

[*cis*-Cr(III)(5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)(L<sub>a</sub>)<sub>n</sub>]ClO<sub>4</sub> (*n* = 1 or 2)

## 합성과 성질

변종철\* · 한성빈\* · 정덕상\* · 임희정\*\* · 한충훈\*\*

Preparation and Characterization of [*cis*-Cr(III)(5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)(L<sub>a</sub>)<sub>n</sub>]ClO<sub>4</sub> (*n* = 1 or 2)

Byun, Jong-Chul · Han, Sung-Bin · Jung, Duck-Sang · Im, Hee-Jung · Han, Chung-Hun

### Abstract

*rac*-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane hydrate : L<sub>m</sub>·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 spectroscopy. To synthesize the [CrL<sub>m</sub>(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<sub>m</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; λ<sub>max</sub> = 613.0(ε<sub>max</sub> = 116 M<sup>1</sup>cm<sup>-1</sup>), [CrL<sub>m</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>; λ<sub>max</sub> = 575.0nm(ε<sub>max</sub> = 133 M<sup>1</sup>cm<sup>-1</sup>), [CrL<sub>m</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>; λ<sub>max</sub> = 532.0nm(ε<sub>max</sub> = 172 M<sup>1</sup>cm<sup>-1</sup>)} obtained from pH change of [CrL<sub>m</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> solution were confirmed from an electron absorption spectra.

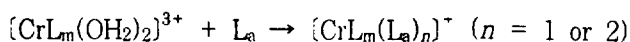
The result of the distribution diagram of chemical species proves that main products in the range of solution pH ≤ 3.5, 3.5 < pH < 7, and pH ≥ 7, are [CrL<sub>m</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>, [CrL<sub>m</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>, and [CrL<sub>m</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>+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

At pH ≈ 2.0, we synthesized several Cr(III)-macrocylic complexes containing

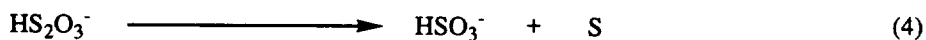
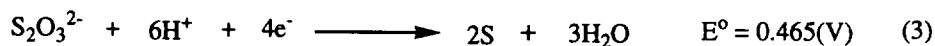
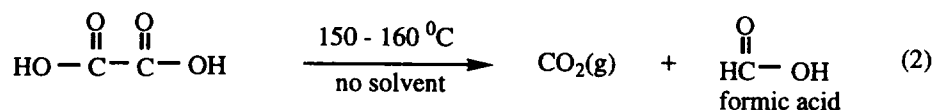
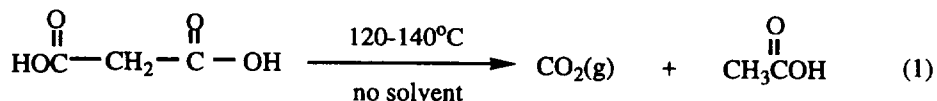
\* 제주대학교 자연과학대학 화학과

\*\* 제주대학교 대학원 화학과

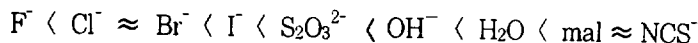
various axial ligands ( $L_a$  :  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $F^-$ , malonate,  $NCS^-$ , oxalate) instead of  $H_2O$ .



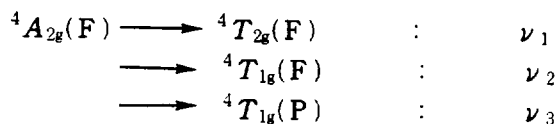
Cr(III)-macrocyclic complexes combined with various ligands on the axial position were primarily confirmed with the mass spectrum. Especially, when the axial ligands are malonate, oxalate, and  $S_2O_3^{2-}$ , a possible thermal decomposition reaction and redox potential are considered as follows:



As well, a spectrochemical series was drawn up on the basis of the ligand field strength obtained from electron absorption spectra of the complexes,  $[CrL_m(L_a)_n]^{p+}$ .



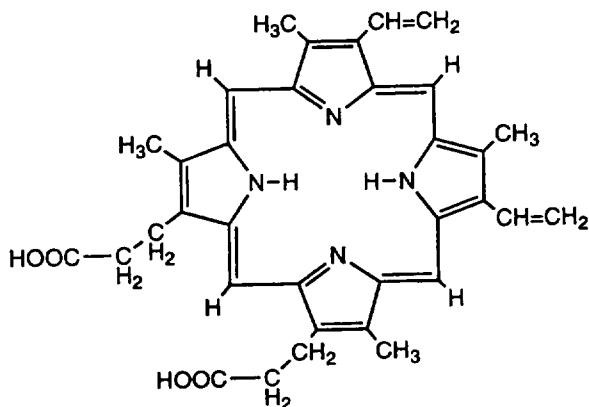
We can expect that there is three d-d transition from  $d^3$  ion Tanabe-Sugano diagram.



However, we found only two transitions because the other transition ( ${}^4A_{2g}(\text{F}) \longrightarrow {}^4T_{1g}(\text{P}) : \nu_3$ ) is obscured by absorption arising from charge transfer transition.

## 서 론

Fe-porphyrin complex 는 산소 전달 및 산화성 인산화반응 (oxidative phosphorylation)과 같은 전자 전달계 등 생물학적 계의 작용에 불가결한 것이다(Gabriele, 1944). heme 으로 알려져 있는 Fe(II)-protoporphyrin IX 와 hemin에 상당하는 Fe(III)-protoporphyrin IX 은 단백질과 효소의 보결 원자단 (prosthetic group)으로 작용한다.



Protoporphyrin IX

그래서, 단백질은 산소의 저장(myoglobin)과 운반(hemoglobin)을 위한 산소의 가역적 결합, 전자이동(cytochrome b.c), 그리고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 분해(catalase, peroxidase) 반응 등에 관여한다.

이런 측면에서 금속이온-porphyrin을 내포하고 있는 생물학적 분자의 모델로서 전이금속(M)-거대고리(L<sub>m</sub>; macrocycle) 착물, [ML<sub>m</sub>]이 활발하게 연구되고 있다(Etsuko and Carol, 1994). 제1전이금속-거대고리 리간드 착물의 해리반응은 속도론적으로 비활성이다 (Balch, 1993). 그래서, [ML<sub>m</sub>]은 중심금속이온의 전자구조에 따라 평면의 축 방향으로 1개 혹은 2개의 음이온이나 중성인 염기성 리간드가 결합하여 5배위, [ML<sub>m</sub>(L<sub>a</sub>)] 또는 6배위 착물, [ML<sub>m</sub>(L<sub>a</sub>)<sub>2</sub>]을 각각 형성한다.

본 논문에서는 거대고리 리간드, L<sub>m</sub> = rac - 5,5,7,12,12,14 - hexamethyl -1,4,8,11-tetraaza cyclotetradecane과 착물, cis-[CrL<sub>m</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>을 합성(Eriksen, 1983)하여 Fig.1과 같이 계통적으로 6배위 착물, [CrL<sub>m</sub>(L<sub>a</sub>)<sub>n</sub>]ClO<sub>4</sub>(n = 1 or 2)들을 합성하였다.

