

碩士學位論文

축상 리간드들을 포함하는 Cr(Ⅲ)-  
거대고리 착물들의 합성 및 성질분석

濟州大學校 大學院

化 學 科



1995年 2月

축상 리간드들을 포함하는 Cr(III)-  
거대고리 착물들의 합성 및 성질분석

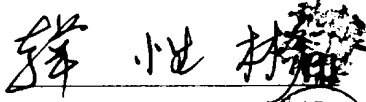


指導教授 卞 鍾 轍

任 喜 貞

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

1995年 2月

任喜貞의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長   
委 員 卞 鍾 轍   
委 員 이 凡 子 

濟州大學校 大學院

1995年 2月

---

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF  
Cr(III)-MACROCYCLIC COMPLEXES  
CONTAINING SOME AXIAL LIGANDS**

**HEE-JUNG IM**

**(Supervised by professor Jong-Chul Byun)**

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL  
FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS FOR  
THE DEGREE OF MASTER OF NATURAL SCIENCE**



**DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY**

**1995年 2月**

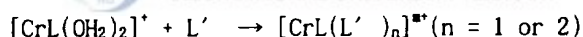
## Abstract

Rac-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane hydrate : L·H<sub>2</sub>O was prepared and separated from the corresponding meso-isomer dihydrate according to the Curtis method. The rac-isomer was confirmed by spectroscopic data of NMR, and IR spectroscopies. To synthesize the [CrL(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> complex, the racemic compound purified from meso and racemic mixture was reacted with Cr(III) salt.

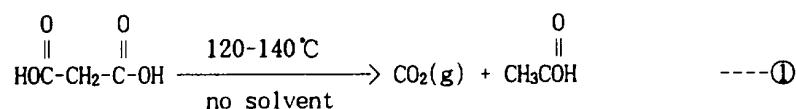
The complex ion species{[CrL(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; λ<sub>max</sub> = 613.0nm( ε<sub>max</sub> = 116M<sup>-1</sup>Cm<sup>-1</sup>), [CrL(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>; λ<sub>max</sub> = 575.0nm( ε<sub>max</sub> = 133M<sup>-1</sup>Cm<sup>-1</sup>), [CrL(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>; λ<sub>max</sub> = 532.0 nm( ε<sub>max</sub> = 172M<sup>-1</sup>Cm<sup>-1</sup>)} obtained from pH change of [CrL(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> solution were confirmed from an electron absorption spectrum.

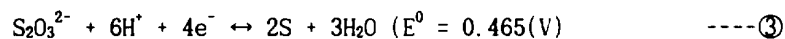
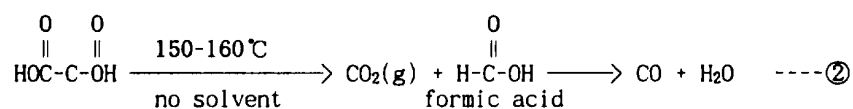
The result of the distribution diagram of chemical species proves that main products in the range of solution pH ≤ 3.5, 3.5 < pH < 7, and pH ≥ 7, are [CrL(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>, [CrL(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>, and [CrL(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, respectively.

At around pH ≈ 2.0, we synthesized several Cr(III)-macrocyclic complexes that have various axial ligands (L' : I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, malonate, NCS<sup>-</sup>, oxalate) instead of H<sub>2</sub>O.

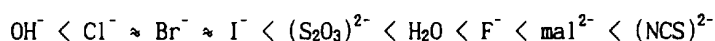


Cr(III)-macrocyclic complexes combined with various ligands on the axial position were primarily confirmed with the Mass. Especially, when the axial ligands are malonate, oxalate, and S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, a possible thermal decomposition reaction is as follows:

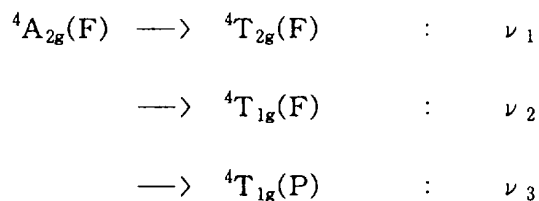




On the other hand, a spectrochemical series was drawn up on the basis of the ligand field strength obtained from electron absorption spectra of the complexes,  $[\text{CrL}(\text{L}')_n]^{3+}$



We can expect that there is three d-d transition from  $d^3$  ion Tanabe-Sugano diagram.



However, we found only two transitions because the other transition ( ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) : \nu_3$ ) is not visible due to the charge transfer transition.

# 목 차

ABSTRACT	i
List of Schemes and Tables	iv
List of Figures	v
I. 서론	1
II. 이론	4
1. Macrocyclic ligand complex에 관한 기본 배경	4
2. 리간드와 착물 합성 및 구조	6
3. 화학종의 분포함수	10
III. 실험	13
1. 시약 및 사용기구	13
2. 합성방법	13
1) 리간드 합성	13
2) Cr(III) 착물 합성	15
IV. 결과 및 고찰	21
1. $O_h$ 대칭장에서 전자흡수스펙트럼 해석	21
2. pH변화에 따른 $cis-[CrL(OH)_2]^+$ 흡수스펙트럼 변화	23
3. Meso, Racemic-이성질체의 IR 스펙트럼 해석	24
4. Meso, Racemic-이성질체의 NMR 스펙트럼 해석	25
5. Cr-착물의 Mass 스펙트럼 해석	25
V. 결론	56
VI. 참고문헌	58

---

## List of Schemes and Tables

Scheme 1. Preparative reactions and syntheses of the  $\text{Cr}^{\text{III}}\text{LX}_2$  complexes.

Scheme 2. Approximate synthetic method of L : rac-([14]-decane).

Table 3. IR absorption bands of meso- and racemic-isomer in L

Table 4. Summary of spectral characteristics of some cis-L-Cr(III) complexes in aqueous solution.

Table 5. Summary of spectral characteristics of  $[\text{CrL}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ ,  $[\text{CrL}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  and  $[\text{CrL}(\text{OH})_2]^+$  complexes in solution.



## List of Figures

- Figure 1. The structure of Porphin and approximate geometry of porphyrin.
- Figure 2. The structure of Chlorophyll and Heme as a sort of Metalloporphyrin
- Figure 3. The structure of rac-5,7,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane.
- Figure 4. Crystal structure of blue-[CuLX]<sup>n+</sup> (X=halide ion and H<sub>2</sub>O) and a representation of the configurations of the asymmetric centers and the conformations of the chelate rings of L in this complex.
- Figure 5. Structure of red-[CuL]<sup>2+</sup> and a representation of the configurations of the asymmetric center and the conformations of the chelate rings of L in this complex.
- Figure 6. Configuration of the cis-[CrLX<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (hydrogen atoms omitted).
- Figure 7. Spectra of three chromium(III) complexes.
- Figure 8. Splitting of <sup>4</sup>F and <sup>4</sup>P terms in an octahedral field.
- Figure 9. Tanabe-Sugano Diagram of d<sup>3</sup>.
- Figure 10. Spectral change of cis-[CrL(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> according to amounts of 0.2M HClO<sub>4</sub>. Further details of this are given in Table 3.
- Figure 11. UV-VISIBLE absorption spectra of cis-L-Cr(III) complex and their deprotonation products. Further details of the spectra are given in Table 4.
- Figure 12. Distribution diagram of chemical species. Acid dissociation constant is used -logK<sub>1</sub> = 3.331±0.012, -logK<sub>2</sub> = 7.019±0.014 by J. Ericksen & D. Monsted.
- Figure 13. Infrared spectra of Nujol muls (Basic peak).
- Figure 14. Infrared spectra of Meso-, Racemic Isomer in L. Spectra were determined in Nujol muls.
- Figure 15. IR spectra of Racemic Isomer in L. Spectra were determined in KBr



pallet.

Figure 16. IR spectra of Meso Isomer in L. Spectra were determined in KBr pallet.

Figure 17.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of [14]-diene.

Figure 18.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of [14]ane.

Figure 19.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of Mixture(Meso Isomer + Racemic isomer of L).

Figure 20.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of Meso Isomer in L.

Figure 21.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of Racemic Isomer in L.

Figure 22.  $^{13}\text{C-NMR}$  spectra of Racemic Isomer in L.

Figure 23. Mass spectra of Racemic Isomer in L.

Figure 24. Mass spectra of  $[\text{CrLCl}_2]\text{Cl}$ .

Figure 25. Mass spectra of  $[\text{CrL}(\text{OH})_2]^+(\text{S})$  (Recrystallization).

Figure 26. Mass spectra of  $[\text{CrL}(\text{F})_2]^+$ .

Figure 27. Mass spectra of  $[\text{CrL}(\text{mal})]^+$  (Recrystallization).

Figure 28. Mass spectra of  $[\text{CrL}(\text{ox})]^+$  (Recrystallization).

Figure 29. Mass spectra of  $[\text{CrL}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$  (Recrystallization).

Figure 30. Mass spectra of  $[\text{CrL}(\text{I})_2]^+$  (Recrystallization).

Figure 31. Mass spectra of  $[\text{CrL}(\text{Br})_2]^+$  (Recrystallization).

Figure 32. Mass spectra of  $[\text{CrL}(\text{NCS})_2]^+$  (Recrystallization).

Figure 33. UV-VISIBLE absorption spectra of  $[\text{CrLCl}_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{CrL}(\text{OH})_2]^+(\text{S})$ ,  $[\text{CrL}(\text{F})_2]^+$ , and  $[\text{CrL}(\text{mal})]^+$ .

Figure 34. UV-VISIBLE absorption spectra of  $[\text{CrL}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$ ,  $[\text{CrL}(\text{I})_2]^+$ ,  $[\text{CrL}(\text{Br})_2]^+$ , and  $[\text{CrL}(\text{NCS})_2]^+$ .

Figure 35. Infrared spectra of  $[\text{CrL}(\text{OH})_2]^+(\text{S})$ .

Figure 36. Infrared spectra of  $[\text{CrL}(\text{F})_2]^+$ .

Figure 37. Infrared spectra of  $[\text{CrL}(\text{mal})]^+$ .

Figure 38. Infrared spectra of  $[\text{CrL}(\text{ox})]^+$ .

Figure 39. Infrared spectra of  $[\text{CrL}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$ .

- 
- Figure 40. Infrared spectra of  $[\text{CrL}(\text{I})_2]^+$ .  
Figure 41. Infrared spectra of  $[\text{CrL}(\text{Br})_2]^+$ .  
Figure 42. Infrared spectra of  $[\text{CrL}(\text{NCS})_2]^+$ .



# I. 서론

Fe-porphyrin complex는 산소의 전달 및 oxidative phosphorylation과 같은 전자 전달계 등 생물학적 계의 작용<sup>(1)</sup>에 불가결한 것이다. 즉, heme으로 알려져 있는 Fe(II)-protoporphyrin IX와 heme에 상당하는 Fe(III)-protoporphyrin IX은 단백질과 효소의 보결 원자단(prosthetic group)으로 작용한다. 그래서, 단백질은 산소의 저장(myoglobin)과 운반(hemoglobin)을 위한 산소의 가역적 결합, 전자이동(cytochrome b, cytochrome c), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>분해(catalase, peroxidase) 반응 등에 관여한다.

이런 측면에서 금속이온-porphyrin을 내포하고 있는 생물학적 분자의 모델로서 전이금속-거대고리(macrocyclic)착물이 활발하게 연구되고 있다. 제1전이금속이온-거대고리 리간드 착물은 금속이온으로부터 거대고리 리간드의 해리에 대해 속도론적으로 비활성<sup>(2)</sup>이다. 그래서, 6배위 Cr(III)-, Co(III)-거대고리 착물들은 물처럼 비교적 약한 친핵체에 의해 치환될 수 있는 자리를 두개 지니게 된다. 이런 두 자리의 반응성은 거대고리의 성질에 영향을 받는다.

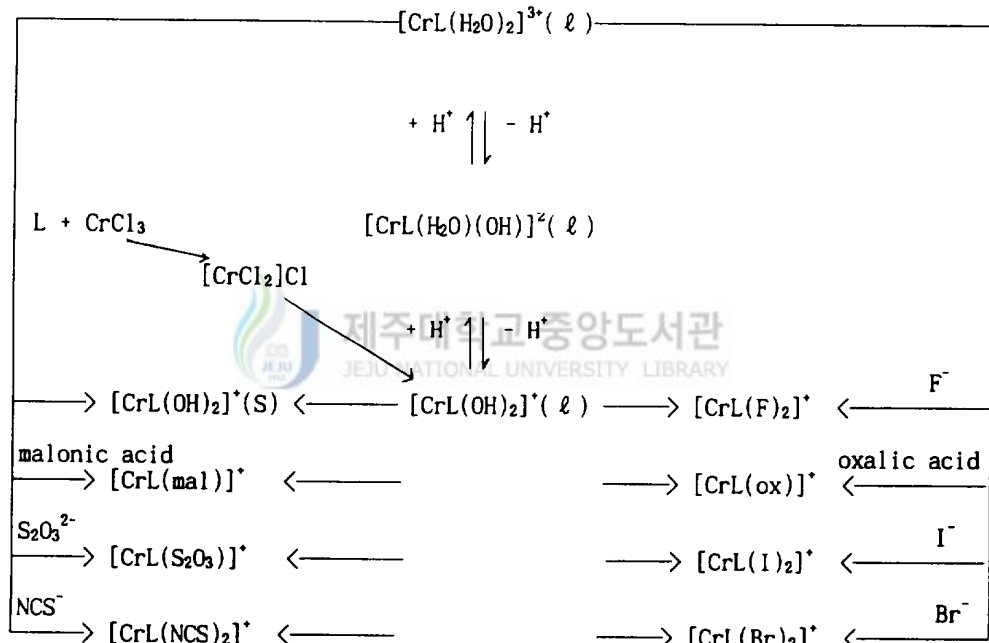
Busch-Hung<sup>(3)</sup> 등은 [CoCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>(L: 중성 tetraazacycle)의 첫 번째 아쿠아화 반응(aquation) 속도가 거대고리에 의한 결합스트레인(bond strain) 정도와 같은 경향을 가짐을 밝혔다. Co(III)착물은 보통 D 메커니즘에 의해 치환반응이 일어나지만, Cr(III) 착물은 A 메커니즘에 의해 진행된다.<sup>(4)</sup>

이런 착물들의 구조는 5-, 6-원 킬레이트고리(-membered chelate ring)로 구성되어 있지만, J. W. Martin<sup>(5)</sup> 등에 의한 6-, 7-원 킬레이트고리도 보고되어 있다. 고리를 형성하는 원자수가 증가할수록 고리 스트레인 증가 및 고리 닫힘(ring closure) 확률 감소 때문에, 킬레이트 고리 생성은 불리하게 된다. 특히, 중간 크기(8~11원) 킬레이트 고리는 시클로알칸에서처럼 심한 고리 스트레인을 받는다.<sup>(6)</sup>

전이금속, M(III)-tetraazamacrocyclic 착물은 무기·유기화합물의 산화제, M(I)종은 알킬할로젠화물의 환원제로서 이용된다. 이런 착물은 CO<sub>2</sub> 환원시

electrocatalyst로서도 활용되고 있다. 리간드 구조 변형과 이들 금속착물의 산화 환원전위 변화에 관한 지식은 산화 혹은 환원용 선택성 시약을 고안하는데 중요하다. 산화환원전위에 미치는 인자로 킬레이트고리크기(chelate ring size), 주게원 자불포화 정도(donor unsaturation), donor unsaturation conjugation, 킬레이트고리에서 치환기형태, 5-, 6-원 킬레이트 고리(-membered chelate ring)의 상대적 위치 등을 고려할 수 있다.

본 연구에서는 다음과 같이 거대고리 리간드 rac-([14]-decane):5, 5, 7, 12, 12, 14-HEXAMETHYL-1, 4, 8, 11-TETRAAZACYCLOTETRADECANE)HYDRATE(5, 5, 7, 12, 12, 14-Me<sub>6</sub>[14]ane-1, 4, 8, 11-N<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O)(본 실험에서는 "L"로 표시하겠음)를 문헌에 보고된 Curtis 방법<sup>(7)</sup>에 따라 합성해서 다음과 같이 여러가지 착물을 계통적으로 합성하였다 (Scheme 1).



Scheme 1. Preparative reactions and syntheses of the Cr<sup>III</sup>LX<sub>2</sub> complexes.

본 연구에서 수행되어진 내용은 다음과 같다.

a) [CrL(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> 착이온과 양성자첨가 생성물(protonation product)에 관한 스펙

트럼 특성을 분석한다.

- b)  $[\text{CrL}(\text{OH})_2]^+$  착이온 용액을 출발물질로 하여  $[\text{CrL}(\text{F})_2]^+$   $[\text{CrL}(\text{mal})]^+$   $[\text{CrL}(\text{ox})]^+$   $[\text{CrL}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$   $[\text{CrL}(\text{I})_2]^+$   $[\text{CrL}(\text{NCS})_2]^+$   $[\text{CrL}(\text{Br})_2]^+$  등을 합성한 후에 이들 생성물을 분광학적 자료 및 문헌치와 비교 확인한다.
- c) Scheme 1에서 제시되어 있는 것처럼  $[\text{CrL}(\text{OH})_2]^+$  착이온의 축방향리간드 치환 반응의 반응메카니즘을 추정하고 확인한다.

## II. 이 론

### 1. Macrocyclic ligand complex에 관한 기본 배경

Macrocyclic ligand complex는 다음과 같은것으로 활용될 수 있어서 그 응용 면에서 볼때 효용성이 크다고 할 수 있다.

- ① Ion selective electrode
- ② Liquid crystal
- ③ Superconductivity material
- ④ Heavy metal separation
- ⑤ Liquid membrane
- ⑥ Epoxidation or Hydroxylation
- ⑦ Lanthanides separation
- ⑧ Magnetic Resonance Imaging(MRI) Constant enhancing agent
- ⑨ Radiopharmaceutical
- ⑩ DNA cleavage
- ⑪ Bio-inorganic chemistry

이와 같이 여러면에서 유용하게 사용되는 Macrocyclic ligand complex의 기본 골격을 고찰해 보고자 한다.

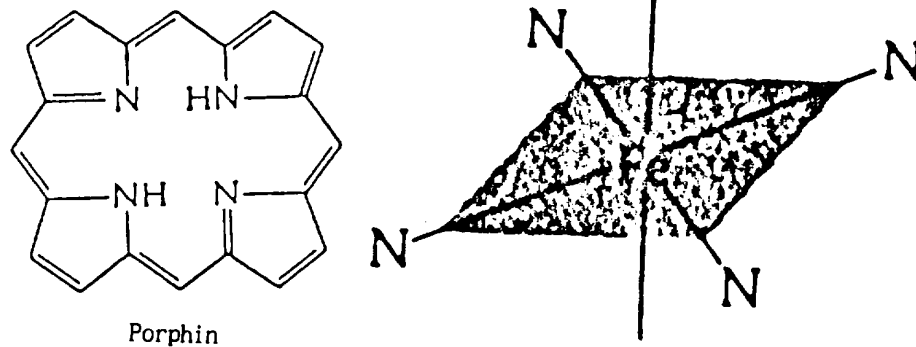


Figure 1. The structure of Porphin and approximate geometry of porphyrin

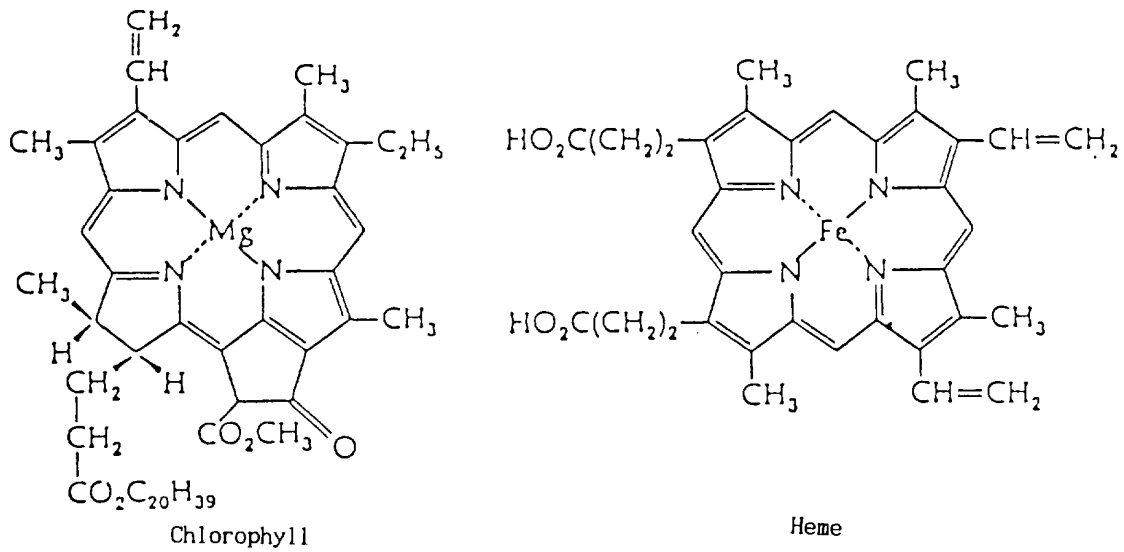


Figure 2. The structure of Chlorophyll and Heme as a sort of Metalloporphyrin

Figure 1에서 보여진 것처럼 Porphin의 4개의 Nitrogen에 Fe이 coordination되어 있는 것이 Porphyrin이다. Porphin macrocycle은 highly conjugate되어있는 일종의 resonance form이다. 22개의  $\pi$ -electrons가 있지만 단지 이것들 중 18개만이 하나의 delocalization pathway에 포함되어 진다(방향성의 조건인 Hückel's  $4n+2$  rule와 일치한다. ; 그 증거는 X-ray investigation이나 NMR spectroscopy등에 의해 이미 확인되었다). 그리고 Porphyrins(Porphin의 유도체들)은 강한 색깔을 띄고 있으며 주요 흡광 band는 매우 큰 흡광계수(extinction coefficient - 400,000 부근)를 가지고 있고 이 강한 'soret' band는 macrocyclic conjugation의 특성으로 400nm부근에서 관찰된다(만약 macrocycle이 분해되면 이 band도 사라진다). Porphyrin은 또한 자외선 영역(약 280nm)에서 다른 band가 보인다( $\gamma$  band).

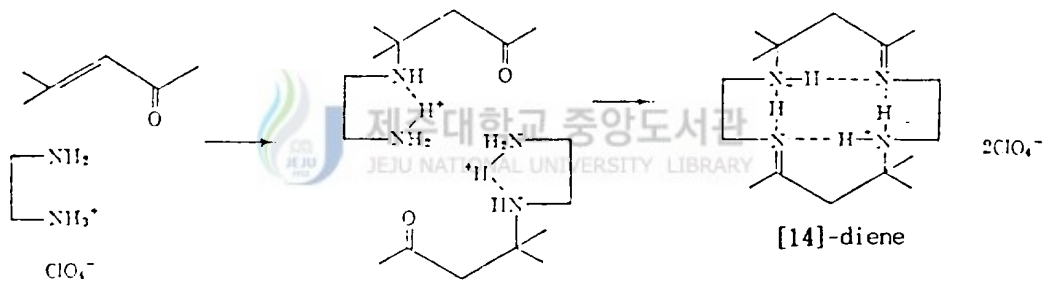
보통 Metalloporphyrins이라면 transition metal이 Porphyrin ring과 결합된 형태를 말한다. 예를 들면, Heme은 iron을 포함하고 있고 Chlorophyll은 magnesium을 포함하고 있는 Metalloporphyrin이라 할 수 있다. 즉 Nitrogen과 결합되어 있는 inner hydrogen atoms이 metal ions에 의해 치환되어져 있다고 할 수 있는 것이다. 그리고 구조를 살펴보면 metal atom들은 네개의 pyrrol nitrogen

atom들로 배워된 Porphyrin의 중심에 있어서 square-planar의 기하학적 구조를 이루며 iron에 대해 다섯번째와 여섯번째의 가능한 배워자리는 Porphyrin ring의 plane 위와 아래이다.

