

碩士學位論文

란탄족(III)-[18]HAM 착물의
합성과 특성

指導教授 卞 鍾 轍



濟州大學校 教育大學院

化學教育專攻

文 大 勳

1998年 8月

란탄족(Ⅲ)-[18]HAM 착물의 합성과 특성

指導教授 卞 鍾 轍

이 論文을 教育學 碩士學位 論文으로 提出함

1998年 6月 日

濟州大學校 教育大學院 化學教育專攻

文 大 勳



文大勳의 教育學 碩士學位 論文을 認准함

1998年 8月 日

審査委員長	印
審査委員	印
審査委員	印

[국문초록]

란탄족(III)-[18]HAM 착물의 합성과 특성

문 대 훈

제주대학교 교육대학원 화학교육전공

지도교수 변 종 철

란탄족(III)⁻, Hg(II)-18-membered hexaaza Schiff base 거대고리, 2,11, 17,26,31,32-hexaazapentacyclo[26, 2, 1, 1^{12,16}, O^{4,9}, O^{19,24}] dotriaconta-1(31),2,4,6,8, 10,12,14,16(32),17,19,21,23,25,27,29-hexadecane(Lm : [18]HAM)의 착물은 phthalic dicarboxaldehyde 와 2,6-diaminopyridine의 금속 주형 축합반응에 의하여 합성하였다. 불연속적 일핵 착물들인 [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, 그리고 [Hg([18]HAM)(H₂O)₂(ClO₄)]ClO₄ · nH₂O은 주형으로 각각의 lanthanide(III) nitrate 수화물과 Hg(II)ClO₄를 사용하여 얻었다. 란탄족(III) 거대고리 착물(lanthanide(III) [18]HAM)을 진한 HClO₄로 처리하여 금속이온을 제거하고 [18]HAM을 얻었다.

Co(II)²⁺, Ni(II)²⁺, Cu(II)-비고리 착물(acyclic complex) — *d*-금속이온인 Co(II), Ni(II), Cu(II)이온들을 포함하고 있는 잠재적 3배위체 칸막이 Schiff base([9]chel) 착물 — 들도 phthalic dicarboxaldehyde와 2,6-diaminopyridine의 금속 주형 축합반응을 이용하여 제조하였다.

[18]HAM와 착물들은 원소 분석과 FAB-mass spectrometry와 IR-spectroscopy를 이용하여 화학식과 특성들을 고찰하였다. [18]HAM과 조합에서 다양한 크기의 란탄족(III) 양이온들의 잠재적 주형 역할은 거대고리의 유연성과 외향고리(exocyclic) 리간드의 입체적 요건에 의한 것이다.

목 차

국문초록	i
List of Table, Figures and Scheme.	iii
I. 서론	1
II. 이론	6
1. 전기 전도도(electrical conductance)	6
2. 적외선 스펙트럼(infrared spectrum)	8
1) 기체시료	8
2) 용액시료	8
3) 순수한 액체시료	10
4) mull 시료	10
5) KBr 시료	10
3. 질량 분석법	11
1) 동위원소 봉우리	12
2) 충돌 산물의 봉우리	13
3) 분자이온의 안정도	13
4) 바탕 봉우리	14
III. 실험	18
1. 시약 및 분석기기	18
2. lanthanide(III) 거대고리 착물 합성	18
3. Hg(II)- 거대고리 착물 합성	20
4. 거대고리 화합물([18]HAM) 합성	23
IV. 결과 및 고찰	24
1. 착물 및 거대고리 화합물 합성	24
2. 용액의 전기 전도도	26
3. lanthanide(III)-, mercury(II)-착물의 FAB 질량 스펙트럼	29
4. 거대고리 및 금속-거대고리 착물의 적외선 스펙트럼	30
V. 결론	38
참고 문헌	39
Abstract	44

List of Table

Table 1. General ranges of λ for ion conductor at 25°C	7
Table 2. Characteristic infrared absorption ranges of the principal solvents.	9
Table 3. Mass numbers and abundance of the naturally occurring Isotopes	15
Table 4. stereochemistries of compounds of Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Hg^{2+}	25
Table 5. Comparison of transition metal ions and lanthanide ions.	27
Table 6. Characterizations of Lanthanide(III)-[18]HAM complexes.	28
Table 7. Characteristic IR absorption(cm^{-1}) of the Lanthanide(III)-[18]HAM complexes.	36

List of Figures

Figures 1. FAB-mass spectrum of $[Dy([18]HAM)(NO_3)_2(H_2O)_2]^+$ complex.	31
Figures 2. FAB-mass spectrum of $[Hg([18]HAM)(NO_3)_2(H_2O)]^+$ complex.	32
Figures 3. FAB-mass spectrum of [18]HAM ligand.	33
Figures 4. FAB-mass spectrum of $[Cu(CH_3COO)_2(H_2O)_2]^+$ complex.	34
Figures 5. FT-IR spectrum of $[Dy([18]HAM)(NO_3)_2(H_2O)_2]NO_3 \cdot H_2O$ complex.	37

List of Scheme

Scheme 1. The three possibilities for the synthesis of organylcobalamins CB-R from cobalamins, CB-L.	4
Scheme 2. Preparation of lanthanide(III)-[18]HAM complexes.	19
Scheme 3. Preparation of Hg(II)-[18]HAM complex.	22
Scheme 4. Preparation of hexaaza[18] macrocyclic ligand([18]HAM).	23

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(anticancer 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



***meso* tetrakis (4-N-methyl-pyridiniumyl)porphyrin(TMpy[4])**

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 methyl-pyridiniumyl)porphyrin(TMpy[4])과 이의 금속 유도체(metal derivatives)에 집중되어 있다.^{13)~15)} 이들과 함께 다른 양이온성 porphyrin 고찰 결과들을 조합해 보면, 다양한 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 GC자리에 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 중합체와 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⁾

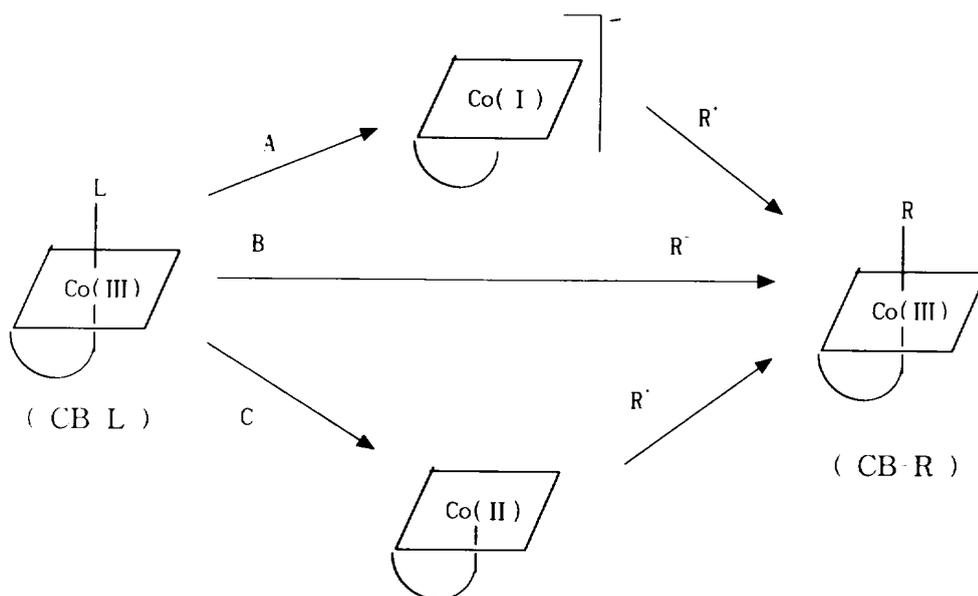
특히, 수용성 metalloporphyrin, NiTMpyP[4]가 관심의 대상이 되고 있으며, 이것은 수용액에서 4배위 형태와 6배위 형태(diaqua complex)의 혼합물로 존재한다. 이의 수용액에 acetone을 첨가할 때 4 : 6 배위 착물의 비가 변한다. 즉, 이 비값($\frac{D(4)}{D(6)}$)은 porphyrin의 환경에 민감함을 알 수 있다. 이 2가지 화합물의 가시선 흡수스펙트럼에서 Soret peak의 세기와 위치 — 4 배위종 : 418nm, diaqua form : 440nm — 가 상이하다. 이와 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 삽입 반응을 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 합성법은 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 bromoethenylcobalamin(CB CHCHBr)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 부



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

분이 7개의 carboxylic amide group을 내포하고 있기 때문에 이 용매가 cobalamin에 적당한 것으로 예측할 수 있다. 사실상 cobalamin는 액체 NH_3 에 용이하게 용해한다. 부가적으로 NH_3 에 대한 증발 응축을 되풀이하면, 결정수가 화합물로부터 제거되거나 상당히 감소될 수 있다. 실례로 cyano cobalamin 용액을 연속적으로 4회 증발시키면 조성이 $\text{CB} \cdot \text{CN} \cdot \frac{1}{2}\text{NH}_3$ 인 생성물을 얻을 수 있다.

aquacobalamin $\{[\text{CB} \cdot \text{OH}_2]^+ \text{Cl}^- \cdot 17\text{H}_2\text{O}\}$ 에서 용매화 물(solvate water)과 축상 아쿠아 리간드(axial aqua ligand)는 ammonia에 의해 치환되어 ammin cobalamin $\{[\text{CB} \cdot \text{NH}_3]^+ \text{Cl}^- \cdot \frac{1}{2}\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ 으로 된다. 이런 무수 ammin cobalamin은 alkynylcobalamin 합성에 적당하다. ammono system의 ammin cobalamin과 aqua-system의 aquacobalamin에서 축상리간드는 양호한 이탈기

이다. 그러나, 물과 달리 ammonia는 alkynyl anion에 양성자 첨가반응 (protonation)을 일으키지 않기 때문에 산도(acidity)가 상이함을 알 수 있다.²⁰⁾