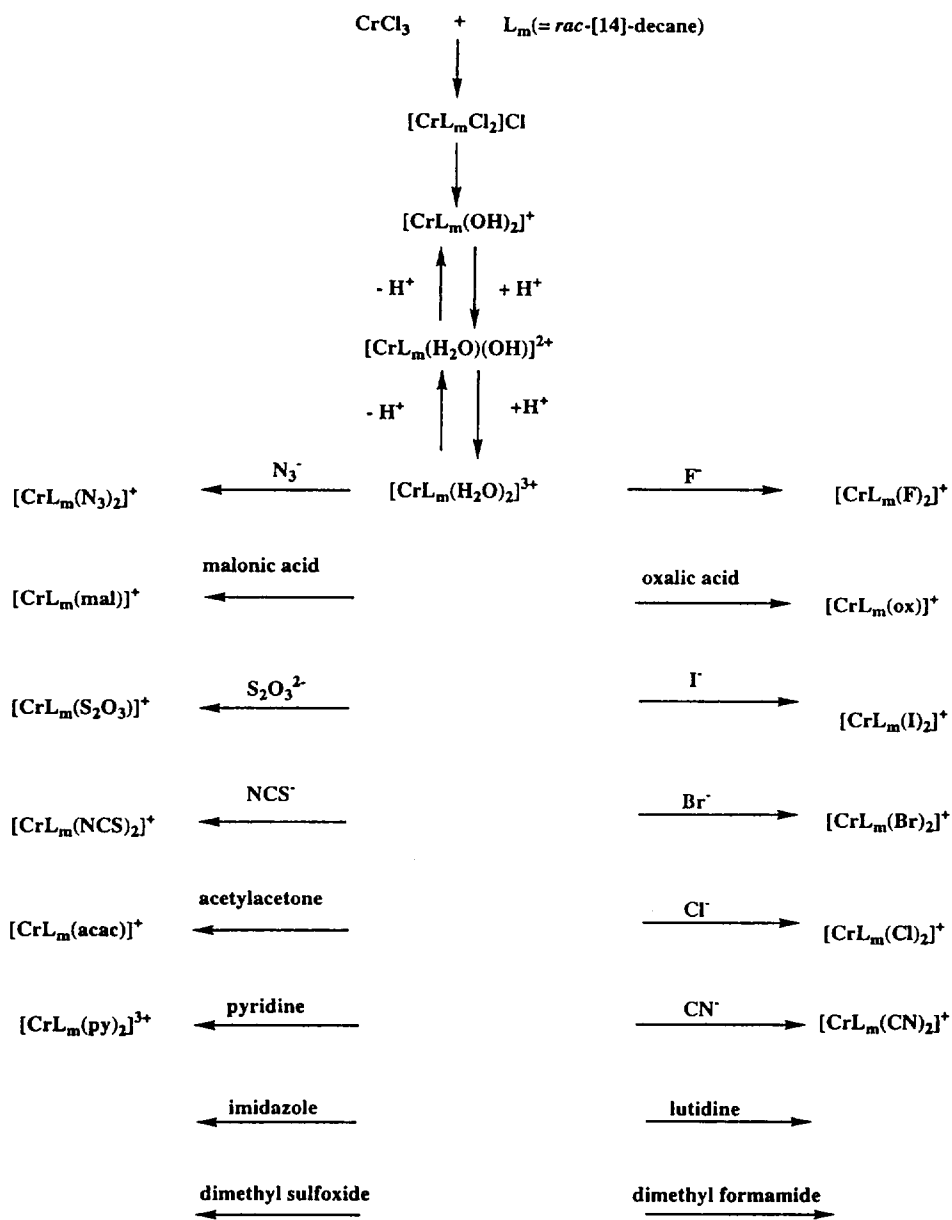
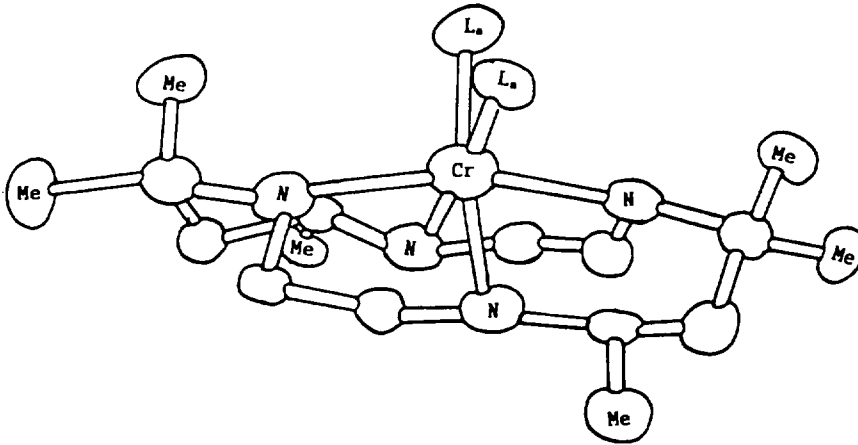


Fig. 1 Preparative reaction and synthesis of the  $[\text{CrL}_m(\text{La})_n]^{n+}$  complexes.

이때 [CrL<sub>m</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 착이온의 양성자 첨가 생성물(protonation product)에 관한 스펙트럼 특성을 분석하였으며, 이 결과로부터 pH를 조절하여 [CrL<sub>m</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 혹은 [CrL<sub>m</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>를 출발물질로 하여



*cis*-[CrL<sub>m</sub>(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>]<sup>n+</sup>

6배위 착물들을 얻었다. 이 6배위 착물들은 전자흡수스펙트럼 (electronic spectrum), 원소 분석(elementary analysis), 질량 스펙트럼(mass spectrum) 자료로부터 확인하였다. 그리고, Cr(III) 팔면체 착물 스펙트럼을 Tanabe-Sugano diagram 으로부터 분석하였으며, 이 착물들에 있어서 장세기(field strength)에 따라 분광화학적 계열(spectrochemical series)를 작성하였다.

## 실 험

### 1. 리간드 합성

거대고리 리간드 *rac*-(5,5,7,12,12,14-hexamethyl - 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) hydrate (= *rac*-[14]-decane)는 Curtis법 (Curtis, 1966)을 다소 변형하여 합성하였다. 이 화합물의 합성은 무수 acetone, ethylenediamine, HClO<sub>4</sub>로부터 얻은 5,7,7,12,14,14-hexamethyl - 1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4, 11-diene diperchlorate(= [14]-diene · 2HClO<sub>4</sub>)를 이용한다.

1) meso-, rac-[14]-decane · xH<sub>2</sub>O 혼합물 합성

250ml methanol에 [14]-diene · 2HC10<sub>4</sub> 50g을 넣은 용액을 적으면서 NaBH<sub>4</sub> 9.5g과 NaOH 8.3g을 교대로 소량씩 1시간에 걸쳐 첨가한다. NaBH<sub>4</sub>와 NaOH를 전부 첨가한 후 1시간동안 교반한 다음 환류 온도에서 15분 가량 가열한다. 이 용액을 냉각시켜 1.3M NaOH 500ml을 넣은 후 1시간 동안 교반하면 혼합물을 얻을 수 있다. 이 백색 침전물을 얼음물로 세척하여 공기중에 건조 시킨다.

2) rac-[14]-decane 합성

methanol 300ml에 혼합물 26g을 넣어 환류 온도에서 용해시킨다. 이 용액을 40℃ 까지 냉각시켜 여과하고, 여액이 300ml 되도록 methanol로 묻혀 환류 온도에서 재가열한다. 여기에 물 200ml를 넣고 격렬하게 교반시키면 미세한 백색의 침전물인 meso-화합물이 생성된다. 이것을 여과하고 얻은 여액에 H<sub>2</sub>O 100ml를 더 첨가하고 30분 정도 교반하면 다시 소량의 meso-, rac-혼합물이 생긴다. 이 혼합물을 제거한 용액을 회전증발기에서 거의 건조시키면 백색의 순수한 rac-화합물을 얻을 수 있다.

m.p. : 99℃ (lit. 97-105℃)

elemental analysis :

calcd for C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O : C:63.58, H:12.58, N:18.54

found : C:63.81, H:12.58, N:18.80

2. Cr(III) 착물 합성

1) cis-[CrL<sub>m</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl 합성

N-methylformamide 50ml에 CrCl<sub>3</sub> 10g과 Zn 분말 10mg을 넣고 녹을 때까지 약하게 가열한다. 여기에 거대고리 리간드 rac-[14]-decane 18g을 첨가한 용액을 2h 동안 환류시킨다. 이 반응시간 동안에 bluish-green 침전물이 천천히 생성된다. 이 혼합물을 얼음에서 냉각시킨 후에 여과하고 얼음에 냉각된 증류수와 ethanol로 2회씩 세척한다.