이번 연구에서 사용된 거대고리리간드, "L"도 이러한 Porphin 유도체의 일종이면서 그를 출발물질로해서 각각 생성하게 된  $[CrLX_2]ClO_4$ (단  $X_2$  :  $(OH)_2$ ,  $(F)_2$ , mal, ox,  $(S_2O_3)$ ,  $(I)_2$ ,  $(NCS)_2$ ,  $(Br)_2$ ) 역시 축에 결합된 리간드 종류( $X_2$ )만 다른 Metalloporphyrin의 일종이다.

## 2. 리간드와 착물 합성 및 구조

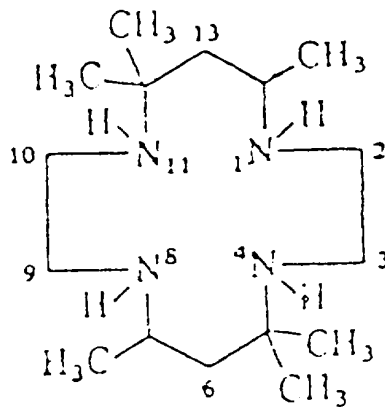
리간드 "L"(rac-([14]-decane):5,5,7,12,12,14-HEXAMETHYL-1,4,8,11-TETRAAZA-CYCLOTETRADECANE)HYDRATE(5,5,7,12,12,14-Me<sub>6</sub>[14]ane-1,4,8,11-N<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O)에 대해서는 이미 많은 문헌<sup>(19~21)</sup>을 통해서 합성, 구조 및 그 성질들이 자세히 보고되어 있다.



+ NaBH<sub>4</sub>(be used as a reducing agent)

see next page.





[14]-decane

(can be separated by fractional crystallization from methanol)



Scheme 2. Approximate synthetic method of L : rac-([14]-decane)

결국 Scheme 2과정을 거쳐서 rac-5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-Tetraaza-cyclotetradecane(즉 리간드 "L")이 합성되는 것이다.

만약 Scheme 2과정에서 생성된 Meso-와 Racemic-Isomer 각각을 Chromium(III) Chloride( $\text{CrCl}_3$ )와 반응시키면 Meso인 경우 거의 100% trans- $[\text{CrLCl}_2]$ 이, Racemic인 경우는 90%정도의 cis- $[\text{CrLCl}_2]$ 와 10%정도의 trans- $[\text{CrLCl}_2]$ 이 생성된다. 그러나 이번 실험에서 다루게 되는 starting material은 cis형태로서 비록 Racemic-Isomer

를 사용하더라도 10%의 trans형태가 생성되지만 cold water로 washing해줌으로서 순수한 cis-[CrLCl<sub>2</sub>]를 얻을 수 있었다. (trans형태는 cold water에 녹음)

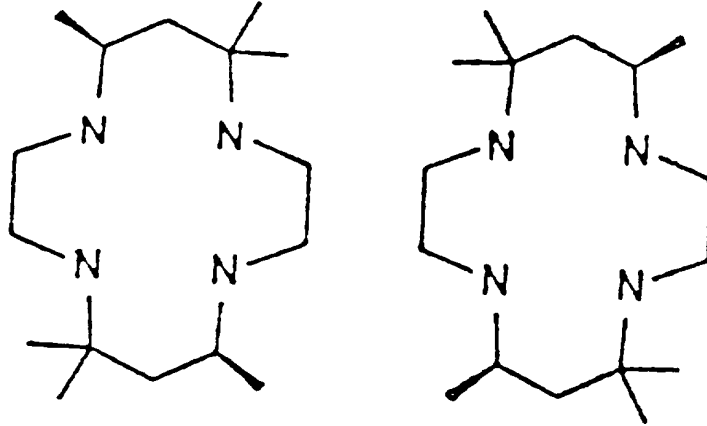


Figure 3. rac-5,7,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane

리간드 "L"은 그것과 결합하는 금속의 종류에 따라 배위수 및 입체모양이 달라지게 된다. 가장 간단한 예로 금속이 Cu인 경우 알려진 바에 의하면 Figure 4, 5와 같이 조건에 따라 배위수가 4 혹은 5가 되며 색깔에 있어서도 차이를 보여준다. (22-23) 이번 본 실험에서 합성한 착물도 그 구조면에서 보면 Figure 4와 비슷한 형태에 단지 축상으로 1개의 X대신 2개의 X가 결합된 6배위 형태를 나타낸다.

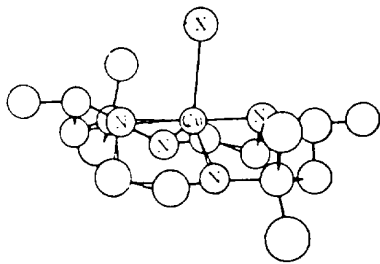


Figure 4 관련.

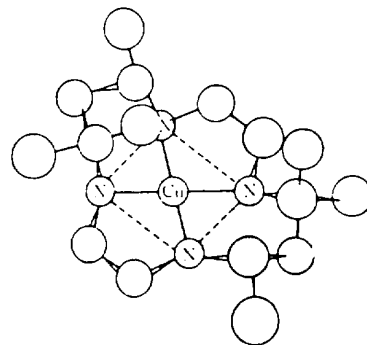


Figure 5 관련.

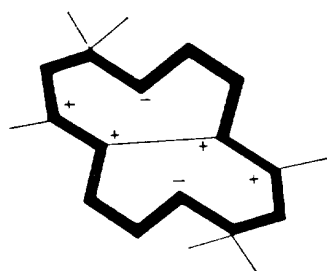


Figure 4. blue-[Cu(tetb)X]

Crystal structure of blue-[Cu(tetb)X]<sup>2+</sup> (X=halide ion and H<sub>2</sub>O) and a representation of the configurations of the asymmetric centers and the conformations of the chelate rings of tetb in this complex. A plus sign at an asymmetric center indicates that the hydrogen atom of the center is above the plane of the macrocycle and a minus sign that it is below. Gauche conformations of the five-membered chelate rings and chair conformations of the six-membered chelate rings are indicated by heavier lines.

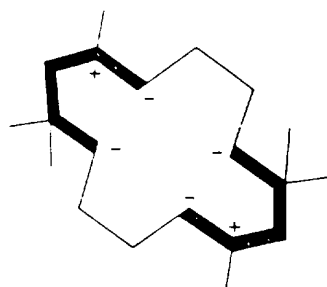


Figure 5.

Structure of red-[Cu(tetb)]<sup>2+</sup> and a representation of the configurations of the asymmetric center and the conformations of the chelate rings of tetb in this complex. A plus sign at an asymmetric center indicates that the hydrogen atom of the center is above the plane of the macrocycle and a minus sign that it is below.

이번 연구에서 합성된 착물의 구조는 Figure 6 같이 나타낼 수 있다 Metal은 six coordinate chromium이며 ligand는 chair form으로 양쪽에 six-membered chelate rings과 또 gauche form으로 양쪽에 five membered chelate rings를 가지고 있다.<sup>(24)</sup>

용액상에서 trans-Cr(III)L complexes의 상대적인 치환반응이 비활성인것은 Associative interchange mechanism으로서 entering group에 대해 six-membered rings상에 있는 2개의 축(axial)방향의 C-methyl groups에 의한 입체 장애때문인 것으로 추정하고있다.<sup>(25)</sup>

그리고 또한 C-methyl 치환에 의한 입체적 가속(steric acceleration), [OH-]에 1차속도 의존과 양으로 큰 활성화 엔트로피 값으로부터 이러한 반응은 S<sub>N</sub>1CB mechanism이라는 것도 추정되어지고 있다.<sup>(26)</sup>

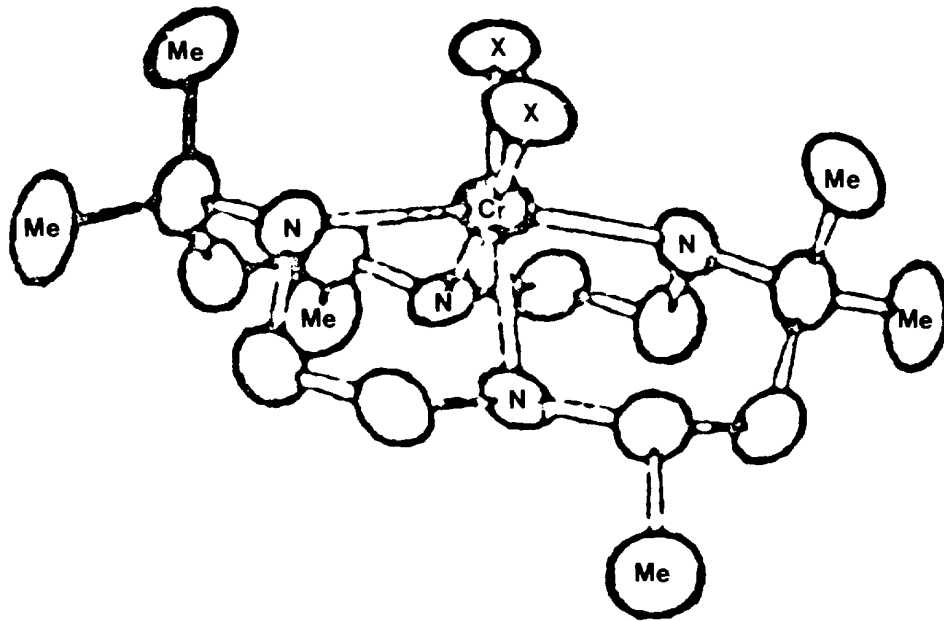


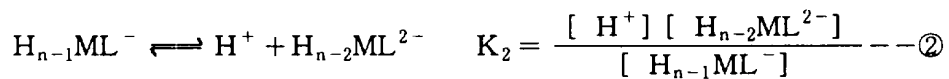
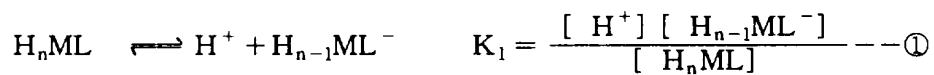
Figure 6. Configuration of the cis-[CrLX<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>(hydrogen atoms omitted)

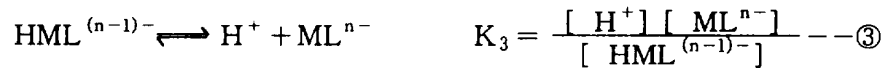
(X<sub>2</sub> : (OH)<sub>2</sub>, (F)<sub>2</sub>, mal, ox, (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (I)<sub>2</sub>, (NCS)<sub>2</sub>, (Br)<sub>2</sub>)



### 3. 화학종의 분포함수

pH에 따른 각 성분의 분포를 조사하기 위해 착이온 종의 분석농도를 C<sub>M</sub>이라 하고, 각 단계의 deprotonation constant를 K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub> ... 이라 할 때





화학종의 전체농도  $C_M$ 에 대한 개개 성분의 농도비를 분률  $\alpha$ 로 나타내면 식 ④와 같다.

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_n\text{ML}]}{C_M}, \quad \alpha_1 = \frac{[\text{H}_{n-1}\text{ML}^-]}{C_M}, \quad \dots \quad \alpha_n = \frac{[\text{ML}^{n-}]}{C_M} \quad \text{---④}$$

여기서 deprotonation constant  $K_1, K_2 \dots K_n$ 을 이용하여  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots \alpha_n$ 을 변형하면

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \alpha_1 C_M}{\alpha_0 C_M} = \frac{[\text{H}^+]}{\alpha_0} \alpha_1 \implies \alpha_1 = \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \alpha_0 \quad \text{---⑤}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \alpha_2 C_M}{\alpha_1 C_M} = \frac{[\text{H}^+]}{\alpha_1} \alpha_2 \implies \alpha_2 = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \alpha_1$$

$$= \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} \alpha_0 \quad \text{---⑥}$$



$$K_n = \frac{[\text{H}^+] \alpha_n C_M}{\alpha_{n-1} C_M} = \frac{[\text{H}^+]}{\alpha_{n-1}} \alpha_n \implies \alpha_n = \frac{K_n}{[\text{H}^+]} \alpha_{n-1}$$

$$= \frac{K_1 K_2 K_3 \dots K_n}{[\text{H}^+]^n} \alpha_0 \quad \text{---⑦}$$

로 된다.

MBE(Material Balance Equation ; 물질균형방정식) 에 의하여

$$C_M = [ H_n ML ] + [ H_{n-1} ML^- ] + [ H_{n-2} ML^{2-} ] \cdots + [ ML^{n-} ]$$

이므로, 식 ⑧을 얻을수 있다.

$$1 = \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \cdots + \alpha_n \quad \text{--- ⑧}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{1}{\alpha_0} &= 1 + \frac{\alpha_1}{\alpha_0} + \frac{\alpha_2}{\alpha_0} + \cdots + \frac{\alpha_n}{\alpha_0} \\ &= 1 + \frac{K_1}{[ H^+ ]} + \frac{K_1 K_2}{[ H^+ ]^2} + \cdots + \frac{K_1 K_2 \cdots K_n}{[ H^+ ]^n} \end{aligned} \quad \text{--- ⑨}$$

윗 식에서 오른쪽의 분모를 통분하고, 양 변의 분자와 분모를 바꾸면 식 ⑩을 얻을 수 있다.

$$\alpha_0 = \frac{[ H^+ ]^n}{[ H^+ ]^n + K_1 [ H^+ ]^{n-1} + K_1 K_2 [ H^+ ]^{n-2} + \cdots + K_1 K_2 \cdots K_n} \quad \text{--- ⑩}$$

식 ⑤~⑦에 식 ⑩을 대입하면 식 ⑪~⑬을 얻게 된다.

$$\alpha_1 = \frac{K_1 [ H^+ ]^{n-1}}{[ H^+ ]^n + K_1 [ H^+ ]^{n-1} + K_1 K_2 [ H^+ ]^{n-2} + \cdots + K_1 K_2 \cdots K_n} \quad \text{--- ⑪}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2 [ H^+ ]^{n-2}}{[ H^+ ]^n + K_1 [ H^+ ]^{n-1} + K_1 K_2 [ H^+ ]^{n-2} + \cdots + K_1 K_2 \cdots K_n} \quad \text{--- ⑫}$$

$$\alpha_n = \frac{K_1 K_2 K_3 \cdots K_n}{[ H^+ ]^n + K_1 [ H^+ ]^{n-1} + K_1 K_2 [ H^+ ]^{n-2} + \cdots + K_1 K_2 \cdots K_n} \quad \text{--- ⑬}$$

### Ⅲ. 실험

#### 1. 시약 및 사용기구

시약은 될수있는 한 Aldrich, Fluka 제품, 특급 및 일급을 사용하였다. Elemental Analyzer는 LECO corporation의 CHN-900을 사용했고 UV-VISIBLE spectrophotometer는 KONTRON Instruments의 UVIKON 860을 사용했다. NMR 스펙트럼은 Bruker 400(400MHz)분광기로 사용하여 얻었으며, Mass는 VG70-VSEQ를 사용했다. IR은 KBr pellet 형성을 위해 압력을 가해주는 과정에서 착물의 metal 혹은 축상으로 결합된 리간드와 Br<sup>-</sup>과의 교환이 일어날 가능성으로 인해 mulling agent로서 Nujol(purified mineral oil which consists of C<sub>20</sub>-C<sub>30</sub> alkanes)을 사용해서 270-30의 HITACHI 사 제품으로 분석했다.

#### 2. 합성방법

##### 1) 리간드 합성

본 실험에 이용한 거대고리 리간드

[14]-diene : 5, 7, 7, 12, 14, 14, -HEXAMETHYL-1, 4, 8, 11-TETRAAZACYCLOTETRADECA-4, 11-DIENE DIPERCHLORATE(5, 7, 7, 12, 14, 14-Me<sub>6</sub>[14]-4, 11-diene-1, 4, 8, 11-N<sub>4</sub>·2HClO<sub>4</sub>)

meso-, rac-([14]-decane) : 5, 5, 7, 12, 12, 14-HEXAMETHYL-1, 4, 8, 11-TETRAAZACYCLOTETRADECANEHYDRATE(5, 5, 7, 12, 12, 14-Me<sub>6</sub>[14]ane-1, 4, 8, 11-N<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O) ; 본 실험에서는 "L"로 표시하였다.

본 실험에 이용한 리간드는 문헌에 이미 보고된 Cutis<sup>(7)</sup>방법에 따라 합성했고 Elemental Analyzer, IR, NMR, UV-VISIBLE등으로 합성을 확인하였다.

리간드의 합성방법은 다음과 같다.

## (1) [14]-diene 합성

시약 : Acetone( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  / Fisher Chemical HPLC Grade Reagent)를 정제하여 물을 제거함

Ethylenediamine( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  / Junsei Guaranteed Reagent)

60% Perchloric acid( $\text{CHClO}_4$  / Shinyo Guaranteed Reagent)

방법 : 정제된 Acetone 500ml에 20g(0.33mole)의 Ethylenediamine을 더한다(이 때 열이 발생하면서 yellow color로 변함). 이 solution을 교반하면서 dropping funnel로부터 약 1시간에 걸쳐 55.7g(0.33mole)의 60% Perchloric acid를 천천히 가한다(역시 열이 발생하면서 orange-red color로 변함). 그리고나서 2시간정도 빠르게 교반시키고 난 후 실온에서 식히고 분리한다. Acetone으로 세번정도 완전히 세척해주고  $\text{P}_2\text{O}_5$  존재하에서 데시게이터에 진공걸어서 건조시킨다(white crystalline product가 얻어짐). NMR 및 Elemental Analyzer로 합성을 확인했다.

Yield : 70.64%

## (2) meso-, rac-([14]-decane) 합성

시약 : (1)에 의해 합성된 [14]-diene

Methanol( $\text{CH}_3\text{OH}$  / Fisher Chemical HPLC Grade Reagent)

Sodium tetrahydroborate( $\text{NaBH}_4$  / Junsei Guaranteed Reagent)

Sodium hydroxide( $\text{NaOH}$  / Junsei Guaranteed Reagent).

방법 : (1)에 의해 합성된 [14]-diene 100g(0.21mole)을 Methanol 500ml에 더하고 교반하는 동안 19g(0.63mole)의 Sodium tetrahydroborate과 16.5g(0.42mole)의 Sodium hydroxide를 번갈아 가면서 작은 양씩 1시간 이상에 걸쳐 가한다. 실온에서 1시간동안 교반한 후 15분 동안 reflux시킨다. 물 1000ml에 Sodium hydroxide 50g(88%)을 녹인 용액을 가하고 약 1시간 동안 precipitate가 생길때까지 교반한다. 분리하고 난 후 cold water로 두 번 세척한 후 공기중에서 건조시킨다(이 product는 meso-:rac- = 50:50인 혼합물이다).

- Meso Isomer



위 에서 합성된 product 52g을 600ml Methanol에 가하고 녹을때까지 충분히 환류시킨다. 뜨거울 때 분리시키고 분리된 여액에 휘발된 Methanol 양만큼 더 첨가하고 다시 충분히 환류시킨다. 이 뜨거운 용액에 400ml의 물을 더하고 교반시키고 나서 실온으로 식힌다(시간이 지남에 따라 미세한 분말이 생성됨). 그 product를 cold water로 두 번 세척한후 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>존재하에서 데시게이터에 진공걸어서 건조 시킨다. NMR, IR및 Elemental Analyzer로 합성을 확인했다.

Yield : 17.11%

### - Racemic Isomer

위 Meso isomer를 분리하고 난 여액에 200ml water를 가한다. 약 30분동안 빠르게 stirring하고 난 후 분리시킨다(여기서 얻어진 white crystalline product는 meso-, rac-의 혼합물임). 이중 여액을 rotary evaporator에서 거의 dry할 때까지 용매를 추출해내고 cold water로 두 번 세척한후 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>존재하에서 데시게이터에 진공걸어서 건조 시킨다. NMR, IR및 Elemental Analyzer로 합성을 확인했다.

Yield : 32.64%

## 2) Cr(III) 착물 합성

본 실험에서는 [CrL(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 착이온 용액을 출발물질로 하여 [CrL(OH)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>, [CrL(mal)]ClO<sub>4</sub>, [CrL(OX)]ClO<sub>4</sub>, [CrL(F)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>, [CrL(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)]ClO<sub>4</sub>, [CrL(I)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>, [CrL(Br)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>, [CrL(SCN)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> 등을 합성 한 후 IR, Elemental Analyzer 및 Mass 등으로 확인했다.

본 실험에 이용한 Cr착물 중 starting material이 될 cis-[CrL(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-solution과 그 전구체인 cis-[CrLCl<sub>2</sub>]Cl, 그리고 [CrL(OH)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>, [CrL(mal)]ClO<sub>4</sub>,은 *Acta Chemica Scandinavica A 37 (1983) 579-584* 에서 보여진 방법을 택했다.

### (1) Cis-[CrLCl<sub>2</sub>]Cl 합성

시약 : 위 1)-(2)에서 합성한 L

Chromium(III) Chloride(CrCl<sub>3</sub> / Sigma 99% Reagent)

Zn-power(Zn / Junsei Extra Pure Reagent)

N-methylformamide( $C_2H_5NO$  / Sigma Reagent)

방법 : 50ml N-methylformamide에 10g의 Chrome chloride와 10mg Zn-powder를 가하고 녹을 때까지 온도를 약간 가한다. 여기에 앞에서 합성한 리간드 18g을 더하고 2시간 동안 환류한다. 그리고나서 이 용액을 ice에서 cooling하고 분리한다. cold water로 두 번 세척한 후 Ethanol로 다시 한번 세척하고  $P_2O_5$  존재하에서 데시게이터에 진공걸어 건조 시킨다(bluish-green precipitate product가 얼어짐).

Yield : 59.04%

## (2) Cis-[CrL(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-solution 합성

시약 : 위 2)-(1)에서 합성한 Cis-[CrLCl<sub>2</sub>]Cl

Sodium hydroxide(NaOH / Hayashi Guaranteed Reagent)

방법 : 4g의 NaOH를 water 100ml에 녹이고 이 용액에 전 단계에서 합성한 Cis-[CrLCl<sub>2</sub>]Cl 10g을 가하고 교반하면서 완전히 녹을때까지 환류한다. 약 하루동안 실온에서 식히고 traces of undissolved materials를 분리한다.

\* 위에서 합성하게 될 Cr착물의 starting material임.

## (3) Cis-[CrL(OH<sub>2</sub>)]ClO<sub>4</sub> 합성

시약 : 위 2)-(1)에서 합성한 Cis-[CrL(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> solution : starting material

Saturated Sodium perchlorate(NaClO<sub>4</sub> / Hayashi Extra Reagent)

Sodium hydroxide(NaOH / Hayashi Guaranteed Reagent)

방법 : starting material 원액 25ml에 saturated NaClO<sub>4</sub> 5ml를 서서히 가하고 5분정도 강렬히 교반한다. 그 solution을 ice에서 냉각시키고 분리한다 (bluish-black crystal 생성). cold acetone으로 세척하고  $P_2O_5$  존재하에서 데시게이터에 진공걸어서 건조 시킨다.