본 논문에서는 porphyrin 및 metalloporphyrin과 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 4f전이금속($Ln(III)=Pr, Sm, Gd, Dy$) 거대고리 리간드, [18]HAM 착물을 합성한다.
- ii) lanthanide(III) nitrate 대신에 $Hg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 를 이용하여 i)과 같은 방법으로 Hg(II) 거대고리 착물을 합성한다.
- iii) lanthanide(III) nitrate 대신에 $Co(CH_3COO) \cdot 4H_2O$, $Ni(CH_3COO) \cdot 4H_2O$ 혹은 $Cu(CH_3COO) \cdot 4H_2O$ 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. 이 론

1. 전기 전도도(electrical conductance)

미지 화합물의 전기전도도를 측정하여 기지의 이온성 물질에 상당하는 전도도를 비교하면, 미지 화합물을 구성하고 있는 이온 수를 결정할 수 있다. 전도도에 대해 설명하려면, 우선 실험적으로 측정이 가능한 양(quantity)인 저항에 대해 언급해야 한다. 비저항(specific resistance, ρ)은 2개의 1cm²인 전극(electrode)이 1cm만큼 서로 떨어져 있는 용기(cell)내 용액의 저항(ohm)으로 정의 할 수 있으며, ρ 의 역수는 비전도도(specific conductance, L)이다. 비표준차원(nonstandard dimension)의 측정용기(전지)로 용액의 저항(R)을 구할 때는 ρ 와 보정인자(correction factor, k)의 곱으로부터 얻을 수 있다. 이 때 전도도 측정 용기상수(cell constant)에 해당하는 k 는 용기의 기하구조(cell geometry)에 의존한다. 실험적으로 k 는 용액의 R 을 측정하여 [식 1]에 의해 계산될 수 있으며, ρ 는 표준전지(standard cell)에서 얻을 수 있다.

$$R = k\rho \quad [1]$$

[식 1]은 측정 저항(R)과 비전도도(L , $\rho = \frac{1}{L}$)로 표현할 수 있다.

$$R = \frac{k}{L} \quad [2]$$

전도도 용기상수, k 는 0.02M KCl 용액{비전도도, $L = 0.002768 \text{ ohm}^{-1}(25^\circ\text{C})$ }의 저항을 측정하여 [식 2]로부터 구할 수 있다. 전도도는 온도 변화에 민감하므로 용액의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 항온조의 온도는 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 이내로 유지되어야 한다. 실험에 이용할 용기상수를 알면, R 값을 측정함으로써 용액의 비전도도를 계산할 수 있다. 여기서 몰전도도(molar conductance, λ)

1mol(혹은 화학식량 ; formula weight)용질을 포함하고 있는 1cm³ 입방체 용액의 전도도 κ 를 고려하는 것은 유용하다. 비전도도, L 은 1cm³ 입방체 용액의 전도도이므로, 용질 몰당 전도도는 1cm³ 용액에 존재하는 몰수로 L 를 나눔으로써 얻을 수 있다.

$$\lambda = \frac{L}{M} \quad [3]$$

여기서 M 은 용액의 몰농도(molarity)이다.

기지의 이온성 물질의 몰전도도를 비교하면, 어떤 염에 존재하는 이온 수를 용이하게 결정할 수 있다. 25℃에서 2, 3, 4, 5개의 이온 도체(ion conductor)에 대한 λ 값 범위는 [Table 1]과 같다.

Table 1. General ranges of λ for ionic conductor at 25℃

Number of ions	λ
2	118 ~ 131
3	235 ~ 273
4	408 ~ 435
5	~ 560

2. 적외선 스펙트럼(infrared spectrum)

적외선 스펙트럼 측정 영역(4,000~650cm⁻¹)에서 시료를 만들어 시험하는 적외선 분광광도법은 다른 파장 영역에서 수행하는 것과 상당히 상이하다. 적외선법에서 사용하는 시료로는 기체(휘발성 화합물), 순수한 액체(neat substance ; 액체 화합물), mull 또는 압축 고체 pellet 등을 생각할 수 있다.

1) 기체시료

짧은점이 낮은 액체 또는 기체 스펙트럼을 얻으려면 시료를 진공상태로 만든 용기에 주입하여 측정기에 넣어야 한다. 빛살이 지나가는 용기의 폭은 수 cm부터 m 단위에 상당하는 것과 짧은 용기에 내부 반사면을 설치하여 빛살이 용기를 떠나기 전에 시료를 통하여 수많은 반복 왕복을 함으로써 긴 용기의 역할을 하는 것 등이 있다.

2) 용액시료

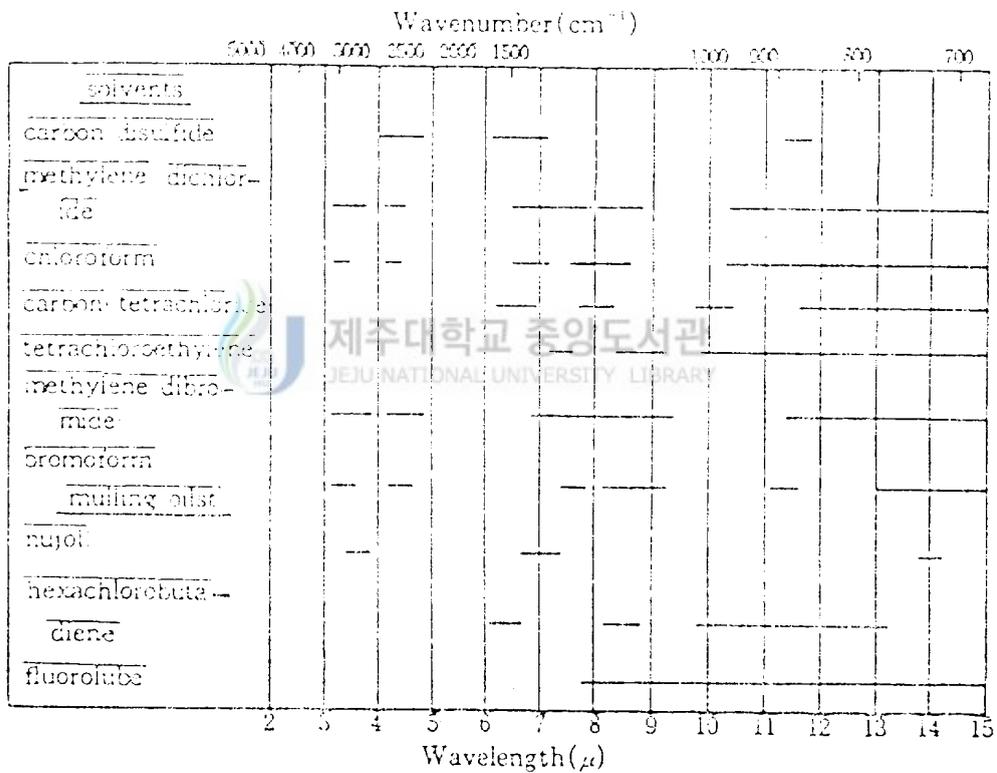
적외선 측정법에 묶은 시료 용액을 쓰면 여러 가지 장점이 있는데, 그 중에 측정값의 재현성이 높아지는 것은 중요한 일이며 적당한 농도와 용기를 결정함으로써 스펙트럼의 모양과 구조를 선명하게 얻을 수 있다. 이런 확실한 장점이 있지만, 시료를 잘 용해시킬 수 있는 반면에 필요한 스펙트럼 영역에서 센 흡수가 일어나지 않는 액체를 발견하기가 불가능한 경우가 많다. 또한, 시료와 용매간에 화학반응이 일어나는 경우에도 측정용액을 제조할 수 없다.

CS_2 는 $1,330\sim 625\text{cm}^{-1}$ ($7.5\sim 16\mu$), CCl_4 는 $4,000\sim 1,330\text{cm}^{-1}$ ($2.5\sim 7.5\mu$) 영역에서 일반적으로 사용되는 용매이다. 이들 용매는 잘 휘발하고 유독하므로 조심스럽게 써야 한다. 극성용매는 여러 가지 유기화합물을 용해시키는데 필요하지만, 극성이 센 것은 바로 적외선을 흡수하게 된다. 그래서, 극성용매로서 적외선의 넓은 영역에서 투명한 것은 없다. 한정된 파장 범위에서만 사용되는 몇 가지의 용매로 chloroform, dioxane, dimethylformamide 등을 생각할 수 있으며, 종종 이용되는 용매의 적외선 흡수영역을 정리하면 [Table 2]와 같다. 그런데, 용매 중에 포함된 수분은 강한 흡수띠를 나타내고 시료 용기의 기벽을 상하게 하기 때문에 잘 건조한 용매를 사용해야 한다.

적외선 영역에서 사용되는 용매는 대부분 강하게 광을 흡수하므로, 자외선 및 가시선 영역의 용기보다 훨씬 더 폭이 좁은 것을 이용한다($0.1\sim 1\text{mm}$). 그리

고, 이 경우에 시료 농도는 0.1~10% 정도이면 된다. 물론, 용매로 묽게 한 시료는 용매의 농도가 높기 때문에 시료의 봉우리가 겹치거나 가려질 경우가 있다. 따라서, 용매의 스펙트럼은 다소 보정 할 필요가 있다. 이것은 용매만을 담은 표준용기(reference cell)를 기준으로 하여 시료의 스펙트럼을 작성하면 해결될 수 있다.

Table 2. Characteristic infrared absorption ranges of the principal solvents.



3) 순수한 액체시료

시료량이 적거나 적당한 용매가 없을 때는 순수한 액체를 사용하여 스펙트럼을 얻는 것이 보통이다. 이 경우에 시료를 대단히 얇은 film으로 만들어 이용하면 좋은 스펙트럼을 얻을 수 있다. 일반적으로 한 방울의 시료 액체를 2개의 압염판 사이에서 눌러 짜면 0.01mm 정도 이하의 시료층이 형성된다. 이것을 그대로 빛살에 놓고 측정하면 된다. 이 방법으로는 재현성 있는 투광도는 얻을 수 없지만, 정성 분석에는 충분한 결과가 산출된다.

