

Synthesis and Characterization of Pr(III)-, Sm(III)-, Gd(III)-, Dy(III)-[18]HAM Complexes

변 중 철 · 정 덕 상 · 한 충 훈 · 박 신 복
제주대학교 화학과

Jong-Chul Byun, Duk-Sang Jung, Chung-Hun Han, Shin-Bok Park
Dept. of Chem, Cheju National University, Cheju 690-756

Abstract

Lanthanide(III) and mercury(II) complexes of the 18-membered hexaaza Schiff base macrocycle 2,11,17,26,31,32-hexaazapentacyclo[26.2.1.1^{12,16}.0^{4,9}.O^{19,14}]dotriaconta-1(31),2,4,6,8,10,12,14,16(32),17,19,21,23,25,27,29-hexadecane([18]HAM) have been synthesized by the metal template condensation of phthalic dicarboxaldehyde and 2,6-diaminopyridine. Discrete mononuclear complexes [Pr([18]HAM)(NO₃)(OH)]NO₃ · 2H₂O, [Sm([18]HAM)(NO₃)(H₂O)(OH)]NO₃ · 2H₂O, [Gd([18]HAM)(NO₃)(H₂O)(OH)]NO₃ · 3H₂O, [Dy([18]HAM)(NO₃)₂(H₂O)₂]NO₃ · 2H₂O, and [Hg([18]HAM)(H₂O)₂(ClO₄)]ClO₄ · nH₂O have been synthesized by using the respective hydrated lanthanide(III) nitrate and mercury(II) perchlorate as the template. The lanthanide(III)-macrocylic complexes (lanthanide(III)-[18]HAM) was decomposed by c-HClO₄, forming [18] HAM and liberating the lanthanide(III) ion.

Co(II)-, Ni(II)-, Cu(II)-complexes of acyclic, potentially tridentate compartmental Schiff bases ([9]acy) complexes containing d-metal ion Co(II), Ni(II), and Cu(II) ion have been prepared by using metal template condensation of phthalic dicarboxaldehyde and 2,6-diaminopyridine.

The complexes and macrocycle were characterized by elemental analysis, fast atom bombardment mass spectrometry, infrared spectroscopy, and molar conductivity.

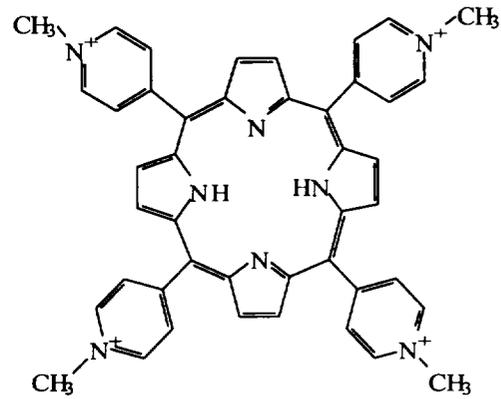
The template potential of the lanthanide(III) cations of various sites in the assembly of [18]HAM is due to the flexibility of the macrocycle to adapt to the geometrical requirements of the metal ions and to the steric demands of the exocyclic ligands

I. 서론

수용성 porphyrin 및 metalloporphyrin과 DNA간의 상호작용에 관한 연구는 최근에 관심의 대상이 되고 있다.^{1)~4)} 이런 측면에는 3가지 정도의 관찰 결과가 내포되어 있다. 첫째, DNA-porphyrin간의 결합에 내재하고 있는 2가지의 기본적인 방식 - 층간삽입(intercalation) 및 외부결합(outside binding) - 이 항암제(anti-cancer drug)와 DNA간의 결합 모형으로 이용될 수 있다. 둘째, 어떤 porphyrin은 감광제(photosensitizer)이며, 이는 암에 대한 광역학적 치료(photodynamic therapy)에 유용하게 이용될 수 있다. 셋째, porphyrin이 AIDS에 상당하는 병원체(virus), HIV- I에 대한 방해 성분이라는 증거가 있다.^{5), 6)}

porphyrin-DNA결합 방식과 이의 결합에 미치는 인자를 이해할 수 있으면 일반적인 DNA 결합 형태를 파악할 수 있을 것이다. 전형적 삽입반응은 DNA 결합체(DNA binder)의 소수성, 극성, 평면부분과 관련 있지만, 삽입물(intercalator)과 DNA 사이에 수소결합과 정전기적 및 쌍극자-쌍극자간의 상호작용도 중요하다. 반면에 외부결합에는 정전기적 및 수소결합성 상호작용이 상당한 역할을 하지만 소수성 영향은 별로 중요하지 않다. 물론, 입체적 장애 혹은 평면성(planarity) 결여가 내재할 때는 삽입 반응은 곤란하지만 외부결합이 촉진된다.^{5)~12)}

최근까지 porphyrin-DNA 상호작용에 대한 대부분의 연구 결과는 *meso*-tetrakis(4-*N*-methylpyridiniumyl)porphyrin(TMpyP[4])과 이의 금속 유도체(metal derivatives)에 집중되어 있다.^{13)~15)} 이들과 함께 다른 양이온성 porphyrin 고찰 결과들을 조합해 보면, 다양한



meso-tetrakis(4-*N*-methylpyridiniumyl)porphyrin(TMpyP[4])

물리화학적 및 생화학적 기교가 삽입방법과 외부 결합 연구에 이용되고 있음을 인지할 수 있다.^{15), 16)} 축방향리간드가 존재하지 않거나 약한 축방향 리간드를 가지고 있는 금속착물 {Ni(II), Cu(II), Au(III)-TMpyP[4]}도 GC차리에 삽입 반응을 일으킬 수 있다.

Nakamoto와 이의 공동 연구자들은 Ni(II), Cu(II), Co(III)이온과 용해성 TMpyP[4] 및 이의 관련 porphyrin 화합물에 대해 resonance Raman spectroscopy를 연구하였다. 이 경우에 용해성 porphyrin이 다양한 DNA 증합체와 결합할 때 관찰되는 특성적인 변화는 DNA 결합 방식이라는 것이 제시되었다. Nakamoto 실험실에서 이와 같은 포괄적인 접근법에 의하면, DNA-porphyrin결합 연구에 resonance Raman spectroscopy가 상당히 효과적임이 밝혀졌다.¹⁷⁾

특히, 수용성 metalloporphyrin, NiTMpyP[4]가 관심의 대상이 되고 있으며, 이것은 수용액에서 4배위 형태와 6배위 형태(diaqua-complex)의 혼합물로 존재한다. 이의 수용액에 acetone을 첨가할 때 4- : 6-배위 착물의 비가