2) cis-[CrL<sub>m</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 용액 제조

NaOH(4g) 수용액 100ml에 1)에서 합성한 화합물 [CrL<sub>m</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl 10g을 가하여 100℃에서 용해시킨다. 이 용액을 실온까지 냉각시킨 후 용해되지 않은 소량의 물질을 제거하기 위해 여과한다. 이 용액은 다음과 같은 착물 (3)~(10) 합성에 출발물질로 이용된다(Eriksen, 1983)

3) [CrL<sub>m</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> 착물 합성

출발물질 25ml을 얼음으로 냉각시킨 후 용액의 pH≈2가 되도록 HClO<sub>4</sub> 수용액으로 조절하여 교반하면서 포화 NaClO<sub>4</sub> 수용액(10ml)을 첨가한다. 이것을 약 0℃에서 24hr 방치한 후에 분리하고 찬 acetone으로 세척한다. 이 생성물을 0.1M NaOH 수용액에 용해(90℃)시켜 재결정한다. 이 용액에 포화 NaClO<sub>4</sub> 수용액 소량을 적가하고 충분히 젖어 준 다음에 0℃로 냉각시켜 여과하고 세척한다.

4) [CrL<sub>m</sub>(mal)]ClO<sub>4</sub> 착물 합성

[CrL<sub>m</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>용액 50ml를 malonic acid(10g) 수용액 20ml로 산성화시켜 짓으면서 포화 NaClO<sub>4</sub> 수용액 20ml를 천천히 적가한다. 이 때 생성된 혼합물을 heating mantle를 이용하여 100℃에서 5분정도 유지한 다음에 0℃로 냉각시키면 violet 침전물을 얻을 수 있다. 이 침전물을 여과하여 acetone으로 두 번 이상 세척한다. 재결정할 필요가 있으면, 가능한 적은 양의 물(100℃)에 혼합물을 용해시킨다. 이 때 불순물 혹은 미반응물이 존재할 수 있기 때문에 여과한 여액에 1/10 Vol. NaClO<sub>4</sub> 포화 수용액을 비이커 기벽을 통해 천천히 적가할 때 온도 기울기가 최소가 되도록 하면서 0℃까지 냉각시킨다.

5) [CrL<sub>m</sub>(ox)]ClO<sub>4</sub> 착물 합성

2)에서 합성한 [CrL<sub>m</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>용액을 물 60ml에 (COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 10g을 녹힌 용액으로 산성화시킨다. 이것을 100℃에서 7분 정도 유지시킨 후 0℃까지 냉각시킨다. 이 때 생성된 침전물은 여과한 다음에 acetone으로 2회 이상 세척한다. 과량의 oxalic acid가 내포되어 있는 침전물을 재결정하기 위해, 이것을 물 200ml(90℃)에 녹여 여과한 후 거른 액에 NaClO<sub>4</sub> 포화수용액 50ml를 천천히 적가하고 0℃까지 냉각시킨다.

6) [CrL<sub>m</sub>(NCS)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> 착물 합성

먼저 50ml [CrL<sub>m</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>용액을 산성화(pH≈2) 시키기 위하여 HClO<sub>4</sub> 수용액을 천천히 적가한다. 이 용액에 NaSCN수용액(4g NaSCN/최소양 H<sub>2</sub>O:80℃)을 첨가하고 80℃에서 15분 정도 젖어준다. 이 용액을 교반하면서 서서히 20ml NaClO<sub>4</sub> 포화수용액을 적가한 후에 약 90℃에서 5분 정도 가열한다. 이것을 0℃까지 냉각시키고 여과하여 냉각된 acetone으로 세척한다. 이 화합물의 재결정은 소량의 물(약 95℃)에 녹여 여과한 여액에 포화 NaClO<sub>4</sub> 용액 (1/10 Vol.)을 천천히 적가하여 0℃로 냉각시켜 재결정한다.

7)  $[\text{CrL}_m\text{Br}_2]\text{ClO}_4$  착물 합성

출발물질(25ml)에  $\text{HClO}_4$  수용액을 천천히 적가하여  $\text{pH} \approx 2$ 가 되도록 한 후에 격렬하게 교반시킨다. 여기에  $\text{NaBr}$ 용액(5.15g/10ml  $\text{H}_2\text{O}$ )을 첨가하여 교반하면서 포화  $\text{NaClO}_4$ 용액 10ml를 가한다. 이것을 물중탕(약  $90^\circ\text{C}$ )에서 5~10분 정도 가열한 후에  $0^\circ\text{C}$ 까지 천천히 냉각시켜 여과하고 찬 acetone으로 철저히 세척한다.

8)  $[\text{CrL}_m\text{I}_2]\text{ClO}_4$  착물 합성

$[\text{CrL}_m\text{Br}_2]\text{ClO}_4$  합성 과정에 따르지만 다른 음이온성 리간드 착물 생성을 위해  $\text{NaI}$  수용액(7.5g  $\text{NaI}/10\text{ml } \text{H}_2\text{O}$ )을 적가하고 교반하면서 10ml 포화  $\text{NaClO}_4$ 수용액을 첨가한다.

9)  $[\text{CrL}_m(\text{S}_2\text{O}_3)]\text{ClO}_4$  착물 합성

$[\text{CrL}_m\text{Br}_2]\text{ClO}_4$  합성 과정에 따르지만,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  음이온 착물생성을 위해  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  수용액(6.2g/10ml  $\text{H}_2\text{O}$ )을 첨가한다.

10)  $[\text{CrL}_m\text{F}_2]\text{ClO}_4$  착물 합성

$[\text{CrL}_m\text{Br}_2]\text{ClO}_4$  착물 합성 과정에 의하지만,  $\text{F}^-$  음이온 착물 형성을 위하여  $\text{NaF}$ 수용액(2.1g  $\text{NaF}/10\text{ml}\text{H}_2\text{O}$ )을 천천히 가한다.

이와 같은 방법으로 합성한 화합물( $[\text{14}]$ -diene, *meso*-, *rac*- $[\text{14}]$ -decane 등)은 원소 분석과 분광학적 자료(IR spectrum,  $^1\text{H}$ -NMR spectrum,  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum, mass spectrum)로부터 확인하였다.



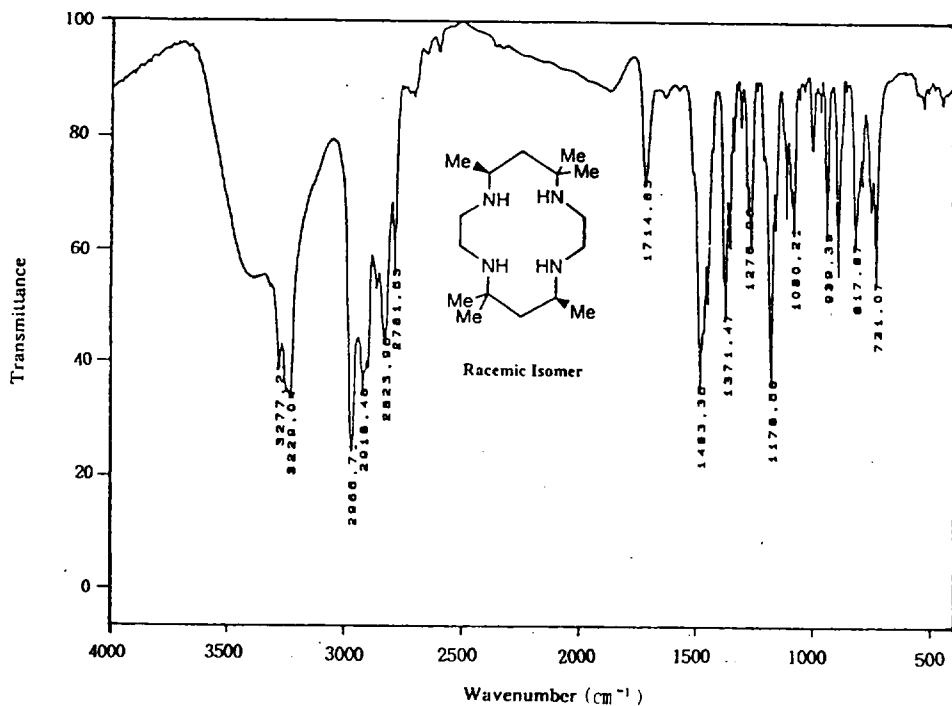


Fig. 2 IR spectra of Racemic Isomer in Lm. Spectra were determined in KBr pallet.

