

〈研究論文(學術)〉

## 1,2-비스(4-피리딜)에탄을 이용한 직선형 착화합물의 구축

권윤정

건국대학교 공과대학 섬유공학과  
(2000년 7월 25일 접수)

### Preparation of Linear Complex Compound with 1,2-Bis(4-pyridyl)ethane

Yoon Jung Kwon

Department of Textile Engineering, Konkuk Univ., Seoul, Korea  
(Received July 25, 2000)

**Abstract**—Molecular-based materials with such functions as catalysis, magnetism and coordinate clathrations of one-, two-, and three-dimensional infinite frameworks have been extensively studied. Although rigid bridged ligands were frequently employed to construct these materials, flexible ligands were exploited less for this purpose.

A one-dimensional polymer  $\{[\text{Cd}_2(\mu\text{-bpe})_2(\mu\text{-bpe})](\text{NO}_3)_4\}_n$  is prepared; its structure is strikingly characterized by heptacoordinate Cd ions as well as by a unique main framework.

### 1. 서 론

촉매<sup>1)</sup>나 자성체<sup>2~4)</sup> 또는 발색성<sup>5~6)</sup>을 가질 수 있는 착화합물은 리간드의 구조 및 입체특이성에 따라 다양한 구조의 이성질체와 광학이성질체가 생성 가능하고, 그 특성이 다양한 물질을 얻을 수 있다.<sup>7~8)</sup> 이러한 기능성 물질을 만들기 위하여 1차원이나<sup>9~11)</sup> 2차원<sup>12~14)</sup> 혹은 3차원 구조를<sup>15~21)</sup> 갖는 무한 골격의 물질을 합성하는 방법이 최근 많이 연구되고 있다. 이러한 결정구조의 제어를 위해서는 결정 내에서의 분자간의 결합이 중요한 요인이 된다. 결정구조의 분자간 결합으로는 주로 수소결합이<sup>22~24)</sup> 이용되어 왔으나, 수소결합은 결

합력이 약해 강한 결정체를 얻는 것이 어렵다. 이에 반해서 수소결합보다 강한 배위결합을 이용하면 견고한 결합력을 갖는 기능성 물질을 얻을 수 있다. 배위결합은 수소 결합에 비해 결합이 견고하고 금속의 종류와 산화수에 의해 배위의 방향을 제어할 수 있는 장점이 있다. 일반적으로 착체를 만들기 위해서는 비교적 강직한 구조의 배위자들이 이용된다. 따라서 유연한 구조의 배위자들이 이용하여 착화합물을 형성하는 경우는 거의 없다. 유연한 배위자를 사용할 경우 견고한 구조의 착화합물을 얻을 수 없기 때문이다. 본 연구에서는 유연한 2좌배위자인 1,2-비스(4-피리딜)에탄(bpe)과 카드뮴이 반응하여 7배위구조의 특이한 직선형의

구조를 갖는 착화합물이 형성되는 것에 대해 알아 보았다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 분석

시약은 모두 시판 1급 또는 특급품을 사용하였으며, 융점(mp)은 야나기모토미량용점측정장치를 이용하였다. IR스펙트럼(IR)은 JASCO-A-200적외 분광광도계를 이용하여 KBr정제법(KBr)으로 측정했다. 탄소, 수소, 질소의 함량은 원소분석을 통해 얻었다. X-선 결정해석은 Mac. Science사에 의뢰하여 얻었으며, 실험내용은 다음과 같다. 성장 시킨 단결정 중 X-선 회절실험에 적당한 결정을 골라 X-선 회절세기를 측정하였다. 사용한 기기는 MXC18 단결정용 회절 측정기이며 Cu 과녁을 이용하여 발생하는 X-선을  $K\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )만 단일 파장화하여 단결정에 조사시켰다. 회절세기를 측정하기 위해 pulse height 분석기가 부착된 scintillation검출기가 사용되었으며 단결정의 단위 세포(unit cell)상수는 least-square법으로 계산하였다. 회절세기 데이터는  $\omega$ -2 $\theta$ 법을 사용하여 2 $\theta$  범위를 최고 70° 까지 측정하였으며 회절세기에 따라 주사 속도가 자동적으로 조절되는 자동 속도 조절기를 사용하였다. X-선 결정구조는 SHELX 86 program을 사용하여 직접법으로 풀었으며 structure refinement는 SHELX 76 program을 사용하여 full matrix least-square방법으로 실시하였다. Table 1에 본 연구물질에 대한 결정학적 데이터를 나타내었다.