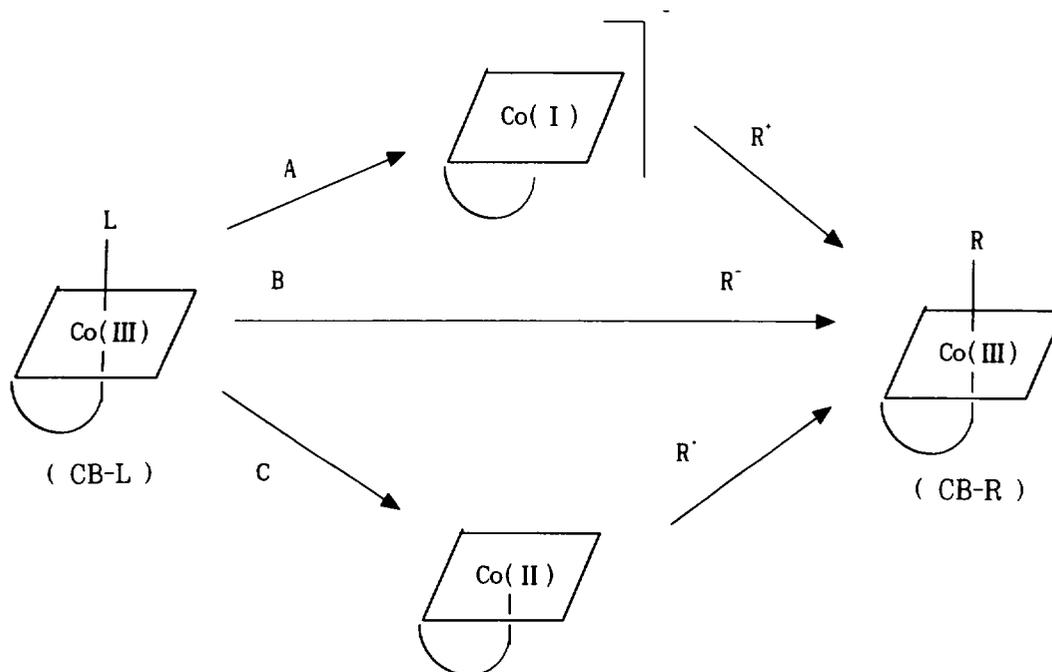
변한다. 즉, 이 비값($\frac{D(4)}{D(6)}$)은 porphyrin의 환경에 민감함을 알 수 있다. 이 2가지 화합물의 가시선 흡수스펙트럼에서 Soret peak의 세기와 위치 — 4-배위종 : 418nm, diaquaform : 440nm — 가 상이하다. 이와 같이 porphyrin에 대한 광학적 연구는 양이온성 porphyrin과 DNA간의 결합성 고찰에 중요한 역할을 할 것이다. 그러나, porphyrin-DNA 결합이 형성될 때 Soret band의 세기와 위치가 변하기 때문에 비값, $\frac{D(4)}{D(6)}$ 분석이 난해할 수 있다. 또한, 전자 흡수스펙트럼 변화는 porphyrin 환경의 사소한 변화에도 민감하다.^{18), 19)}

다른 한편으로는 NiTMpyP[4]의 각 형태와 관련된 특성적인 Raman band는 비, $\frac{D(4)}{D(6)}$ 변화 분석에 더욱 직접적으로 이용할 수 있다. 4-배위화합물만 삽입반응을 일으킬 수 있기 때문에, porphyrin이 송아지 흉선(calf thymus) DNA와 결합하면 6-배위종과 관련된 Raman band는 사라질 것이다. 물론, porphyrin이 AT부분과 결합할 때도 이 6-배위 띠는 관찰되지 않을 것이다. 최근에 Nakamoto 공동 연구자들은 nickel *meso*-tetrakis(2-*N*-methylpyridiniumyl)porphyrin, NiTMpyP[2]을 포함한 다른 porphyrin에 대해 연구 영역을 확장하였다. NiTMpyP[2]착물도 4-, 6-배위 형태의 특성에 상당하는 Soret band가 410, 428nm에서 각각 나타난다. 그러나, 이는 입체적 장애 때문에 DNA에 삽입반응을 일으키지 않는 것으로 밝혀졌다.^{19), 20), 21)}

cobalamin(CB-L)에 대한 무기화학적 측면에서는 축상리간드(axial ligand)의 변화에 의해 일어날 수 있는 다양한 특성을 논의할 수 있다. 이와 관련하여 organylcobalamin(CB-R)

(R = alkyl, alkenyl, alkynyl) — 축상 리간드의 주게원자(donor atom)가 “ C ” 인 유도체 — 의 합성법을 고찰하는 것이 중요하다 (Scheme 1). 현재까지는 전형적인 alkynylcobalamin인 ethynylcobalamin(CB-CCH)에 대한 리간드원(source)으로서 bromoethyne을 이용하여 path A에 따라 합성하였다. 이 때 부산물로서 bromoethylencobalamin(CBCHCHBr)이 형성되지만, ethynyl 화합물이 순수한 형태로 분리될 수 있다. path B에 의한 직접적 합성법으로 더욱 편리하게 alkynylcobalamin을 얻을 수도 있다. 그러나, 이와 같이 cobalamin과 반응시킬 때 수용액에서 실시하면 alkynyl 음이온을 처리할 수가 없다. 반면에 액체 NH₃는 이와 같은 음이온에 대해 우수한 용매이다. 액체 NH₃는 물과 유사한 용매이고, CB-L의 corrin 부분이 7개의 carboxylic amide group을 내포하고 있기 때문에 이 용매가 cobalamin에 적당한 것으로 예측할 수 있다. 사실상 cobalamin은 액체 NH₃에 용이하게 용해한다. 부가적으로 NH₃에 대한 증발-응축을 되풀이하면, 결정수가 화합물로부터 제거되거나 상당히 감소될 수 있다. 실제로 cyanocobalamin 용액을 연속적으로 4회 증발시키면 조성이 CB-CN · ½NH₃인 생성물을 얻을 수 있다.

aquacobalamin{[CB-OH₂]⁺ Cl⁻ · 17H₂O}에서 용매화 물(solvation water)과 축상 아쿠아 리간드(axial aqua ligand)는 ammonia에 의해 치환되어 ammincobalamin{[CB-NH₃]⁺ Cl⁻ · ½NH₃ · H₂O}으로 된다. 이런 무수 ammincobalamin은 alkynylcobalamin 합성에 적당하다. ammono-system의 ammincobalamin과 aqua-system의 aquacobalamin에서 축상 리간드는 양호한 이탈기이다. 그러나, 물과 달리 ammonia



Scheme 1. The three possibilities for the synthesis of organylcobalamins, CB-R from cobalamins, CB-L.

는 alkynyl anion에 양성자 첨가반응(protonation)을 일으키지 않기 때문에 산도(acidity)가 상이함을 알 수 있다.²⁰⁾

본 논문에서는 porphyrin 및 metallo-porphyrin과 DNA간의 상호작용과 magnetic resonance imaging(MRI) contrast-enhancing agent^{22), 23), 24)}에 관한 연구의 모형화합물(model compound)로서 lanthanide-hexaaza[18] macrocycle([18]HAM : Lm)²²⁾ 착물에 대해 고찰하기 위해 다음과 같은 몇 가지 실험과정을 수행했다.

i) lanthanide(III) nitrate hexahydrate, phthalic dicarboxaldehyde, 2,6-diaminopyridine의 acetonitrile 용액으로부터 4f 전이금속(Ln(III) = Pr, Sm, Gd, Dy)-거대고리 리간드,

[18]HAM 착물을 합성한다.

- ii) lanthanide(III) nitrate 대신에 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하여 i)과 같은 방법으로 Hg(II)-거대고리 착물을 합성한다.
- iii) lanthanide(III) nitrate 대신에 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 혹은 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 i)과 같은 방법으로 Cu(II), Ni(II), Cu(II)-거대고리 착물합성을 시도한다.
- iv) lanthanide(III)-[18]HAM 착물로부터 금속을 제거하고 [18]HAM 리간드를 얻는다.
- v) 이들 화합물의 화학식 및 성질을 확인하기 위하여 원소분석, 전기전도도, IR spectrum, mass spectrum 등을 측정한다.