4) mull 시료

미세한 분말 시료 2~5mg을 반죽제(mulling agent)인 Nujol (C₂₀~C₃₀ alkane)으로 구성되어 있는 것으로 정제된 광유(mineral oil)의 brand name 혹은 hexachlorobutadiene에 넣고 갈면서 섞는다. 이와 같은 mulling agent는 적외선 광 영역에 특성 흡수띠를 가진다. mulling agent 선택은 화합물의 흡수 범위에 의해 결정된다.

5) KBr 시료

미세하게 빻은 고체시료 1mg 정도 이하의 건조된 KBr 분말 약 100mg을 막자사발에서 갈면서 섞는다. 이 혼합 분말은 대략 5,000atm 하에서 투명한 얇은 원판(thin pellet; ab. 1cm diameter)를 만든다. 이 경우에 원판을 진공상태에서 만들면 공기가 제거되어 좋다. 시료 원판 속에 수분이 섞어 있으면 2.9, 6.0 μ (3,448, 1,639cm⁻¹)에서 흡수스펙트럼이 나타난다. 그런데, 이 방법은 무기화합물(inorganic compound)에는 유용하지 않을 수 있으며, 간혹 심각한 문제를 야기한다. pellet 형성시 요구되는 고압(high pressure) 조건에서 화합물(예 : Co(NH₃)₅Cl)²⁺의 음이온 Cl⁻과 Br⁻ 간에 교환반응이 일어날 수 있기 때문이다.



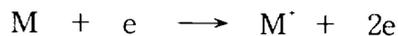
3. 질량 분석법

질량 분석법은 금세기 초부터 시작한 자기장과 정전기장 내의 양이온들의 거동에 관한 연구로부터 발전되었다. 그 후 20년 사이에 이 방법은 발전·개선되어 각종 원소의 동위원소 존재비에 관한 중요한 정보를 제공할 수 있었다. 그러나, 1940년경부터 정밀한 기기가 시판되기 시작함으로써 질량 분석법은 화합물 구조 규명 등 다양한 분야에 응용되기 시작하였다.

질량 분석법은 시료 분자를 빠른 속도로 가속된 양이온으로 생성시켜, 이들의 질량과 하전량의 비에 따라 분리하는 것이 기본적 원리이다. 이 원리는 대단히 간단하고 이해가 용이하지만, 기기 장치 및 조작이 다른 기기에 비하여 복잡하고 고가이기 때문에 유지비가 많이 소모된다.

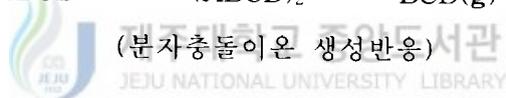
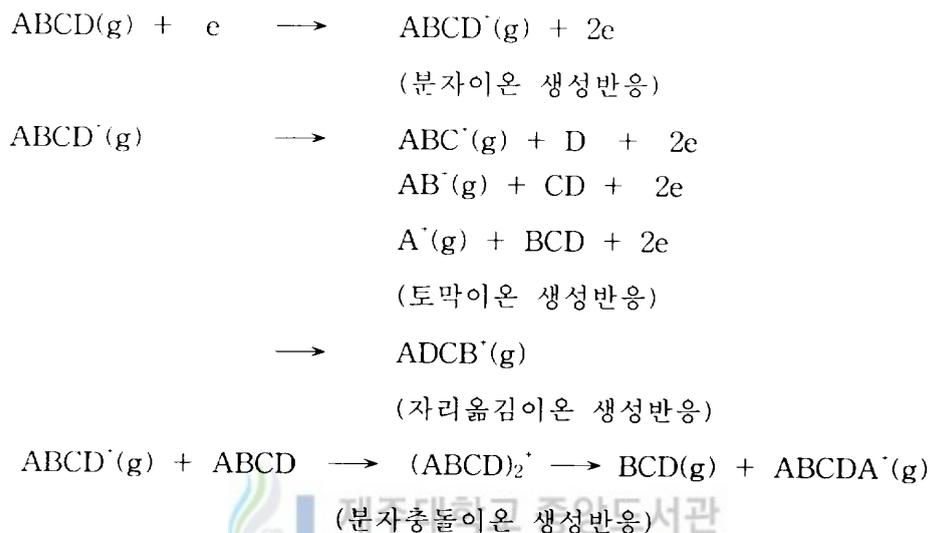
비교적 간단한 화합물이라도 질량 스펙트럼은 높이가 다른 일련의 봉우리로 나타난다. 스펙트럼의 미세한 형태는 분자 자체의 성질, 이온화 전위, 시료 압력, 그리고 기기 종류에 따라 상이하다. 이 스펙트럼을 해석함으로써 미지 분자의 분자량 및 구조를 확인할 수 있다.

질량스펙트럼이 나타나는데 필요한 최소한의 전자살(electron beam) 에너지는 각 화합물에 따라 다르며(대부분의 유기 화합물 : 7~15eV), 이것이 이온화과정을 시작하는데 필요한 에너지에 해당한다.



M은 분자이며, M⁺는 분자이온(molecular ion) 또는 어미이온(parent ion)이라 한다. 전자살 에너지가 조금만 강해지더라도 이온을 생성시킬 수 있는 충돌의 확률이 크게 증가하기 때문에 분자 이온의 수는 상당히 늘어나게 된다. 즉, 전자살 충돌세기에 따라 초기 분자로부터 전자 하나가 제거되어 이온화됨으로

서 생성된 분자이온, 절단반응과 재배열 반응에 의한 토막이온(fragment ion) 및 자리옮김이온(rearrangement ion), 그리고 분자충돌에 의한 준안정이온(metastable)이 형성된다. 이때 이온들은 원래 분자보다 작거나 큰 질량을 가지는 입자들이다. 이런 형성 과정은 가상적인 분자 ABCD를 예로 나타내면 다음과 같다.



양이온들의 m/e(질량 대 전하 비) 값 및 상대적 세기가 분자의 종류 및 구조에 따라 서로 다른 모양으로 나타남으로써 얻어진 질량 스펙트럼을 분석하면 미지 물질의 분자량, 분자식 및 구조 등을 결정·확인할 수 있다. 따라서, 스펙트럼 해석에 필요한 기본적인 사항 몇 가지에 대해 고찰할 것이다.

1) 동위원소 봉우리

[Table 3]은 유기·무기 물질에서 흔히 접할 수 있는 원소의 자연 동위원소 존재비를 정리한 것이다. 동위원소에 의한 봉우리가 분자이온의 것과 함께

나타남으로써 분자이온 봉우리 확인에 어려움이 내재할 수 있다. 그러나, 동위원소에 관한 분석 결과는 오히려 분자식을 결정하는데 좋은 자료 역할을 한다. 이는 [Table 3]에 수록한 것처럼 자연계에 존재하는 원소의 동위원소 함유량은 일정한 비로 분포되어 있으므로, 질량스펙트럼에 나타나는 분자 이온과 동위원소 봉우리의 상대적인 세기는 동위원소 분포 비에 비례하기 때문이다. 따라서, 미지 시료의 질량스펙트럼으로부터 분자이온 및 동위원소 봉우리의 상대적 세기 측정 결과의 값을 동위원소 분포비를 이용하여 예상된 분자의 동위원소 함유량 계산값과 비교하면 용이하게 분자식을 결정할 수 있다.

2) 충돌 산물의 봉우리

이온과 분자 충돌이 있는 경우에는 분자이온 봉우리보다 질량수가 큰 봉우리가 산출된다. 보통의 시료 압력에서 이와 같은 형태의 중요한 결과는 수소 원자가 어떤 이온으로 이동하는 반응이다. 그 반응의 결과로 M+1 봉우리가 표출된다. 양성자 이동과정은 이차반응이며, 생성물의 양은 반응물 농도에 크게 영향을 받는다. 이런 형태에 해당하는 M+1의 것은 다른 봉우리보다도 시료의 압력이 증가함에 따라 빠른 속도로 강해지므로, 이 반응의 검출은 항상 가능하다.

3) 분자이온의 안정도

일정한 조건에서 분자이온 봉우리의 세기는 이온화된 입자의 안정도에 달려 있다. 입자가 수집관에 도착하여 검출되려면 적어도 입자의 수명이 10^{-5} sec 정도는 되어야 하며, 이온의 안정도는 구조에 크게 영향을 받는다. 일반적으로 분자이온은 전자 한 개를 쉽게 잃을 수 있는 π -전자를 가지고 있는 경우에 안정하다. 고리구조의 화합물은 결합이 안정하고 용이하게 쪼개지지 않기 때문에 어미이온의 봉우리를 크게 나타낸다.

4) 바탕 봉우리

질량 스펙트럼에서 가장 큰 봉우리를 바탕 봉우리(base peak)라 한다. 일반적으로 봉우리의 높이는 바탕 봉우리 높이의 백분율로 표시한다.