Table 1. Crystal data of  $[[\text{Cd}_2(\text{bpe})_3](\text{NO}_3)_4]_n$

chemical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}_6\text{Cd}$
formula weight	512.78
crystal size	0.30*0.35*0.20 mm <sup>3</sup>
unit-cell dimensions :	a = 12.529(4) Å b = 17.186(5) Å c = 9.531(3) Å
volume of unit cell	2050(1) Å <sup>3</sup>
crystal system	monoclinic
space group	P21/n
z value	4
densities (Dcalc)	1.66 g/cm <sup>3</sup>
residuals : R; R%	3.42

### 2.2 1,2-비스(4-피리딜)에탄의 합성

4-피콜린(419mg, 4.5mmol)의 THF(10mL)용액에 -78°C에서 LDA(1.5M, 시클로헥산, 4mL)를 첨가해 10분간 교반한 후 온도를 실온으로 승온한 후 3시간 교반하였다. 요오드(1270mg, 5.0mmol)의 THF(10mL)용액을 위의 용액에 첨가하여 -78°C에서 10분간 교반한 후 실온으로 승온하여 4시간 교반한 후 염화 메틸렌(10mL X 3)으로 추출했다. 추출액을 무수황산마그네슘으로 건조 후 감압농축했다. 얻어진 오일을 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 초산에틸-메탄올, 9 : 1)로 정제하여 1,2-비스(4-피리딜)에탄(293 mg, 1.6 mmol, 71%)를 얻었다. mp 110-112 °C; <sup>1</sup>H NMR(270 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  2.88(s, 4H), 6.94(d, J = 4.8 Hz, 4H), 8.33(d, J = 4.8 Hz, 4H); IR(KBr) 1598, 1560, 1495, 1410, 120, 995, 835, 813, 550, 520 cm<sup>-1</sup>.

### 2.3 $[[\text{Cd}_2(\text{bpe})_3](\text{NO}_3)_4]_n$ (착체A)의 합성

질산카드뮴(46mg, 0.15mmol)의 수용액(4mL)에 1,2-비스(4-피리딜)에탄(55mg, 0.3mmol)의 에탄올 용액(1mL)를 첨가해 실온에서 3분간 교반했다. 이 혼합물을 탈지면으로 여과하여 실온에서 3일간 방치했다. 결정을 여과 후 건조하여 착체A를 무색결정으로 하여 얻었다(29mg, 40%). mp >300 °C; IR(KBr) 1382, 1296, 1018, 836, 818, 736, 555 cm<sup>-1</sup>; C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>N<sub>10</sub>O<sub>12</sub>Cd<sub>2</sub>로서의 계산치 : C, 42.08; H, 3.53; N, 13.63. 원소분석의 실측치 : C, 42.16; H, 3.36; N, 13.51.

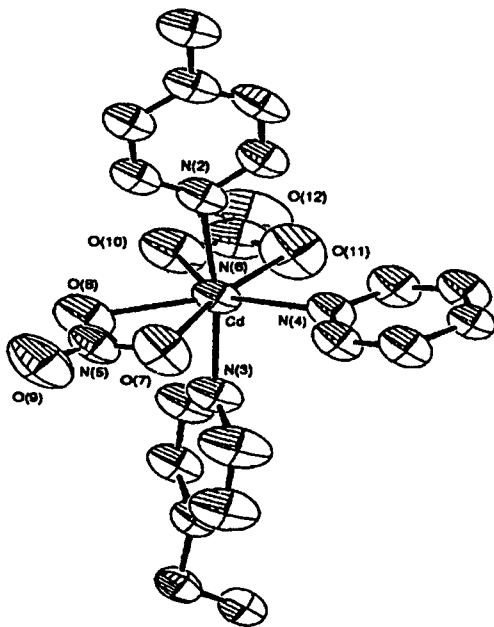
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 $[[\text{Cd}_2(\text{bpe})_3](\text{NO}_3)_4]_n$ (착체A)의 결정구조해석

착체A의 구조를 조사하기 위해 단결정X선 구조 해석을 하여 얻은 결과를 Fig. 1에 나타냈다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 이 착체중심의 카드뮴원자는 bpe 3분자와 2개의 질산이온의 4개의 산소원자와 결합하고 있다. Cd-ONO<sub>2</sub>의 거리는 전형적인 Cd-O의 거리(2.41-2.49 Å)과 거의 같았다(2.49 Å). 또한 Cd-N(피리딜)결합도 알려진 Cd-N의 결합길이와 일치했다(2.32-2.34 Å). Table 2에 착체A의 주요분자들의 분자내 결합거리를 나타내었다.