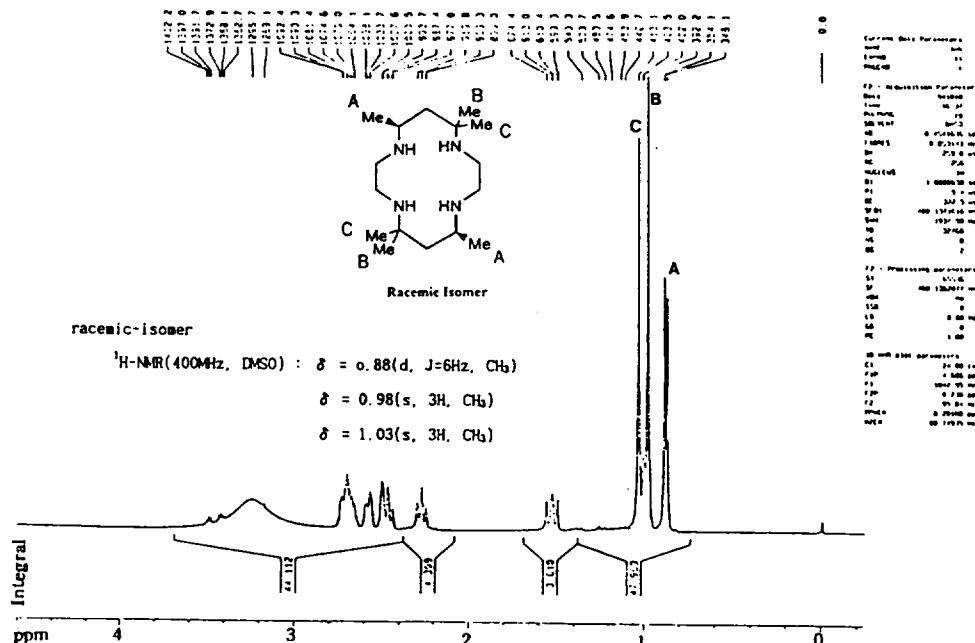


Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR spectra of Racemic Isomer in Lm.

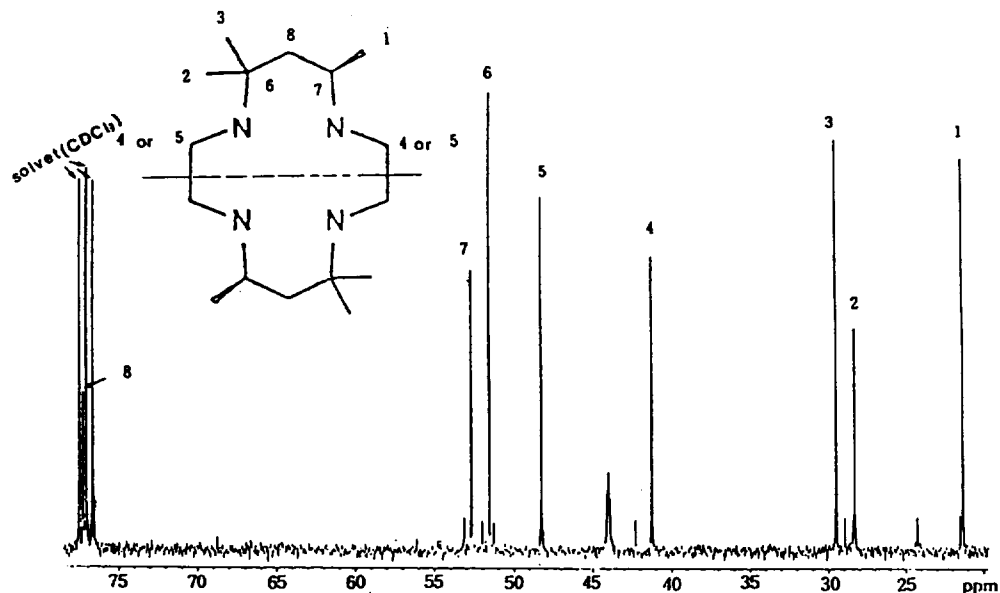


Fig. 4  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of Racemic Isomer in Lm.

## 결과 및 고찰

### 1. $O_h$ 대칭장에서 전자흡수스펙트럼 해석

Fig.5은 3가지  $[\text{CrL}]$  ( $L = \text{ethylenediamine:en, oxalate:ox, fluoride:F}$ ) 착물에 대한 흡수스펙트럼을 나타낸다. 3가지의  $d-d$  전이는 전자-전자간 반발력 등을 포함하는 분석에 의하여 예측할 수 있으며, 전이  $\nu_1$ 는  $4_0(10Dq)$ 에 상당한다. 결합원자(ligating atom)가  $F \rightarrow O \rightarrow N$ 로 변함에 따른 리간드장 세기(field strength) 증가 순서로 파수( $\text{cm}^{-1}$ )도 변한다(Desreux, 1980).

$\text{Cr(III)}$  팔면체 착물 스펙트럼 분석시에 configurational interaction을 고려한  $^4F$ ,  $^4P$  항 분리 방법(Fig.6)과 Tanabe-Sugano diagram( $d^3$  이온:Fig.7)을 고려하면 다음과 같은 주요한  $d-d$  전이를 나타낼 수 있다.

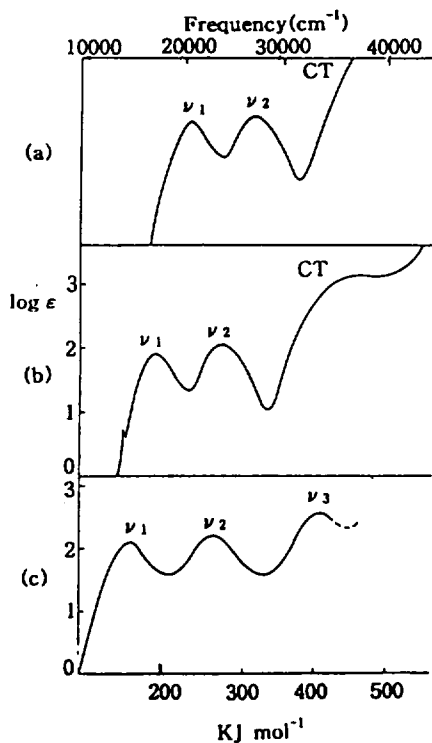


Fig.5 Spectra of three chromium(III) complexes : (a)  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$  ; (b)  $[\text{Cr}(\text{OX})_3]^{3-}$  ; (c)  $[\text{CrF}_6]^{3-}$  ;  $\nu_1$  corresponds to  $\Delta_o$  ; CT=change transfer band.