Table 3. Mass numbers and abundance of the naturally occurring Isotopes

Element	Mass number	Relative abundance	Element	Mass number	Relative abundance
Calcium	40	96.97	Zinc	64	48.89
	42	0.64		66	27.81
	43	0.145		67	4.11
	44	2.06	68	18.57	
	46	0.003	Germanium	70	0.62
48	0.185	70		20.51	
Titanium	46	7.99	72	27.40	
	47	7.32	73	7.76	
	48	73.98	74	36.56	
	49	5.46	76	7.77	
Vanadium	50	5.25	Selenium	74	0.87
	50	0.24		76	9.02
Chromium	51	99.76	77	7.58	
	50	4.532	78	23.52	
Iron	52	83.764	80	49.82	
	53	9.509	82	9.19	
	54	2.375	Zirconium	90	51.46
	54	5.82		91	11.23
	56	91.66	92	17.11	
57	2.19	94	17.40		
Nickel	58	0.33	96	2.80	
	58	67.77	Molybdenum	92	15.86
	60	26.16		94	9.12
	61	1.25		95	15.70
62	3.66	96		16.50	
Copper	64	1.16	97	9.45	
	63	69.1	98	23.75	
	65	30.9	100	9.62	

Element	Mass number	Relative abundance	Element	Mass number	Relative abundance
Ruthenium	96	5.51	Lanthanum	130	34.48
	98	1.87		138	0.089
	99	12.72	139	99.911	
	100	12.62	Cerium	136	0.193
	101	17.07		138	0.250
	102	31.63		140	88.48
	Palladium	104	18.58	142	11.07
102		0.96	Neodymium	142	27.11
104		10.97		143	12.17
105		22.23		144	23.85
106		27.33		145	8.30
108		26.70		146	17.22
110	11.81	148		5.73	
Cadmium	106	1.215	150	5.62	
	108	0.875	Samarium	144	3.15
	110	12.39		147	15.09
	111	12.75		148	11.35
	112	24.07	149	13.96	
	113	12.26	150	7.47	
	114	28.86	152	26.55	
116	7.58	154	22.43		
Indium	113	4.28	Europium	151	47.82
	115	95.72		153	52.18
Tellurium	120	0.089	Gadolinium	152	0.205
	122	2.46		154	2.23
	123	0.87		155	15.1
	124	4.61		156	20.6
	125	6.99		157	15.7
	126	18.71		158	24.5
	128	31.79		160	21.6

Element	Mass number	Relative abundance	Element	Mass number	Relative abundance
Dysprosium	156	0.052	Tungsten	181	99.988
	158	0.090		180	0.14
	160	2.294		182	26.29
	161	18.88		183	14.31
	162	25.53		184	30.66
	163	24.97		186	28.60
	164	28.18		Osmium	184
Erbium	162	0.136	186		1.59
	164	1.56	187		1.64
	166	33.41	188	13.3	
	167	22.94	189	16.1	
	168	27.07	Platinum	190	26.4
170	14.88	192		41.0	
Ytterbium	168	0.135		190	0.013
	170	3.03		192	0.78
	171	14.31	194	32.9	
	172	21.82	195	33.8	
	173	16.135	196	25.2	
Lutetium	174	31.84	Mercury	198	7.19
	176	12.73		196	0.146
	175	97.41		198	10.02
Hafnium	176	2.59	199	16.84	
	174	0.18	200	23.13	
Tantalum	176	5.20	201	13.22	
	177	18.50	202	29.80	
	178	27.13	204	6.85	
	179	13.75	Uranium	234	0.0056
	180	35.24		235	0.7205
180	0.012	238		99.924	

III. 실험

1. 시약 및 분석기기

실험에 이용한 시약은 phthalic dicarboxaldehyde, 2,6 diaminopyridine, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, acetonitrile, diethyl ether, HClO_4 , NaClO_4 , DMSO, DMF, benzene, 그리고 methanol 등으로 Aldrich 혹은 Sigma 제품을 사용하였다. acetonitrile 용매는 무수상태로 정제하여 착물합성에 이용하였다.

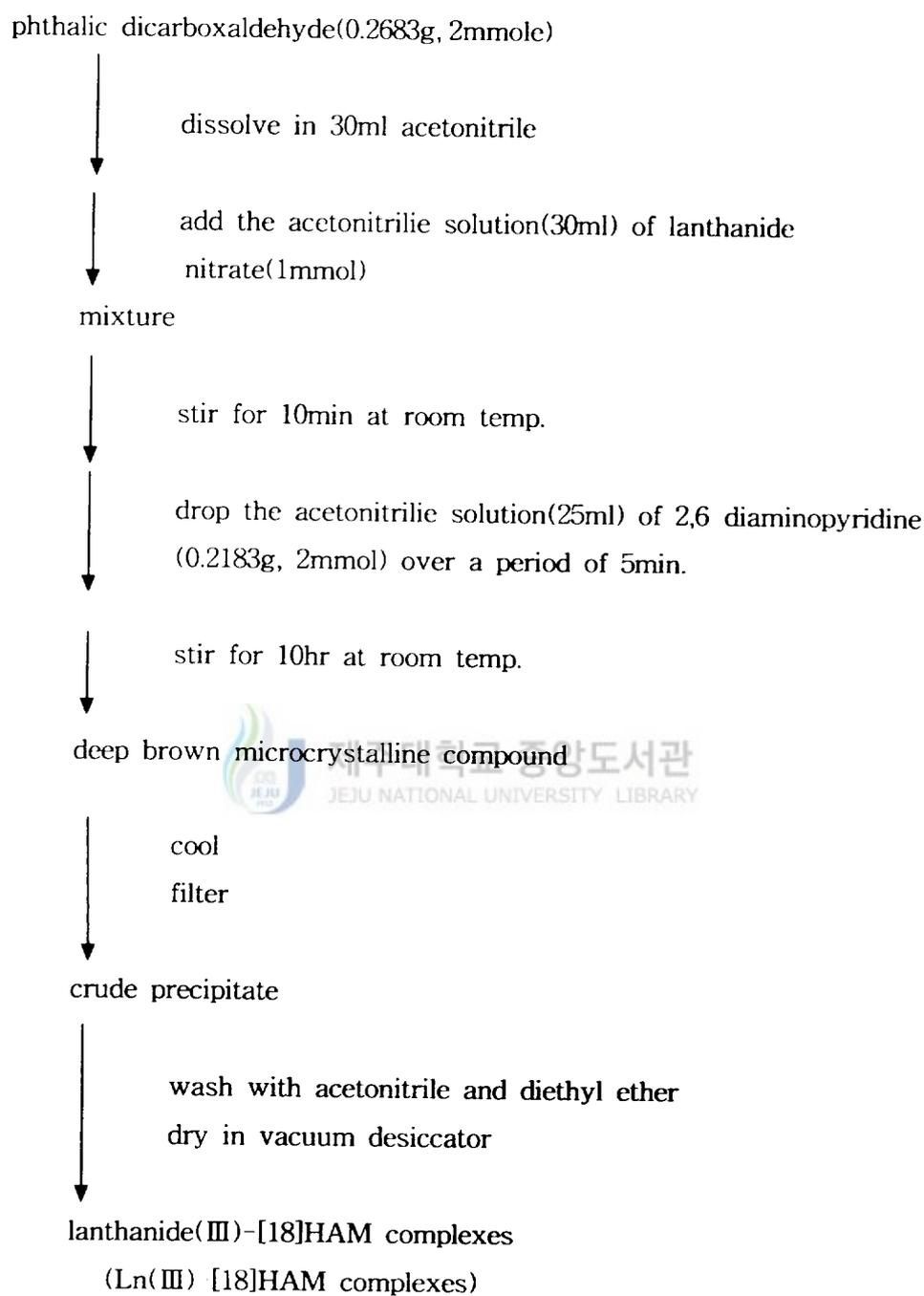
착물들은 Elementar Analysensysteme GmbH Vario EL을 사용하여 원소 분석을 하였고, DMSO 용액하에서 ORION Model 162 conductivity Temperature Meter를 사용하여 전기전도도를 측정하였다. 착물의 DMSO 용액의 전자흡수스펙트럼은 KONTRON UVIKON 860 UV-VIS Spectrophotometer로부터 얻었다. 질량스펙트럼은 VG70-VSEQ FAB Mass Spectrometer(VG Analytical, UK)으로 측정하였는데, 이 때 FAB condition으로 FAB source와 Matrix는 각각 35keV Cs^+ ion beam과 Glycerol을 사용하였다. 적외선 스펙트럼은 FT-IR Spectrometer (Bio-Red FTS60)을 사용하여 측정하였다.

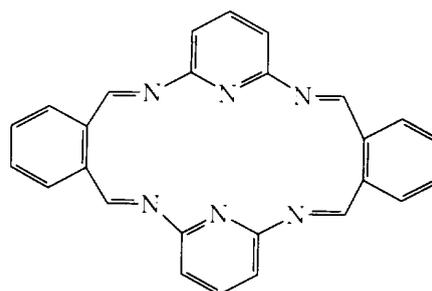
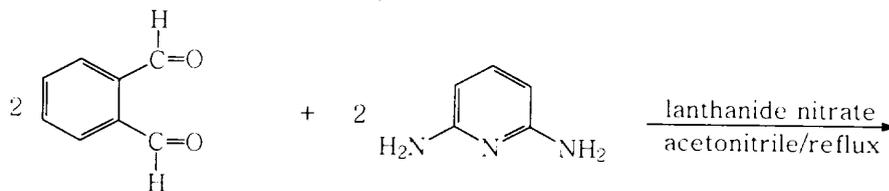
2. lanthanide(III) 거대고리 착물 합성

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 교반 시킨 후에 2,6 diaminopyridine(0.2183g, 2mmol)의 aceto

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





acetonitrile(25ml) 용액을 천천히 적가한다. 이 때 적가 시간은 10분 이상 소요되며, 이 반응 혼합물은 10시간 이상 저어 준다. 이것을 실온까지 냉각시켜 여과한 후에 acetonitrile과 diethyl ether로 세척한다. 이 때 acetonitrile은 Fisher (HPLC grade) 제품을 CaH₂로 처리하여 이용한다.