II. 실험

1. 시약 및 분석기기

실험에 이용한 시약은 phthalic dicarboxaldehyde, 2, 6-diaminopyridine, Pr(NO₃)₃ · 6H₂O, Sm(NO₃)₃ · 6H₂O, Gd(NO₃)₃ · 6H₂O, Dy(NO₃)₃ · 6H₂O, Hg(ClO₄)₂ · 2H₂O, Co(CH₃COO)₂ · 4H₂O, Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O, Cu(CH₃COO)₂ · 4H₂O, acetonitrile, diethyl ether, HClO₄, NaClO₄, DMSO, DMF, benzene, 그리고 methanol 등으로 Aldrich 혹은 Sigma 제품을 사용하였다. acetonitrile 용매는 무수상태로 정제하여 착물합성에 이용하였다.²⁵⁾

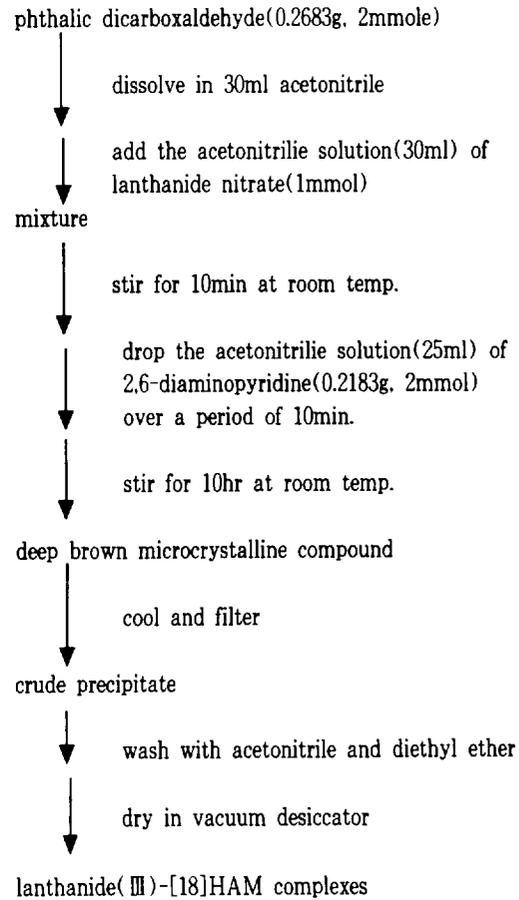
착물들은 Elementar Analysensysteme (GmbH Vario EL)을 사용하여 원소 분석을 하였고, DMSO 용액하에서 ORION Model 162 Conductivity Temperature Meter를 사용하여 전기 전도도를 측정하였다. 착물의 DMSO 용액의 전자흡수스펙트럼은 KONTRON UVIKON 860 UV-VIS Spectrophotometer로부터 얻었다. 질량 스펙트럼은 VG70-VSEQ FAB Mass Spectrometer (VG A-nalitical, UK)으로 측정하였는데, 이 때 FAB condition으로 FAB source와 matrix는 각각 35keV Cs⁺ ion beam과 glycerol을 사용하였다. 적외선 스펙트럼은 FT-IR Spectrometer (Bio-Red FTS60)을 사용하여 측정하였다.

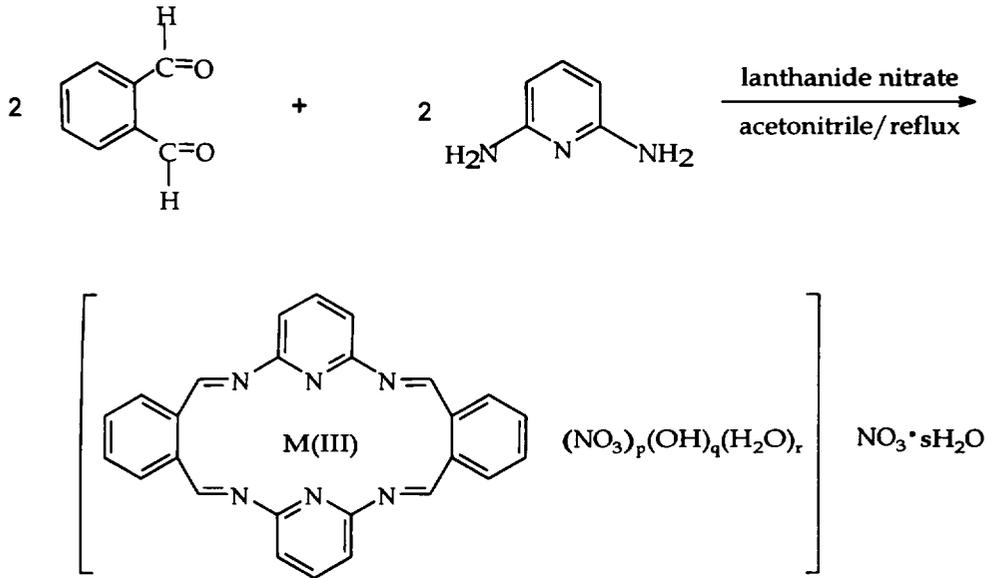
2. lanthanide(III) 거대고리 착물 합성

이들 착물의 합성은 V. Arul Joseph Aruna & V. Alexander²²⁾법을 다소 수정 · 실시하였다. phthalic dicarboxaldehyde(0.2683g, 2mmole)의 acetonitrile(30ml)용액에 lanthanide nitrate

(1mmol)의 acetonitrile(30ml) 용액을 첨가한다. 이 혼합물을 실온에서 10분 정도 교반시킨 후에 2, 6-diaminopyridine(0.2183g, 2mmol)의 acetonitrile(25ml) 용액을 천천히 적가한다. 이때 적가 시간은 10분 이상 소요되며, 이 혼합물은 10시간 이상 저어 준다. 이것을 실온까지 냉각시켜 여과한 후에 acetonitrile과 diethyl ether로 세척한다. 이 때 acetonitrile은 Fisher (HPLC grade)제품을 CaH₂로 처리하여 이용한다.

Scheme 2. Preparation of lanthanide(III)-[18]HAM complexes





3. Hg(II)-거대고리 착물 합성

phthalic dicarboxaldehyde(0.26826g, 2mmole)의 acetonitrile(30ml)용액에 Hg(ClO₄)₂ · 2H₂O의 acetonitrile(1mmole / 30ml)을 천천히 적가한다. 이 혼합 용액을 실온에서 10분 정도 저어준 후에 2,6-diaminopyridine의 acetonitrile 용액(0.21826g, 2mmole / 25ml)을 서서히 첨가한다. 이 경우에 용액 첨가 시간은 10분 정도 걸리며 이 반응 혼합 용액은 10시간 이상 교반 시킨다. 이것을 실온에서 냉각시켜 여과한 후에 acetonitrile에 이어 diethyl ether로 세정한다.

Ln(III)- 및 Hg(II)-거대고리 착물 합성법과 유사한 과정으로 Co(II)-, Ni(II)-, Cu(II)-거대고리 착물을 얻으려고 노력했지만, 거대고리 화합물 합성에는 성공하지 못했다. 이 때 출발물질로 Co(II), Ni(II), Cu(II) 이온의 염으로는 Co(CH₃COO)₂ · 4H₂O, Ni

(CH₃COO)₂ · 4H₂O, Cu(CH₃COO)₂ · 4H₂O를 이용했다. 그러나, 이 경우에 얻은 것은 Co(II)([9]chel), Ni(II)([9]chel), Cu(II)([9]chel) 착물이었으며, [9]chel는 거대고리 [18]HAM가 ½등분된 상태이다.

4. 거대고리 화합물([18]HAM) 합성

25ml methanol에 lanthanide 거대고리 착물(1mmol)의 현탁액을 만든 후에 과량의 진한 HClO₄ 10mmol를 서서히 적가하고 7시간 정도 환류시킨다. 이 때 형성된 결정성 생성물을 여과하고 methanol과 diethyl ether로 세정한다. 이로부터 순수한 화합물을 얻기 위하여 DMSO 혹은 DMF에 용해시켜 ether 또는 ether-benzene 혼합용매를 첨가하여 결정화시킨다. 이런 식으로 얻은 결정, [18]HAM은 진공하 calcium chloride에서 건조 · 보관한다.

III. 결과 및 고찰

1. 착물 및 거대고리 화합물 합성

lanthanide(III)이온은 2,6-diaminopyridine과 phthalic dicarboxaldehyde의 Schiff base 축합 반응을 촉진시켜 '2 + 2' 대칭성 거대고리([18]HAM) 착물을 형성한다. 이 때 lanthanide(III) 양이온은 다음과 같은 3가지 형태의 착물을 형성한다(Table 3).