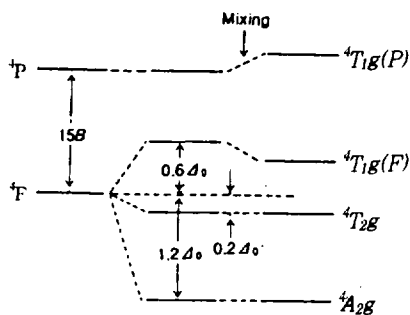


Fig.6 Splitting of  $^4F$  and  $^4P$  terms in an octahedral field. Note mixing of  $^4T_{1g}$  terms.

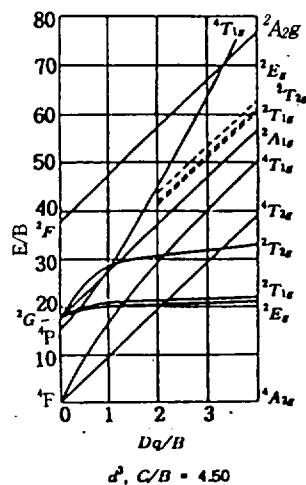
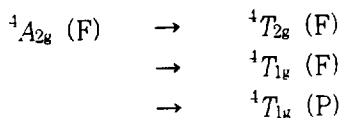
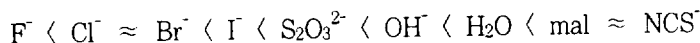


Fig.7 Tanabe-Sugano Diagram of  $d^1$ .



본 실험에서는  $[\text{CrL}_m(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  이온을 출발물질로 하여 다양한 리간드( $\text{L}_a$ :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , mal,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NCS}^-$ , ox)를 축상에 결합시켜 6배위 팔면체 착물,  $[\text{CrL}_m(\text{L}_a)_n]^+$  ( $n = 1$  or  $2$ )을 얻었다. 이들 착물에 대한 흡수스펙트럼(Fig.10,11)을 이해하기 위해서  $O_h$  대칭종 착물의 스펙트럼(Fig.5)을 고찰하면,  $\nu_3$ 에 해당하는 흡수 띠는 전하이동전이(CT transition)에 의해 불명료하게 될 것이다.  $\nu_1$ 에 해당하는 전이를  $\Delta_0$ 로 고려할 때, 본 연구에 적용한 것으로 축상의 리간드에 의해 발생하는 장세기(field strength) 순서로서 분광화학적 계열을 작성하면 다음과 같다(Sessler, 1993).



일반적으로 알려져 있는 분광화학적 계열과 상이한 면이 있다. 이는 다양한 리간드(mal, ox,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ )들이  $[\text{CrL}_m(\text{L}_a)_n]^+$  착물을 형성할 때 구조적 변화가 일어날 수 있기 때문이다. 그리고, 혼합 리간드 착물의 장세기( $10Dq$ )를 논의할 때는 평균 환경 법칙(law of average environment:  $\Delta_0 = (1/6)[n\Delta_0^A + (6-n)\Delta_0^B]$ ,  $\text{MA}_n\text{B}_{6-n}$ )을 고려해야 되기 때문이다.

## 2. pH 변화에 따른 $[\text{CrL}_m(\text{OH})_2]^+$ 흡수스펙트럼 변화

Fig.8은 pH 변화에 따른 각 착물 흡수스펙트럼을 나타낸 것으로 개개 종의 흡수 띠는 분명하게 구별된다. 이 경우에  $[\text{CrL}_m(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ ,  $[\text{CrL}_m(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{CrL}_m(\text{OH})_2]^+$  착이온 스펙트럼은 각각 pH = 2, 5, 9에서 얻은 것이다. 그런데, 개개의 착이온 종이 주로 존재하는 pH 범위를 알기 위해 화학종의 분포도(distribution diagram)를 작성해야 한다(Fig.9). 이 때 *cis*- $[\text{CrL}_m(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  착이온의 산해리상수(acid dissociation constant)는 J. Eriksen & O. Mønsted가 얻은  $-\log K_1 = 3.331 \pm 0.012$ ,  $-\log K_2 = 7.019 \pm 0.014$ 를 이용하였다. 본 연구에 참고한 착이온 종에 대한 분포도를 고찰하면 pH  $\leq 3.5$ 에서는  $[\text{CrL}_m(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ ,  $3.5 < \text{pH} < 7$  범위에서는  $[\text{CrL}_m(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+}$ , pH  $\geq 7$  영역에서는  $[\text{CrL}_m(\text{OH})_2]^+$  착이온이 주요한 화학종임을 알 수 있다. 그래서  $[\text{CrL}_m(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 종과 다른 리간드( $\text{L}_a$ :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , mal,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NCS}^-$ , ox)를 반응시켜  $[\text{CrL}_m(\text{L}_a)_n]^+$ 을 합성할 때 용액의 pH  $\approx 2$  정도일 때가 적당하다(Turonek, 1995).

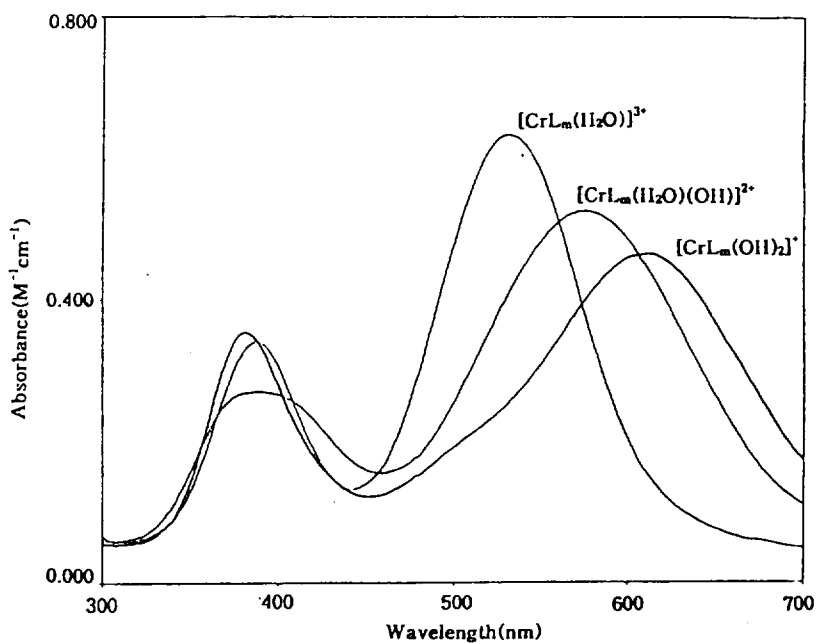


Fig. 8 UV-Visible absorption spectra of  $[\text{CrLm}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ ,  $[\text{CrLm}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+}$  and  $[\text{CrLm}(\text{OH})_2]^+$ .