**Table 2. Selected interatomic bond lengths(Å)**

Cd(1)-O(7)	2.479	Cd(1)-O(10)	2.413
Cd(1)-O(8)	2.422	Cd(1)-O(11)	2.457
Cd(1)-N(4)	2.334	Cd(1)-N(2)	2.340
Cd(1)-N(3)	2.315	O(7)-O(8)	2.138
O(7)-O(9)	2.158	O(7)-N(5)	1.254
O(7)-H(17)	2.381	O(10)-O(12)	2.161
O(10)-O(11)	2.138	O(10)-N(6)	1.259
O(8)-O(9)	2.173	O(8)-N(5)	1.261
O(12)-O(11)	2.162	O(12)-N(6)	1.219
O(12)-H(17)	2.500	O(9)-N(5)	1.221
O(11)-N(6)	1.253	N(11)-H(13)	2.436
N(4)-C(14)	2.392	N(4)-C(13)	1.341
N(4)-C(17)	1.341	N(4)-C(16)	2.393
N(4)-H(13)	1.941	N(4)-H(17)	2.039
N(2)-C(18)	1.351	N(2)-C(19)	2.401
N(2)-C(22)	1.335	N(2)-C(21)	2.385
N(2)-H(18)	1.929	N(2)-H(22)	1.901
N(3)-C(26)	2.393	N(3)-C(27)	1.335
N(3)-C(24)	2.406	N(3)-C(23)	1.345

**Fig. 1. ORTEP drawing of the environment of Cd ion.**

이 착체는 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 중심의 카드뮴 원자가 극히 보기 드문 7배위구조를 갖고 있다. 카드뮴원자는 오각의 원주형의 모양이며 질산 이온 2개와 피리딜기 하나가 적도방향의 위치에 있으며, 또한 남은 2개의 피리딜기는 축방향에 위치하고 있다. 꼭대기의 2개의 피리딜기는 직선으로 부터 약간 뒤틀려 배치하고 있다( $\angle N2-Cd1-N3 = 172.90^\circ$ ). Table 3에 착체A의 주요분자들의 분자간 결합 거리를 나타내었다. 1번의 카드뮴과 2번, 3번, 4번질소와의 결합거리는 각각 2.340Å, 2.315Å, 2.334Å으로 약간씩 결합거리의 차가 있었는데 이는 주위의 입체적 또는 전기적 환경에 의한 요인으로 생각된다.

**Table 3. Selected interatomic bond lengths(Å)**

Cd1 - N8	2.358 (8)	C13 - C14	1.37 (1)
Cd1 - N2	2.377 (6)	C13 - N15	2.39 (1)
N2 - C3	1.32 (1)	C14 - N15	1.35 (1)
N2 - C7	1.34 (1)	C16 - C17	1.36 (1)
N2 - C4	2.39 (1)	C16 - C21	1.41 (1)
C3 - C4	1.39 (1)	C16 - Br22	1.89 (1)
C4 - C6	2.37 (2)	C17 - Br23	1.88 (1)
C5 - C6	1.41 (1)	C18 - C19	1.61 (1)
C6 - C7	1.38 (1)	C19 - C20	1.20 (2)
N8 - C9	1.32 (1)	C19 - C21	2.29 (2)
N8 - C10	2.37 (1)	N24 - O26	1.10 (2)
C9 - C11	2.38 (1)	N24 - O25	1.13 (2)
C12 - C13	1.40 (1)	O25 - O26	2.06 (2)
C12 - C14	2.39 (1)	O26 - O27	1.96 (3)

