

# 헤테로환을 이용한 환상물질의 합성과 기능성에 관한 연구

권 윤 정

건국대학교 공과대학 섬유공학과

## 1. 서론

유기물질과 무기물질을 혼합하여 물질을 합성하면 유기물질만이 갖는 특성을 벗어나 새로운 양상의 기능성 물질을 얻을 수 있다. 유기배위자를 이용하여 정밀하게 설계한 그물상의 이차원 무한 골격체는 새로운 특성을 갖고 있어 주목되고 있다.<sup>1-6)</sup> 이 착체는 기질의 형상과 입체화학, 혹은 관능기의 종류를 고도로 식별하여 특정의 분자를 결정내에서 선택적으로 인식하는 등의 기능성을 갖고 있다. 이는 마치 제올라이트와 같이 내부에 공간을 갖는 무기물질이나 수소결합 네트워크를 형성하는 유기화합물 등의 형상을 갖으며 새로운 특성을 갖는다. 무기물질은 일반적으로 강력한 호스트 골격을 만드는 것이 가능하지만, 그 구조를 계획대로 합성하는 것은 어렵다. 또한, 유기화합물은 구조가 다양한 반면, 견고한 골격을 만들기 어렵다. 그러나 착체 화합물은 이러한 단점들을 극복할 수 있다. 전이금속과 유기배위자의 조합하여 견고하고 다양한 호스트 골격체를 합성할 수가 있다. 유기분자가 결정 중에 특정의 방향으로 배열하면, 광학적 혹은 자기적으로 특이한 기능을 갖는 물질을 만드는 것이 가능하다. 이러한 특성을 이용하여 최근에는 유기분자의 결정구조를 제어하여 기능성물질을 합성하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 결정구조를 제어하기 위해서는 각각의 분자가 가장 조밀하게 충전하는 충전력에 비길 수 있는 강한 분자간 상호작용을 이용할 필요가 있다. 이와 같은 분자 상호간 작용을 수소결합을 이용한 연구가 많이 보고되었으나, 대부분 수소결합네트워크를 이용하여 이차원 시트상의 결정배열을 제어하고 있다. 그러나, 수소결합은 공유결합이나 이온 결합에 비해 결합이 약하고, 또한 방향성이 결정되기 어렵기 때문에 조밀한 충전력에 이길 수 있는 설계대로의 결정구조를 구축하는 것은 상당히 어렵다. 이와 같은 이유로 수소결합보다 견고한 분자결합을 만드는 결합으로 배위결합을 이용하였다. 배위결합은 수소결합에 비해 훨씬 큰 결합에너지를 가지면서 금속의 종류와 산화수를 선택하는 것에 의해 배위의 방향성을 명확하게 규제할 수 있기 때문에 결정구조를 제어하는 이점이 많다. 즉, 유기골격을 전이금속과 조합하는 것으로 양자의 특성을 겸비한 새로운 복합

재료의 합성이 가능하다. 그리고 질산카드뮴과 4,4'-비피리딘 그물구조의 착체에 대해서 이와 같은 호스트 화합물로서의 기능을 검토했다. 본 연구는 전이금속과 다좌배위자와의 착형성반응을 이용하여 제어하는 결정구조로서 내부공공을 갖는 결정구조를 합성하였다. 평면배위구조를 갖으며 직선상 이좌배위자인 비피리딘과 가교하여 이차원 그물상 무한 골격을 형성하였다. 결정 중에 유기골격에 둘러싸인 큰 내부공공을 만드는 것이 가능하다. 따라서 이와 같은 내부공공에 기초한 기능 발현을 기대할 수 있다. 또한 이 물질은 내부의 크기를 제어할 수 있다. 유연한 배위자를 이용할 경우 공공내에 포접하는 화합물의 크기에 의해 착체의 크기가 변한다는 것을 알아냈다. 또한 호스트 내의 전기적 환경을 조절하여 인식하는 분자의 식별력을 실험하였다. 그 결과 이 착체를 소수성이 높은 유기 게스트 화합물의 존재하는 조건에서 형성시키면, 공공 내부에 여러 이성질체의 유기화합물을 선택적으로 인식하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

시약은 모두 시판 1급 또는 특급품을 사용하였으며, 융점(mp라고 기입)은 야나기모토미량 융점측정장치를 이용하였다. IR스펙트럼(IR로 기입)은 JASCO-A-200적외분광광도계를 이용하여 KBr정제법(KBr로 기입)으로 측정했다.  $^1\text{H}$  NMR스펙트럼( $^1\text{H}$  NMR로 기입)은 JEOL JNM-GSX270 (270MHz) 분광기에 의해 테트라메틸실란을 내부표준 물질로 하여 측정하였다. 열중량분석은 TA Instrument사의 TGA를 이용하여 승온 속도  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 질소 중에서 측정하였다.

### 2.2 게스트 화합물의 합성

질산카드뮴의 수용액에 4,4'-비피리딘과 에탄올용액을 첨가해 실온에서 1분간 교반했다. 이 혼합물을 탈지면으로 여과 후 이 혼합물에 클로로벤젠을 첨가해 실온에서 1분간 교반한 후 실온에서 1일간 방치하여 무색의 결정을 얻었다.

### 2.3 포접착체의 결정화

질산카드뮴의 수용액에 4,4'-비피리딘과 에탄올용액을 첨가해 실온에서 1분간 교반했다. 이 혼합물을 탈지면으로 여과 후 이 혼합물에 *o*-디클로로벤젠을 첨가해 실온에서 1분간 교

반한 후 실온에서 1일간 방치하여 결정을 얻었다.