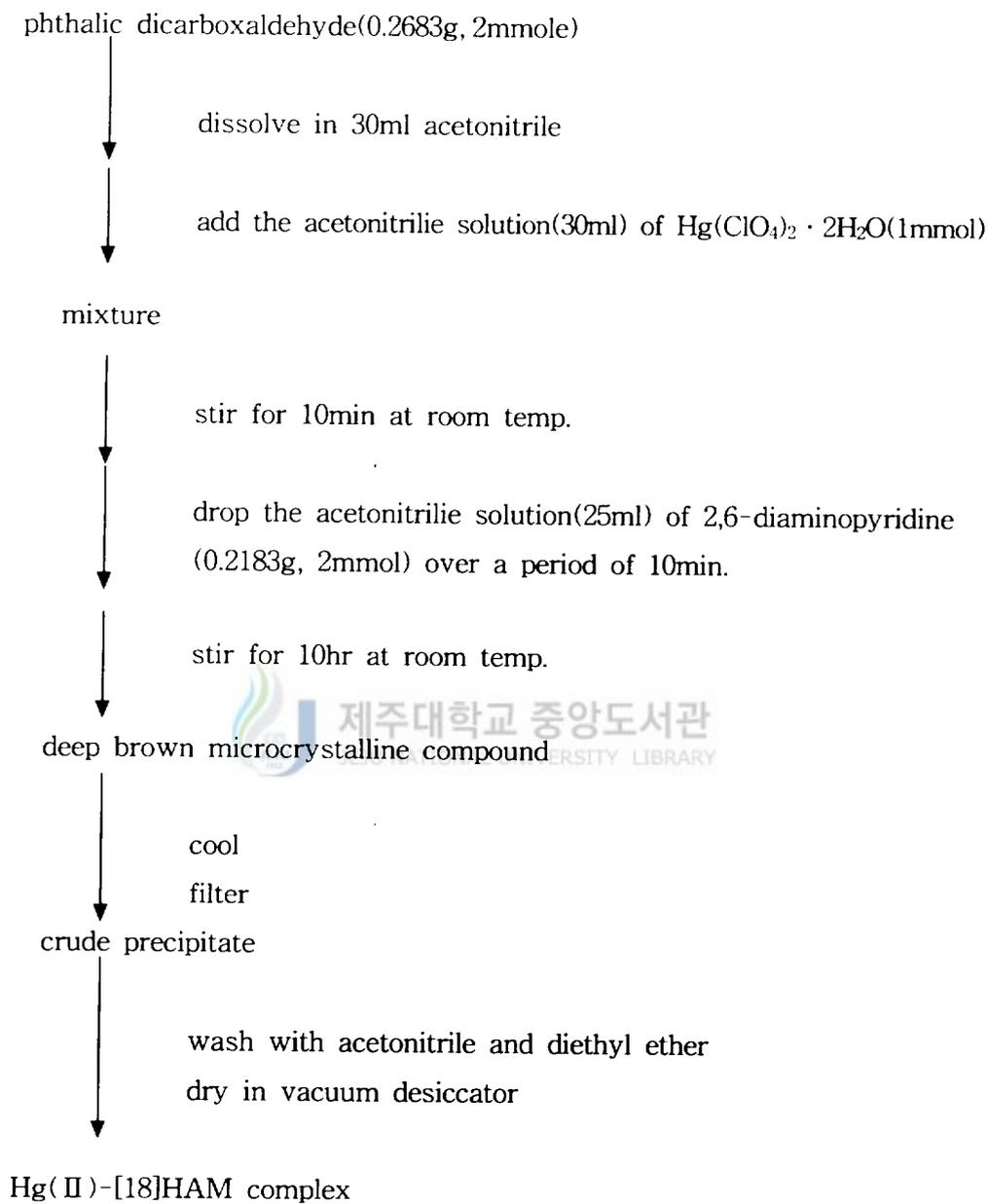
3. Hg(II) 거대고리 착물 합성

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 acetonitrile용액(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 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 이용했다.

그러나, 이 경우에 얻은 것은 Co(II)([9]chel), Ni(II)([9]chel), Cu(II)([9]chel) 착물이었으며, [9]chel는 거대고리 [18]HAM가 1/2등분된 상태이다.

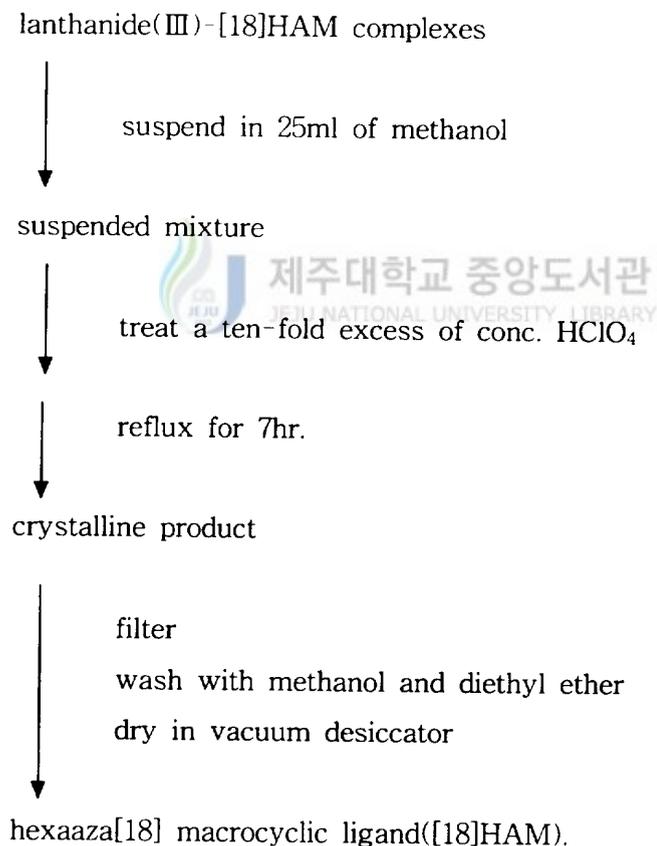
Scheme 3. Preparation of Hg(II) [18]HAM complex.



4. 거대고리 화합물 ([18]HAM) 합성

25ml methanol에 lanthanide 거대고리 착물(1mmol)의 현탁액을 만든 후에 과량의 진한 HClO_4 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]HAM)은 진공하 calcium chloride에서 건조·보관한다.

Scheme 4. Preparation of hexaaza[18] macrocyclic ligand([18]HAM).



IV. 결과 및 고찰

1. 착물 및 거대고리 화합물 합성

lanthanide(III)이온은 2,6-diaminopyridine과 phthalic dicarboxaldehyde의 Schiff base 축합반응을 촉진시켜 '2+2' 대칭성 거대고리([18]HAM) 착물을 형성한다. 이때 lanthanide(III) 양이온은 다음과 같은 4가지 형태의 착물을 형성한다.

- i) bis(nitrato)(aqua)착물 : $[\text{Dy}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- ii) (nitrato)(hydroxo)착물 : $[\text{Pr}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- iii) (nitrato)(aqua)(hydroxo)착물 : $[\text{Gd}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- iv) bis(nitrato)착물 : $[\text{Yb}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

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 일핵 착물이 순수하게 생성된다. lanthanide(III) nitrate 대신에 lanthanide(III) chloride의 acetonitrile 용액을 축합반응에 이용할 때는 $[\text{Ln}([\text{18}]\text{HAM})\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 형성된다.

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 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. 여기서 d^{10} 전자배치를 가지는 Zn(II), Cd(II), Hg(II) 착물의 입체화학[Table 4]에 대해 고찰해 보면 Hg(II)-착물의 구조 및 특성을 다소 이해할 수 있을 것이다. Hg(II)는 동족(congener)의 원소중에 다소 크지만, 일반적으로 사면체 입체화학을 취하게 된다. 그래서, 동족의 다른 것(Zn, Cd)과 비교할 때, Hg(II)

Table 4. Stereochemistries of compounds of Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Hg^{2+}

Coordination number	Stereochemistry	Zn	Cd	Hg
2	Linear	$ZnEt_2$	$CdEt_2$	$HgEt_2$
3	Planar	$[ZnMe(NPh_3)_2]$		$[HgI_3]^-$
4	tetrahedral	$[M(H_2O)_4]^{2+}$, $[M(NH_3)_4]^{2+}$	$[MCl_4]^{2+}$	$[Hg(SCN)_4]^{2-}$
	Planar	$[Zn(glyciny)_2]$		
5	Trigonal bipyramidal	$[Zn(terpy)Cl_2]$	$[CdCl_3]^{3-}$	$[Hg(terpy)Cl_2]$
	Square pyramidal	$[Zn(S_2CNEt_2)Cl_2]_2$	$[Cd(S_2CNEt_2)Cl_2]_2$	$[Hg(N(C_2H_4NMe_2)_3)]^-$
6	Octahedral	$[Zn(en)_3]^{2+}$	$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$	$[Hg(C_5H_5NO)_6]^{2+}$
7	Pentagonal bipyramidal	$[Zn(H_2Cdapp(H_2O)_2)]^{2+}$	$[Cd(quin)_2(NO_3)_2 \cdot H_2O]^{2+}$	
8	Distorted dodecahedral	$[Zn(NO_3)_4]^{2-}$		
	Distorted square antiprismatic			$[Hg(NO_2)_4]^{2-}$

- (a) H_2dapp : 2,6-diacetylpyridinebis(2'-pyridylhydrazine): D. Wester and G. T. Palenik, *Inorg. Chem.* 15, 755(1976).
- (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

이온은 팔면체 6배위 착물의 형성에 대한 경향성이 작다(Table 4). 팔면체 기하구조로 존재할 때는 2개의 결합길이는 짧고 4개는 길게 됨으로써 상당히 찌그러지게 될 것이다. 극단적인 형태로 뒤틀림이 일어나면, Hg(II)의 특성이 2 배위 선형입체화학(2-coordinate, liner stereochemistry)을 생성 시킬 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 d^{10} 전자배치의 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 산소주계원자를 가지고 있는 두자리리간도(bidentate ; NO_3 , NO_2) 등에서 찾아 볼 수 있다.²⁵⁾

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 그리고 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에 의한 축합반응의 결과로 Co(II)-, Ni(II)-, Cu(II)- 거대고리 착물이 형성되지 않았다. 이결과는 [Table 5]에서 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 H₂[(18)HAM](NO₃)(ClO₄) · 4H₂O의 몰전도도(molar conductivity), λ_M 가 70~140 (ohm⁻¹cm²mol⁻¹) 범위라는 것은 1 : 1 전해질(electrolyte)의 특성

Table 5. Comparison of transition metal ions and lanthanide ions

	Lanthanide ions	First transition metal series 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

* D.G Karraker, *J. Chem. Educ.*(1970), 47, 424-430

에 상당한다. 즉, 이 염의 화학식을 $[H_2([18]HAM)(H_2O)(ClO_4)]NO_3 \cdot 3H_2O$ 로 표현하는 것은 다른 분석 결과와 일치한다. 또한, Pr(III)-, Sm(III), Gd(III), 그리고, Dy(III) 거대고리 착물의 몰전도도(molar conductivity)는 1 : 1 전해질 특성에 해당하는 $103 \sim 133 \text{ (ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$ 범위의 값을 가진다.