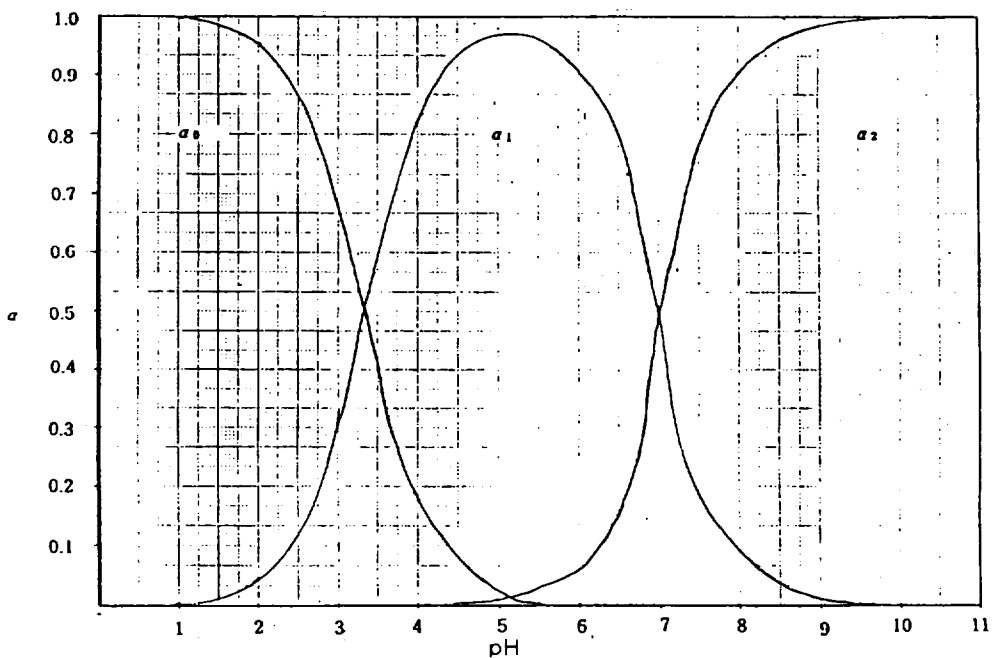


Fig. 9 Distribution diagram of chemical species ( $[\text{CrLm}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ , ( $[\text{CrLm}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+}$ , ( $[\text{CrLm}(\text{OH})_2]^+$ . Acid dissociation constant is used  $-\log K_1 = 3.331 \pm 0.012$ ,  $-\log K_2 = 7.019 \pm 0.014$  by J. Eriksen & D. Mørnsted.

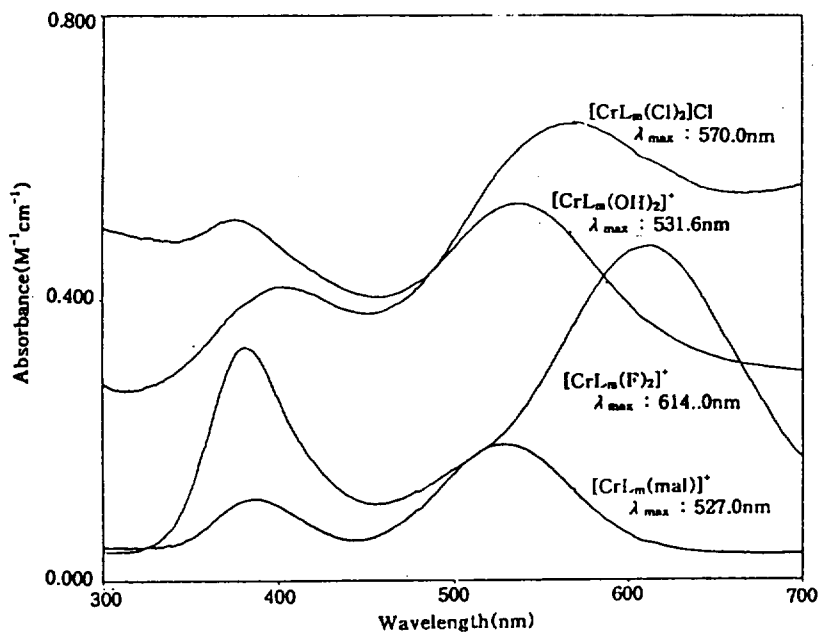


Fig.10 UV-Visible absorption spectra of  $[CrL_m(Cl)_2]Cl$ ,  $[CrL_m(OH)_2]^+$ ,  $[CrL_m(F)_2]^+$  and  $[CrL_m(mal)]^+$ .

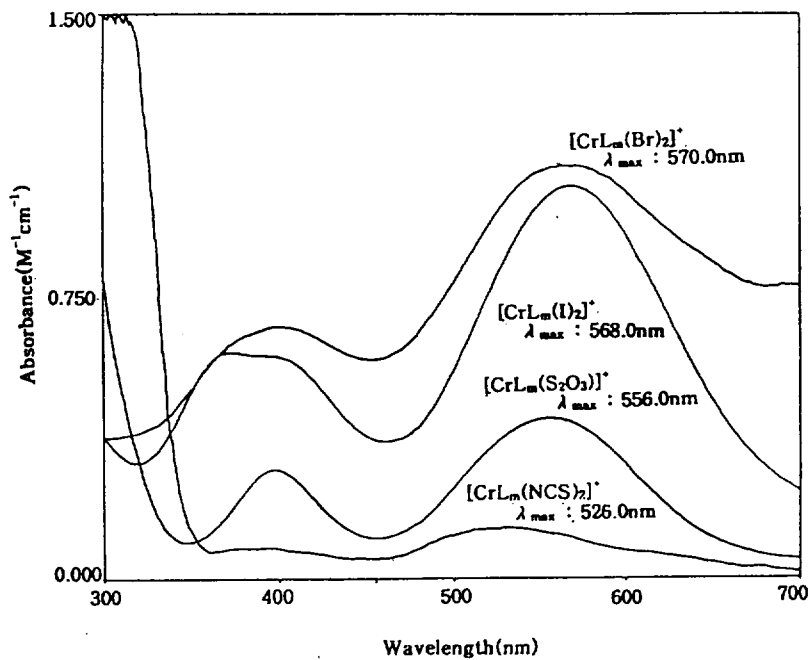


Fig.11 UV-Visible absorption spectra of  $[CrL_m(S_2O_3)]^+$ ,  $[CrL_m(I)_2]^+$ ,  $[CrL_m(Br)_2]^+$  and  $[CrL_m(NCS)_2]^+$ .

### 3. [CrL<sub>m</sub>(L<sub>a</sub>)<sub>n</sub>]ClO<sub>4</sub> 착물의 질량스펙트럼

본 실험에서 합성한 [CrL<sub>m</sub>(L<sub>a</sub>)<sub>n</sub>]ClO<sub>4</sub> 착물의 질량스펙트럼에서 m/e 70 peak는 [CrO + 2H]<sup>+</sup>로 추정되고, [CrC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, [CrC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub> - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>에 해당하는 peak는 각각 m/e 330, m/e 315에서 관찰된다. 그리고, 반대 이온(counter ion)인 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>가 제거된 [CrL<sub>m</sub>(L<sub>a</sub>)<sub>n</sub>]<sup>+</sup> peak가 분자이온 peak 대신에 나타나는데 그 예로서 [CrLF<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (Fig.18) peak는 m/e 374에서 찾을 수 있다. Fig.16에서 보여진 m/e 590 peak는 [CrC<sub>16</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>I<sub>2</sub>]<sup>-</sup>에 해당되고, Fig.15에서 m/e 415, m/e 496 peak는 각각 [CrLBr]<sup>+</sup>, [CrLBr<sub>2</sub>]<sup>+</sup>에 상당한다. 이 때 m/e 496 peak는 Br동위원소 비율을 이용한 m/e: 494: 496: 498 = 1: 2: 1을 만족시켜 준다.

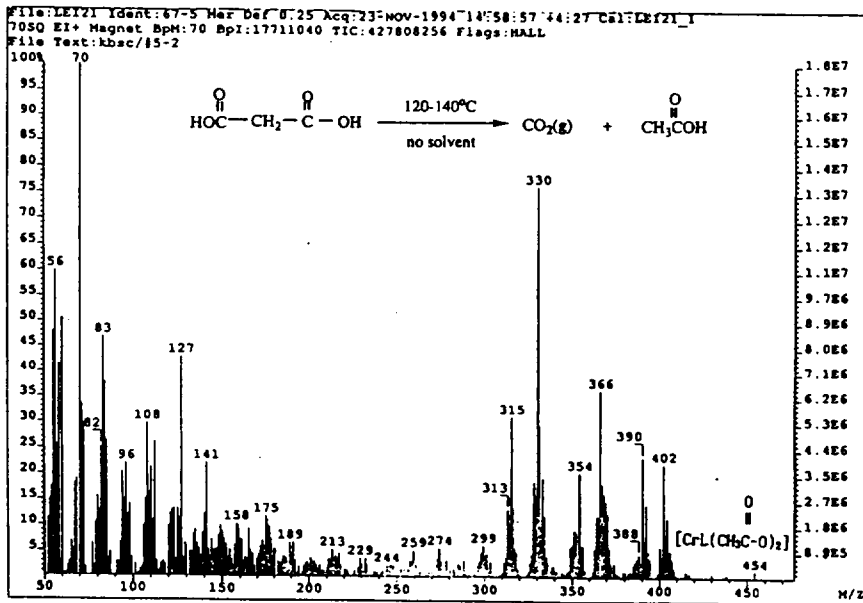


Fig. 12 Mass spectra of [CrL<sub>m</sub>(mal)]<sup>+</sup>.