### 3. 결과와 고찰

#### 3.1. 게스트 착체의 합성

질산카드뮴과 비피리딘의 반응에 의해서 2종의 착체가 생성하였다. 에타놀과 물의 용액중에서 카드뮴의 농도를 높게하는 것과 낮게하는 것에 의해 각각 다른 조성의 착체를 얻었다. 그 중 한 착체가 무한골격을 갖으며 게스트 화합물을 인식하는 기능을 갖는다. 배위자로서 4,4'-bpy를 사용한 것은 이좌배위자로서 가장 용이하게 입수할 수 있다는 점과 전이금속과의 반응이 비교적 쉽게 진행되는 장점이 있기 때문이다. 한편, 전이금속성분으로 2가의 카드뮴이온을 사용한 것은 2가의 카드뮴이온이 실온의 수중에서도 지극히 안정한 전이금속이온이라는 것과 에쿠아토리얼 위치의 4개소에 아민이 배위한 착체구조가 안정하다는 장점이 있었고, 또한 카드뮴이 비교적 양질의 단결정을 얻을 수 있다는 것과 결정구조를 해석하기 쉽기 때문이다.

#### 3.2. 포접화합물의 생성

질산카드뮴과 4,4'-비피리딘을 방향족게스트존재하에서 착형성반응을 행한 결과, o-디브로모벤젠, o-디클로로벤젠, 클로로벤젠을 게스트로서 이용한 경우, 호스트 : 게스트 = 1 : 2의 포접착체가 생겼다. 착체의 조성은  $^1\text{H NMR}$ 과 원소분석에 의해 구했다. 게스트가 클로로벤젠인 경우에는 클로로벤젠의 포접량은 호스트 : 게스트 = 1 : 2보다 적었다. 이것은 게스트인 클로로벤젠의 비점이 낮고 측정전에 휘발하기 쉽기 때문이라고 생각된다. 한편, o-디클로로벤젠, o-디브로모벤젠에서는  $^1\text{H NMR}$ , 원소분석 어느 것의 결과에서도 포접착체가 생성하는 것을 알 수 있었다. o-디브로모벤젠이 가장 효율 좋게 포접되는 것에 반해 디브로모벤젠의 m- 및 p-체는 포접되지 않았다. 이와 같은 현상으로부터 이 포접은 게스트에 대한 형상선택성이 극히 높다는 것을 알 수 있었다.

#### 3.3. 포접착체에 의한 방향족 화합물의 이성체 분리

질산카드뮴과 4,4'-비피리딘 착체는 방향족화합물의 이성체 분리에 이용했다. 그 결과 o-디브로모벤젠과 m- 디브로모벤젠의 1 : 1 혼합물존재하에서 착형성을 실시했다. 그 결과 얻어진 포접착체로부터는 99%이상의 극히 높은 수율로 o-체를 선택적으로 회수할 수 있었

다. 또한 같은 조건에서 o-체와 p-체의 혼합물에서도 o-체만을 회수하는 것이 가능했다. 이 포접이 방향족 화합물의 이성체 분리에 이용할 수 있다는 것을 알았다.

### 3.4 포접착체의 구조해석

o-디브로모벤젠만을 선택적으로 포접한 단결정을 얻을 수 있어 X선 구조해석을 실시했다. 그 결과 게스트분자가 존재하지 않는 상태에서 얻을 수 있는 것과 동일한 형상인 그물구조의 이차원 무한골격을 갖음을 알 수 있었다. 이 착체는 카드뮴원자상에서 피리딘기 4개가 에쿠아토리알위치에 질산이온 2개가 액시얼위치에 배위하고 있다. 카드뮴과 비피리딘의 질소와 이루는 각이 직각에서 약간 어긋나 있고 하나의 그물눈은 약간 뒤틀어진 마름모형으로 되어 있다. 방향족게스트인 m-디메톡시벤젠을 첨가하여 실온에서 방치하는 것에 의해서도 착체의 결정이 석출되었다. 이 착체는 기본적으로 Cd-bpy착체와 같이 Cd이온과 비스피리질플루오로벤젠배위자에 의해 그물상이차원 무한골격이 형성되어 있는 것을 알았다.

## 4. 결론

헤테로환과 2가 카드뮴의 반응에 의해 내부에 공공을 갖는 그물상의 무한골격착체를 얻었다. 강직한 배위자인 비피리딘과 카드뮴과의 반응에서는 강직한 이차원 그물구조의 착체를 얻을 수 있었다. 또한 이 착체를 게스트 분자의 존재하에 비교적 저농도로 조제하면 게스트로 포접하는 결정성의 물질을 얻을 수 있다. 아울러 이 착체는 방향족 게스트분자와 형상 선택적으로 포접착체를 형성했다. 이 착체는 결정의 구조를 변화시킬 수도 있으며, 반응에서 촉매의 역할을 하였다. 앞으로 이착체는 나노화학을 리드하는 기능성물질의 하나가 될 것으로 판단된다.

## 참고문헌

1. S. L. Suib, *Chem. Rev.*, 803(1993).
2. W. Hölderich, M. Hesse, and F. Nümann, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, 27, 226(1989).
3. J. M. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.* 27, 1673(1988).
4. V. Ramamurthy and D. R Sandetson, *Tetrahedron Lett.*, 33, 2757(1992).
5. B. M. Choudary and P. Bharathi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1505(1987).
6. M. Kodama and E. Kimura, *J. Chem. Soc. Dalton*, 328(1980).