Table 6. Characterizations of lanthanide(III)-hexaaza[18] macrocyclic complexes.

Complexes	Yield (%)	Anal. (%)						UV-Vis ^a λ_{\max} { log ϵ }	λ_M^b Scm ² mol ⁻¹
		Calc.			Found				
		C	H	N	C	H	N		
$[PrL_m(NO_3)(OH)]NO_3 \cdot 2H_2O$	70	42.63	3.16	15.29	42.92	3.57	15.17	327(432)	133
$[SmL_m(NO_3)(H_2O)(OH)]NO_3 \cdot 2H_2O$	74	41.09	3.31	14.74	41.90	3.60	14.95	325(427)	124
$[GdL_m(NO_3)(OH)]NO_3 \cdot 4H_2O$	74	39.79	3.46	14.27	39.39	3.36	14.71	326(426)	103
$[DyL_m(NO_3)2(H_2O)]NO_3 \cdot H_2O$	78	38.22	2.96	15.43	38.83	3.09	15.28	322(423)	108

^a In DMSO(25°C) ^b In DMSO(20°C)

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

FAB 질량스펙트럼은 분자 이온(molecular ion)에 의한 봉우리(peak)로 구성된다. 분자 이온은 토막내기과정(fragmentation)에 의해 다양한 종을 산출한다. 금속을 포함하는 토막은 금속이온을 잃고 $\{H_i([18]HAM) \cdot dH_2O + eH\}^+$ 와 같은 종들을 형성한다. 즉, 대부분의 착물에서 리간드는 FAB조건하 탈금속반응(demetallation) 동안에 환원된다. $\{H_i([18]HAM) \cdot H_2O + eH\}^+$ 종의 생성은 [18]HAM에 존재하는 azomethine기 4개 중에 1개가 가수분해되어 carbinolamine 유도체, $[18]HAM \cdot H_2O$ 가 나타남을 암시한다. 이 때 거대고리의 환원이 수반되는 경우도 있지만, 그렇지 않은 경우도 있다.

Pr(III)-, Sm(III)-, Gd(III)-, Dy(III)-[18]HAM 착물로부터 얻은 거대고리 리간드, $[H_2([18]HAM)(H_2O)(ClO_4)]NO_3 \cdot 3H_2O$ 는 분자이온으로서 $[H_2([18]HAM)(H_2O)(ClO_4)]^+$ 가 발견되었다. 착물들을 $HClO_4$ 용액으로 처리하여 얻은 거대고리 화합물의 토막종은 $[[18]HAM(H_2O)]^+$, $[[18]HAM]^+$, $[[18]HAM/2]^+$ 등이다.

$M(CH_3COO)_2 \cdot xH_2O$ ($M(II)$: Co, Ni, Cu), phthalic dicarboxaldehyde, 2,6-diaminopyridine, $NaClO_4$ 등의 acetonitrile 용액으로부터 $M(II)$ -거대고리([18]HAM) 착물을 합성하려고 시도했지만 $M(II)([9]chel)$ 착물이 생성되었다. 이 경우의 FAB 질량스펙트럼에서는 $[M(II)([9]chel)(H_2O)_n]^+$, $[M(II)([9]chel)]^+$, $[[9]chel]^+$ 종 등이 관찰되었다. 여기서 [9]chel는 [18]HAM/2로서 거대고리의 반토막에 상당한다. 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 스펙트럼에는 -NH_2 , >C=O 작용기의 특성 흡수 피크가 나타나지 않는다. $\sim 1,650\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되는 강한 흡수 띠는 $\nu(\text{C=N})$ 에 기인하며, $\sim 1,450\text{cm}^{-1}$, $\sim 1,380\text{cm}^{-1}$ 부근에서 확인되는 흡수는 pyridine환의 진동에 의한 것으로 생각할 수 있다.^{26), 27)} 이 때 $1,380\text{cm}^{-1}$ 부근에서 확인되는 흡수띠는 배위 nitrate 이온에 의한 흡수 때문에 불명료하게 될 수 있다. aqua(nitrate) 착물에서 배위 물분자의 $\nu(\text{OH})$ 진동은 $3,300\text{cm}^{-1}$ 부근에서 관찰할 수 있다. $1,640\text{cm}^{-1}$ 에서 일어날 것으로 예측되는 H-O-H 굽힘 방식(bending mode)은 $\nu(\text{C=N})$ 의 강한 흡수에 의해 모호하게 된다. $837\sim 845\text{cm}^{-1}$ 에는 배위 물분자의 특성으로서 흡수띠가 관측될 수 있다. nitrate(hydroxo)착물은 $\sim 3,560\text{cm}^{-1}$ 부근에 강하면서 폭이 넓은 흡수띠를 나타내는데 이것은 배위된 hydroxide이온의 $\nu(\text{OH})$ 에 기인한다.

aqua, hydroxide-착물은 $\nu(\text{Ln-O})(\text{OH}_2 \text{ 혹은 } \text{OH})$ 진동에 상당하는 중간 세기의 흡수띠를 $415\sim 426\text{cm}^{-1}$ 영역에서 나타나게 한다. nitrate-착물에서는 배위 및 이온성 nitrate의 특성적인 흡수띠는 관찰할 수 있다. $\sim 1,460, 1,320\text{cm}^{-1}$ 에서 띠는 배위 nitrate이온의 $\nu(\text{N=O})(\nu_1)$, $\nu_a(\text{NO}_2)(\nu_3)$ 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 있

