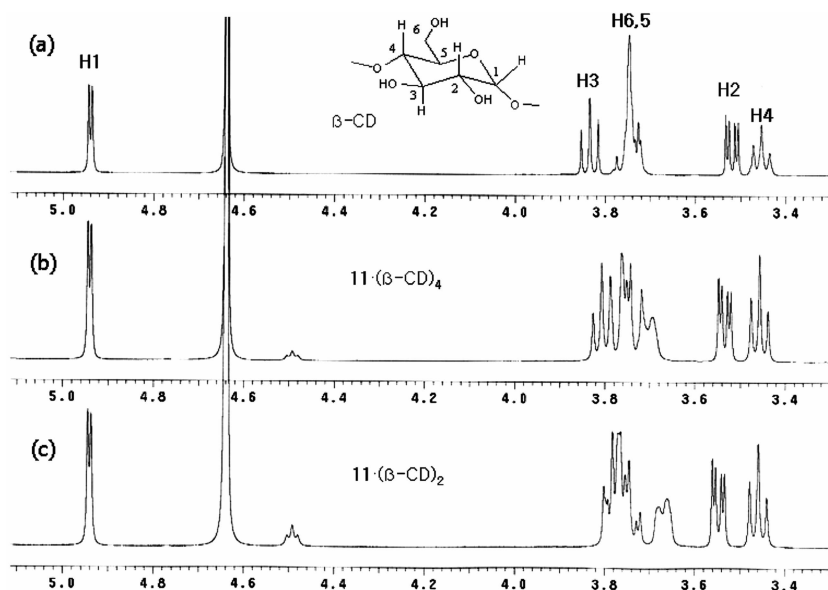


Fig. 6. ¹H-NMR spectra of (a) the uncomplexed β-CD, (b) β-CD in the 11:(β-CD)₄ complex, and (c) β-CD in the 11:(β-CD)₂ complex in D₂O at 25 °C.

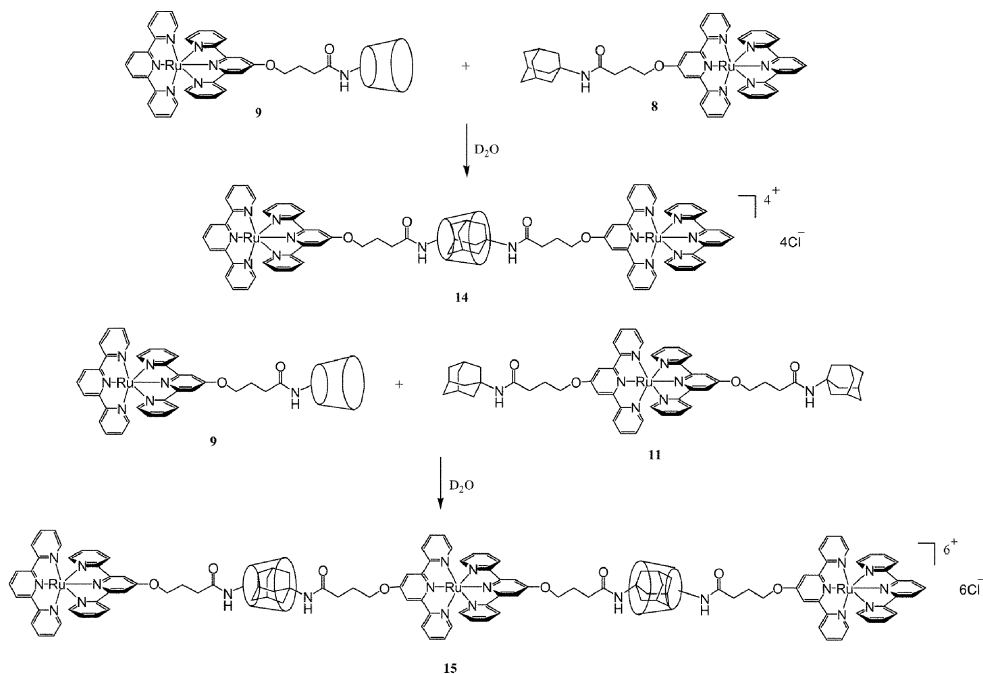
분광기로 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었고, 또한 말단에 adamantyl 기가 두 개 결합된 Ru(tpy-AD)₂Cl₂(**11**)과 β-CD 간의 1:2 볼비와 1:4 볼비의 D₂O 용액에 대한 500 MHz ¹H NMR 스펙트럼을 Fig. 6에 도시하였다. 착화합물 **8**과 β-CD가 1:1 볼비 용액일 때, β-CD의 H₃과 H₅ 수소 공명 피크는 각각 0.05와 0.056 ppm upfield shift를 보인 반면, β-CD의 H₂와 H₄ 수소 공명 피크는 각각 0.025와 0.005 ppm의 downfield shift를 보였다. 또한 1:2 볼비 용액의 chemical shift는 1:1 볼비 용액의 중간 정도의 변화(H₃, H₅: 0.029, 0.025 ppm upfield shift; H₂, H₄: 0.013, 0.003 ppm downfield shift)를 보였다. 마찬가지로 착화합물 **11**에 대해서도 같은 경향의 chemical shift가 관찰되었는데 이러한 측정 결과는 Scheme 3에 나타낸 바와 같이 착화합물 **8**과 **11**이 각각 β-CD와 네포착화합물을 잘 형성함을 뒷받침하여준다.