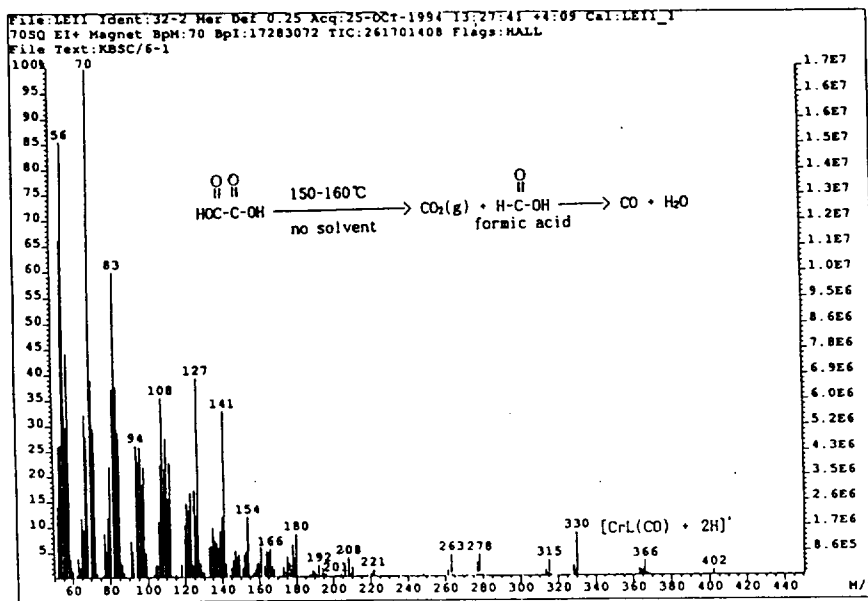


Fig. 13 Mass spectra of  $[\text{CrLm}(\text{ox})]^+$ .

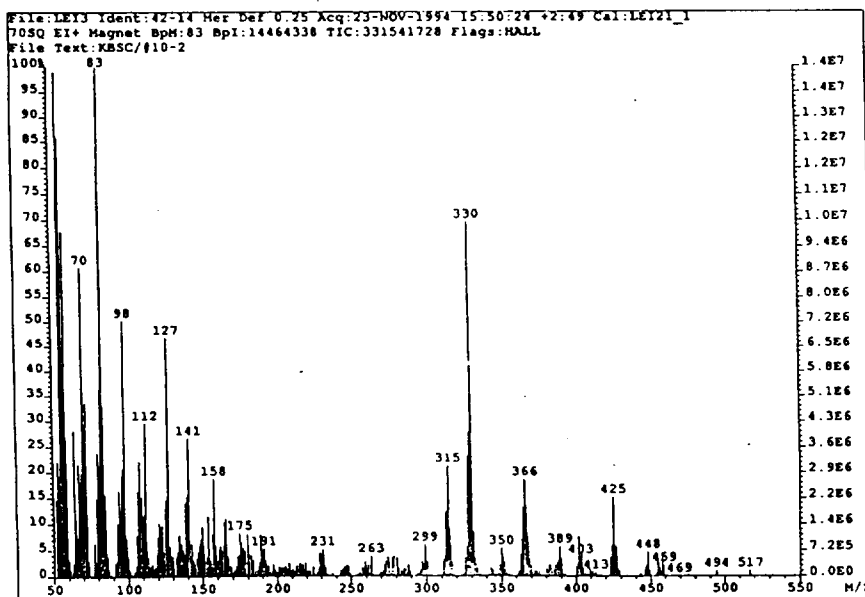


Fig. 14 Mass spectra of  $[\text{CrLm}(\text{NCS})_2]^+$ .



[*cis*-Cr(III)(5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)(La)<sub>n</sub>](CO<sub>3</sub>) (n = 1 or 2) 합성과 성질 17