- i) bis(nitrato)(aqua)착물 : $[Dy([18]HAM)(NO_3)_2(H_2O)_2]NO_3 \cdot H_2O$
- ii) (nitrato)(hydroxo)착물 : $[Pr([18]HAM)(NO_3)(OH)]NO_3 \cdot 2H_2O$

- iii) (nitrato)(aqua)(hydroxo)착물 : $[Ln([18]HAM)(NO_3)(H_2O)(OH)]NO_3 \cdot nH_2O$ (Ln = Sm^{3+} , Gd^{3+})

lanthanide(III) nitrate 존재하에 Schiff base 축합반응이 무수 ethanol 혹은 methanol에서 실시되면 확실치 않은 조성을 가진 화합물이 얻어진다. 이런 경우에 용매로서 무수 acetonitrile를 이용하면 불연속적 일해 착물이 순수하게 생성된다. lanthanide(III) chloride의 ethanol 용액에서 유기전구체(organic precursor)의 Schiff base 축합반응에서는 $[Ln([18]HAM)Cl_3(C_2H_5OH)] \cdot H_2O$ 가 형성된다. 그리고, Pr-, Sm-, Gd-, Dy-[18]HAM 착물들은 $HClO_4$ 로 처리하면 자유거대고리, [18]HAM을 얻을 수

Table 1. Stereochemistries of compounds of Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Hg^{2+}

Coordination number	Stereochemistry	Zn	Cd	Hg
2	Liner	$ZnEt_2$	$CdEt_2$	$[Hg(NH_3)_2]^{2+}$
3	Planar	$[ZnMe(NPh_3)_2]$		$[HgI_3]^-$
4	tetrahedral	$[M(H_2O)_4]^{2+}$, $[M(NH_3)_4]^{2+}$	$[MCl_4]^{2-}$	$[Hg(SCN)_4]^{2-}$
5	Planar	$[Zn(glycyl)_2]$		
	Trigonal bipyramidal	$[Zn(terpy)Cl_2]$	$[CdCl_5]^-$	$[Hg(terpy)Cl_2]$
	Square pyramidal	$[Zn(S_2CNEt_2)_2]$	$[Cd(S_2CNEt_2)_2]$	$[Hg(N(C_2H_4NMe_2)_3)I]^+$
6	Octahedral	$[Zn(en)_3]^{2+}$	$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$	$[Hg(C_5H_5NO)_6]^{2+}$
7	Pentagonal bipyramidal	^(a) $[Zn(H_2dapp(H_2O)_2)]^{2+}$	^(b) $[Cd(quin)_2(NO_3)_2H_2O]$	
8	Distorted dodecahedral	^(c) $[Zn(NO_3)_4]^{2-}$		
	Distorted square antiprismatic			$[Hg(NO_2)_4]^{2-}$

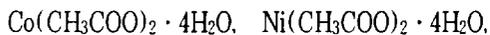
(a) H_2dapp : 2,6-diacetylpyridinebis(2'-pyridylhydrazone)

(b) The 2 nitrate ions are not equivalent(both are bidentate but one is coordinated symmetrically, the other asymmetrically) and the structure of the complex is by no means regular.

(c) The distortion arises because the bidentate nitrate ions are coordinated asymmetrically to such an extent that the stereochemistry may alternatively be regarded as approaching tetrahedral.

있다.

Hg(II)이온 존재하에서도 2,6-diaminopyridine과 phthalic dicarboxaldehyde의 Schiff base 축합반응에 의해 Hg(II)-거대고리 착물이 형성된다. 이 때 이용되는 염은 산화 상태가 +2인 Hg(ClO₄)₂·H₂O를 사용하였다. 여기서 d¹⁰전자배치를 가지는 Zn(II), Cd(II), Hg(II) 착물의 입체화학에 대해 고찰해 보면 Hg(II)-착물의 구조 및 특성을 다소 이해할 수 있을 것이다(Table 1). Hg(II)는 동족(congener)의 원소 중에 다소 크지만, 일반적으로 사면체 입체화학을 취하게 된다. 그래서, 동족의 다른 것과 비교할 때, Hg(II)이온은 팔면체 6배위착물의 형성에 대한 경향성이 작다. 팔면체 기하구조로 존재할 때는 2개의 결합길이는 짧고 4개는 길게 됨으로써 상당히 찌그러지게 될 것이다. 극단적인 형태로 뒤틀림이 일어나면, Hg(II)의 특성인 2-배위 선형입체화학(2-coordinate, liner stereochemistry)을 생성시킬 것이다. 이런 결과가 organozinc와 organocadmium 화합물에도 나타나지만 Hg(II)의 경우에는 중요한 입체화학들 중의 하나이다. 이 사실은 다양한 혼성화계(hybridization scheme)와 관련한 여기에너지(promotional energy)에 의하여 설명되어 왔지만, Hg(II)이온 d¹⁰전자배치의 훨씬 더 큰 변형능력(deformability)의 결과로써 의미를 부과할 수 있다. 즉, 2개의 리간드가 z축의 맞은편으로부터 Hg(II)양이온에 접근할 때 발생하는 변형은 xy평면에 전자밀도를 증가시키기 때문에 다른 리간드의 접근을 불리하게 한다. 배위수가 7이상인 Hg(II)-화합물의 존재는 희귀하지만 산소주게원자를 가지고 있는 두자리리간드(bidentate : NO₃⁻, NO₂⁻) 등에서 찾아 볼 수 있다.²⁶⁾



그리고 Cu(CH₃COO)·H₂O에 의한 축합반응의 결과로는 Co(II)-, Ni(II)-, Cu(II)-거대고리 착물이 형성되지 않았다. 이 결과는 Table 2에서 알 수 있는 것처럼 제일 전이금속이온은 Hg²⁺과 lanthanide(Ln³⁺) 이온보다 유효반지름이 훨씬 작은 것과 관계가 있을 것이다. 즉, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ 이온들의 일반적인 배위수는 4 혹은 6인 반면에 Ln(III) 이온들은 8이상의 경우가 상당히 많다.

2. 용액의 전기 전도도

Pr(III)-, Sm(III)-, Gd(III)-, 그리고 Dy(III)-거대고리 착물을 HClO₄로 처리하여 얻은 (H[18]HAM)(ClO₄)(CH₃OH)·3H₂O의 몰전도도(molar conductivity), λ_M가 70~140 (ohm⁻¹cm²mol⁻¹) 범위라는 것은 1 : 1 전해질(electrolyte)의 특성에 상당한다. 즉, 이 염의 화학식을 [H[18]HAM]ClO₄·CH₃OH·3H₂O로 표현하는 것은 다른 분석 결과와 일치한다(Table 3). 또한, Pr(III)-, Sm(III)-, Gd(III)-, Dy(III)-, 그리고 Hg-거대고리 착물의 몰전도도(molar conductivity)는 1 : 1 전해질 특성에 해당하는 103~133(ohm⁻¹cm²mol⁻¹) 범위의 값을 가진다.

3. lanthanide(III)-, mercury(II)-착물의 FAB 질량스펙트럼

FAB 질량스펙트럼은 분자 이온(molecular ion)에 의한 봉우리(peak)로 구성된다. 이 때 Pr-, Sm-, Gd-, Dy-, Hg-거대고리착물의 분자 이온은 각각 [PrLm(NO₃)(OH)]⁺, [SmLm(NO₃)(H₂O)(OH)]⁺, [GdLm(NO₃)(OH)]⁺, [DyLm(NO₃)₂(H₂O)₂]⁺, 그리고 [HgLm(ClO₄)

Table 2. Comparison of transition metal ions and lanthanide ions.

	Lanthanide ions	First series transition metal ions
Metal orbitals	4f	3d
Ionic radii	106~85pm(1.06~0.85 Å)	75~60pm(0.75~0.6 Å)
Common coordination numbers	6, 7, 8, 9	4, 6
Typical coordination polyhedra	Trigonal prism, square antiprism, dodecahedron	Square plane, tetrahedron, octahedron
Bonding	Little metal-ligand orbital interaction	Strong metal-ligand orbital interaction
Bond direction	Little preference in bond direction	Strong preference in bond direction
Bond strengths	Bond strengths correlate with electronegativity, decreasing in the order: F ⁻ , OH ⁻ , H ₂ O, NO ₃ ⁻ , Cl ⁻	Bond strengths determined by orbital interaction, normally decreasing in following order: CN ⁻ , NH ₃ , H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻
Solution complexes	Ionic: rapid ligand exchange	Often covalent: covalent complexes may exchange slowly

Table 3. Analytical results for the prepared ligand([18]HAM) and lanthanide(III) complexes of [18]HAM.