\* 재결정 : 위 product를 0.1M NaOH 62.5ml에 가하고 water bath(about 91℃)에서 완전히 녹인 후 1ml의 saturated NaClO<sub>4</sub>를 서서히 가한다. 이 용액을 0℃로 냉각시킨 후 분리하고 cold acetone으로 다시 한번 세척해서 건조(재결정 전보다 약간 더

black color를 띠).

#### (4) Cis-[CrL(F)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> 합성

시약 : 위 2)-(1)에서 합성한 Cis-[CrL(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> solution : starting material

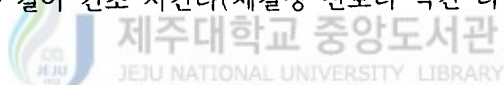
Sodium fluoride(NaF / Fluka Reagent)

Perchloric acid(60%)(HClO<sub>4</sub> / Hayashi Guaranteed Reagent)

Saturated Sodium perchlorate(NaClO<sub>4</sub> / Hayashi Extra Reagent)

방법 : Starting material 원액 25ml에 conc. HClO<sub>4</sub>로 pH가 대략 2가 되도록 조정하면서 가한 후 강렬하게 교반한다. 여기에 NaF 2.099g을 H<sub>2</sub>O 10ml에 녹인 용액을 가한 후 교반하면서 saturated NaClO<sub>4</sub> 10ml를 가한다. water bath(about 91 ℃)에서 약 5분간 가온하고 난 후 0℃에서 냉각시킨다. 분리하고 난 후 cold acetone으로 두 번 세척하고 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>존재하에서 데시게이터에 진공걸어서 건조 시킨다 (열은 violet precipitate 생성).

\* 재결정 : 위 product를 소량의 H<sub>2</sub>O에 가하고 water bath(about 91℃)에서 녹인 후 이 용액을 0℃로 냉각시킨다. 분리하고 난 여액에 1ml의 saturated NaClO<sub>4</sub>를 서서히 가한후 다시 분리하고 cold acetone으로 한번 세척해서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>존재하에서 데시게이터에 진공을 걸어 건조 시킨다(재결정 전보다 약간 더 white color를 띠).



#### (5) [CrL(mal)]ClO<sub>4</sub> 합성

시약 : 위 2)-(1)에서 합성한 Cis-[CrL(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> solution : starting material

Malonic acid(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> / Fluka reagent)

Saturated Sodium perchlorate(NaClO<sub>4</sub> / Hayashi Extra reagent)

방법 : starting material 원액 25ml에 Malonic acid 5g을 H<sub>2</sub>O 10ml에 녹인 용액을 가한 후 교반하면서 saturated NaClO<sub>4</sub> 10ml를 가한다. water bath(about 91 ℃)에서 약 5분간 가온하고 난 후 0℃에서 냉각시킨다. 분리하고 난 후 cold acetone으로 두 번 세척하고 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>존재하에서 데시게이터에 진공을 걸어 건조 시킨다(violet precipitate 생성).

\* 재결정 : 위 product를 소량의 H<sub>2</sub>O에 가하고 water bath(about 91℃)에서 녹인

후 이 용액을 0℃로 냉각시킨다. 분리하고 난 여액에 1ml의 saturated NaClO<sub>4</sub>를 서서히 가한후 다시 분리하고, cold acetone으로 한번 세척하고 난 후 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>존재하에서 데시게이터에 진공을 걸어 건조 시킨다(재결정 전과 색깔변화가 거의 없었음).

## (6) [CrL(OX)]ClO<sub>4</sub> 합성

시약 : 위 2)-(1)에서 합성한 Cis-[CrL(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> solution : starting material

Oxalic acid(HOOC·COOH·2H<sub>2</sub>O / Shinyo First Reagent)

Saturated Sodium perchlorate(NaClO<sub>4</sub> / Hayashi Extra Reagent)

방법 : Starting material 원액 25ml에 Oxalic acid 와 H<sub>2</sub>O 을 1:7로 녹인 용액20ml를 가한 후 교반하면서 saturated NaClO<sub>4</sub> 10ml를 가한다. water bath(about 91℃)에서 약 5분간 가온하고 난 후 0℃에서 냉각시킨다. 분리하고 난 후 cold acetone으로 두 번 세척하고 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>존재하에서 데시게이터에 진공을 걸어 건조 시킨다(dark-pink precipitate 생성).

\* 재결정 : 위 product를 소량의 H<sub>2</sub>O에 가하고 water bath(about 91℃)에서 녹인 후 이 용액을 0℃로 냉각시킨다. 분리하고 난 여액에 1ml의 saturated NaClO<sub>4</sub>를 서서히 가한후 다시 분리하고, cold acetone으로 한번 세척해서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>존재하에서 데시게이터에 진공을 걸어 건조시킨다(재결정전에 비해 White pink color를 띈).

## (7) Cis-[CrL(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)]ClO<sub>4</sub> 합성

시약 : 위 2)-(1)에서 합성한 Cis-[CrL(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> solution : starting material

Sodium Thiosulfate(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Shinyo First Reagent)

Perchloric acid(60%)(HClO<sub>4</sub> / Hayashi Guaranteed Reagent)

Saturated Sodium perchlorate(NaClO<sub>4</sub> / Hayashi Extra Reagent)

방법 : Starting material 원액 25ml에 conc. HClO<sub>4</sub>로 pH가 대략 2가 되도록 조정하면서 가한 후 강렬하게 교반한다. 여기에 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.2045g을 H<sub>2</sub>O 10ml에 녹인 용액을 가한 후 교반하면서 saturated NaClO<sub>4</sub> 10ml를 가한다. water bath(about 91℃)에서 약 5분간 가온하고 난 후 0℃에서 냉각시킨다. 분리하고 난

후 cold acetone으로 두 번 세척하고, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>존재하에서 데시게이터에 진공을 걸어 건조시킨다(violet precipitate 생성).

\* 재결정 : 위 product를 소량의 H<sub>2</sub>O에 가하고 water bath(about 91℃)에서 녹인 후 이 용액을 0℃로 냉각시킨다. 분리하고 난 여액에 1ml의 saturated NaClO<sub>4</sub>를 서서히 가한후 다시 분리하고 cold acetone으로 한번 세척해서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>존재하에서 데시게이터에 진공을 걸어 건조시킨다(재결정 전보다 약간 더 짙은 색깔을 띈).

### (8) Cis-[CrL(I)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> 합성

시약 : 위 2)-(1)에서 합성한 Cis-[CrL(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> solution : starting material  
Sodium Iodide(NaI / Hayashi Extra Reagent)  
Perchloric acid(60%)(HClO<sub>4</sub> / Hayashi Guaranteed Reagent)  
Saturated Sodium perchlorate(NaClO<sub>4</sub> / Hayashi Extra Reagent)

방법 : Starting material 원액 25ml에 conc. HClO<sub>4</sub>로 pH가 대략 2가 되도록 조정하면서 가한 후 강렬하게 교반한다. 여기에 NaI 7.496g을 H<sub>2</sub>O 10ml에 녹인 용액을 가한 후 교반하면서 saturated NaClO<sub>4</sub> 10ml를 가한다. water bath(about 91℃)에서 약 5분간 가온하고 난 후 0℃에서 냉각시킨다. 분리하고 난 후 cold acetone으로 두 번 세척하고 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>존재하에서 데시게이터에 진공을 걸어 건조시킨다 (blue precipitate 생성).

\* 재결정 : 위 product를 소량의 H<sub>2</sub>O에 가하고 water bath(about 91℃)에서 녹인 후 이 용액을 0℃로 냉각시킨다. 분리하고 난 여액에 1ml의 saturated NaClO<sub>4</sub>를 서서히 가한후 다시 분리하고 cold acetone으로 한번 세척해서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>존재하에서 데시게이터에 진공을 걸어 건조시킨다(재결정 전보다 약간 더 짙은 색깔을 띈).

### (9) Cis-[CrL(NCS)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> 합성

시약 : 위 2)-(1)에서 합성한 Cis-[CrL(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> solution : starting material  
Sodium Thiocyanate(NaI / Hayashi Guaranteed Reagent)  
Perchloric acid(60%)(HClO<sub>4</sub> / Hayashi Guaranteed Reagent)  
Saturated Sodium perchlorate(NaClO<sub>4</sub> / Hayashi Extra Reagent)

방법 : Starting material 원액 25ml에 conc. HClO<sub>4</sub>로 pH가 대략 2가 되도록 조정하면서 가한 후 강렬하게 교반한다. 여기에 NaSCN 4.1535g을 H<sub>2</sub>O 10ml에 녹인 용액을 가한 후 교반하면서 saturated NaClO<sub>4</sub> 10ml를 가한다. water bath(about 91℃)에서 약 5분간 가온하고 난 후 0℃에서 냉각시킨다. 분리하고 난 후 cold acetone으로 두 번 세척하고 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>존재하에서 데시게이터에 진공을 걸어 건조시킨다 (violet precipitate 생성).

\* 재결정 : 위 product를 소량의 H<sub>2</sub>O에 가하고 water bath(about 91℃)에서 녹인 후 이 용액을 0℃로 냉각시킨다. 분리하고 난 여액에 1ml의 saturated NaClO<sub>4</sub>를 서서히 가한후 다시 분리하고 cold acetone으로 한번 세척해서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>존재하에서 데시게이터에 진공을 걸어 건조시킨다(재결정 전보다 약간 더 옅은 색깔을 띈).

### (10) Cis-[CrL(Br)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> 합성

시약 : 위 2)-(1)에서 합성한 Cis-[CrL(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> solution : starting material  
Sodium Bromide(NaBr / Hayashi Extra Reagent)  
Perchloric acid(60%)(HClO<sub>4</sub> / Hayashi Guaranteed Reagent)  
Saturated Sodium perchlorate(NaClO<sub>4</sub> / Hayashi Extra Reagent)

방법 : Starting material 원액 25ml에 conc. HClO<sub>4</sub>로 pH가 대략 2가 되도록 조정하면서 가한 후 강렬하게 교반한다. 여기에 NaBr 5.14555g을 H<sub>2</sub>O 10ml에 녹인 용액을 가한 후 교반하면서 saturated NaClO<sub>4</sub> 10ml를 가한다. water bath(about 91℃)에서 약 5분간 가온하고 난 후 0℃에서 냉각시킨다. 분리하고 난 후 cold acetone으로 두 번 세척하고 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>존재하에서 데시게이터에 진공을 걸어 건조시킨다 (녹색을 띈 균청색 생성).

\* 재결정 : 위 product를 소량의 H<sub>2</sub>O에 가하고 water bath(about 91℃)에서 녹인 후 이 용액을 0℃로 냉각시킨다. 분리하고 난 여액에 1ml의 saturated NaClO<sub>4</sub>를 서서히 가한후 다시 분리하고 cold acetone으로 한번 세척해서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>존재하에서 데시게이터에 진공을 걸어 건조시킨다(재결정 전보다 선명한 색깔을 띈).

## IV. 결과 및 고찰

### 1. $0_h$ 대칭장에서 전자흡수스펙트럼 해석

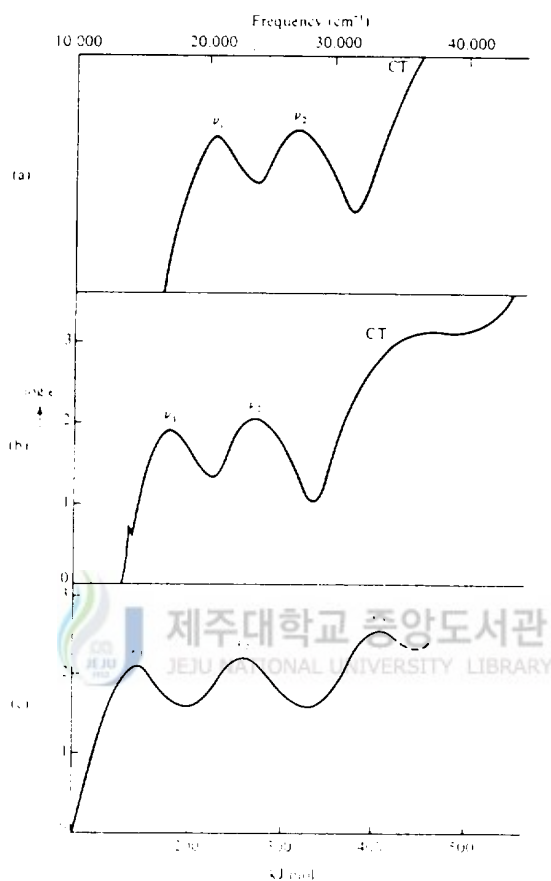


Figure 7. Spectra of three chromium(III) complexes:

(a)  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ ; (b)  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ ; (c)  $[\text{CrF}_6]^{3-}$

;  $\nu_1$  corresponds to  $\Delta_0$ ; CT = charge transfer band. <sup>(27)</sup>

Figure 7은 3가지  $[\text{CrL}]$ (L=bidentate ethylene diamine:en, oxalate:ox,

fluoride) 착물에 대한 흡수스펙트럼을 나타낸다. 3가지의 d-d전이는 전자-전자간 반발력 등을 포함하는 분석에 의해 예측할 수 있으며,  $\nu_1$ 로 표시한 전이는  $10Dq$ 에 상당한다. 결합원자(ligating atom)가  $F \rightarrow O \rightarrow N$ 로 변함에 따라 리간드장의 세기가 증가( $F < O < N$ )함으로써 이 흡수 파수도 증가한다.

Cr(III)팔면체착물 스펙트럼을 분석할 때 configurational interaction을 포함한 경우에  ${}^4F$ ,  ${}^4P$ 항 분리방법은 Figure 8 및 Figure 9와 같다.

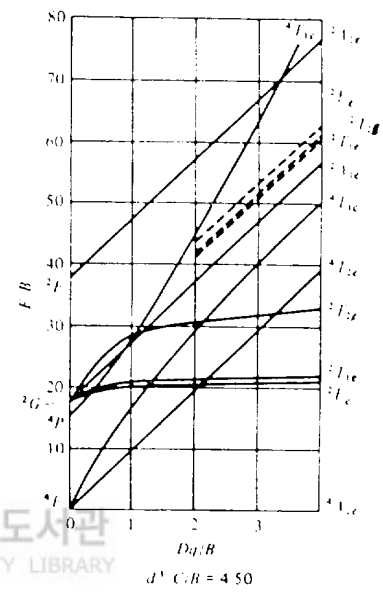
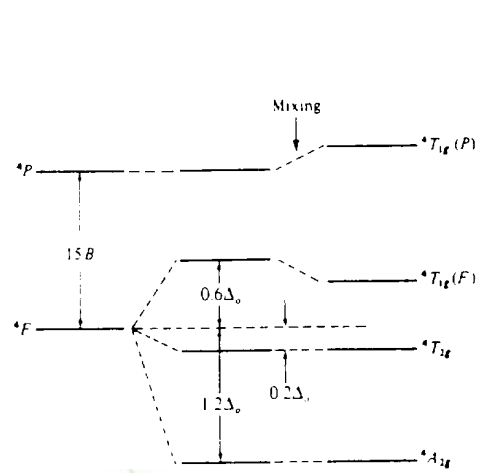
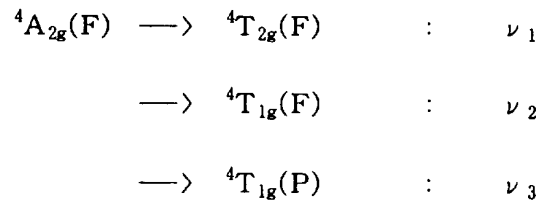


Figure 8. Splitting of  ${}^4F$  and  ${}^4P$  terms in

and octahedral field. Note mixing of  ${}^4T_{1g}$  terms.

Figure 9. Tanabe-Sugano Diagram of  $d^3$

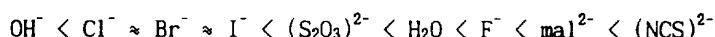
그래서, 이 팔면체착물에서 주요한 d-d전이는 다음처럼 나타낼 수 있다.





본 실험에서는  $[\text{CrL}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  이온을 출발물질로 하여 다양한 리간드( $\text{X}_2$  :  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , mal,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{NCS})_2$ , ox)를 축상에 결합시켜 0<sub>h</sub>대칭종에 속하는 착물,  $[\text{CrLX}_2]^n$ 을 얻었다. 이 착물에 대한 Figure 33, 34의 UV-VISIBLE spectra를 이해하기 위해서 0<sub>h</sub>대칭종 착물의 전자흡수 스펙트럼(Figure 7)을 고찰하면  $\nu_3$ 에 상당하는 것으로 가장 높은 에너지 흡수대는 전하이동전이(CT transition)로부터 생기는 흡수에 의해 불명료하게 될 것으로 추정할 수 있다.

축 상의 리간드에 의해 발생하는 장세기(field strength) 순서로 리간드들을 나열하여 분광화학적 계열(spectrochemical series)을 작성할 수 있다.



## 2. pH변화에 따른 $\text{cis-}[\text{CrL}(\text{OH})_2]^+$ 흡수스펙트럼 변화

Figure 10은 pH변화에 따른 각 착물 흡수 스펙트럼을 나타낸 것으로 개개종의 흡수띠는 분명하게 구별된다. Figure 11에서  $[\text{CrL}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ ,  $[\text{CrL}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{CrL}(\text{OH})_2]^+$  착이온 스펙트럼은 각각 pH = 2, 5, 9에서 얻은 것이다.

그런데, 개개의 착이온 종이 주로 존재하는 pH범위를 알기 위해 화학종의 분포도(distribution diagram)를 정리할 필요가 있다(Figure 12). 이 때  $\text{cis-}[\text{CrL}(\text{OH})_2]^{3+}$  착이온의 산해리상수(acid dissociation constant)는 J.Eriksen & D.Monsted가 얻은  $-\log k_1 = 3.331 \pm 0.012$ ,  $-\log k_2 = 7.019 \pm 0.014$ 을 이용하였다. 본 연구에 이용한 착이온 종에 대한 분포도를 고찰하면  $\text{pH} \leq 3.5$ 에서는  $[\text{CrL}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ ,  $3.5 < \text{pH} < 7$ 범위에서는  $[\text{CrL}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+}$ ,  $\text{pH} \geq 7$ 영역에서는  $[\text{CrL}(\text{OH})_2]^+$  착이온이 주요한 화학종임을 알 수 있다. 그래서,  $[\text{CrL}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 종과 다른 리간드들( $\text{X}_2$  :  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , mal,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{NCS})_2$ , ox)을 반응시켜  $[\text{CrL}(\text{X})_2]^n$ 을 합성하고자 할 때 용액의  $\text{pH} \approx 2$ 정도일 때가 조건에 적당하다.

### 3. Meso-, Racemic-이성질체의 IR 스펙트럼 해석

합성한 meso-, racemic-이성질체의 적외선 스펙트럼은 Figure 15, 16과 같은 양상으로 나타난다. 이 spectra에서 얻어지는 주요 band들에 대한 기능기의 해석은 Table 3과 같다. 즉  $\text{NH}_2^+$  stretching band는  $2700\sim 2900\text{cm}^{-1}$ , deformation band는  $1500\text{cm}^{-1}$ 부근에서 나타난다. 물에 관한 띠는  $3,400\text{cm}^{-1}$ ,  $1700\text{cm}^{-1}$ 부근에서 관찰할 수 있다. 이와 같은 band들은 N.F.Curtis에 의해서 보고된 IR spectra 결과와 일치함을 보였다. 그러므로 이 rac-([14]-decane):5,5,7,12,12,14-HEXAMETHYL-1,4,8,11-TETRAAZACYCLOTETRADECANE)HYDRATE(5,5,7,12,12,14-Me<sub>6</sub>[14]ane-1,4,8,11-N<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O), 즉 L이 기대된 대로 합성되었음을 확인하였다.

Table 3. IR absorption bands of meso- and racemic-isomer

	$\nu$ (NH)	$\nu$ ( $\text{NH}_2^+$ ) $\nu$ (NH···H)	$\delta$ ( $\text{NH}_2^+$ ) $\delta$ (NH···H)	$\nu$ (DH)	$\delta$ , etc., (H <sub>2</sub> O)
rac-	3277(s)	2781(m)	1483(s)		1714(s)
	3229(s)	2823(s)	1510(sh)	3400(m, br)	
H <sub>2</sub> O	3320(w)	2918(m) 2966(s)			
meso-	3275(s)	2831(s)	1500(w)	3406(s)	1680(w)
2H <sub>2</sub> O	3240(s)	2899(w) 2926(w) 2966(s)			

\* frequency in  $\text{Cm}^{-1}$

s:strong, m:medium, w:weak, sh:shoulder

#### 4. Meso-, Racemic-이성질체의 NMR 스펙트럼 해석

Figure 22의  $^{13}\text{C}$ -NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 스펙트럼에는 8개의 탄소 peak들이 나타났고 화합물의 각 탄소와 peak들간의 관련성은 Figure 22에 자세히 표시하였다. 이 스펙트럼은 전체 16개의 carbon중 대칭으로 인해 8개의 resonance만 얻어진 것이다.

Meso-, rac-이성질체는 scheme 2에서 표현되어 있는 방식대로 순수 분리하였다. 분리된 meso-, rac-이성질체와 meso-와 rac-이성질체의 혼합물에 대한 NMR 스펙트럼은 각각 Figure 20, 21, 19의  $^1\text{H}$ -NMR(400MHz, DMSO)에서 보여주었다. 얻어진 스펙트럼을 비교하여 본 결과는 다음과 같다.

meso-isomer

$^1\text{H}$ -NMR(400MHz, DMSO) :  $\delta = 0.89(\text{d}, J=6\text{Hz}, \text{CH}_3)$

$\delta = 0.99(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3)$

$\delta = 1.01(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3)$

racemic-isomer

$^1\text{H}$ -NMR(400MHz, DMSO) :  $\delta = 0.88(\text{d}, J=6\text{Hz}, \text{CH}_3)$

$\delta = 0.98(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3)$

$\delta = 1.03(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3)$

이들 결과로부터 meso-, rac-이성질체가 완전히 분리되어 정제되었음을 확인하였다.

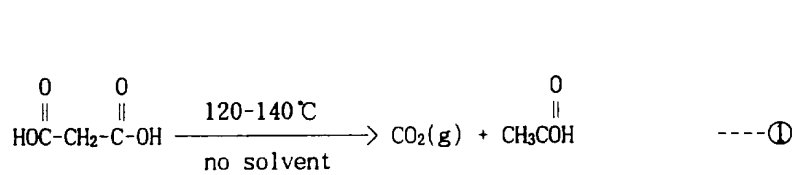
#### 5. Cr-착물의 Mass 스펙트럼 해석

거의 전 Cr-착물 Mass 스펙트럼에서  $m/e$  70 peak가 나타나는데 이것은  $[\text{CrO} + 2\text{H}]^+$ 로 추정되고  $[\text{CrC}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4]^+$ 에 해당하는  $m/e$  330 peak와  $[\text{CrC}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4 - \text{CH}_3]^+$ 에 해당하는  $m/e$  315 peak도 관찰되어진다.