착체A의 결정의 배열을 조사한 결과 이 착체는 Fig. 2에서 보듯 카드뮴 2핵과 bpe 2분자에 의해 만들어진 환상의 구조이며 1분자의 bpe에서 가교하는 것에 의해  $\{[Cd_2(\mu-bpe)_2(\mu-bpe)](NO_3)_4\}_n$ 으로 나타낼 수 있는 일차원의 폴리머 구조를 형성하는 것을 알았다. 이러한 구조는 이와 유사한 금속과 질소의 결정구조가 대부분 내부에 동공을 갖는 4분자의 환상의 구조인데 비해 상당히 희귀한 결정구조임을 알 수 있다. 이러한 결과는 매우 흥미로운 것으로 앞으로도 결정공학적으로 연구할

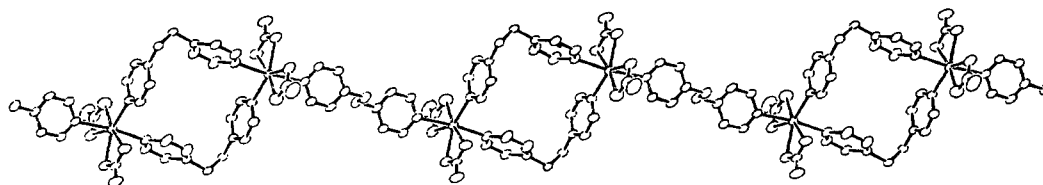


Fig. 2. ORTEP view of the one-dimensional infinite framework.

가치가 많을 것으로 생각된다. 이는 결정공학적으로 볼 때 유연한 배위자에 속하는 bpe가 분자의 길이가 짧은 다른 배위자들이 4각형의 환상을 이루는 것에 비해 더욱 조밀하게 충전되는 것이 유리하기 때문이 아닌가 생각된다.

이상과 같이 질산카드뮴과 bpe와의 반응으로부터 얻은 착체는 1차원 무한골격을 갖고, 또한 중심의 카드뮴이 7배위구조를 갖는 흥미로운 사실을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

2가 카드뮴과 유연한 배위자인 1,2-비스(4-피리딜)에탄올과의 반응에 의해 일차원 직선상의 착체화합물을 얻었다. 일반적으로 강직한 배위자인 비피리딜과 카드뮴과의 반응에서는 강직한 이차원 그물구조의 착체를 얻을 수 있다. 그러나 본 실험의 경우 유연한 배위자를 사용하여 견고하고 안정된 일차원 직선상의 회귀한 형상을 갖는 7배위구조의 착화합물을 얻을 수 있음을 알게되었다. 이러한 결과는 앞으로 다른 착화합물의 결정공학적 연구에 좋은 자료가 될 것으로 생각된다.

#### 참고문헌

1. M. Brookhart and M. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3641(1994).
2. H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Gradjean, and O. Kahn, *Science*, **261**, 447(1993).
3. S. Watanabe, O. Onogawa, and K. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 229(1998).
4. K. Inoue, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3173(1994).
5. M. H. Lee, W. W. Jeung, H. Y. Kim, and I. W. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **39**, 485(1995).
6. D. Y. Kim, N. J. Kin, B. S. Son, and M. K. Doh, *J. Kor. Chem. Soc.*, **39**, 940(1995).
7. F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2634(1948).
8. D. A. Buckingham, P. A. Marzill, and A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **6**, 1032(1967).
9. S. Kitagawa, S. Matsuyama, M. Munakata, T. Emori, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2869(1991).
10. S. Kitagawa, M. Munakata, T. Tanimura, *Chem. Lett.*, 623(1991).
11. H. Tanino, K. Takahashi, T. Yao, *J. Appl. Phys.*, 571(1986).
12. B. J. Liu, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3606(1991).
13. S. B. Copp, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8719(1992).
14. K. M. Park, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 72(1992).
15. V. Ramamurthy and D. Sandetson, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 2757(1992).
16. B. Choudary and P. Bharathi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1505(1987).
17. B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5962(1989).
18. B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, J. Liu, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3045(1991).
19. B. F. Abrahams, B. F. Hoskins and H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3778(1993).
20. B. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5962(1989).
21. B. Hoskins, J. Liu, and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3045(1991).
22. P. Behrens and G. Stucky, *Angew. Chem.*

- Int. Ed., Engl.*, **32**, 696(1993).
23. J. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, **27**, 1673(1988).
24. B. Choudary, G. Sharma, and P. Bharathi  
*Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, **28**, 465(1989)