Complexes	Yield (%)	Anal.(%)						λ_{max}^{a} (log ϵ)	λ_M^{b} Scm ² mol ⁻¹
		Calc.			Found				
		C	H	N	C	H	N		
[H[18]HAM]ClO ₄ · CH ₃ OH · 3H ₂ O		53.95	4.83	13.99	53.80	4.16	13.52		98
[PrL _m (NO ₃)(OH)]NO ₃ · 2H ₂ O	70	42.63	3.16	15.29	42.92	3.57	15.17	327(432)	133
[SmL _m (NO ₃)(H ₂ O)(OH)]NO ₃ · 2H ₂ O	74	41.09	3.31	14.74	41.90	3.60	14.95	325(427)	124
[GdL _m (NO ₃)(OH)]NO ₃ · 4H ₂ O	74	39.79	3.46	14.27	39.39	3.36	14.71	326(426)	103
[DyL _m (NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂]NO ₃ · H ₂ O	78	38.22	2.96	15.43	38.83	3.09	15.28	322(423)	108

Ⓐ In DMSO(25°C) Ⓑ In DMSO(20°C)

(H₂O)₂]⁺로 표현된다. 분자 이온은 토막내기 과정(fragmentation)에 의해 다양한 종을 산출한다. 금속을 포함하는 토막은 금속이온을 잃고 {H_w([18]HAM) · xH₂O + yH}⁺와 같은 종들을 형성한다. 즉, 대부분의 착물에서 리간드는 FAB조건하 탈금속반응(demetalation) 동안에 환원된다. {H_w([18]HAM) · xH₂O + yH}⁺

종의 생성은 [18]HAM에 존재하는 azomethine 기 4개 중에 1개가 가수분해되어 carbinolamine 유도체, [18]HAM · H₂O가 나타남을 암시한다. 이 때 거대고리의 환원이 수반되는 경우도 있지만, 그렇지 않은 경우도 있다(Figure 1, 2).

Pr(III)-, Sm(III)-, Gd(III)-, Dy(III)-[18]HAM 착물로부터 얻은 거대고리 리간드,

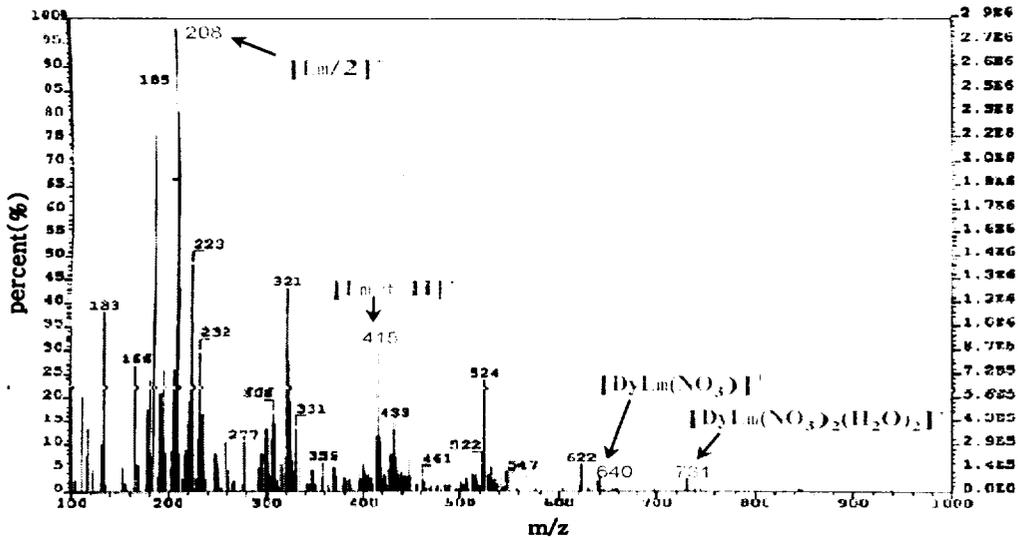


Figure 1. FAB-mass spectrum of $[Dy([18]HAM)(NO_3)_2(H_2O)_2]^+$ complex.

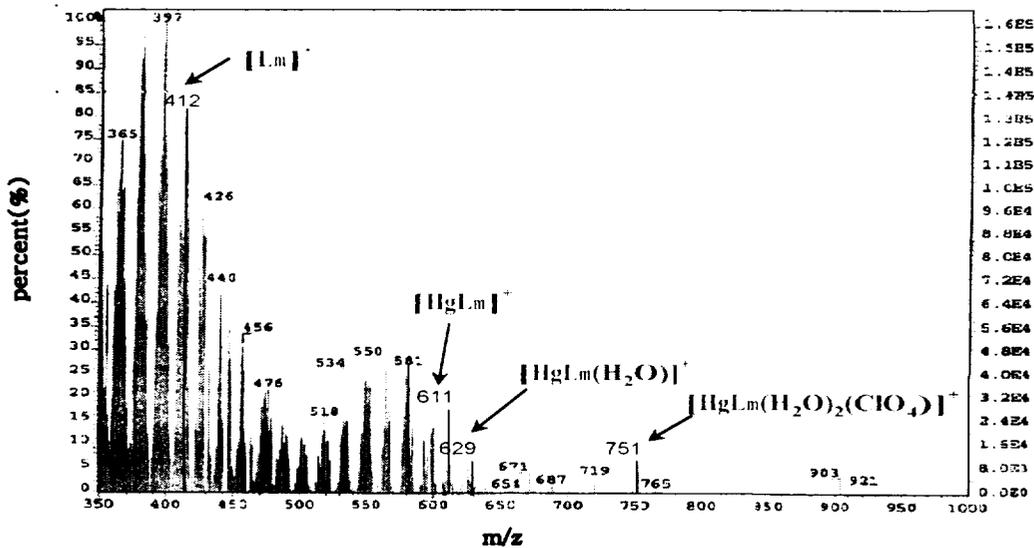


Figure 2. FAB-mass spectrum of $[Hg([18]HAM)(ClO_4)(H_2O)_2]^+$ complex.

$[H[18]HAM]ClO_4 \cdot CH_3OH \cdot 3H_2O$ 는 $[H([18]HAM)(H_2O)(ClO_4)]^+$ 종과 함께 토막종으로 $[18]HAM^+$, $[18]HAM/2^+$ 등을 발견시켰

다(Figure 3).

$M(CH_3COO)_2 \cdot xH_2O$ (M(II): Co, Ni, Cu), phthalic dicarboxaldehyde, 2, 6-diaminopyridine.

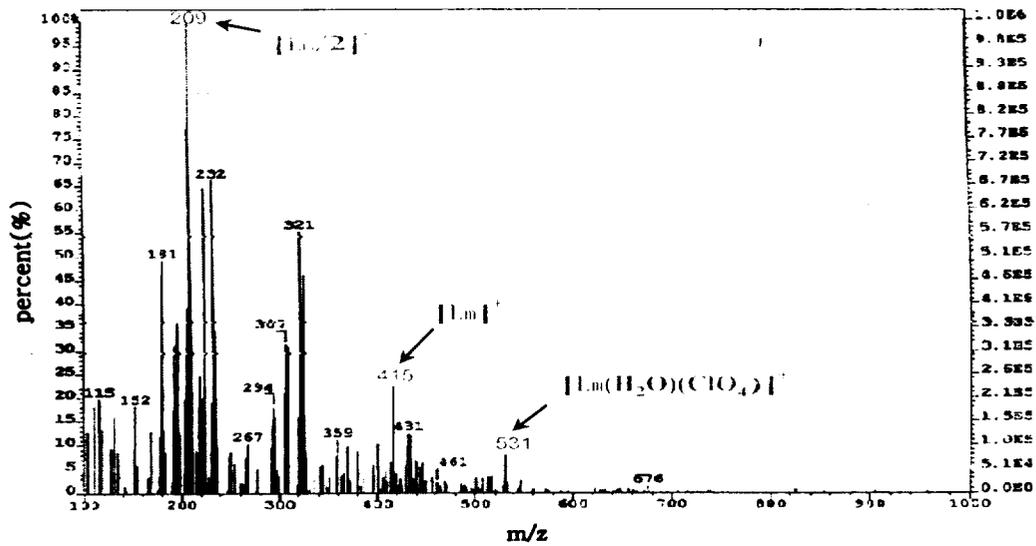


Figure 3. FAB-mass spectrum of [18]HAM ligand.