β-CD 동공 내부면에 존재하는 H₃, H₅의 수소의 피크는 두드러진 upfield chemical shift를 보이지만, β-CD 동공 외부면에 존재하는 H₂, H₄ 수소는 거의 무시할 정도의 chemical shift를 보였다. 이러한 chemical shift 변화는 host로 작용하는 β-CD 동공 안으로 말단의 adamantyl 부분이 guest로 참여하는 host-guest inclusion complex가 매우 잘 형성됨을 보여주고 있다.

이러한 결과를 토대로 이젠 착화합물 **9**와 **8**, 그리고 **9**와 **11** 간의 자기조립체가 형성되는지 알아보려고 Scheme 4에 도시한 바와 같이, 각각 볼비 1:1(**9**:**8**)과 2:1(**9**:**11**)의 혼합 용액(D₂O)을 제조하여 10분 정도 sonication하여 맑은 적색의 용액을 얻은 후 ¹H NMR 스펙트럼을 관찰하였다(Fig. 7). 문헌²¹에 의하면, 천연 β-CD와 달리 치환된 β-CD의 경우 inclusion complex의 ¹H NMR spectrum은 각각의 glucose unit의 수소들이 다양한 위치에서 매우 복잡한 형태로 공명피크가 나타나지만, 착화합물 **9**와 **8**의 혼합물의 경우 H₃와 H₅ 수소 공명피크의 두드러진 upfield shift 때문에 3.8 ppm 주위의 피크 모양이 단순하게 변하고 H₂ 수소 공명피크가 downfield shift됨이 관찰됨으로써 이 경우에도 자기조립이 효과적으로 일어남을 알 수 있었다.

결론

약 450 nm의 빛을 흡수하는 감광체로서 널리 사용되고 있는 Ru(II)-terpyridine 착화합물을 자기조립에 의해 잘 정렬된 초분자로 조립될 수 있도록 수용체 역할을 할 수 있는 β-CD와 guest 분자로서의 adamantyl 기가 결합되어 있는 새로운 terpyridine 리



Scheme 4. Supramolecular assembly(**14**, **15**) of Ru(II)-terpyridine complexes(**8**, **9**, **11**) in aqueous medium.

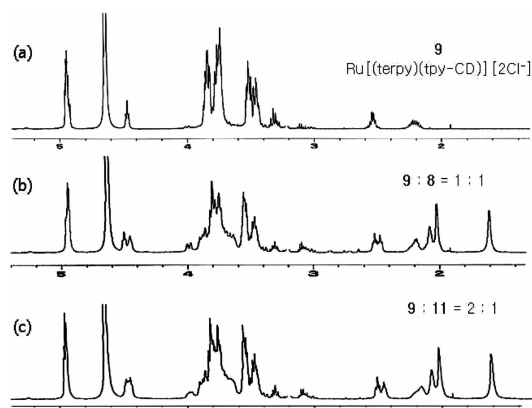


Fig. 7. $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) the uncomplexed modified β -CD **9**, (b) the modified β -CD in the **98** (1:1) complex, and (c) the modified β -CD in the **911** (2:1) complex in D_2O at 25°C .