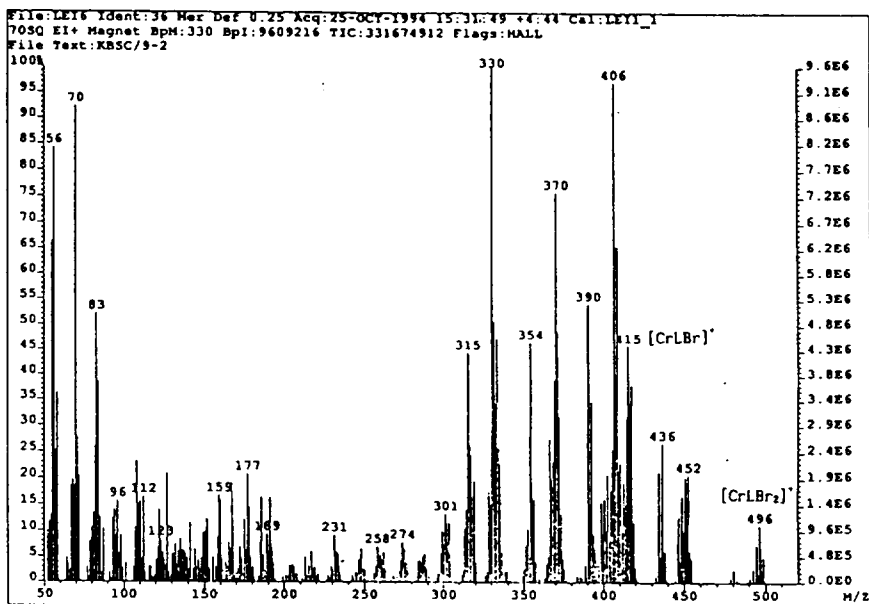


Fig. 15 Mass spectra of  $[\text{CrLm}(\text{Br})_2]^+$

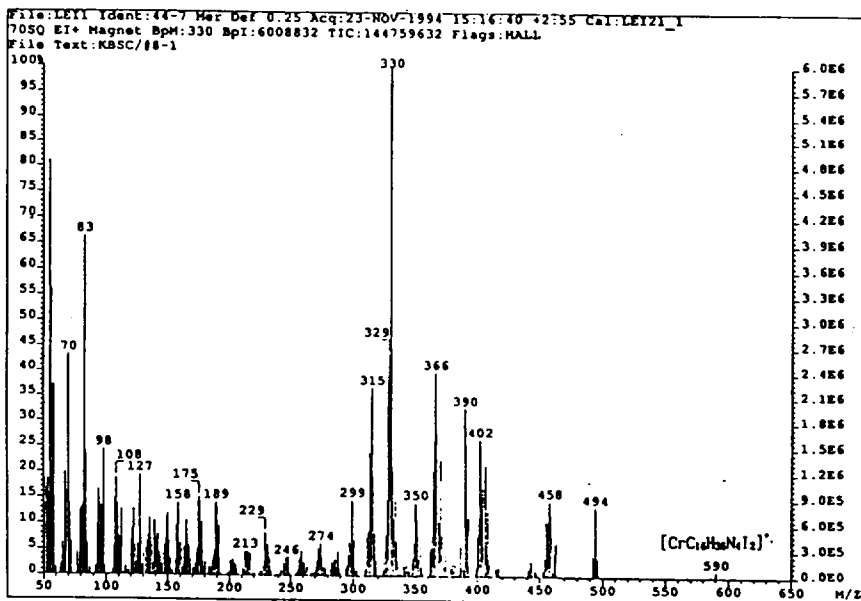


Fig. 16 Mass spectra of  $[\text{CrLm}(\text{I})_2]^+$

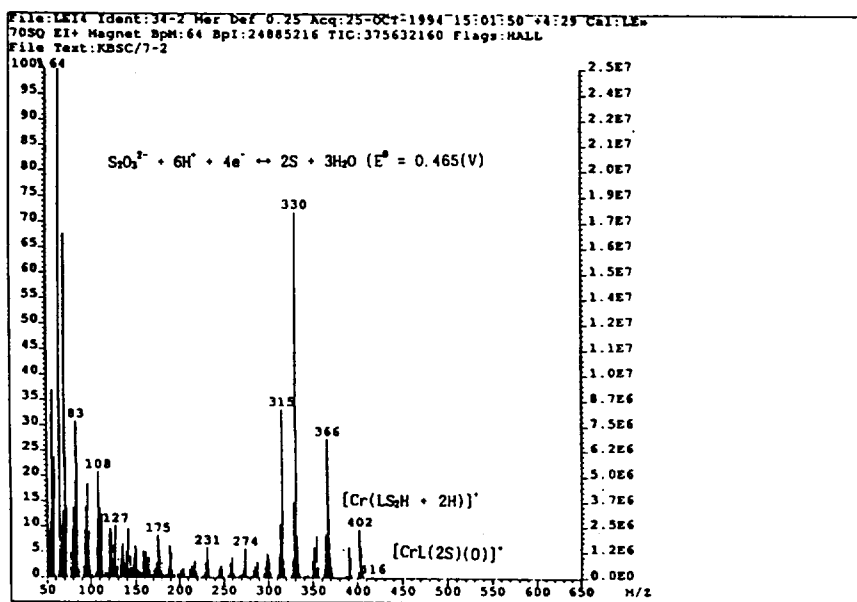


Fig. 17 Mass spectra of [CrLm(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)]<sup>-</sup>.

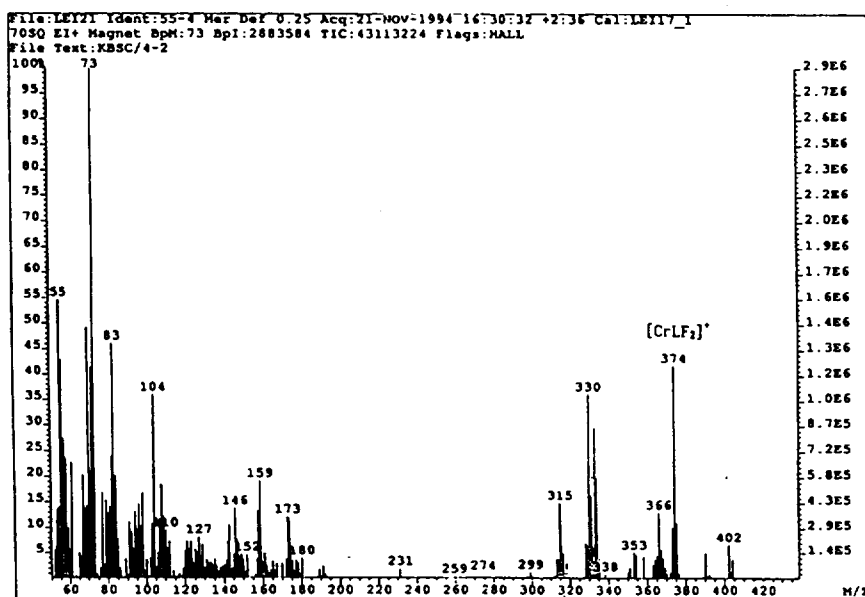


Fig. 18 Mass spectra of [CrLm(F<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>.

착물과 결합하는 다른 리간드가 malonate, oxalate, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 등일 때는 (1), (2), (3), (4)처럼 용이한 열분해 및 산화-환원 반응의 결과로부터 고찰할 수 있다. 그 예로서 Fig. 12에서 m/e 454 peak는 (1)과 같은 방법으로 [CrLm(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]에 상당한다. (Kiefer, 1995).

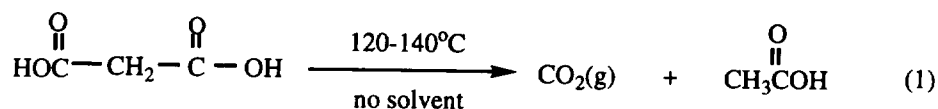
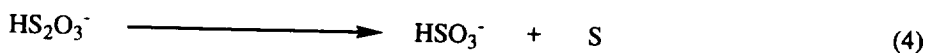
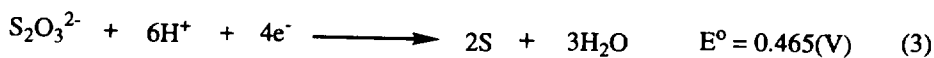
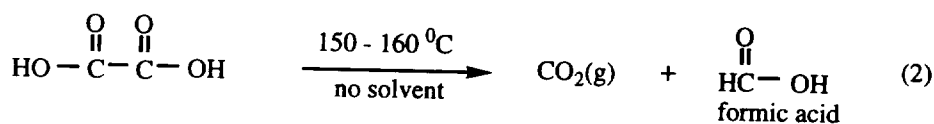


Fig.13에서 m/e 366 peak와 m/e 402 peak는 [CrL(CO) + 2H]<sup>+</sup> 및 [CrL(CO)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> + 2H]<sup>+</sup>에 해당하는 것으로 추정할 수 있으며, 이 결과는 반응(2)로부터 자료를 얻을 수 있다.



반응식 (3)과 (4)의 결과로 Fig. 17에서 m/e 402, m/e 416 peak는 각각 [Cr(LmS<sub>2</sub>H + 2H)<sup>+</sup>, [CrLm(2S)]<sup>+</sup>에 상당하는 것으로 추정할 수 있다.

## 참 고 문 헌

1. Gabriele, B.: Electrochemistry of Fe(I) porphyrins in the presence of carbon monoxide, *Inorg. Chem.*, 33: 1972-1978(1994)
2. Etsuko, F. and Carol, C.: C-H bond activation by Co(I) macrocycles, *Inorg. Chem.*, 33: 1729-1730(1994)
3. Balch, A. L.: Isolation and characterization of an iron biliverdin-type complex that is formed along with verdohemochrome during the coupled oxidation of Fe(II)-octaethylporphyrin, *J. Am. Chem. Soc.*, 115: 9056-9061(1993)
4. Eriksen, J.: Chromium(III) complexes of macrocyclic ligands, *Acta Chemica Scandinavica A*, 37: 579-584(1983)
5. Curtis, N. F.: A convenient synthesis of the tetraazamacrocyclic ligands trans-[14]-diene, teta, and tatb, *J. C. S. Perkin I*, 591-593(1975)
6. Desreux J. F.: Nuclear magnetic resonance spectroscopy of lanthanide complexes with a tetraacetic tetraazamacrocycle, *Inorg. Chem.*, 19: 1319-1324(1980)
7. Sessler J. L.: Gadolinium(III) texaphyrin : A novel MRI contrast agent, *J. Am. Chem. Soc.*, 115: 10368-10369(1993)
8. Turonek M. L. and Duckworth P. A.: Equilibrium and kinetic studies of complexes of the pendant donor macrocycles THEC-12 and THEC-15, *Inorganica Chemica Acta*, 230: 51-57(1995)
9. Kiefer G. E.: Synthesis, crystal structure, and potentiometry of pyridine-containing tetraazamacrocyclic ligands with acetate pendant arms, *Inorg. Chem.*, 34: 2225-2232(1995)