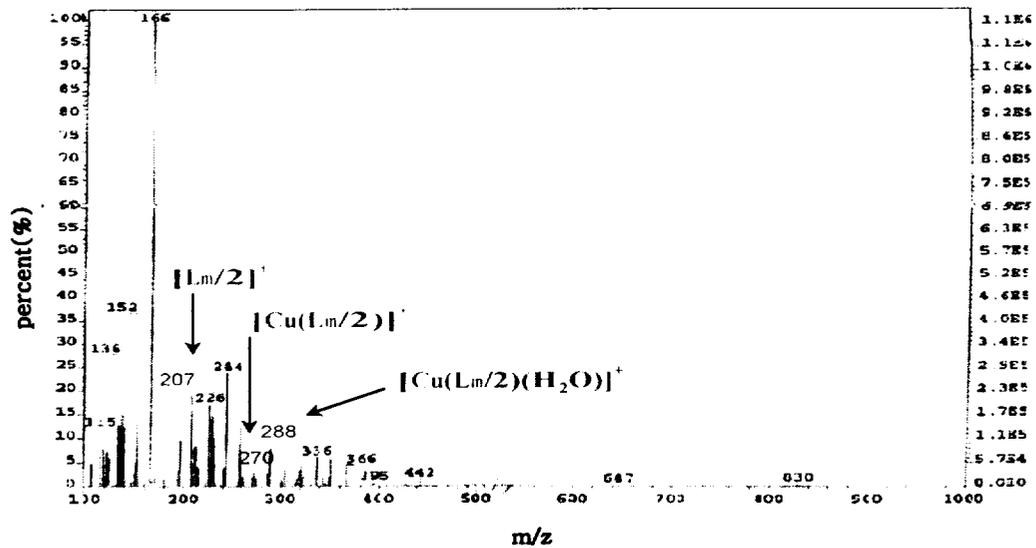


Figure 4. FAB-mass spectrum of Cu · [9] chel complex.

NaClO₄ 등의 acetonitrile 용액으로부터 M(II)-
거대고리([18]HAM) 착물을 합성하려고 시도했
지만 M(II)([9]chel) 착물이 생성되었다. 이 경

우의 FAB 질량스펙트럼에서는 [M(II)([9]chel)
(H₂O)_n]⁺, [M(II)([9]chel)]⁺, [[9]chel]⁺ 종 등
이 관찰되었다. 여기서 [9]chel는 [18]HAM/2로

서 거대고리의 반토막에 상당한다(Figure 4). 즉, 전이금속 Co, Ni, Cu 등은 phthalic dicarboxaldehyde와 2, 6-diaminopyridine로부터 M(II)-거대고리 착물을 합성할 수 없음을 알 수 있다. 이는 M(II)이온과 거대고리의 공동(cavity)의 크기가 적당하지 못하기 때문일 것이다. 거대고리 착물 생성이 가능한 Pr(III), Sm(III), Gd(III), Dy(III) 이온 반지름(ionic radius)은 배위수가 6일 때 각각 113, 109.8, 107.8, 105.2pm 이지만, M(II)([9]chel)처럼 열린 리간드(open ligand)착물이 형성되는 경우에 전이금속 Co(II), Ni(II), Cu(II)의 이온반지름은 저스핀(low-spin) 6배위일 때 각각 79, 83, 87pm이다.

4. 거대고리 및 금속-거대고리 착물의 적외선 스펙트럼

거대고리와 이의 착물에 대한 IR 스펙트럼

에는 $-NH_2$, $>C=O$ 작용기의 특성 흡수 피크가 나타나지 않는다. $\sim 1,650cm^{-1}$ 에서 관찰되는 강한 흡수 띠는 $\nu(C=N)$ 에 기인하며, $\sim 1,450cm^{-1}$, $\sim 1,380cm^{-1}$ 부근에서 확인되는 흡수는 pyridine환의 진동에 의한 것으로 생각할 수 있다.^{27), 28)} 이 때 $1,380cm^{-1}$ 부근에서 확인되는 흡수띠는 배위 nitrate 이온에 의한 흡수 때문에 불명료하게 될 수 있다. aqua(nitrate) 착물에서 배위 물분자의 $\nu(OH)$ 진동은 $3,300cm^{-1}$ 부근에서 관찰 할 수 있다. $1,640cm^{-1}$ 에서 일어날 것으로 예측되는 H-O-H 굽힘 방식(bending mode)은 $\nu(C=N)$ 의 강한 흡수에 의해 모호하게 된다. $837\sim 845cm^{-1}$ 에는 배위 물분자의 특성으로서 흡수띠가 출현할 수 있다. nitrate(hydroxo)착물은 $\sim 3,560cm^{-1}$ 부근에 강하면서 폭이 넓은 흡수띠를 나타내는데 이것은 배위된 hydroxide이온의 $\nu(OH)$ 에 기인한다(Figure 5).

aqua-, hydroxide-착물의 $\nu(Ln-O)(OH_2$ 혹

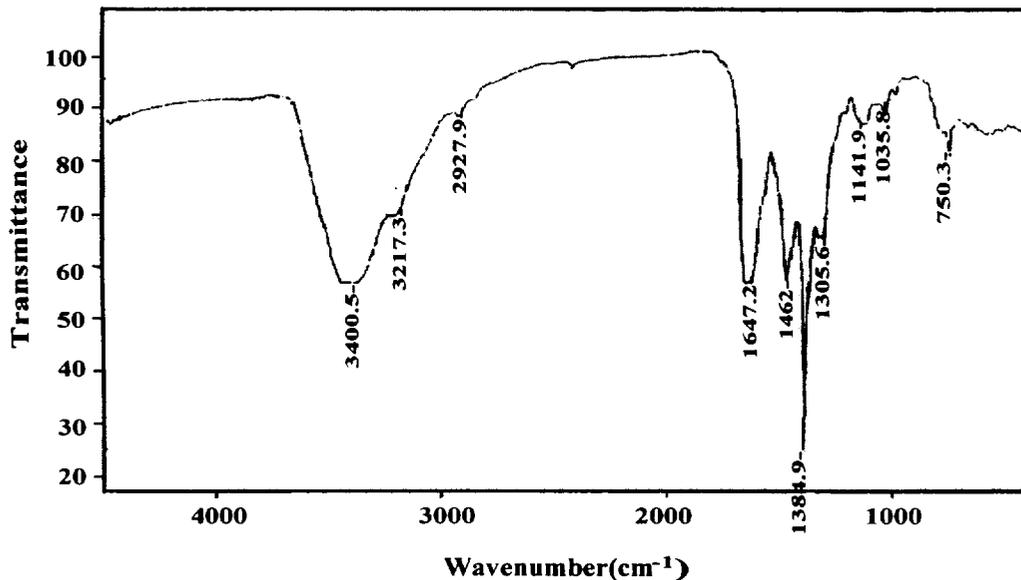


Figure 5. FT-IR spectrum of $[Dy([18]HAM)(NO_3)_2(H_2O)_2]NO_3 \cdot H_2O$ complex.