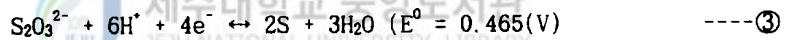
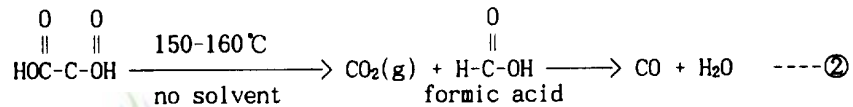
그리고, counter ion인  $\text{ClO}_4^-$ 가 제거된 각각의  $[\text{CrLX}_2]^+(X_2 : \text{Cl}_2, \text{F}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2)$  peak들이 분자이온 peak대신 나타나는데 그 예로 Figure 24에서는  $[\text{CrLCl}_2]^+$ 에 해당하는  $m/e$  406 peak가, Figure 26에서는  $[\text{CrLF}_2]^+$ 에 해당하는  $m/e$  374 peak가 나

타난다. Figure 30에서 보여진 m/e 590 peak는  $[\text{CrC}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{I}_2]^+$ 에 해당되고 Figure 31에서 보여진 m/e 415 peak와 m/e 496 peak는 각각  $[\text{CrLBr}]^+$ 과  $[\text{CrLBr}_2]^+$ 에 해당된다. 특히 496 peak에서는 Br(이 경우  $\text{Br}_2$  적용) 동위원소 비율을 이용한 m/e : 494:496:498=1:2:1을 잘 만족시켜 준다.

그러나 축상의 리간드가 malonate, oxalate,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  등일 때에는 아래에서 보여주는 식 ①, ②, ③ 등에 의해 용이한 열분해 반응의 결과 peak들이 나타난다. 그 예로 Figure 27에서 m/e 454 peak가 나타나는데 ①과 같은 방법으로 생성된  $[\text{CrL}(\text{CH}_3\text{C}-\text{O})_2]$ 의 경우에 해당된다.



또, Figure 28에서  $[\text{CrL}(\text{CO}) + 2\text{H}]^+$ 에 해당하는 m/e 366 peak와  $[\text{CrL}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})_2 + 2\text{H}]^+$ 의 m/e 402 peak가 보여지는데 ②와 같은 방법에 의한 결과로 해석할 수 있다.



③과 같은 방식에 의한 결과로 Figure 29에서는  $[\text{Cr}(\text{LS}_2\text{H} + 2\text{H})]^+$ 에 해당하는 m/e 402 peak와  $[\text{CrL}(2\text{S})(\text{O})]^+$ 에 해당하는 416 peak가 관찰되어 진다.

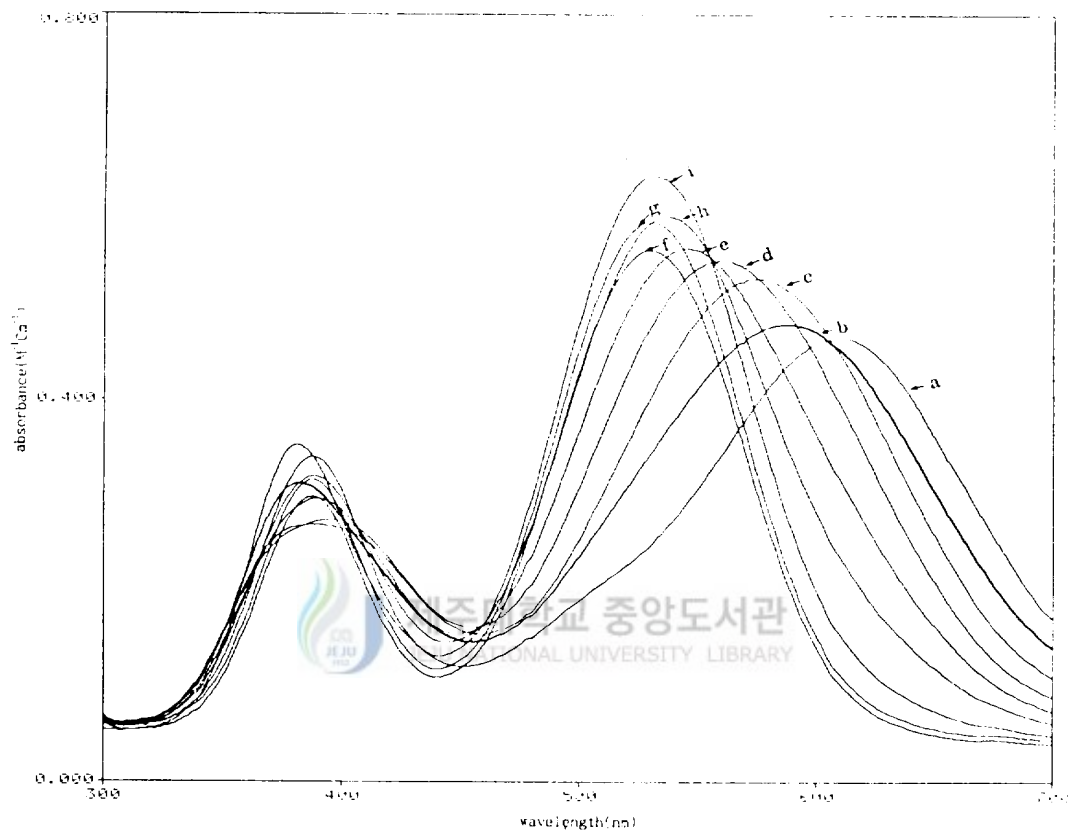


Figure 10. Spectral change of  $\text{cis-}[\text{CrL}(\text{OH})_2]^+$  according to amounts of  $0.2\text{M HClO}_4$ . Further details of this are given in Table 3.

Table 4. Summary of spectral characteristics of some cis-L-Cr(III) complexes in aqueous solution.

Number	Amount of HClO <sub>4</sub>	$\lambda_{\max}$ [nm]	Absorbance
a	-	613.0	0.464
b	0.15ml	586.0	0.477
c	0.30ml	575.0	0.525
d	0.50ml	560.0	0.544
e	0.70ml	546.0	0.556
f	6.00ml	529.0	0.553
g	5.00ml	530.0	0.583
h	1.00ml	537.0	0.590
i	2.00ml	532.0	0.632

\*  $4 \times 10^{-3}$  mol [CrL(OH)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> was marked by each measured solution (use 25ml volumetric flask).



Table 5. Summary of spectral characteristics of [CrL(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>, [CrL(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> and [CrL(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> complex in solution.

Complex	[CrL(OH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	$\lambda_{\max}$ [nm]	Absorbance	$\epsilon_{\max}$ [M <sup>-1</sup> Cm <sup>-1</sup> ]	Medium
[CrL(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup>	$3.680 \times 10^{-3}$ mol	532.0	0.632	172	HClO <sub>4</sub>
[CrL(OH)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	$3.952 \times 10^{-3}$ mol	575.0	0.525	133	HClO <sub>4</sub>
[CrL(OH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	$4.000 \times 10^{-3}$ mol	613.0	0.463	116	-

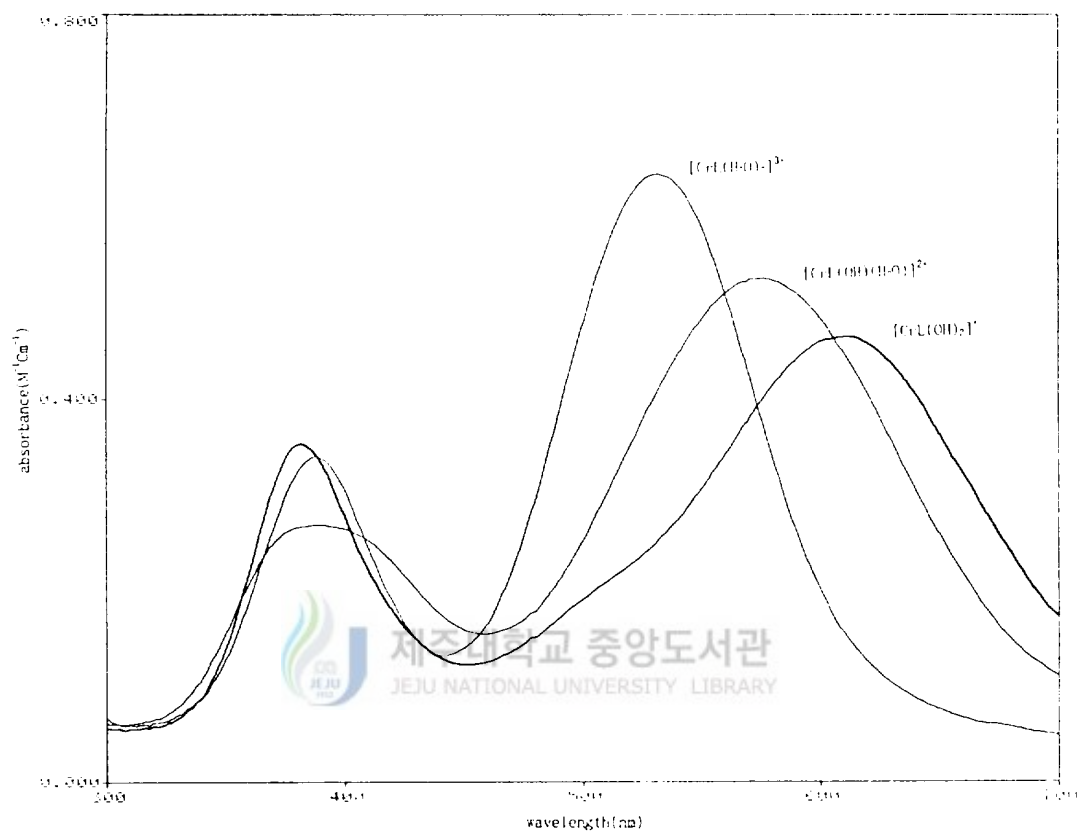


Figure 11. UV-VISIBLE absorption spectra of cis-L-Cr(III) complex and their deprotonation products. Further details of the spectra are given in Table 4.

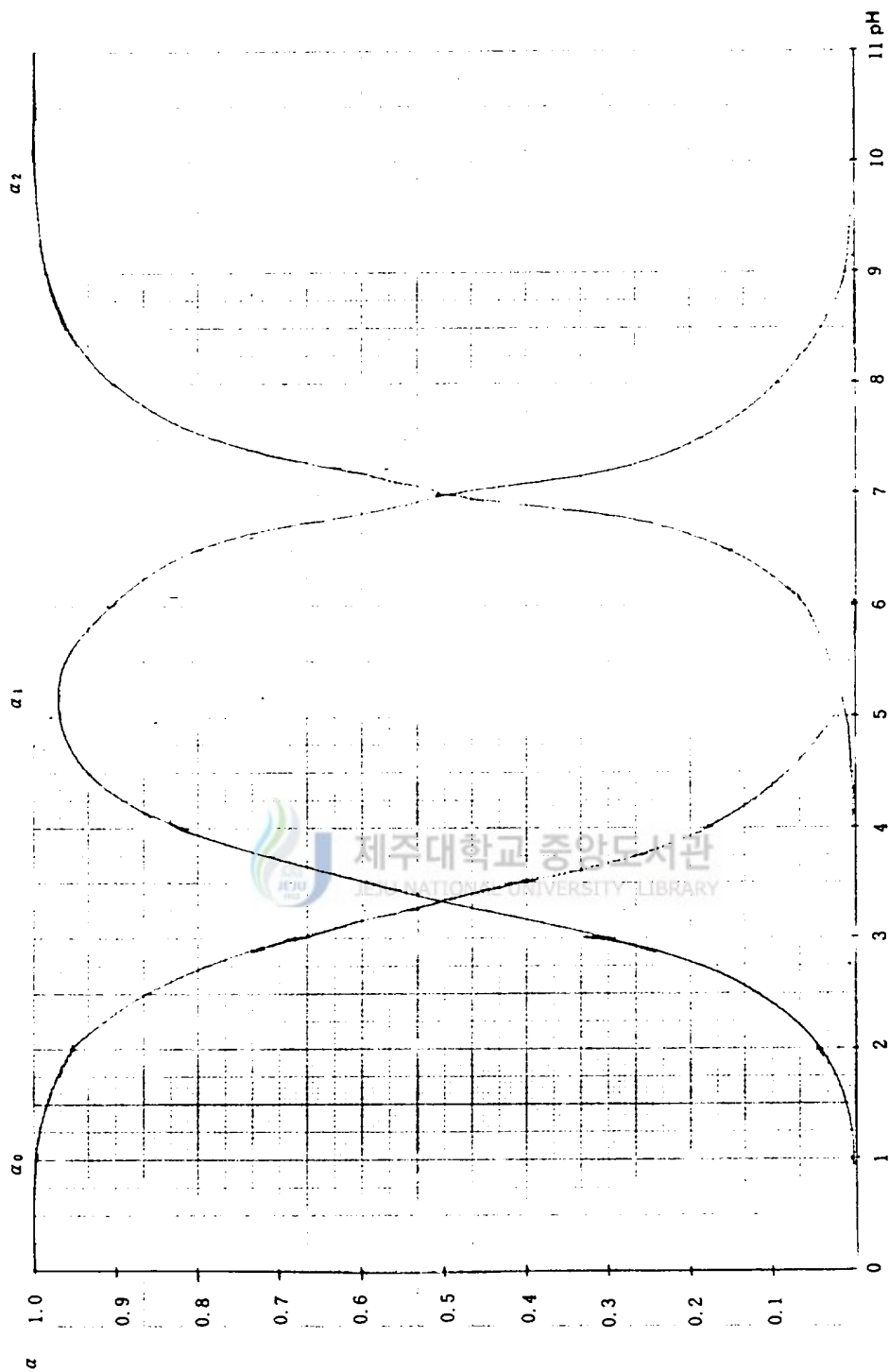


Figure 12. Distribution diagram of chemical species. Acid dissociation constant is used

$$-\log K_1 = 3.331 \pm 0.012, \quad -\log K_2 = 7.019 \pm 0.014 \text{ by J.Eriksen \& D.Monsted.}$$



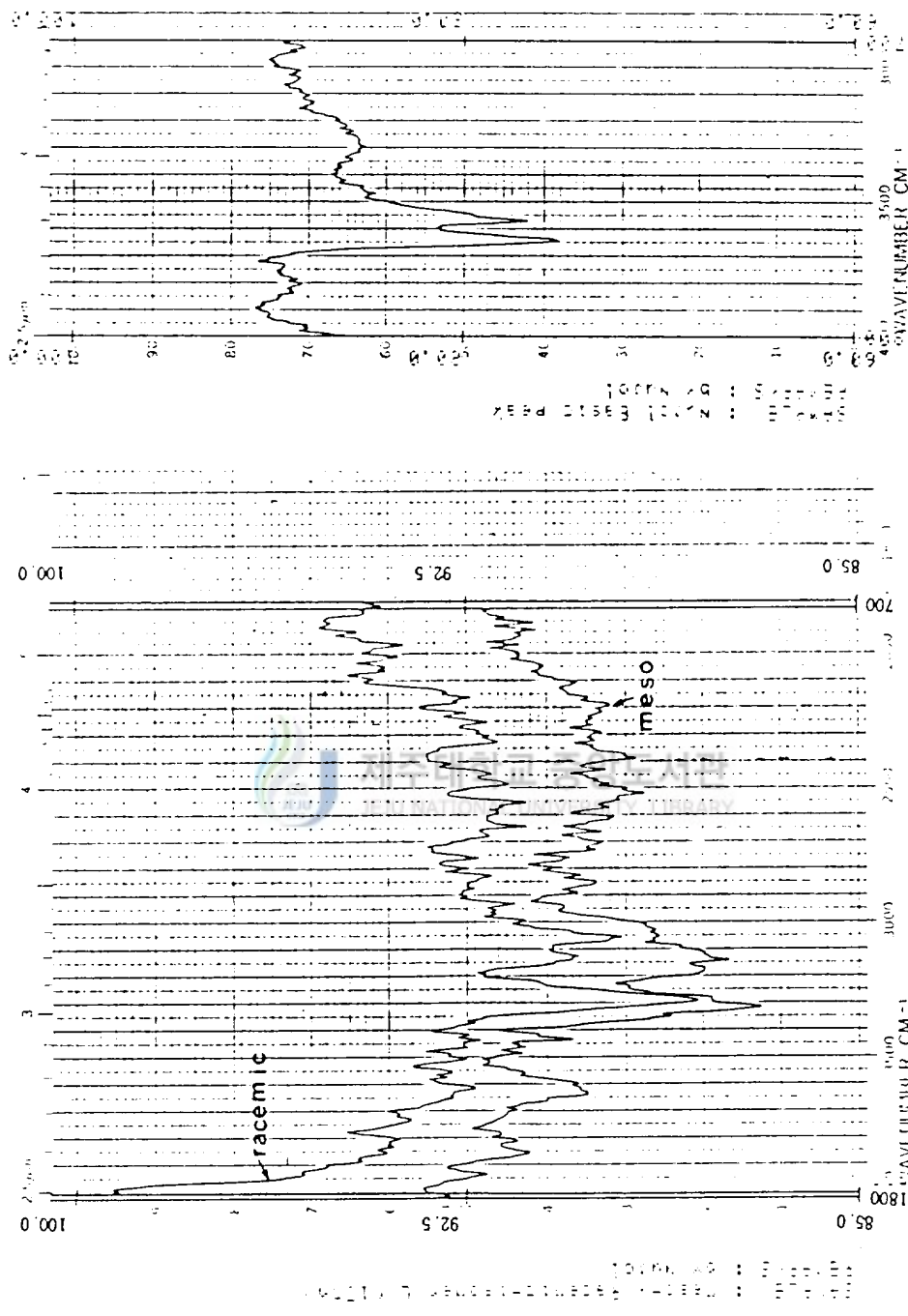


Figure 14. Infrared spectra of Meso-, Racemic Isomer in L. Figure 13. Infrared spectra of Nujol muls (Basic peak). Spectra were determined in Nujol muls.

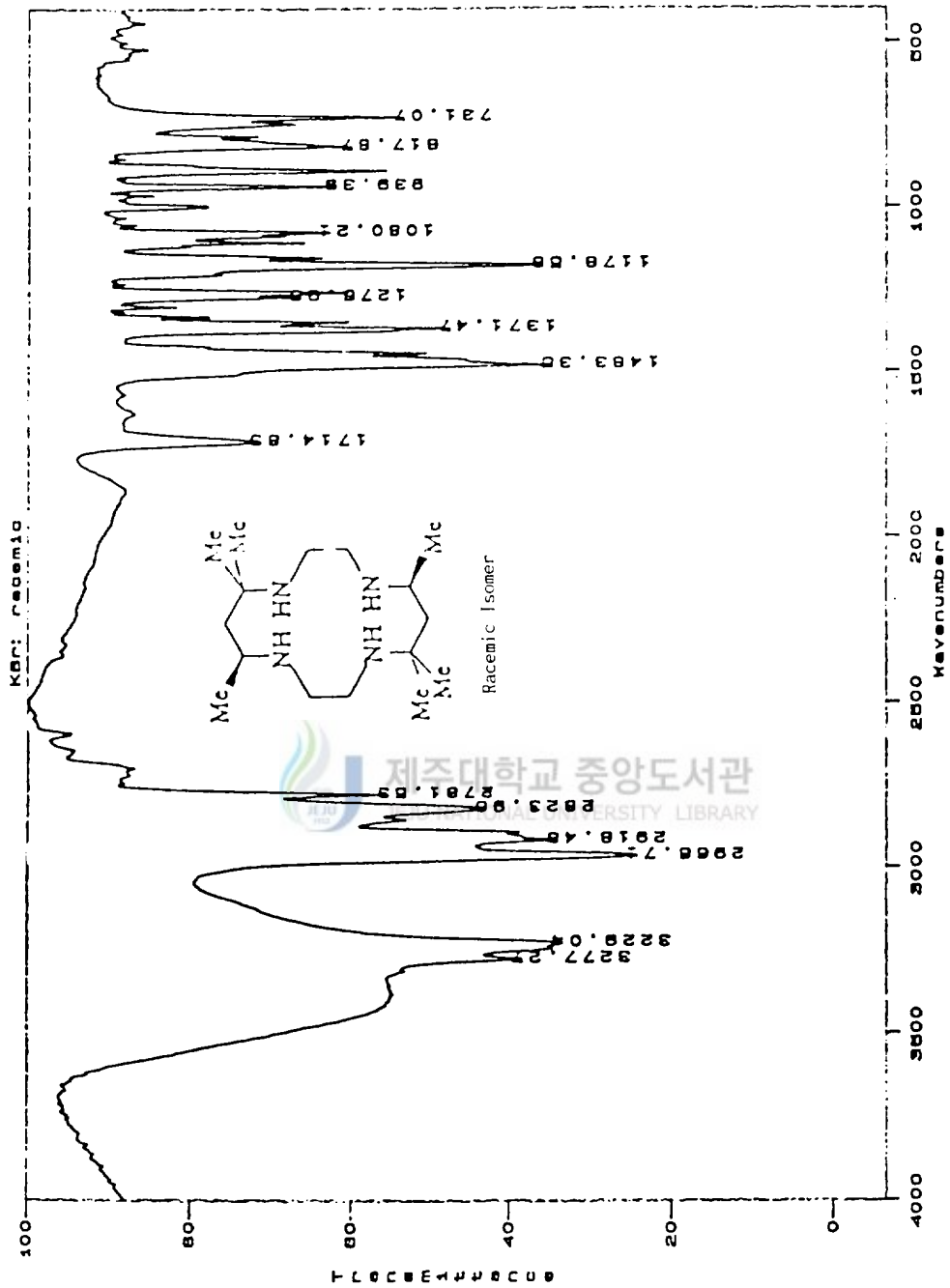


Figure 15. IR spectra of Racemic Isomer in L. Spectra were determined in KBr pallet.