간트(**5**, **6**)를 설계하였으며, 이들로부터 Ru(II)-terpyridine 착화합물(**8**, **9**, **11**)을 높은 수율로 합성하였다. 합성된 착화합물들 간의 조분자조립 여부는 핵자기공명분석법($^1\text{H NMR}$)으로 관찰, 확인하였으며 물에 전혀 녹지 않는 착화합물 **8**과 **11**의 경우는 천

연 β -CD와 수용액 중에서 매우 효과적으로 조분자조립체를 형성하였으며, 착화합물 **9**와 **8** 그리고 **9**와 **11** 간에도 수용액 중에서 안전한 조분자조립체가 잘 형성됨을 알 수 있었다.

인용문헌

- Balzani, V. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, 2, 459.
- (a) Kurreck, H.; Huber, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 849. (b) Wasielewski, M. R. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435.
- (a) Sauvage, J.-P.; Collin, J.-P.; Chambron, J.-C.; Gullerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 993. (b) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 759.
- Ward, M. D. *Chem. Rev.* **1997**, 26, 365.
- (a) Ward, M. D.; Barigelletti, F. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216, 127. (b) Smitha, M. A.; Prasad, E.; Gopidas, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1159.
- (a) Martin, C. B.; Patrick, B. O.; Cammers-goodwin, A. J. *Org. Chem.* **1999**, 64, 7807. (b) Willner, I.; Eichen, Y.; Rabinovitz, M.; Hoffman, R.; Cohen, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 637. (c) Hunter, C. A.; Sander, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525.

7. M. Kercher, (a); Knig, B.; Zieg, H.; De Cola, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11541. (b) Pu, P. K.-L.; Turro, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1.
 8. (a) Cardona, C. M.; Mendoza, S.; Kaifer, A. E. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 37. (b) Haider, J. M.; Chavarot, M.; Weidner, S.; Sadler, I.; Williams, R. M.; De Cola, L.; Pikramenou, Z. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3912.
 9. Müller-Dethlefs, K.; Hobza, P. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 143.
 10. For review on cyclodextrins, see: (a) *Comprehensive Supramolecular Chemistry* Szejtli, J. Ed., Vol. 3. Pergamon Press, Oxford, 1996 (b) Szejtli, J. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 743.
 11. Uekama, K.; Hirayama, F.; Irie, T. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2045 and references therein.
 12. (a) Bielejewska, A.; Duszezyk, K.; Kwaterezak, A.; Sybilska, D. *J. Chromtogr. A* **2002**, *977*, 225. (b) Gong, Y.; Lee, H. K. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 1348.
 13. (a) Gelb, R. I.; Schwartz, L. M.; Laufer, D. A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 3397. (b) Weickenmeter, M.; Wenz, B. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 731.
 14. Itaru, H.; Hiroshi, T.; Yi-Zhen, H.; Seiji, S.; Shigero, O. *Chem. Commun.* **2000**, 1127.
 15. (a) Michels, J. J.; Huskens, J.; Reinhoudt, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2056. (b) Michels, J. J.; Huskens, J.; Reinhoudt, D. N. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2002**, *2*, 102.
 16. van Bommel, K. J. C.; Metselaar, G. A.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5405.
 17. Zhang, B.; Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1676.
 18. Tamura, M.; Ueno, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 147.
 19. Sandier, A.; Brown, W.; Mays, H. *Langmuir* **2000**, *1*, 1634.
 20. Fragso, A.; Caballero, J.; Almirall, E.; Villalonga, R.; Cao, R. *Langmuir* **2002**, *18*, 5051.
 21. Schneider, H.-J.; Hacket, F.; Rudiger, V. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1755.
-