은 OH) 진동에 상당하는 중간 세기의 흡수 띠는 $415\sim 426\text{cm}^{-1}$ 영역에서 관찰할 수 있다. nitrate-착물에서는 배위 및 이온성 nitrate의 특성적인 흡수띠를 관찰할 수 있다. $\sim 1,460, 1,320\text{cm}^{-1}$ 에서 띠는 배위 nitrate이온의 $\nu(\text{N}=\text{O})(\nu_1)$, $\nu_a(\text{NO}_2)(\nu_3)$ 에 각각 상응한다. $\sim 1,030\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되는 $\nu_s(\text{NO}_2)$ 진동(ν_2)은 bidentate chelating nitrate의 특성에 상당한다. nitrate의 신축 기본 진동의 분리정도($\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$)는 monodentate와 bidentate chelating nitrate를 구별하는 기준으로 이용될 수 있다. $\Delta\nu$ 은 nitrate 리간드의 배위가 monodentate로부터 bidentate 혹은 bridging 리간드로 변함에 따라 증가한다. 본 실험에서 관찰된 분리정도, $\Delta\nu \approx 145\text{cm}^{-1}$ 이며, 이는 nitrate 이온이 bidentate 리간드로 중심금속에 결합되어 있음을 암시한다. 일반적으로 NO_3^- 는 lanthanide(III) 이온과 chelate 착물을 형성한다. 이온성 nitrate의 특성으로는 강하면서 날카로운 띠가 $1,380\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰된다.

neodymium-착물, $[\text{Nd}(\text{[18]HAM})(\text{ClO}_4)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 경우에 배워된 perchlorate ion의 특성으로는 $1,080, 1,100, 1,135\text{cm}^{-1}$ 에서 잘 분리(resolution)된 3개의 띠를 고려할 수 있다. 그리고, 자유거대고리 리간드, $(\text{H[18]HAM})(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 $\nu(\text{ClO}_4^-)$ 에 상당하는 흡수 띠는 $\sim 630, \sim 1,100\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰할 수 있다 (Table 4). 또한, 이 거대고리의 $\nu(\text{N-H})$, H-O-H (bending mode), 그리고 $\delta(\text{NH out of plane})$ 에 상당하는 $(\text{H[18]HAM})(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 것은 $3377.4, 1650, 765.7\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰할 수 있다(Figure 6).

IV. 결 론

lanthanide(III) nitrate, phthalic dicarboxaldehyde, 2,6-diaminopyridine의 acetonitrile 용액으로부터 $[\text{Pr}(\text{[18]HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})]\text{NO}_3$, $[\text{Sm}(\text{[18]HAM})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]\text{NO}_3$, $[\text{Gd}$

Table 4. Characteristic IR absorption(cm^{-1}) of the lanthanide(III)-[18]HAM complexes.

Complexes	Macrocycle			Lattice water	Ionic nitrate
	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	Pyridine ring vibrations		
$[\text{PrL}_m(\text{NO}_3)(\text{OH})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,920.0	1,630.0	1,586 990.0		
$[\text{SmL}_m(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,925.0	1,630.0	1,575 992.0		
$[\text{GdL}_m(\text{NO}_3)(\text{OH})]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,918.0	1,635.6	1,570 991.4		
$[\text{DyL}_m(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,927.9	1,647.2	1,575 987.0		
Coordinated exocyclic ligands				$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NO})$
Nitrate ion			H_2O		
$\nu(\text{N=O})$	$\nu_a(\text{NO}_2)$	$\nu_s(\text{NO}_2)$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{OH})$	
1,465	1,305.0	1,030.0		3,560	3,400.0 1,385
1,470	1,310.0	1,035.0	3,260.0	3,560	3,400.0 1,390
1,462	1,305.8	1,033.8	3,221.1		3,388.9 1,384
1,462	1,305.8	1,035.8	3,217.3		3,400.5 1,385

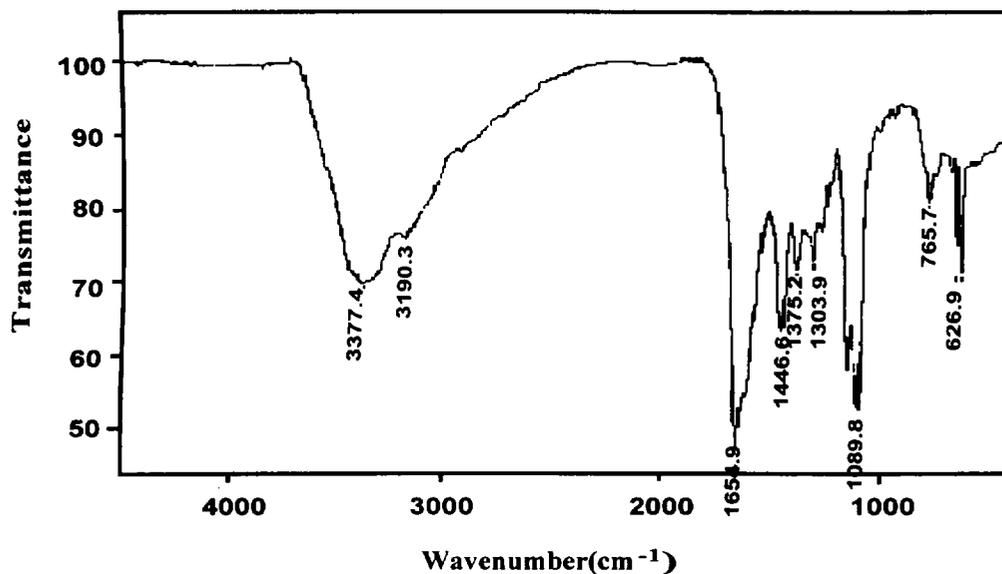


Figure 6. FT-IR spectrum of macrocyclic ligand, [H[18]HAM]ClO₄ · CH₃OH · 3H₂O.

([18]HAM)(NO₃)(H₂O)(OH)]NO₃, 그리고 [Dy([18]HAM)(NO₃)₂(H₂O)₂]NO₃, 등을 얻었다. 또한, lanthanide(III)-거대고리 착물을 얻을 때와 유사한 합성과정으로 하고 lanthanide(III) nitrate 대신에 Hg(ClO₄) · H₂O를 이용하여 양이온성 착물 [Hg([18]HAM)(ClO₄)(H₂O)₂]ClO₄을 얻었다.

lanthanide(III)-거대고리 착물 합성법과 유사한 과정으로 Co(II)-, Ni(II)-, Cu(II)-거대고리 착물을 얻으려고 시도했지만, 거대고리 착물 대신에 Co(II)([9]chel), Ni(II)([9]chel), Cu(II)([9]chel)가 합성되었다.

lanthanide(III)-거대고리 착물을 c-HClO₄로 처리하여 [18]HAM을 합성하였다. 이 조생성물로부터 순수한 결정을 얻기 위해, 이것을 DMSO 혹은 DMF에 녹여 ether 또는 ether-benzene 혼합용매를 첨가하여 결정화시켰다.