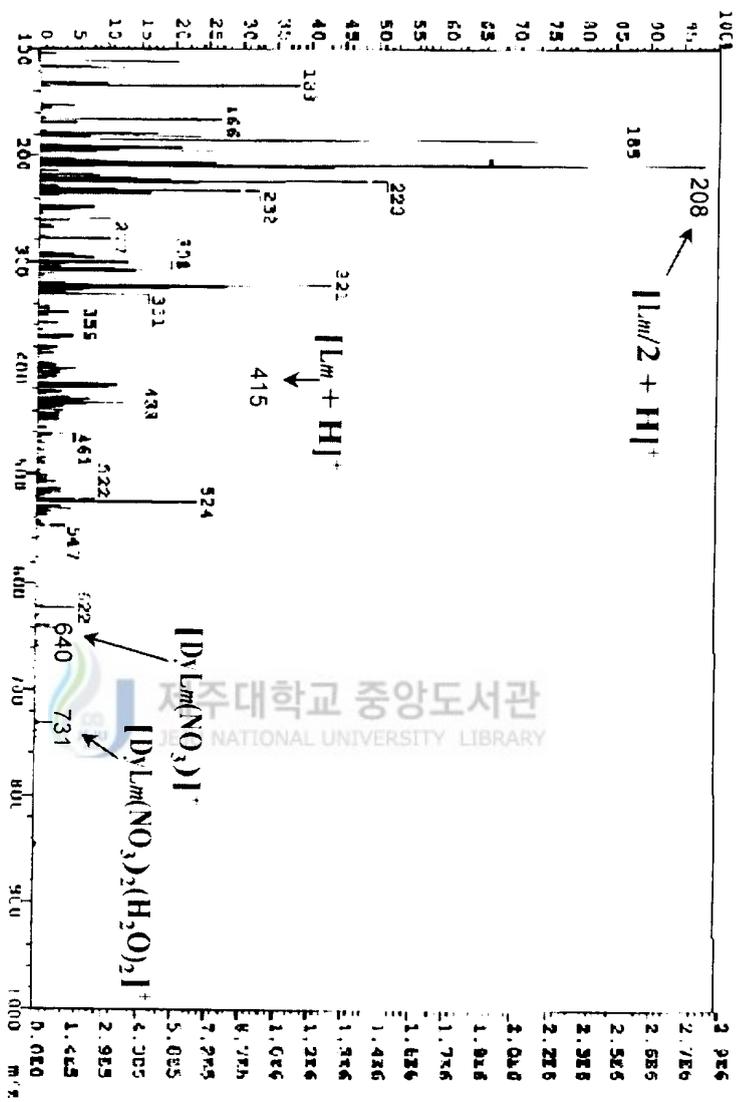


Figure 1. FAB Mass spectrum of $[Dy([18]HAM)(NO_3)_2(H_2O)_2]^+$ complex

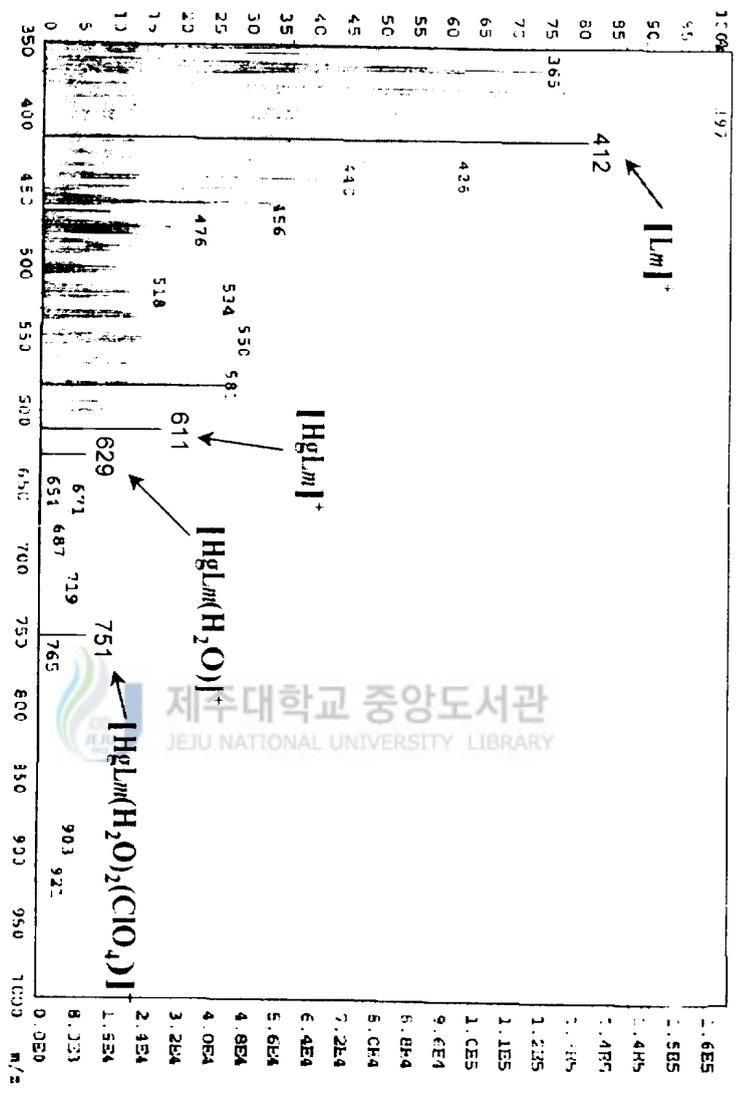


Figure 2. FAB-Mass spectrum of $[Hg([18]HAM)(NO_3)_2(H_2O)]^+$ complex

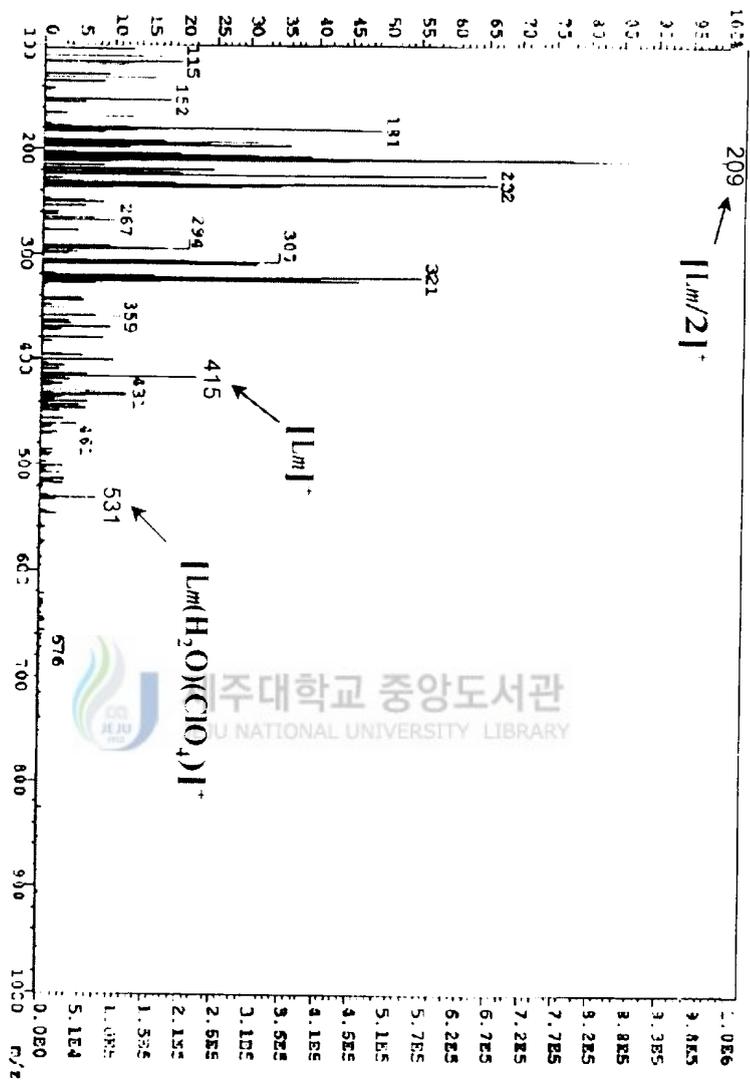


Figure 3. FAB-Mass spectrum of [18]HAM complex

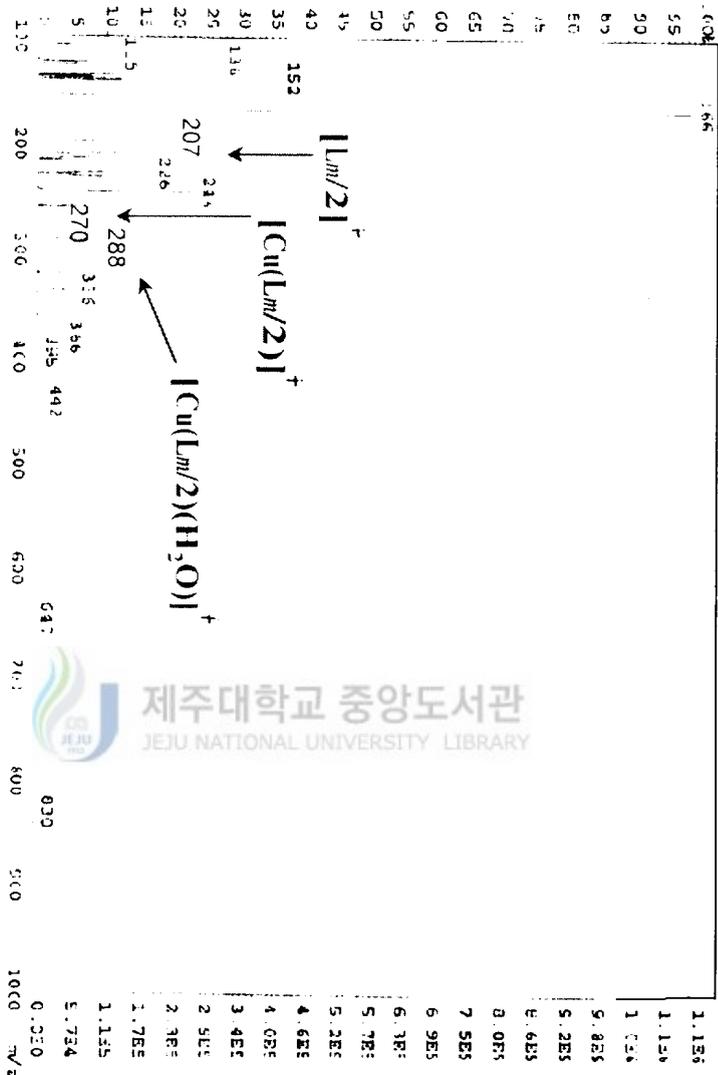


Figure 4. FAB Mass spectrum of $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot (H_2O)]$ complex

다. $\Delta\nu$ 은 nitrate 리간드의 배위가 monodentate로부터 bidentate 혹은 bridging 리간드로 변함에 따라 증가한다. 본 실험에서 관찰된 분리정도, $\Delta\nu \sim 145\text{cm}^{-1}$ 이며, 이는 nitrate 이온이 bidentate 리간드로 중심금속에 결합되어 있음을 암시한다. 일반적으로 NO_3 는 lanthanide(III) 이온과 chelate 착물을 형성한다. 이온성 nitrate의 특성으로 강하면서 날카로운 띠가 $1,380\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰된다.

neodymium 착물, $[\text{Nd}([\text{18}\text{HAM})(\text{ClO}_4)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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, $[\text{H}_2([\text{18}\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{ClO}_4)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 $\nu(\text{ClO}_4)$ 에 해당하는 흡수띠는 $\sim 630, \sim 1,100\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰할 수 있다.

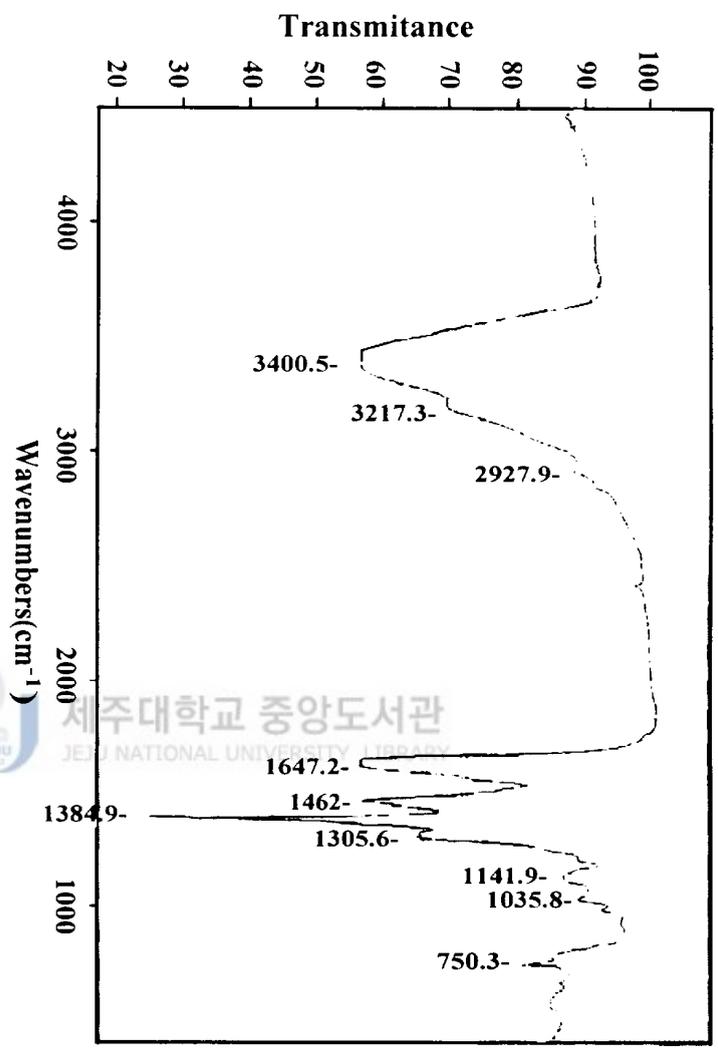


Table 7. Characteristic IR absorption(cm^{-1}) of the lanthanide(III) [18]HAM complexes..