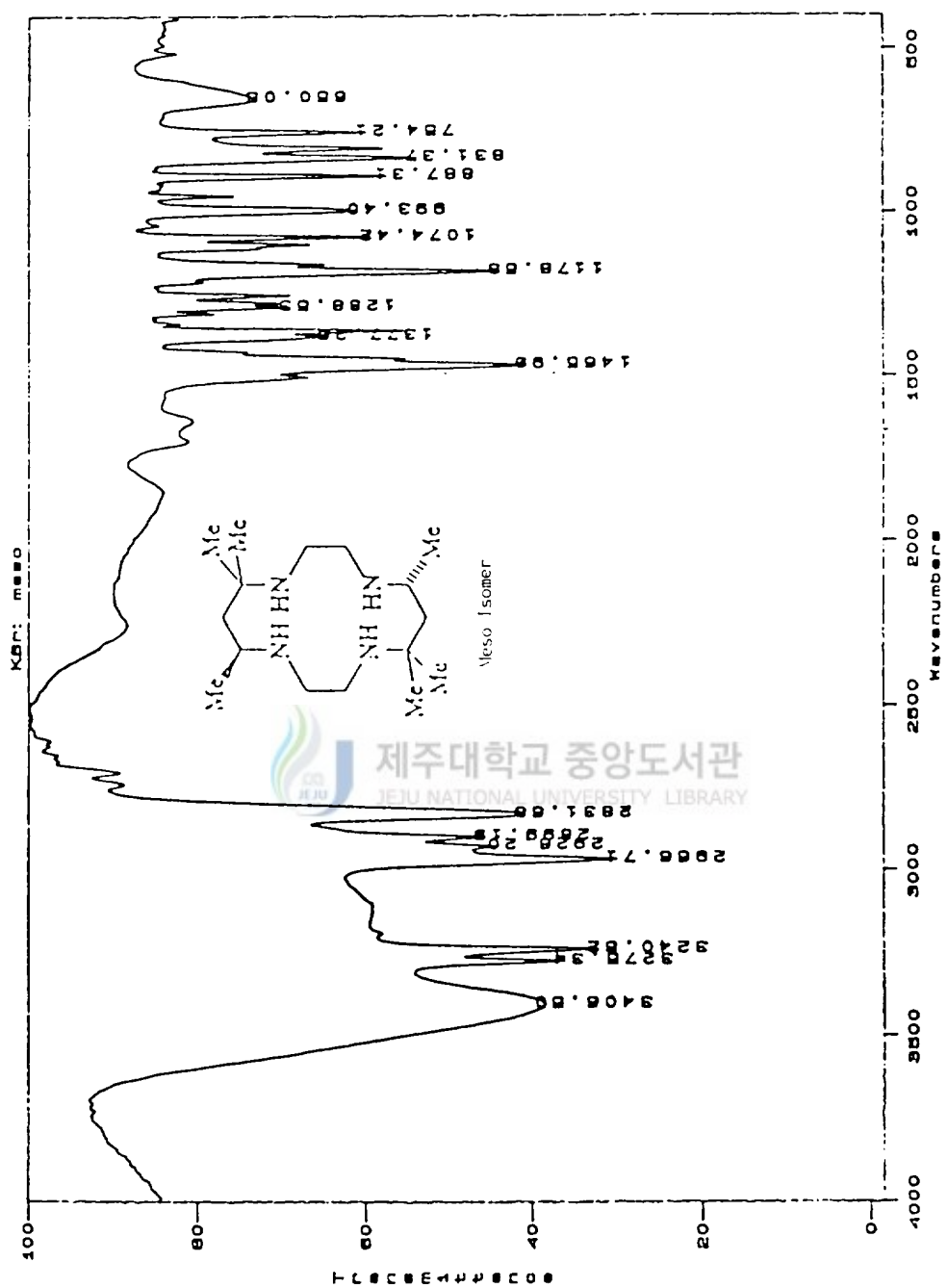


Figure 16. IR spectra of Meso Isomer in L. Spectra were determined in KBr pallet.

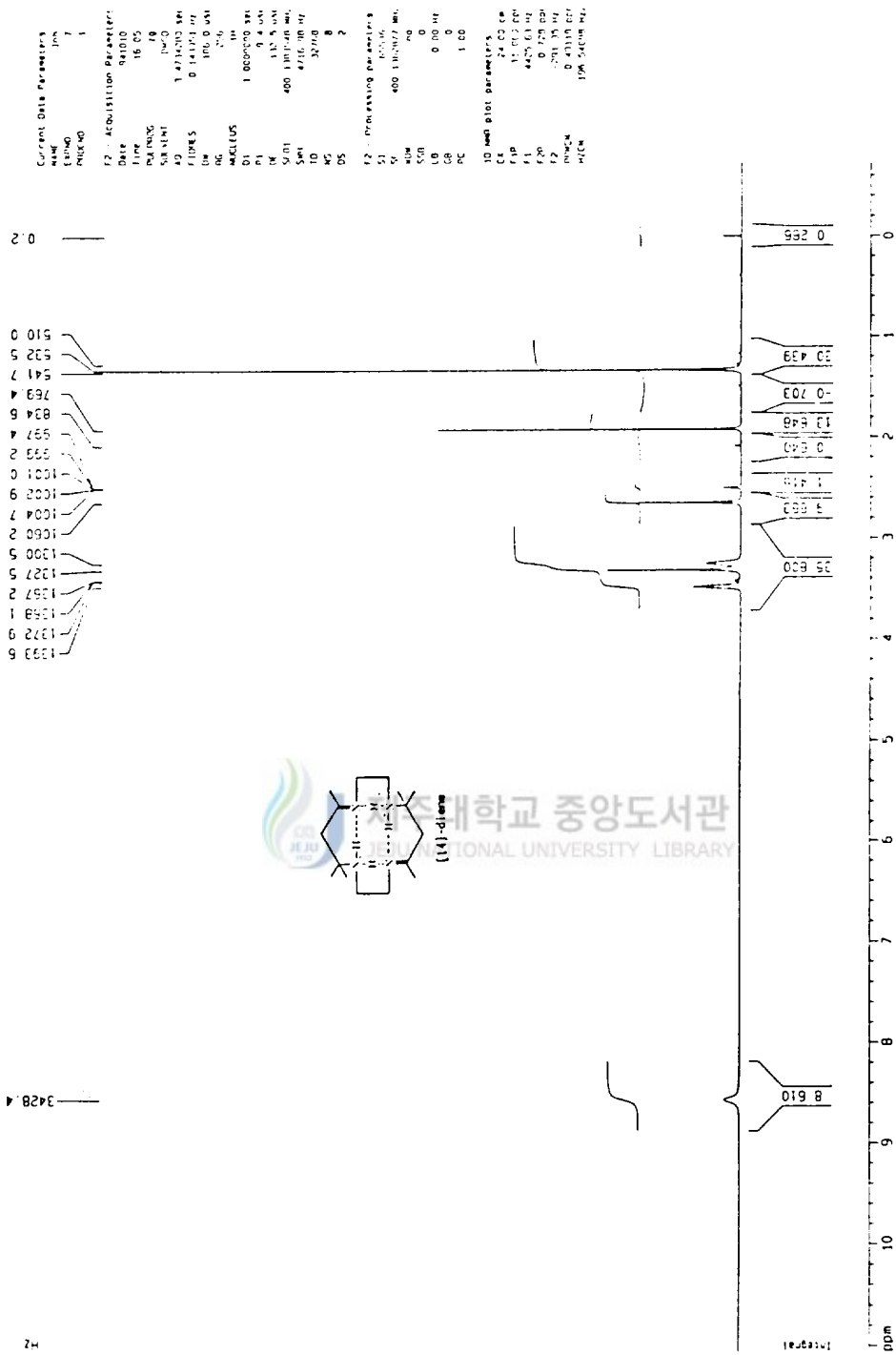


Figure 17. <sup>1</sup>H-NMR spectra of [14]-diene.

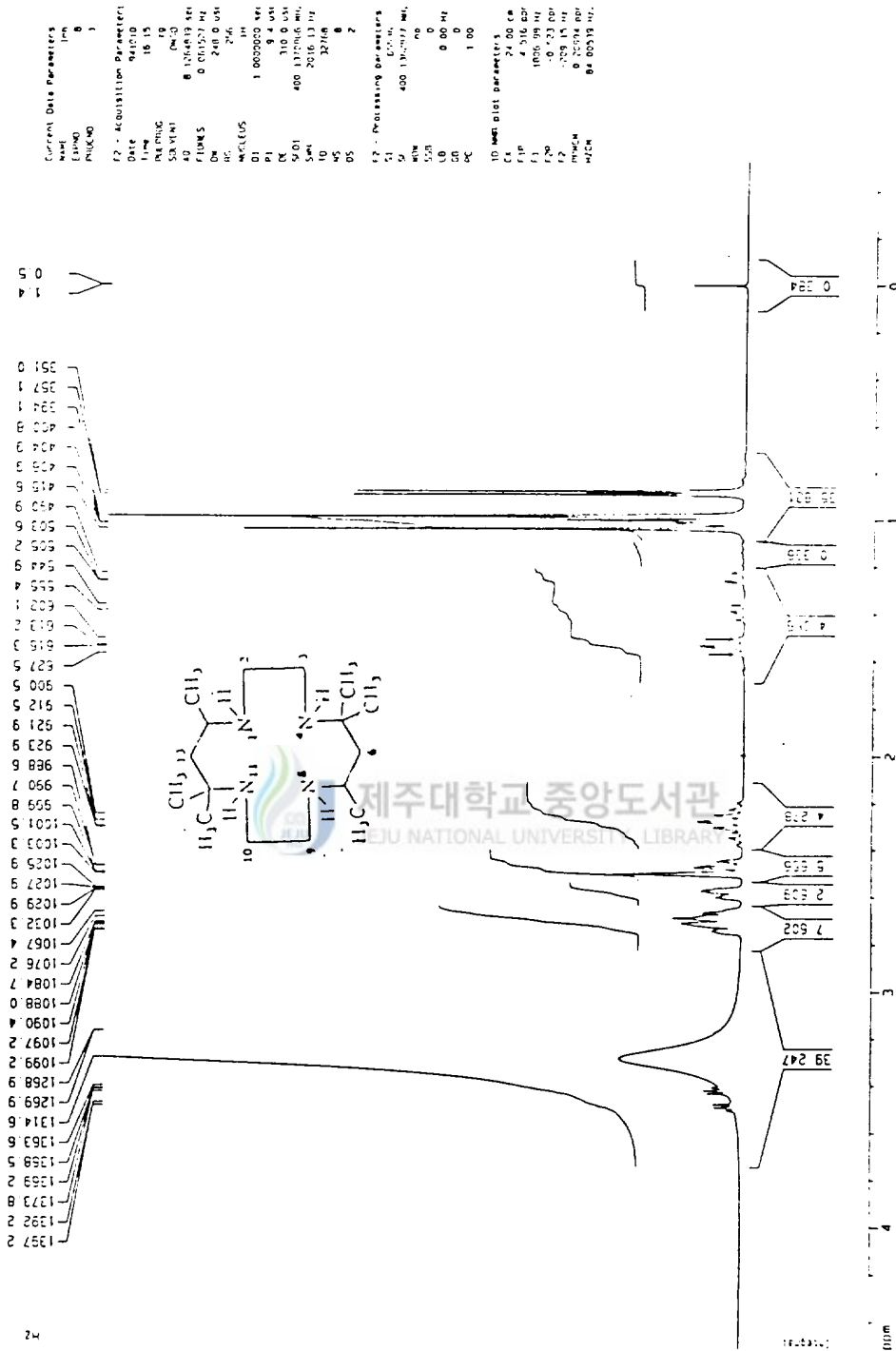


Figure 18. <sup>1</sup>H-NMR spectra of [14]ane.

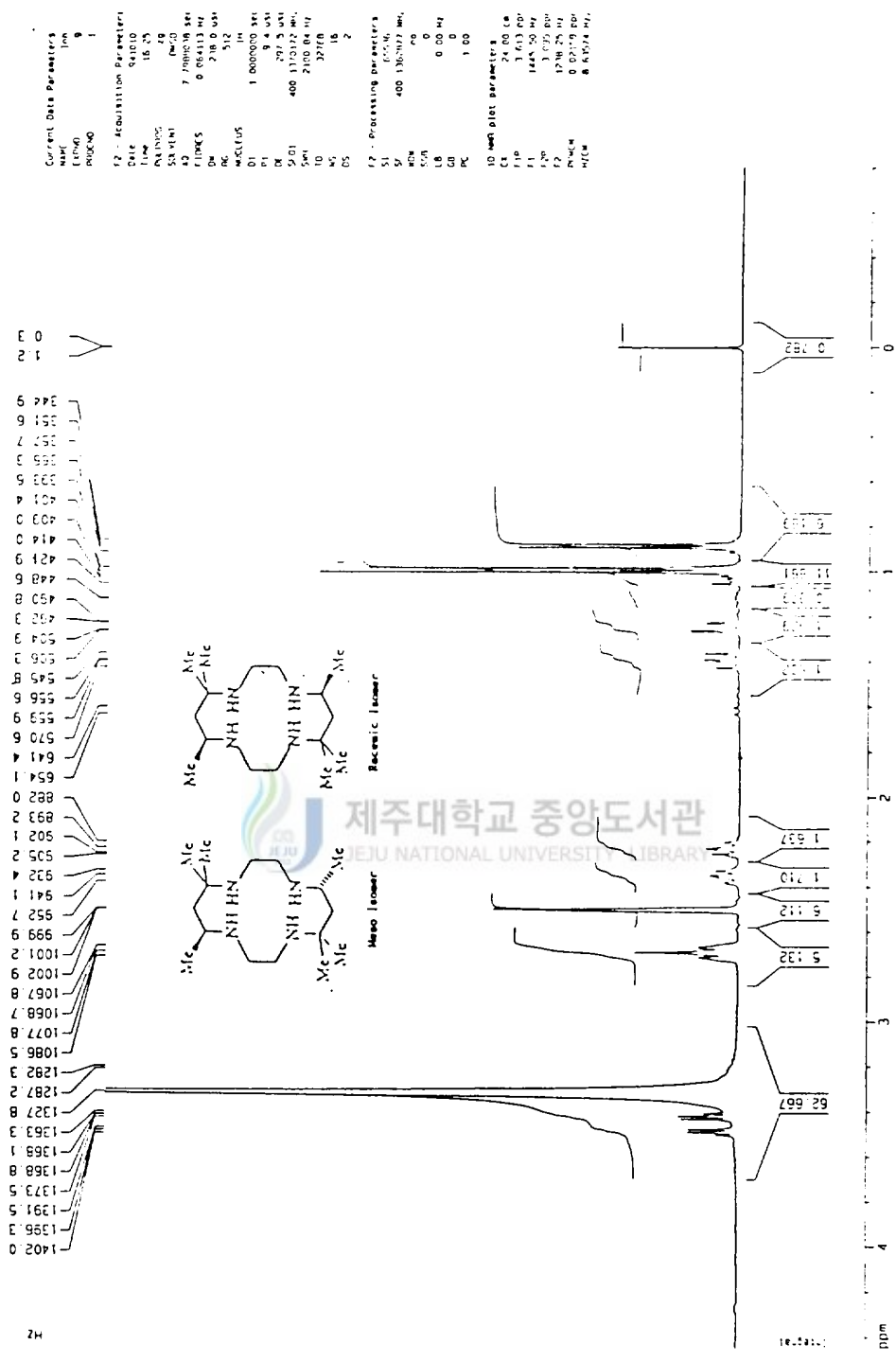


Figure 19. <sup>1</sup>H-NMR spectra of Mixture(Meso Isomer + Racemic isomer of L).

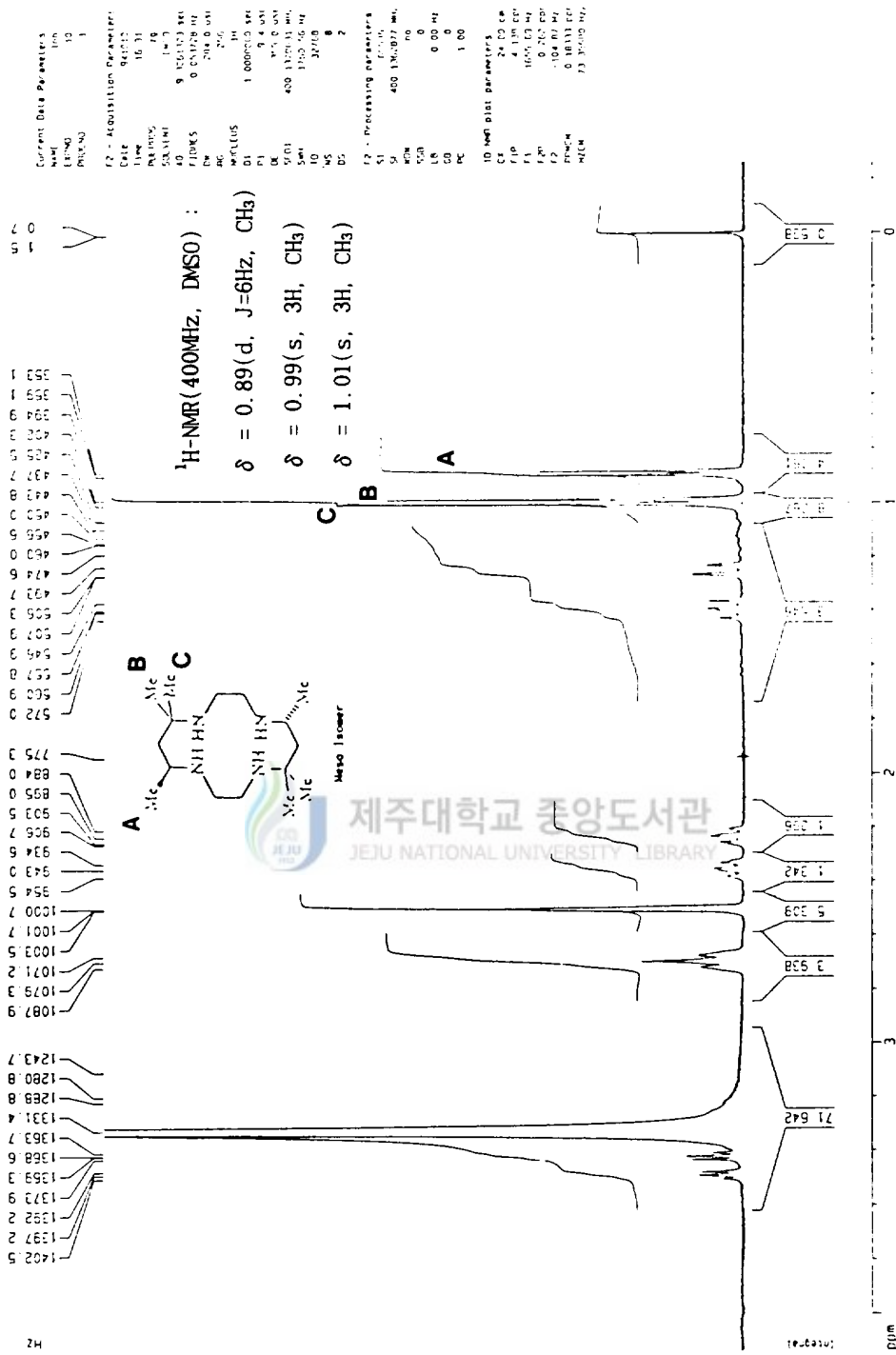


Figure 20. <sup>1</sup>H-NMR spectra of Meso Isomer in L.

Control Data Parameters  
 F1 1000 MHz  
 F2 400 MHz  
 P1 10.00000000  
 P2 10.00000000  
 P3 10.00000000  
 P4 10.00000000  
 P5 10.00000000  
 P6 10.00000000  
 P7 10.00000000  
 P8 10.00000000  
 P9 10.00000000  
 P10 10.00000000  
 P11 10.00000000  
 P12 10.00000000  
 P13 10.00000000  
 P14 10.00000000  
 P15 10.00000000  
 P16 10.00000000  
 P17 10.00000000  
 P18 10.00000000  
 P19 10.00000000  
 P20 10.00000000  
 P21 10.00000000  
 P22 10.00000000  
 P23 10.00000000  
 P24 10.00000000  
 P25 10.00000000  
 P26 10.00000000  
 P27 10.00000000  
 P28 10.00000000  
 P29 10.00000000  
 P30 10.00000000  
 P31 10.00000000  
 P32 10.00000000  
 P33 10.00000000  
 P34 10.00000000  
 P35 10.00000000  
 P36 10.00000000  
 P37 10.00000000  
 P38 10.00000000  
 P39 10.00000000  
 P40 10.00000000  
 P41 10.00000000  
 P42 10.00000000  
 P43 10.00000000  
 P44 10.00000000  
 P45 10.00000000  
 P46 10.00000000  
 P47 10.00000000  
 P48 10.00000000  
 P49 10.00000000  
 P50 10.00000000  
 P51 10.00000000  
 P52 10.00000000  
 P53 10.00000000  
 P54 10.00000000  
 P55 10.00000000  
 P56 10.00000000  
 P57 10.00000000  
 P58 10.00000000  
 P59 10.00000000  
 P60 10.00000000  
 P61 10.00000000  
 P62 10.00000000  
 P63 10.00000000  
 P64 10.00000000  
 P65 10.00000000  
 P66 10.00000000  
 P67 10.00000000  
 P68 10.00000000  
 P69 10.00000000  
 P70 10.00000000  
 P71 10.00000000  
 P72 10.00000000  
 P73 10.00000000  
 P74 10.00000000  
 P75 10.00000000  
 P76 10.00000000  
 P77 10.00000000  
 P78 10.00000000  
 P79 10.00000000  
 P80 10.00000000  
 P81 10.00000000  
 P82 10.00000000  
 P83 10.00000000  
 P84 10.00000000  
 P85 10.00000000  
 P86 10.00000000  
 P87 10.00000000  
 P88 10.00000000  
 P89 10.00000000  
 P90 10.00000000  
 P91 10.00000000  
 P92 10.00000000  
 P93 10.00000000  
 P94 10.00000000  
 P95 10.00000000  
 P96 10.00000000  
 P97 10.00000000  
 P98 10.00000000  
 P99 10.00000000  
 P100 10.00000000

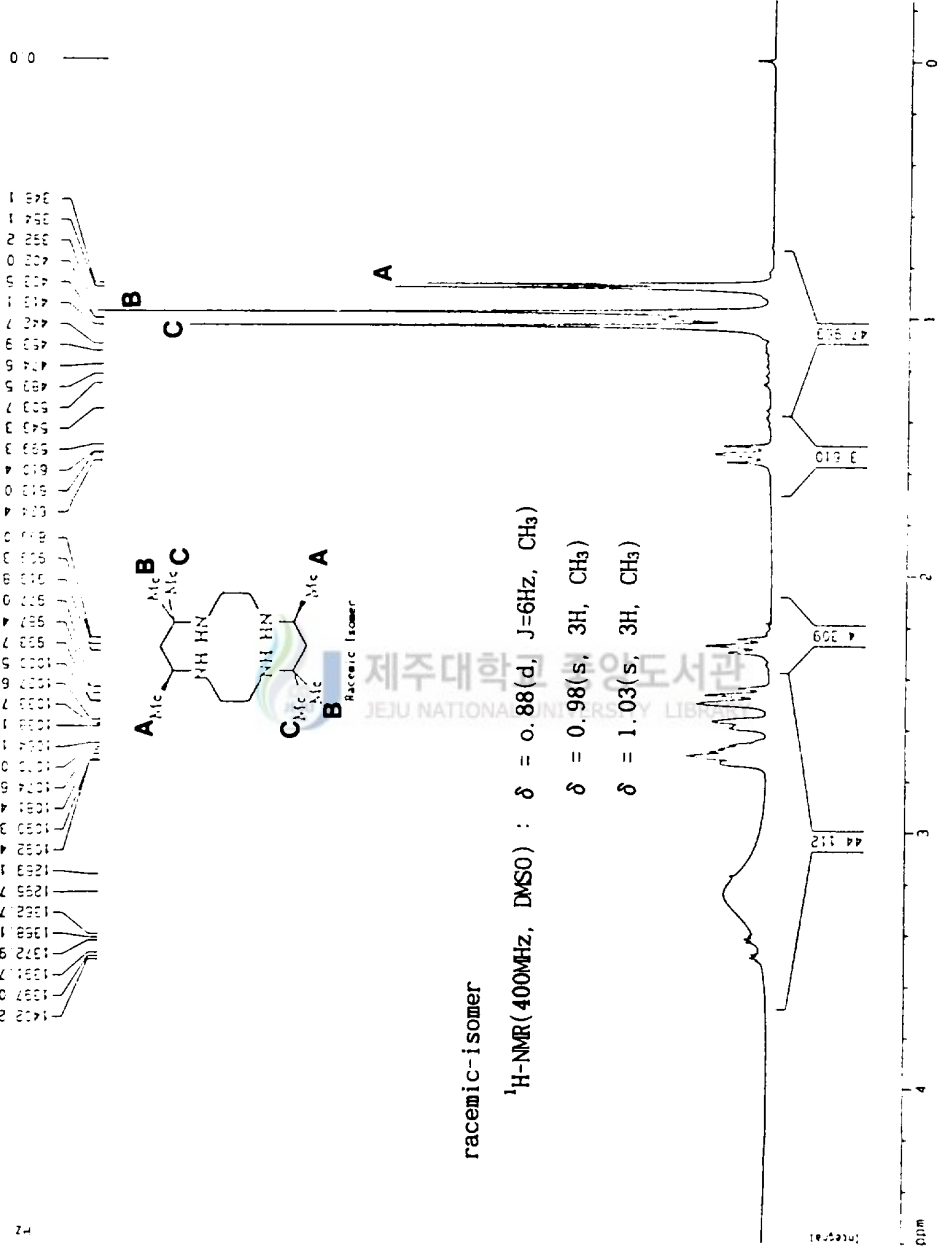


Figure 21. <sup>1</sup>H-NMR spectra of Racemic Isomer in L.