V. 참고 문헌

- 1) Karl M. Kadish, Eric Van Caemelbecke, and George B. Richter-Addo, "Synthesis, Characterization, and Electrochemistry of Ruthenium Porphyrins Containing a Nitrosyl Axial Ligand", *Inorg. Chem.* (1996), 35, p1343~1348
- 2) R. Guillard, C. Lecomte, and K. M. Kadish, "Metalloporphyrins Containing σ -Bonded Nitrogen Axial Ligands. 1. Synthesis and Characterization of Indium(III) porphyrin Complexes", *Inorg. Chem.* (1991), 30, p16~27
- 3) Geun-Bae Yi, Masood A. Khan, and George B. Richter-Addo, "Metalloporphyrins with X[N₂O₂]⁻ Ligands. Novel High-Spin(*N*-Phenyl-*N*-nitrosohydroxyla-

- minato)(*meso*-tetraarylporphyrinato)iron (III)". *Inorg. Chem.*(1995), 34, p5703~5704
- 4) Lisa M. Berreau, Victor G. Young, Jr., and L. Keith Woo, "Synthesis, Characterization, and Reactivity of Sulfido- and Selenidomolybdenum(IV) Porphyrin Complexes. X-ray Structure of Sulfido(5,10,15,20-tetratolylporphyrinato)molybdenum (IV)". *Inorg. Chem.*(1995), 34, p3485~3490
 - 5) Mary J. Kappel, Heino Nitsche, and Kenneth N. Raymond, "Specific Sequestering Agents for the Actinides. 11. Complexation of Plutonium and Americium by Catecholate Ligand". *Inorg. Chem.*(1985), 24, p605~611
 - 6) James C. Dabrowiak, Philip H. Merrell, and Daryle H. Busch, "High- and Low-Spin Six-Coordinate Complexes of Iron(II) with a Saturated Tetradentate Macrocyclic Ligand". *Inorg. Chem.*(1972), 11, p1979~1988
 - 7) Noel A. P. Kane-Maguire, Kevin C. Wallace, and David B. Miller, "Synthesis Characterization, and Photobehavior of *cis*- and *trans*-Diammine(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) chromium(III) and Some Related Compounds". *Inorg. Chem.* (1985), 24, p597~605
 - 8) Dirk Guldi, F. Wasgestian, and Dan Meyerstein, "The effect of *N*-methylation on the spectroscopical and electrochemical properties of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane chromium(III) complexes". *Inorg. Chim. Acta*(1992), 194, p15~22
 - 9) Patrick I. Amrhein, Alan J. Lough, and Robert H. Morris, "Synthesis and Structure of Fe(TIM)(CNBPh₃)₂:TIM = 2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraene. Conversion of BPh₄⁻ into CNBPh₃⁻". *Inorg. Chem.*(1996), 35, p4523~4525
 - 10) Martin R. Oberholzer, Liselotte C. Siegfried, Thomas A. Kaden, "H⁺- and CN⁻-induced dissociation of Ni(II)-complexes with tetra-*N*-substituted 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecanes". *Inorg. Chim. Acta*(1996), 246, p41~45
 - 11) Ishenkumba A. Kahwa, and Joel Selbin, "Synthesis of Homodinuclear Macrocyclic Complexes of Lanthanides and Phenolic Schiff Bases". *Inorg. Chim. Acta*(1986), 118, p179~185
 - 12) Karen D. Matthews and Ishenkumba A. Kahwa, "Preparation, Structure, and Luminescence of Dinuclear Lanthanide Complexes of a Novel Imine-Amine Phenolate Macrocyclic". *Inorg. Chem.*(1994), 33, p1382~1387
 - 13) William D. Jones, and Edward T. Hessel, "Mechanism of Benzene Loss from Tp⁺Rh(H)(Ph)(CN-neopentyl) in the Presence of Neopentyl Isocyanide. Evidence for an Associatively Induced Reductive Elimination" *J. Am. Chem. Soc.*(1992), 114, p6087~6095
 - 14) Irimpan I. Mathews and Hattikudur Manohar, "Crystallographic Identification of a 'Stepped-cubane' Structure for the Cu₄O₄ Core in [Cu₄L₂(bipy)₄(μ₃-OH)₂]

- [ClO₄]₄(HL = 5-hydroxy-6-methylpyridine-3,4-dimethanol, bipy = 2,2'-bipyridine)", *J. Chem. Soc. Dalton Trans*(1991), p2139~2143
- 15) Ingjald Anger, Mikael Sundahl, and Kjell Sandros, "Triplet- State 1- and 2-fold Cis-Trans Isomerization of Bisstyrylarenes: Balance between Diabatic and Adiabatic Mechanisms", *J. Phys. Chem.*, (1986), 90, p1027~1037
- 16) Karen D. Matthews, Susan A. Bailey-Folkes, and Ishenkumba A. Kahwa, "Luminescence Dynamics and ¹³C NMR Characteristics of Dinuclear Complexes Exhibiting Coupled Lanthanide(III) Cation Pairs", *J. Phys. Chem.*(1992), 96, p7021~7027
- 17) Nanda Sabbatini, Massimo Guardigli, and Fabrizio Bolletta, "Synthesis and Luminescence of Lanthanide Complexes of Branched Macrocyclic Ligand containing 2,2'-Bipyridine and 9-Methyl-1,10-phenanthroline Subunits", *Inorg. Chem.*(1994), 33, p955-959
- 18) A. Aguiari, E. Bullita, P. Guerriero, S. Tamburini, and P. A. Vigato, "Macrocyclic and macrocyclic compartmental Schiff bases: synthesis, characterization, X-ray structure and interaction with metal ions", *Inorg. Chim. Acta*(1992), 202, p157~171
- 19) Kausik K. Nanda, Ramprasad Das, Krishnan Venkatsubramanian, and Kamalaksha Nag, "Magneto-Structural Correlations in Macrocyclic Dinickel(II) Complexes: Tuning of Spin Exchange by Varying Stereochemistry and Auxiliary Ligands", *Inorg. Chem.*(1994), 33, p1188~1193
- 20) Sanat K. Mandal, Jean-Pierre Charland, and Eric J. Gabe, "Synthesis, Structure, and Electrochemistry of a Novel Macrocyclic Dicopper(II) Complex. Four One-Electron-Transfer Steps Producing Binuclear Copper(III) and Copper(I) Species and Mixed-Valence-State Species", *Inorg. Chem.* (1987), 26, p1391~1395
- 21) D. P. Kessissoglou, G. E. Manoussakis, A. G. Hatzidimitriou, and M. G. Kanatzidis, "Synthesis and Characterization of Sulfonylurea Complexes with Cd²⁺, Hg²⁺, and Ag⁺. Crystal and Molecular Structures of K[Cd(chlorpropamide)₃] and Hg(tolbutamide)₂", *Inorg. Chem.*(1987), 26, p1395~1402
- 22) V. Arul Joseph Aruna, and V. Alexander, "Macrocyclic Complexes of Lanthanides in Identical Ligand Frameworks Part 2. Synthesis of Lanthanide(III) and Yttrium(III) Complexes of an 18-membered Hexaaza Macrocyle", *Inorg. chim. Acta* (1996), 249, p93~100
- 23) Karen D. Matthews and Ishenkumba A. Kahwa, "Lanthanide Tetramet-hoxyborate Complexes Isolated from Reductive Amination of 2,6-Diformyl-*p*-cresol", *Inorg. Chem.* (1993), 32, p1442~1444
- 24) I. A. Kahwa, F. R. Fronczek, and J. Selbin, "Synthesis, Crystal and Molecular Structure of Light Lanthanide Complexes with a New 1:1 Open Phenolic Schiff

- Base Acetal", *Inorg. chim. Acta*(1987), 126, p227~232
- 25) D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd Edition(1922), p68
- 26) C. Bernard, Y. Le Mest, and J. P. Gissbrecht, "Coordination Chemistry of Iron Porphycenes in the Presence of CO, CO₂, and N-Methylimidazole: Electrochemical, ESR, and UV-Vis Study", *Inorg. Chem.*(1998), 37, p181~190
- 27) Shuang Liu, Lucio Gelmini, Steven J. Rettig, Robert C. Thompson, and Chris Orvig, "Synthesis and Characterization of Lanthanide [Ln(L)]₂ Complexes of N₄O₃ Amine Phenol Ligands with Phenolate Oxygen Bridges: Evidence for Very weak Magnetic Exchange between Lanthanide Ions", *J. Am. Chem. Soc.*(1992), 114, p6081~6087
- 28) Andrew Pacheco, Brian R. James, and Steven J. Rettig, "Synthesis and Characterization of (Octaethylporphyrinato) ruthennium(II) and ruthenium(III) Complexes with Thioether, Sulfoxide, and Benzoate Axial Ligands", *Inorg. Chem.* (1995), 34, p3477~3484