Complexes	Macrocyclic complexes			
	ν (C-H)	ν (C=N)	Pyridine ring	Vibration
$[\text{PrL}_m(\text{NO}_3)(\text{OH})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2920	1630	1586	990
$[\text{SmL}_m(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2925	1630	1575	992
$[\text{GdL}_m(\text{NO}_3)(\text{OH})]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2918	1635.6	1570	991.4
$[\text{DyL}_m(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2927.9	1647.2	1575	987

Coordinate ligand		Lattice water	Ionic water	Coordinate nitrate		
H_2O	OH			ν (N-O)	$\nu_a(\text{NO}_2)$	$\nu_s(\text{NO}_2)$
ν (OH)	ν (OH)	ν (OH)	ν (C=N)	ν (N-O)	$\nu_a(\text{NO}_2)$	$\nu_s(\text{NO}_2)$
	3560	3400	1390	1465	1305	1030
3260	3560	3400	1390	1470	1310	1035
3221.1		3388.9	1384.9	1462	1305.8	1033.8
3217.3		3400.5	1384.9	1462	1305.8	1035.8

Figure 5. FT-IR spectrum of $[\text{Dy}(\text{18HAMA})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ complex



V. 결 론

lanthanide(III) nitrate, phthalic dicarboxaldehyde, 2,6 diaminopyridine의 acetonitrile 용액으로부터 $[\text{Pr}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})]\text{NO}_3$, $[\text{Sm}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]\text{NO}_3$, $[\text{Gd}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]\text{NO}_3$, 그리고 $[\text{Dy}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$, 등을 얻었다. 또한, lanthanide(III) 거대고리 착물을 얻을 때와 유사한 합성과정으로 하고 lanthanide(III) nitrate 대신에 $\text{Hg}(\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 을 이용하여 중성 착물($[\text{Hg}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$)을 얻었다.

lanthanide(III) 거대고리 착물 합성법과 유사한 과정으로 $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ 거대고리 착물을 얻으려고 시도했지만, 거대고리 착물 대신에 $\text{Co}(\text{II})([\text{9}]\text{chel})$, $\text{Ni}(\text{II})([\text{9}]\text{chel})$, $\text{Cu}(\text{II})([\text{9}]\text{chel})$ 가 합성되었다

lanthanide(III) 거대고리 착물을 conc. HClO_4 로 처리하여 [18]HAM을 합성하였다. 이 조생성물로부터 순수한 결정을 얻기 위해, 이것을 DMSO 혹은 DMF에 녹여 ether 또는 ether-benzene 혼합용액을 첨가하여 결정화시켰다.



참고 문헌

- 1) Karl M. Kadish, Victor A. Adamian, Eric Van Caemelbecke, Zheng Tan, Pietro Tagliatesta, Paola Bianco, Tristano Boschi, Geun-bae Yi, Masood A. Khan, and George B. Richter-Addo, "Synthesis, Characterization, and Electrochemistry of Ruthenium Porphyrins Containing a Nitrosyl Axial Ligand", *Inorg. Chem.*(1996), 35, 1343-1348
- 2) R. Guillard, N. Jagerovic, A. Tabard, P. Richard, L. Courthaudon, A. Louati, C. Lecomte, and K. M. Kadish, "Metalloporphyrins Containing σ -Bonded Nitrogen Axial Ligands. 1. Synthesis and Characterization of Indium(III) porphyrin Complexes. Molecular structures of (4-Phenyltetrazolato)- and (5-Methyltetrazolato)(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphinato)indium(III)", *Inorg. Chem.*(1991), 30, 16-27
- 3) Geun Bae Yi, Masood A. Khan, and George B. Richter-Addo, "Metalloporphyrins with X[N₂O₂] Ligands: Nine High-Spin (*N*-Phenyl-*N*-nitrosohydroxylamino)(*meso*-tetraarylporphyrinato)iron(III)", *Inorg. Chem.* (1995), 34, 5703-5704
- 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, 3485-3490

- 5) Mary J. Kappel, Heino Nitsche, and Kenneth N. Raymond, "Specific Sequencing Agents for the Actinides. 11. Complexation of Plutonium and Americium by Catecholate Ligand", *Inorg. Chem.*(1985), 24, 605-611
- 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, 1979-1988
- 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, 597-605
- 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, 15-22
- 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 CNBBBPh₃" *Inorg. Chem.*(1996), 35, 4523-4525
- 10) Martin R. Oberholzer, Liselotte C. Siegfried, Thomas A. Kaden, "H⁺ and CN⁻-induced dissociation of Ni²⁺-complexes with tetra *N* substituted 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecanes" *Inorg. Chim. Acta*(1996), 246, 41-45



- 11) Ishenkumba A. Kahwa, Joel Selbin, "Synthesis of Homodinuclear Macrocyclic Complexes of Lanthanides and Phenolic Schiff Bases" *Inorg. Chim. Acta*(1986), 118, 179-185
- 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, 1382-1387
- 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, 6087-6095
- 14) Irimpan I. Mathews and Hattikudur Manohar, "Crystallographic Identification of a 'Stepped cubane' Structure for the Cu_4O_4 Core in $[Cu_4L_2(bipy)_4(\mu_3-OH)_2][ClO_4]_4(HL = 5\text{-hydroxy-6-methylpyridine-3,4-dimethanol, } bipy = 2,2'\text{-bipyridine})"$ *J. Chem. Soc. Dalton Trans*(1991), 2139-2143
- 15) Ingjald Anger, Mikael Sundahl, Olof Wennerström, 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, 1027-1037
- 16) Karen D. Matthews, Susan A. Bailey-Folkes, and Ishenkumba A. Kahwa, "Luminescence Dynamics and ^{13}C NMR Characteristics of Dinuclear Complexes Exhibiting Coupled Lanthanide(III) Cation Pairs", *J. Phys. Chem.*(1992), 96, 7021-7027

- 17) Nanda Sabbatini, Massimo Guardigli, Ilse Manet, 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, 955-959
- 18) A. Aguiari, E. Bullita, U. Casellato, 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, 157-171
- 19) Kausik K. Nanda, Ramprasad Das, Laurence K. Thompson, Krishnan Venkatsubramanian, Parimal Paul, and Kamalaksha Nag, "Magneto Structural Correlation in Macrocyclic Dinickel(II) Complexes: Tuning of Spin Exchange by Varying Stereochemistry and Auxiliary Ligands" *Inorg. Chem.*(1994), 33, 1188-1193
- 20) Sanat K. Mandal, Laurence K. Thompson, Kamalaksha Nag, 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, 1391-1395
- 21) D. P. Kessissoglou, G. E. Manoussakis, A. G. Hatzidimitriou, and M. G. Kanatzidis, "Synthesis and Characterization of Sulfonylurea Complexes with Cd^{2+} , Hg^{2+} , and Ag^+ . Crystal and Molecular Structure of $\text{K}[\text{Cd}(\text{chlorpropamide})_3]$ and $\text{Hg}(\text{tolbutamide})_2$ " *Inorg. Chem.*(1987), 26, 1395-1402

- 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 Macrocycle" *Inorg. chim. Acta*(1996), 249, 93-100
- 23) Karen D. Matthews and Ishenkumba A. Kahwa, "Lanthanide Tetramethoxyborate Complexes Isolated from Reductive Amination of 2,6-Diformyl *p*-cresol" *Inorg. Chem.*(1993), 32, 1442-1444
- 24) I. A. Kahwa, E. 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, 227-232
- 25) 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, 181-190
- 26) 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 Magnetic Exchange between Lanthanide Ions" *J. Am. Chem. Soc.*(1992), 114, 6081-6087
- 27) Andrew Pacheco, Brian R. James, and Steven J. Rettig, "Synthesis and Characterization of (Octaethylporphyrinato) ruthenium(II) and -ruthenium(III) Complexes with Thioether, Sulfoxide, and Benzoate Axial Ligands" *Inorg. Chem.*(1995), 34, 3477-3484

[Abstract]

Synthesis and Characterization of Lanthanide(III) [18]HAM Complexes

Moon, Dea-Hoon

Major in Chemistry Education
Graduate School of Education, Cheju National university
Cheju, Korea

Supervised by professor Byun, Jong-Chul

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}.0^{19,24}]dotriacontane (31), 2,4,6,8,10,12,14,16(32), 17,19,21,23,25,27,29-hexadecane(Lm : [18]HAM) have been synthesized by the metal template condensation of phthalic di-carboxaldehyde 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.

* A thesis submitted to the committee of the Graduate School of Education, Cheju National university in partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Education in August, 1998.

$n\text{H}_2\text{O}$ have been synthesized by using the respective hydrated lanthanide(III) nitrate and mercury(II) perchlorate as the template.

The lanthanide(III) macrocyclic complexes (lanthanide(III)-[18]HAM) was decomposed by conc.- HClO_4 , forming [18]HAM and liberating the lanthanide(III) ion.

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

The [18]HAM and complexes were characterized by elemental analysis, fast atom bombardment mass spectrometry, and Infrared spectroscopy. The template potential of the lanthanide(III) cations of various sizes 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.



감사의 글

여러 가지로 부족한 저를 따뜻한 위로와 사려 깊은 배려로 지도해 주시고 이끌어 주신 변종철 교수님께 먼저 감사의 말씀을 드립니다. 또한 바쁘신 가운데에도 항상 따뜻한 마음으로 격려해 주신 자연과학대 화학과 한성빈, 정덕상, 김덕수, 강창희, 김원형, 이선주, 이남호 교수님께 감사를 드립니다.

무기화학실의 좋은 전통을 만들기 위해 노력한 여러 선배, 후배들에게도 감사를 드리며, 특히 논문 정리를 위해 수고해준 한충훈, 박신복님에게도 고마움을 전합니다.

그 동안 저의 학업을 위해 많은 시간을 배려해 주시고 격려해준 이택훈 교장선생님을 비롯한 직장 동료 선생님께 진심으로 감사를 드립니다.

그리고 언제나 자식을 위해 헌신하시고 멀리서 지켜 주시는 부모님, 마음속으로 항상 격려해 준 저의 형제, 자매 내외들에게도 감사의 마음을 전합니다.

오랜 기간 동안 참고 내조를 아끼지 않은 나의 사랑하는 아내. 자랑스러운 나의 아들 종빈, 석빈에게도 고마움과 미안함을 함께 전하고자 이 글을 씁니다.

1998년 6월

문 대 훈