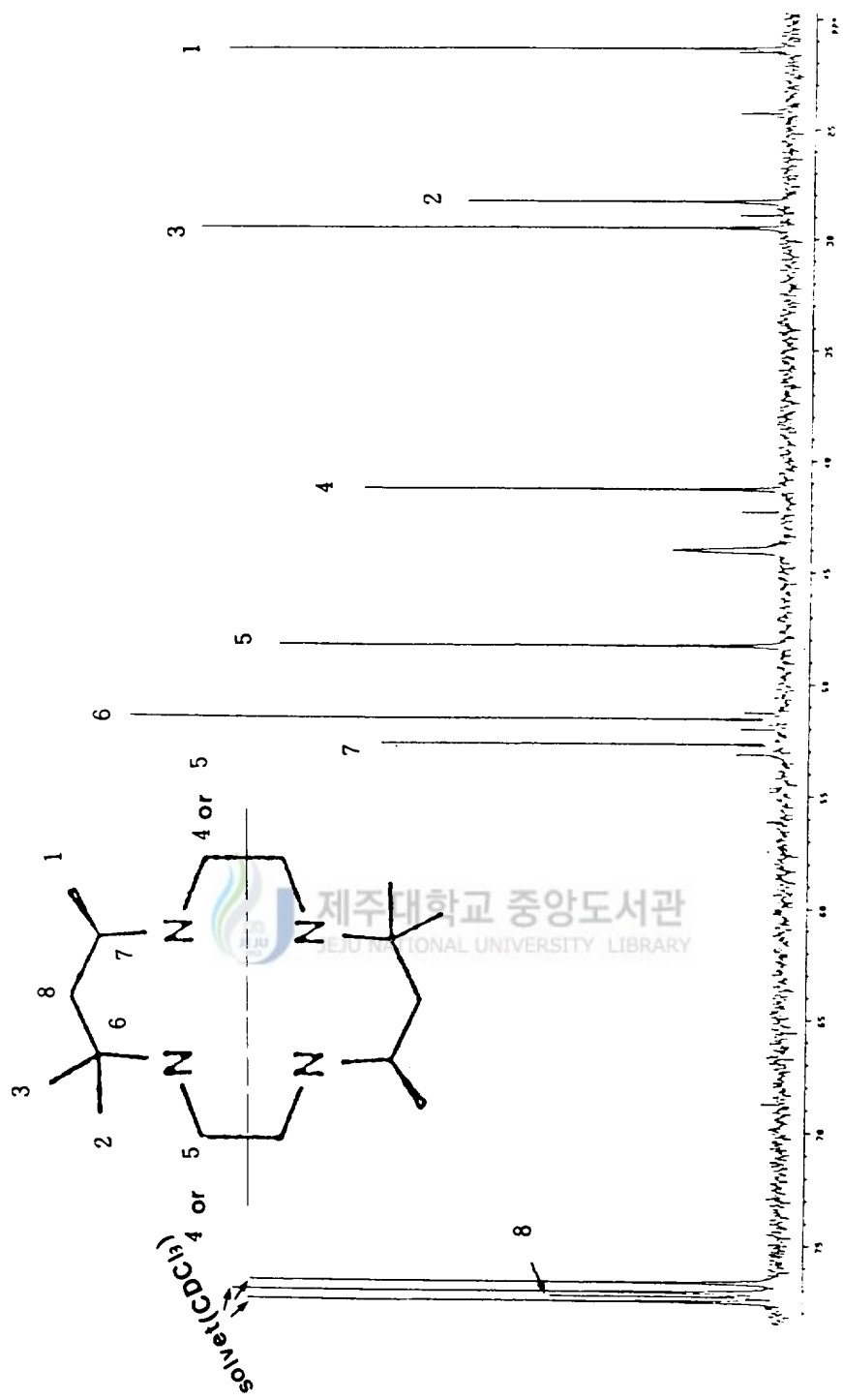


Figure 22. <sup>13</sup>C-NMR spectra of Racemic Isomer in L.

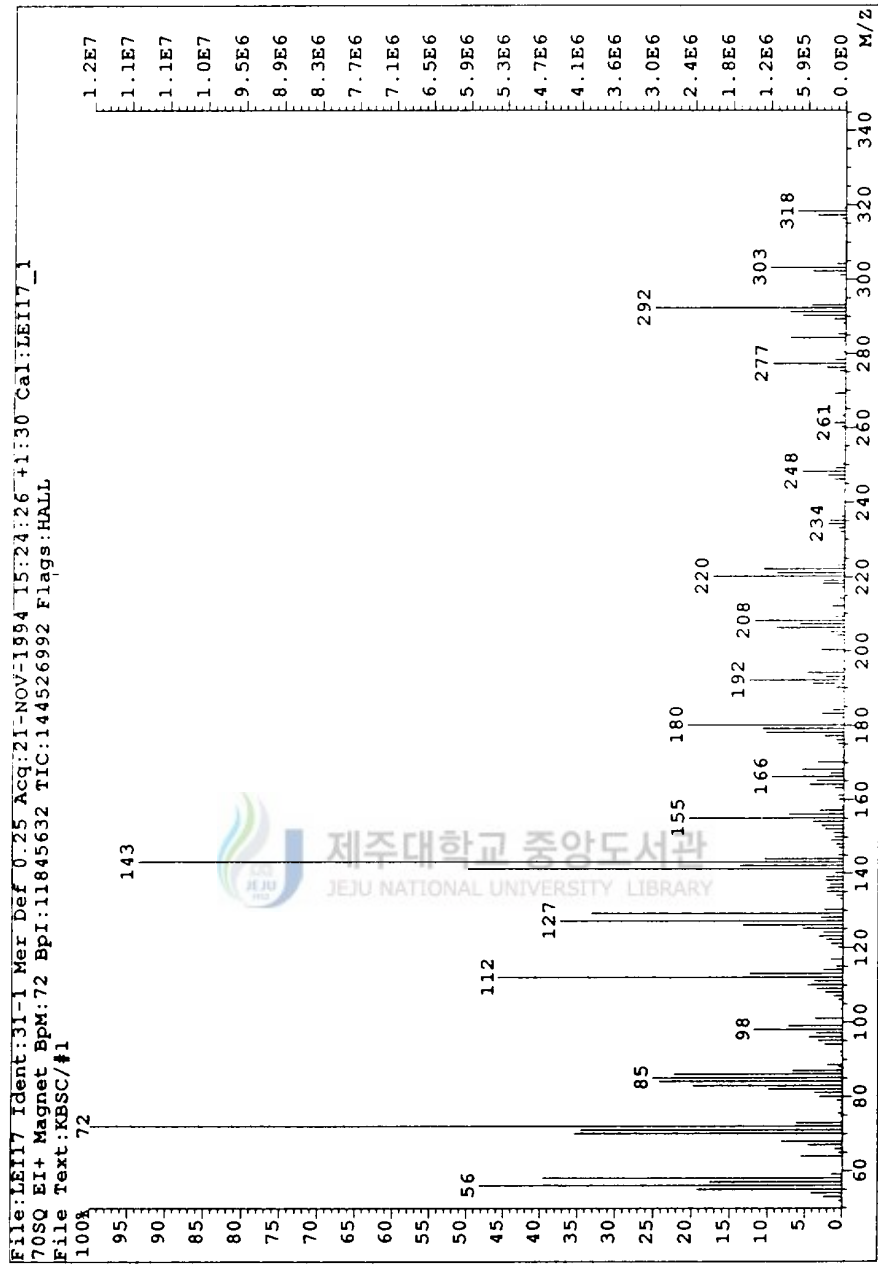


Figure 23. Mass spectra of Racemic Isomer in L.

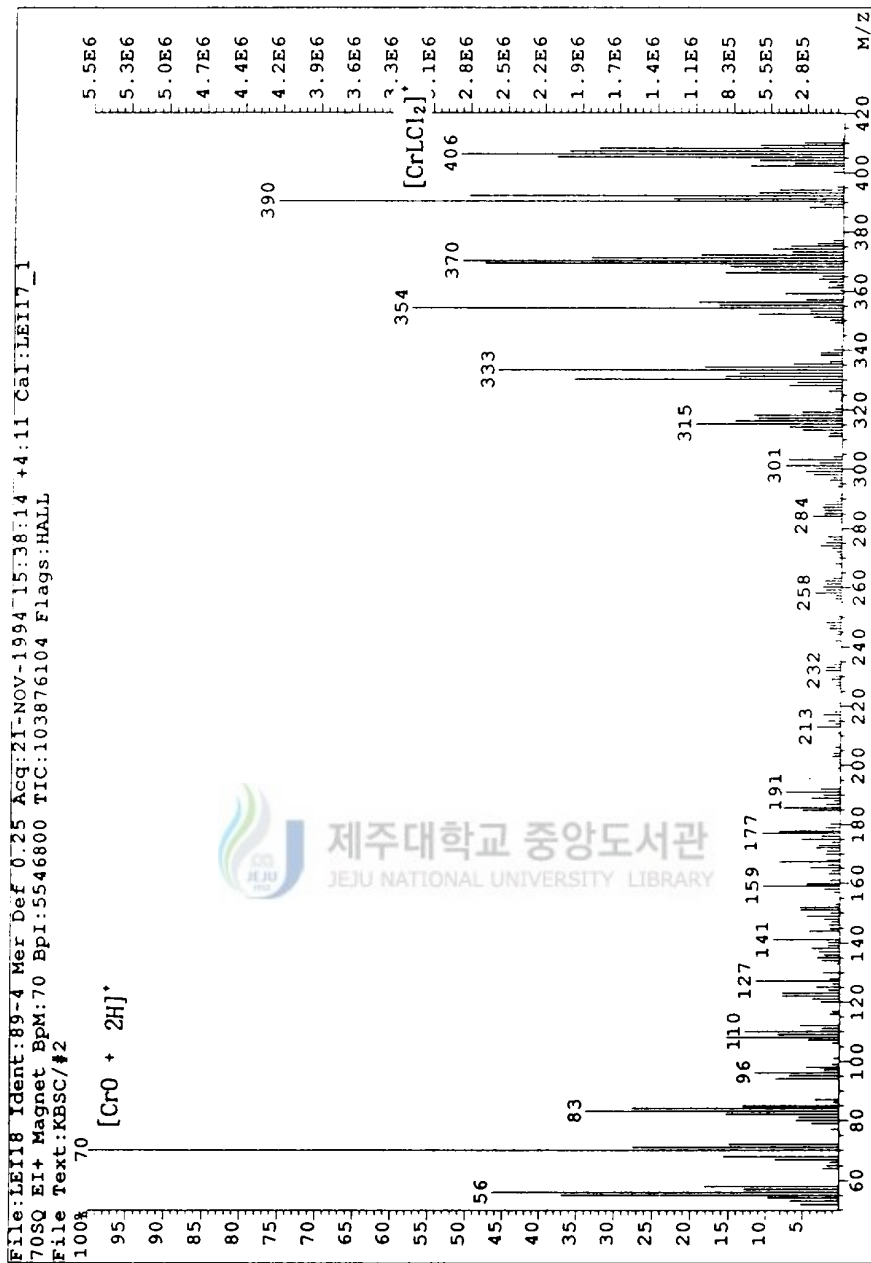


Figure 24. Mass spectra of  $[CrCl_2]Cl$ .

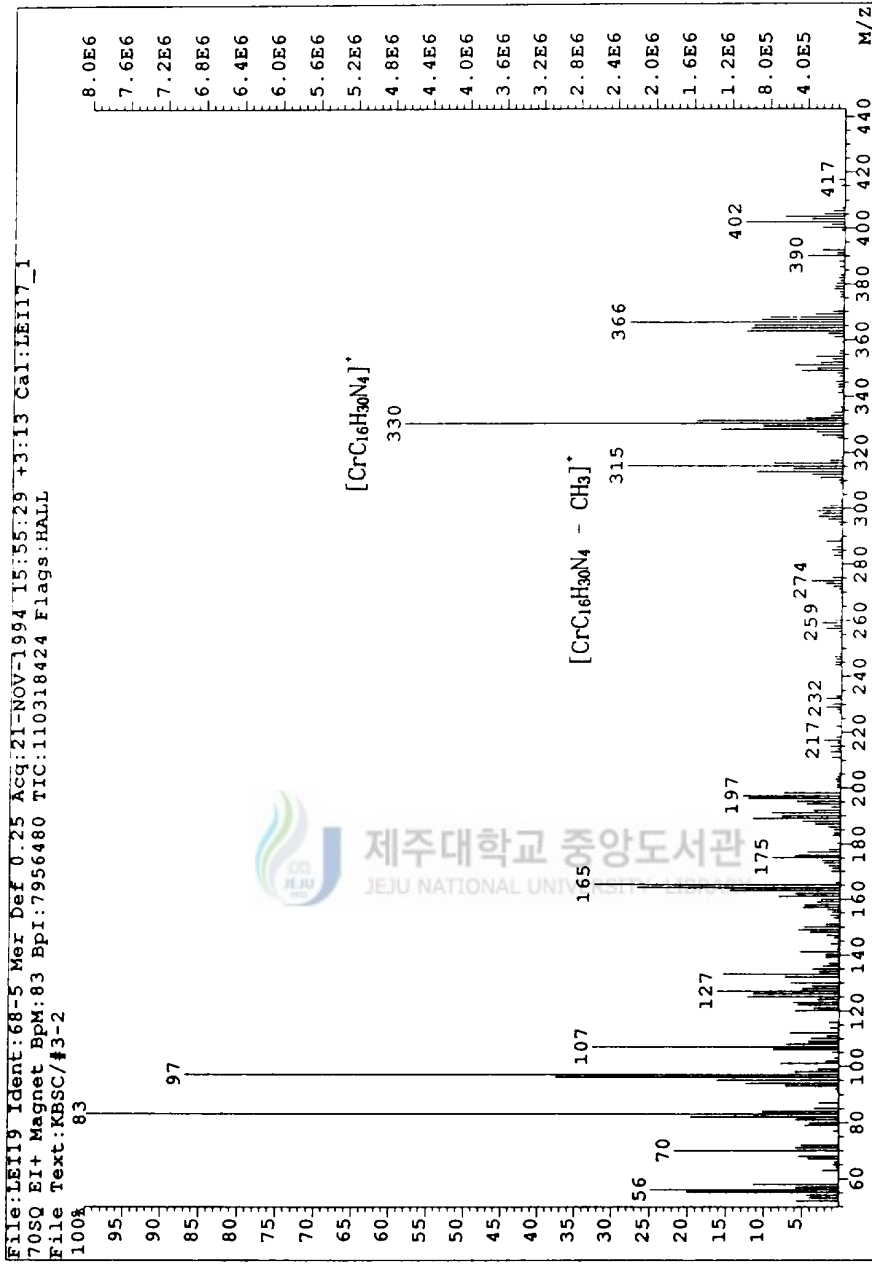


Figure 25. Mass spectra of  $[\text{CrL}(\text{OH})_2]^+(\text{S})$

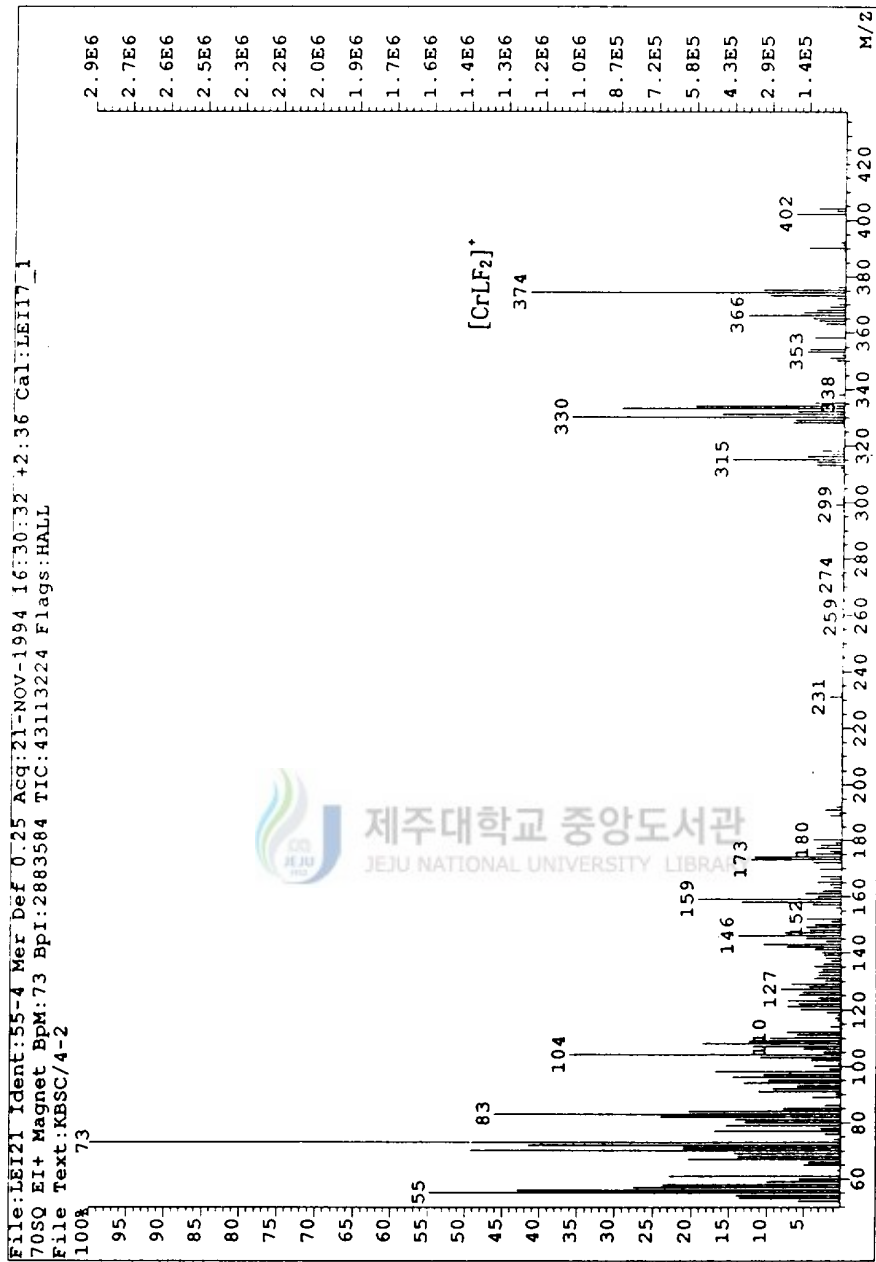


Figure 26. Mass spectra of  $[\text{CrL}(\text{F})_2]^+$

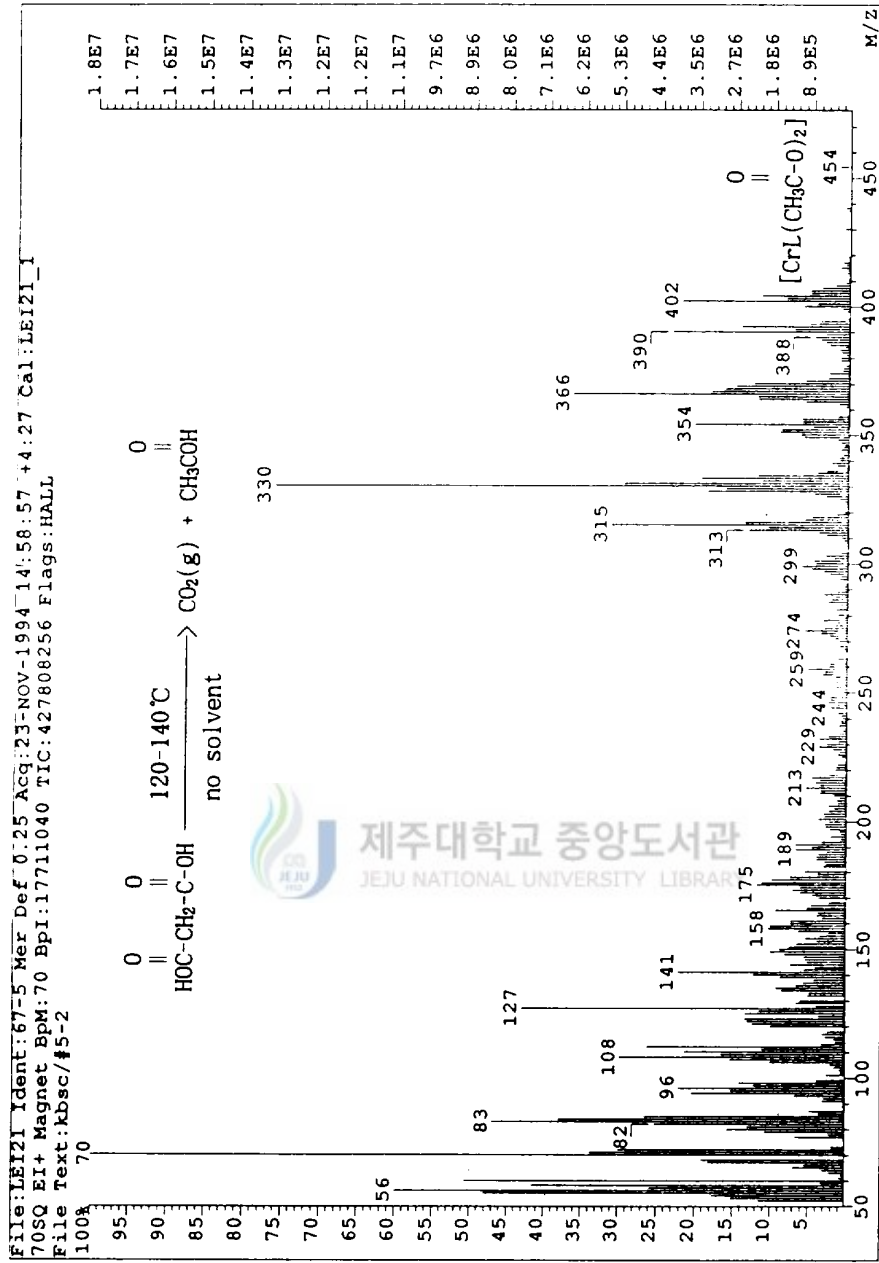


Figure 27. Mass spectra of [CrL(mal)]\*

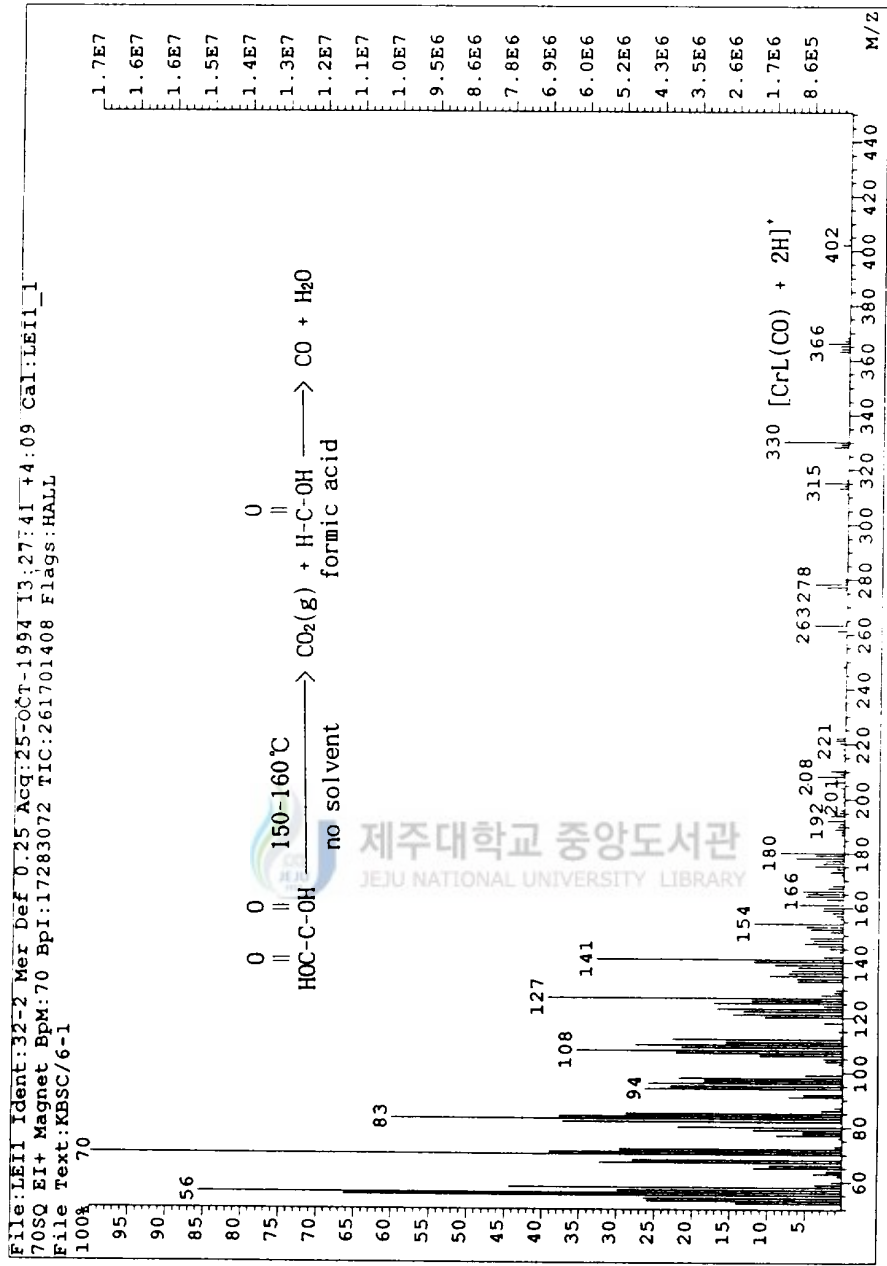


Figure 28. Mass spectra of [CrL(ox)]<sup>+</sup>

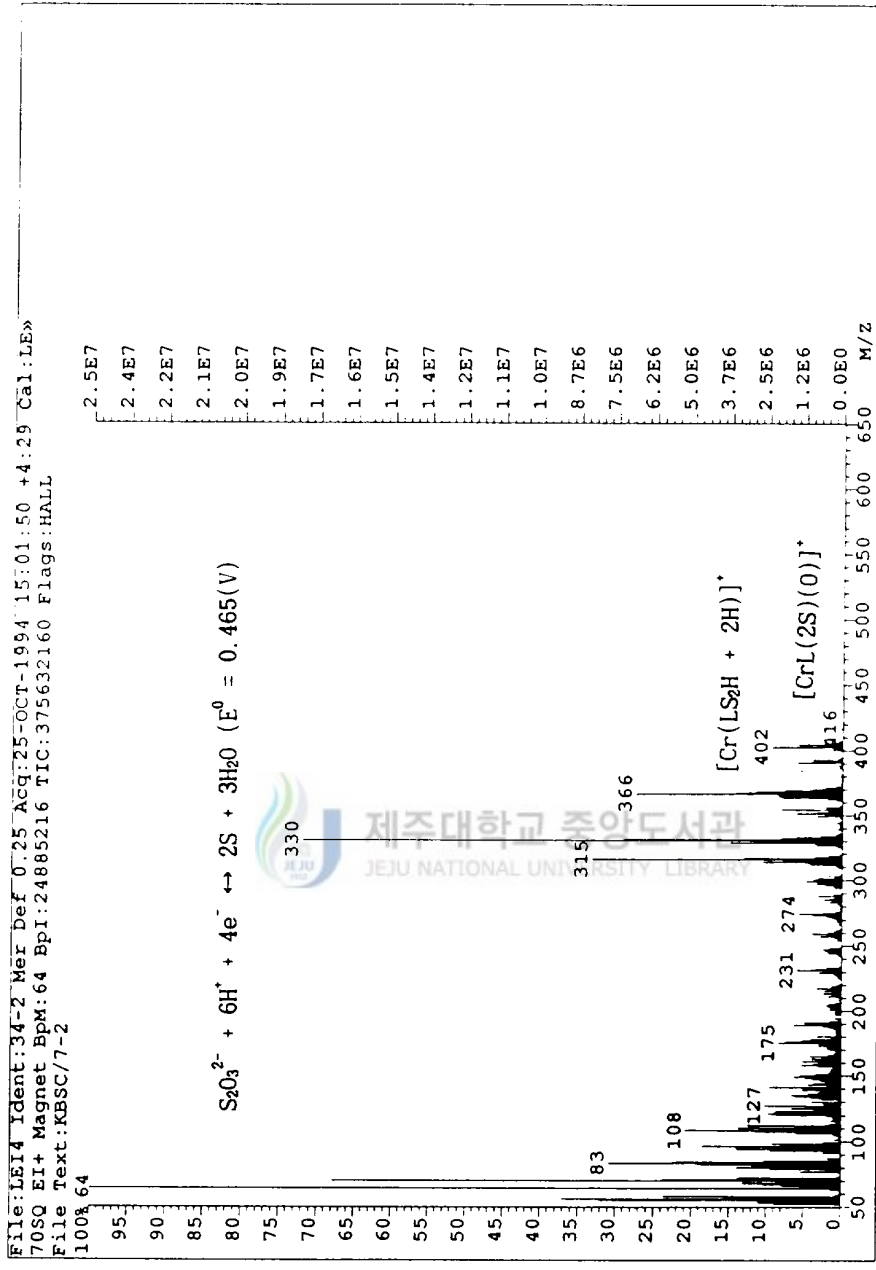


Figure 29. Mass spectra of  $[\text{CrL}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$



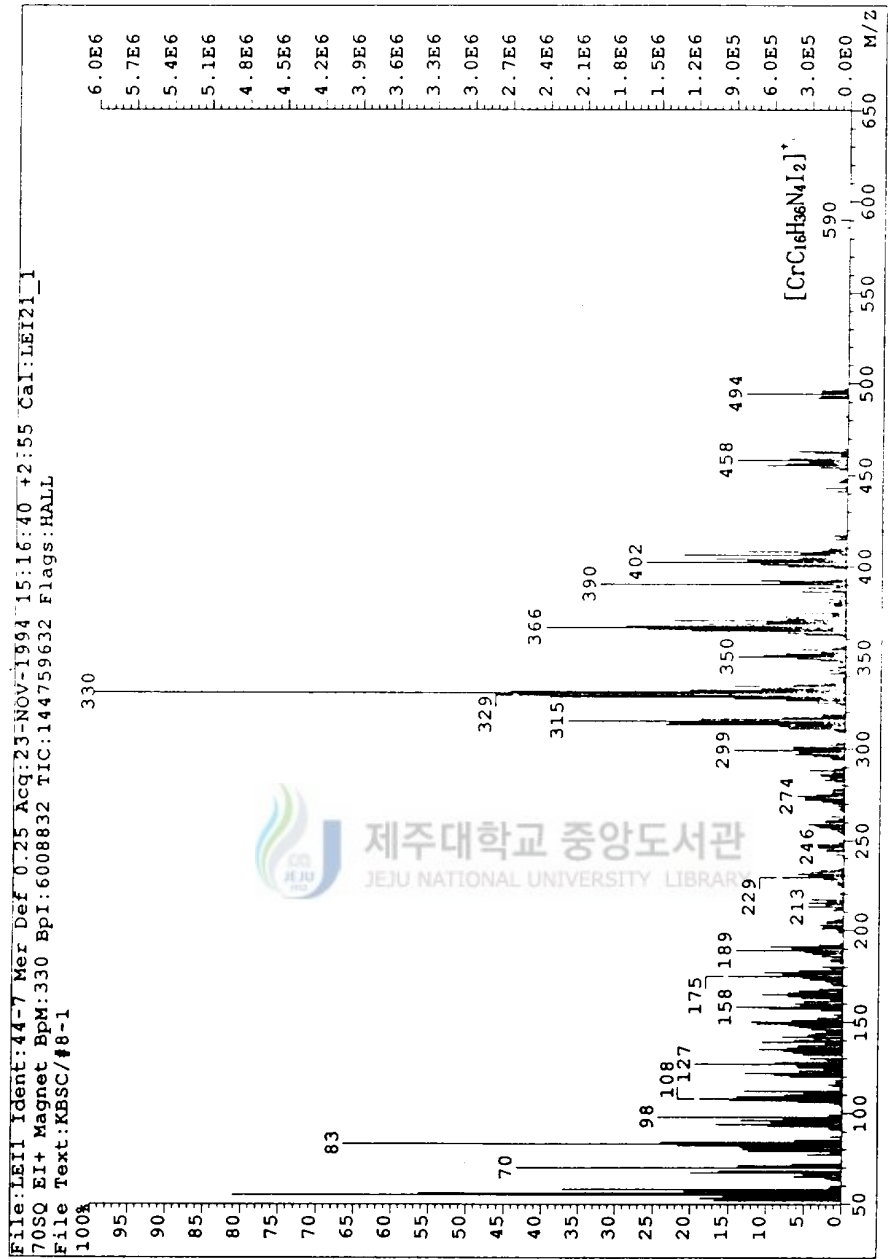


Figure 30. Mass spectra of [CrL(I)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

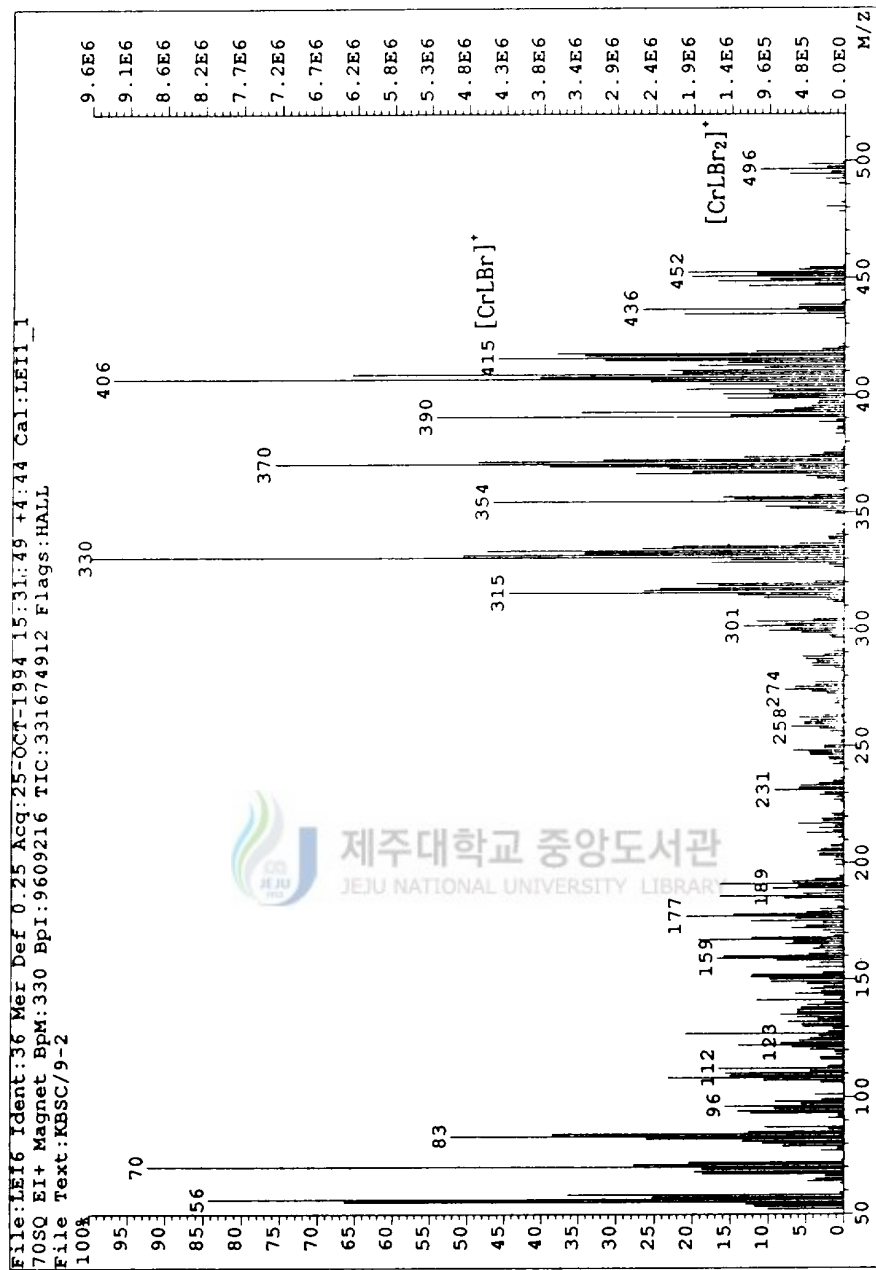


Figure 31. Mass spectra of  $[\text{CrL}(\text{Br})_2]^+$

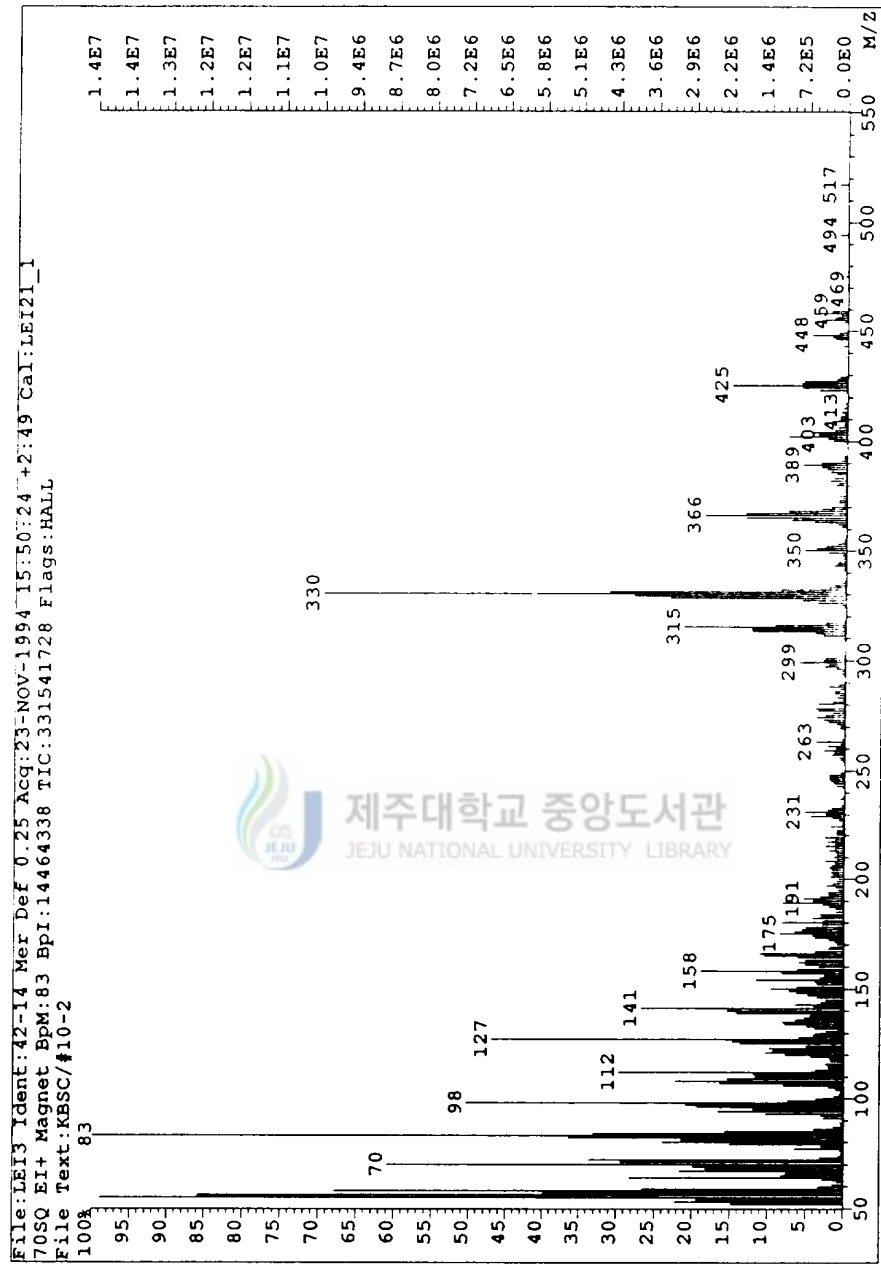


Figure 32. Mass spectra of  $[\text{CrL}(\text{SCN})_2]^+$

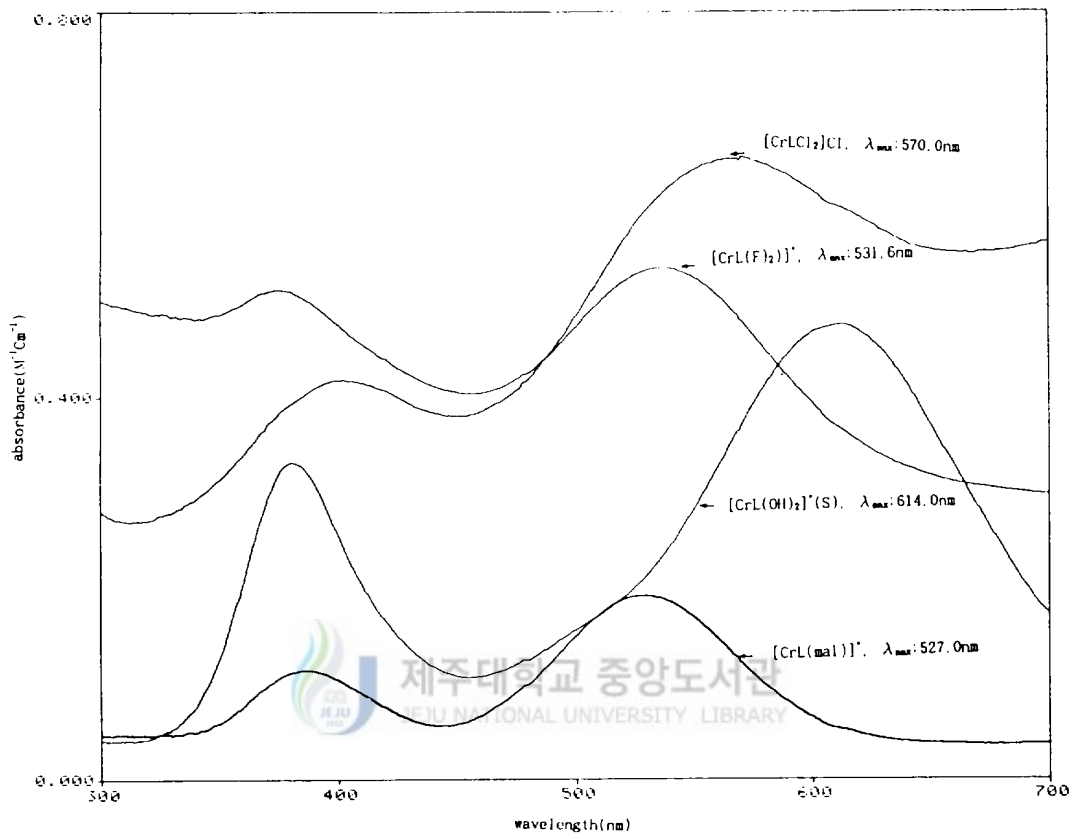


Figure 33. UV-VISIBLE absorption spectra of  $[CrCl_2]Cl$ ,  $[CrL(OH)_2]^+(S)$ ,  $[CrL(F)_2]^+$ , and  $[CrL(mal)]^+$ .

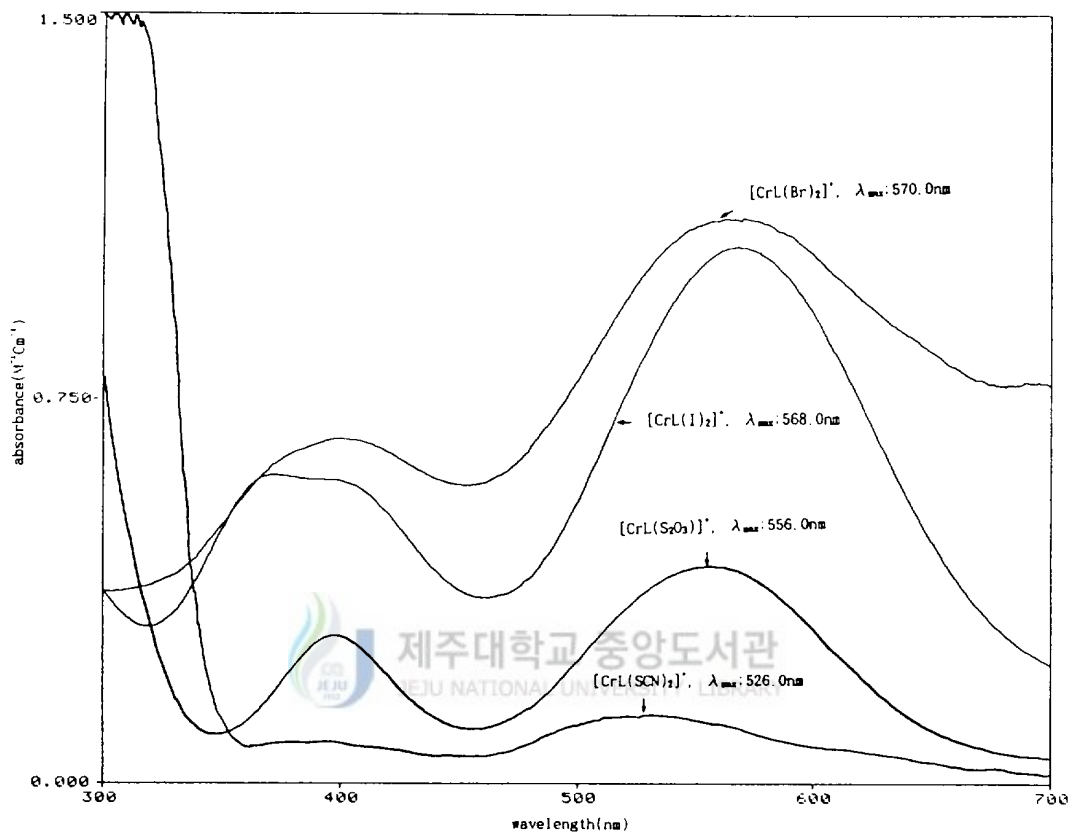


Figure 34. UV-VISIBLE absorption spectra of  $[CrL(S_2O_3)]^+$ ,  $[CrL(I)_2]^+$ ,  $[CrL(Br)_2]^+$ , and  $[CrL(NCS)_2]^+$ .

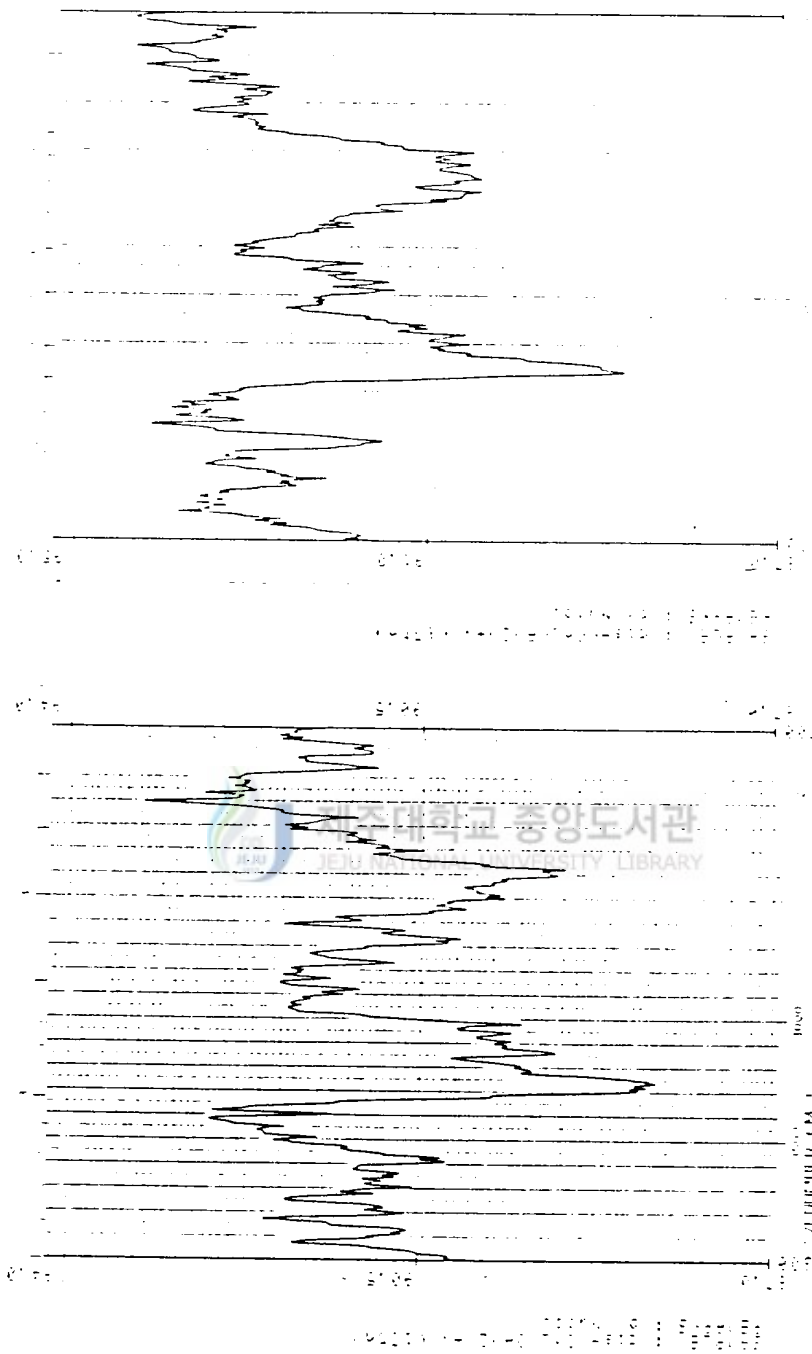


Figure 35. Infrared spectra of  $[\text{CrL}(\text{OH})_2]^+(\text{S})$ .

Figure 36. Infrared spectra of  $[\text{CrL}(\text{F})_2]^+$ .

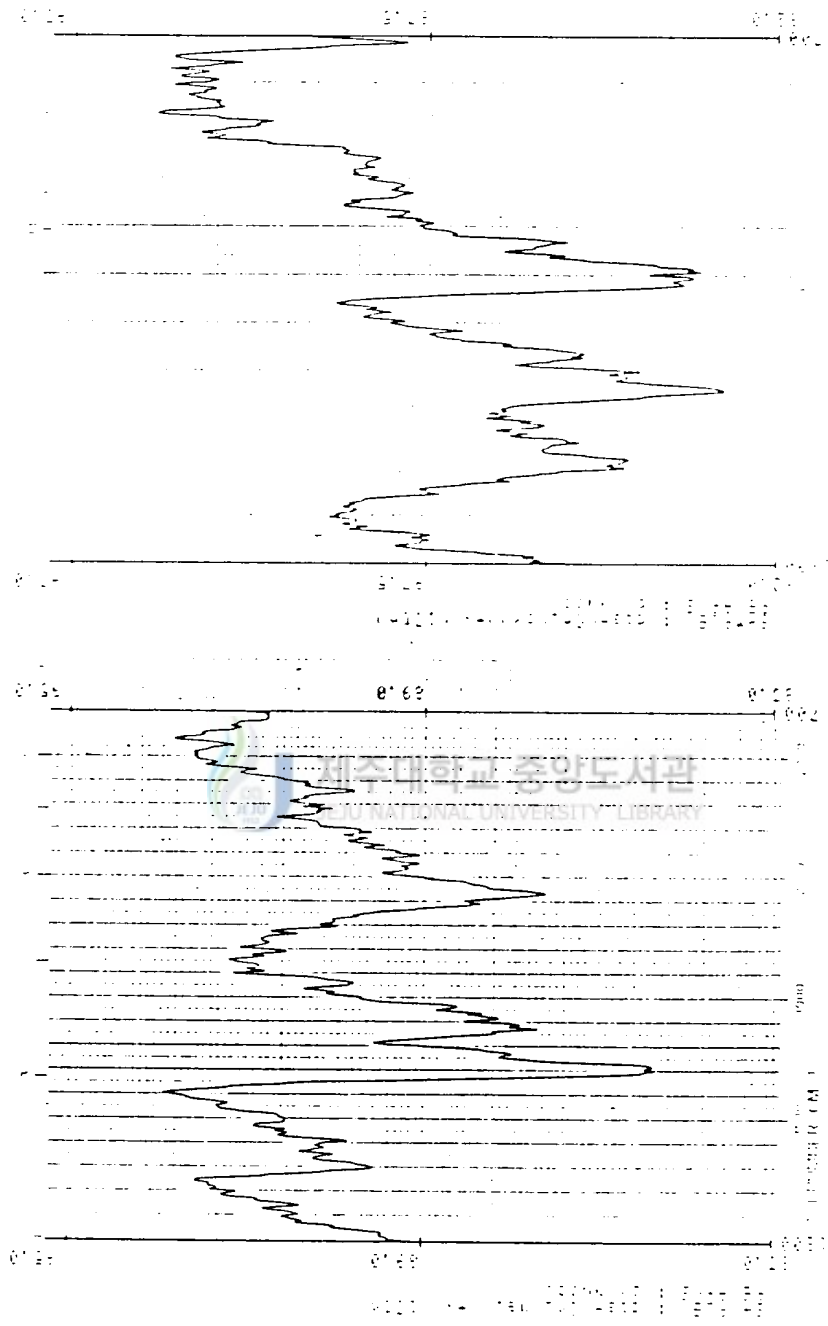


Figure 38. Infrared spectra of  $[\text{CrL}(\text{ox})]^*$ .

Figure 37. Infrared spectra of  $[\text{CrL}(\text{mal})]^*$ .

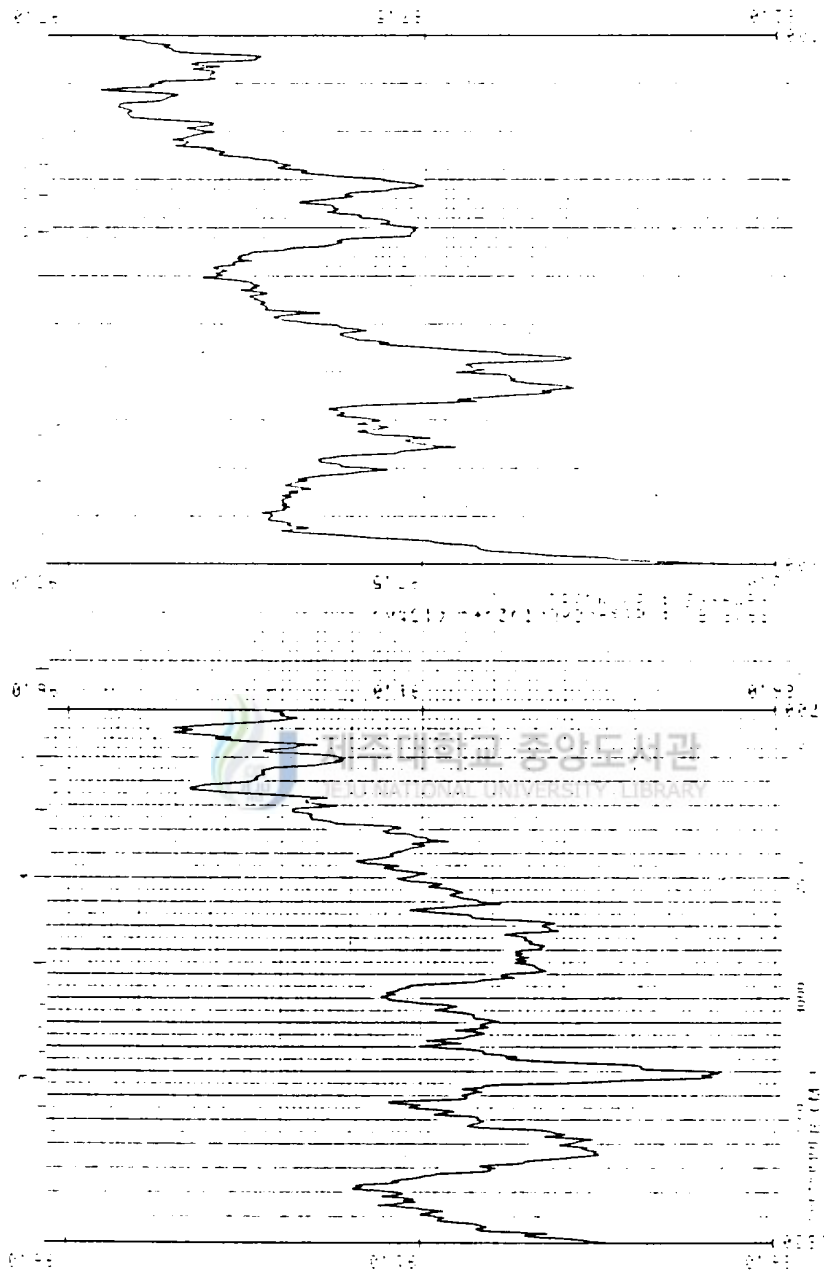


Figure 40. Infrared spectra of  $[\text{CrL}(\text{I})_2]^+$ .

Figure 39. Infrared spectra of  $[\text{CrL}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$ .



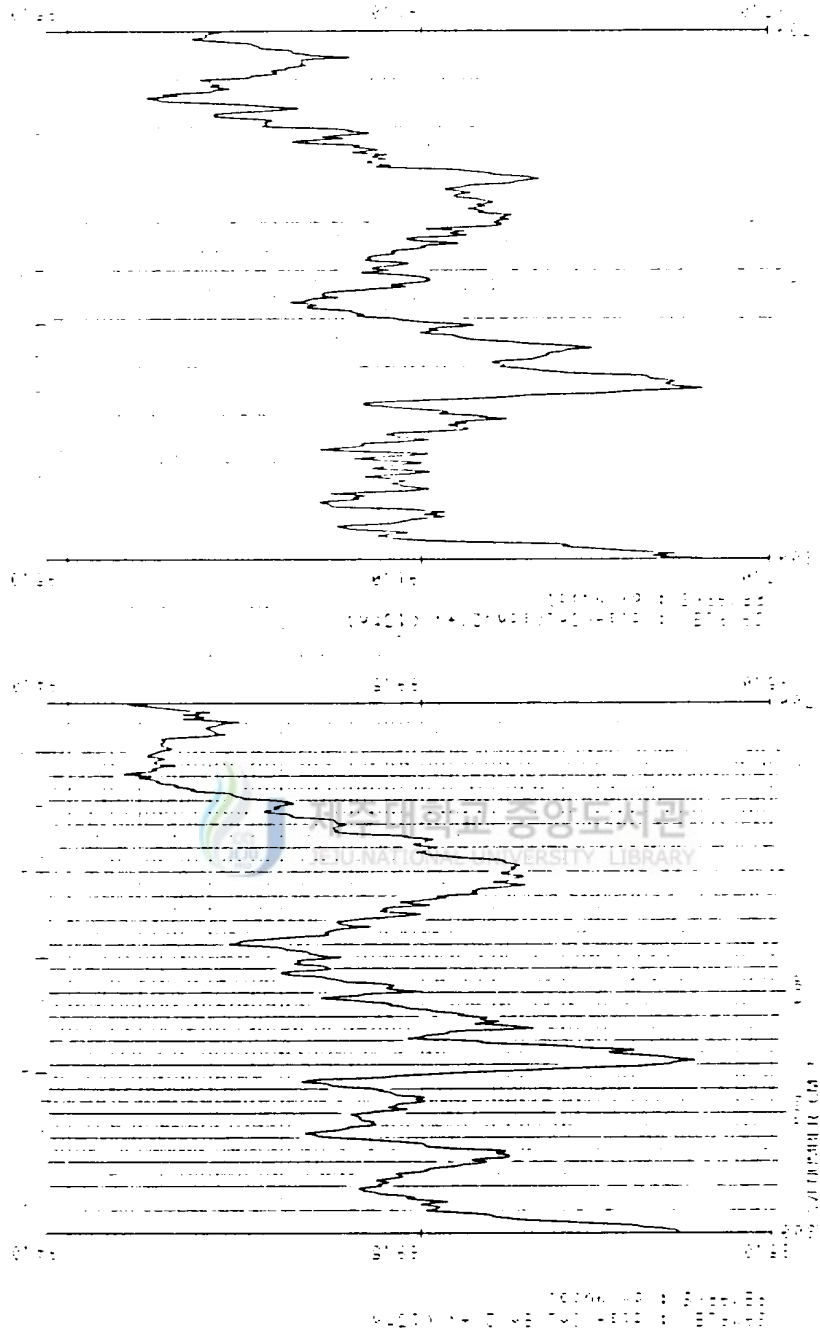


Figure 42. Infrared spectra of  $[\text{CrL}(\text{NCS})_2]^+$ .

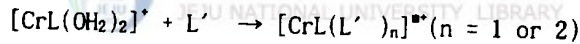
Figure 41. Infrared spectra of  $[\text{CrL}(\text{Br})_2]^+$ .

## V. 결 론

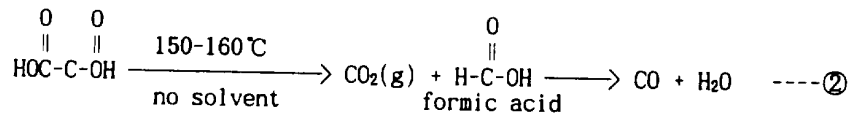
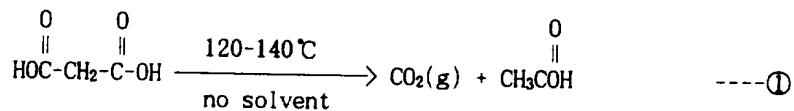
5, 7, 7, 12, 14, 14-hexamethyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradeca-4, 11-diene dip-erchlorate를 출발물질로 하여 meso-, rac-(5, 5, 7, 12, 12, 14-hexamethyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane)hydrate, L을 합성, 분리하였고, NMR, IR등 분광학적 방법을 이용하여 확인하였다. 이 중에 라세미 화합물과 Cr(III)염을 이용하여  $[\text{CrL}(\text{OH})_2]^+$  착이온 용액을 얻을 수 있었다.

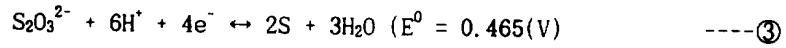
$[\text{CrL}(\text{OH})_2]^+$  용액의 pH변화로 부터 나타날 수 있는 착이온 종( $[\text{CrL}(\text{OH})_2]^+$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 613.0\text{nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 116\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $[\text{CrL}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 575.0\text{nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 133\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $[\text{CrL}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 532.0\text{nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 172\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ))을 전자흡수스펙트럼으로 부터 확인했다.

이 경우 용액의  $\text{pH} \leq 3.5$ ,  $3.5 < \text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} \geq 7$  범위에서 각각 주종은  $[\text{CrL}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ ,  $[\text{CrL}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ,  $[\text{CrL}(\text{OH})_2]^+$  임을 화학종의 분포도로 부터 알 수 있었고,  $[\text{CrL}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  착이온 종이 주종으로 존재하는 산성용액( $\text{pH} = 2.0$  부근)에서 축방향에 결합되어 있는  $\text{H}_2\text{O}$ 대신에 다양한 리간드( $\text{L}' : \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{F}^-$ , malonate,  $\text{NCS}^-$ , oxalate)를 반응시킨 Cr(III)-거대고리 착물을 얻었다.



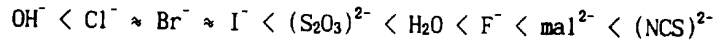
그리고, 축상에 리간드가 결합된 Cr(III)-거대고리 착물들의 확인에는 주로 Mass spectra 결과가 이용되었는데 축상의 리간드가 malonate, oxalate,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  등일 때 용이한 열분해 반응



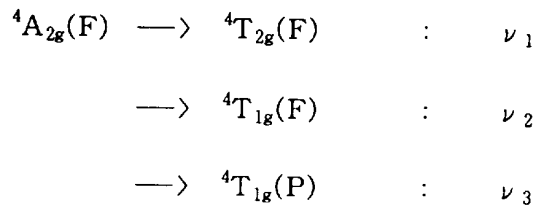


을 고려함으로써 쉽게 분석, 확인할 수 있었다.

한편 이 착물,  $([\text{CrL}(\text{L}')_n]^{m+})$ 들의 전자흡수스펙트럼으로부터 리간드 장의 세기( $\Delta_0$ )를 논의함으로써 분광화학적 계열을 작성하였다.



또한,  $d^3$  ion에 대한 Tanabe-Sugano diagram을 이용하면 3가지의 d-d 전이를 예측할 수 있으나



이 착이온들에서는 2가지만 나타남을 알 수 있었다. 다른 전이는 ( ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) : \nu_3$ ) 전자이동전이에 의해 불명료하게 되었다.



## VI. 참고 문헌

1. Caughey, W.S. *Inorganic Biochemistry*, vol.2, G. L. Eichorn, American Elsevier, New York, 1973, p797 D.K.
2. Cabiness; Margerum, D.W. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 2151.
3. Hung, Y.; Bush, D.H. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 4977.
4. Swaddle, T.W. *Coord. Chem. Rev.* 1974, 14, 217.
5. Martin, J.W.L.; Timmons, J.H.; Martell, A.E.; Will, C.J. *Inorg. Chem.* 1980, 19, 2328.
6. Ogino, H.; Fujita, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1975, 48, 1836.
7. (a) Kestner, M.O.; Allred, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 7189.  
(b) Mocella, M.T. *Inorg. Chem.* 1973, 12, 2829.
8. Palmer, S.M.; Stanton, J.L. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1985, 125, 1.
9. Kutzler, F.W.; Ellis, D.E. *J. Chem. Phys.* 1986, 84, 1033.
10. Attanasio, D.; Collamati, I.; Cervone, E. *Inorg. Chem.* 1983, 22, 3281.
11. Torrance, J.B. *Ace. Chem. Res.* 1979, 12, 79.
12. Flynn, B.W.; Owen, A.E.; Mavor, J. *J. Phys. C.* 1977, 10, 4051.
13. Tackikawa, H.; Faulkner, L.R. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 4379.
14. Regensburger, P.J.; Petruzzella, N.L. *J. Non-cryst. Solids*, 1971, 6, 13.
15. Adler, A.D. *U.S. Patent*, (Jan 17, 1976), 3 395 031
16. Chung-Shin Lee; Chung-Sun Chung *Inorg. Chem.* 1984, 23, 639
17. Chung-Shin Lee; Chung-Sun Chung *Inorg. Chem.* 1984, 23, 4142
18. Bih-Fong Liang; Dale W. Margerum; Chung-Sun Chung *Inorg. Chem.* 1979, 18, 2001
19. Curtis, N.F.; Curtis, Y.M.; Powell, H.K.J. *J. Chem. Soc.* 1966, (A)
20. Curtis, N.F.; Hay, R.W. *Chemical Communications*, 1966, Number 15

21. Sadasivan, N.; Kernohan, John A.; Endicott, John F. *Inorg. Chem.* **1967**, *4*, 770
22. Liang, B.F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1349
23. Hay, R.; Rust, J.M. *J. Chem. Soc., Dalton*, **1979**, 1135
24. Eriksen, J.; Monsted, O. *Acta Chemica Scandinavia*, **1983**, A 37 579
25. Bang, E.; Monsted, O. *Acta Chemica Scandinavia*, **1982**, A 36 353
26. House, D.A.; Hay, R.W.; Ali, M.A. *Inorg. Chim. Acta.* **1983**, *72*, 239
27. Schlafer, H.L.Z. *Phys. Chem.* **1957**, *11*, 65
28. Hay, R.W.; Piplani, D.P.; Jeragh, Bakir *J. Chem. Soc., Dalton*, **1977**, 1951
29. Hay, R.W.; Piplani, D.P. *J. Chem. Soc., Dalton*, **1977**, 1956
30. Barefield, E.K.; Freeman, G.M.; Van Derveer, Donald G. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 552
31. Bembi, R.B.; Sondhi, S.M.; Singh, A.K.; Jhanji, A.K.; Roy, T.G.; Lown, J.W. Ball, R.G. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**, 3701
32. Searle, G.H.; Hay, R.W.; Jeragh, Bakir *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 1447
33. Fujita, Etsuko; Creutz, Carol *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1729
34. Fairbank, M.G.; Norman, P.R.; McAuley, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2639
35. Kolinski, R.A.; B. Korybut-Daszkiewicz *Inorganica Chimica Acta*, **1975**, *14*, 237
36. Kolinski, R.A.; B. Korybut-Daszkiewicz; Z. Kubaj *Inorganica Chimica Acta*, **1982**, *57*, 269
37. Bang, E.; Eriksen, J.; Monsted, L.; Monsted, O. *Acta Chemica Scandinavia*, **1994**, *48*, 12
38. Rameshi Bembi; Tapashi G. Roy; Amrit K. Jhanji *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 496