

## 보조 리간드가 결합한 Cr(III)-네자리 거대고리 착물들의 합성 및 특성

김 구 철 · 한 충 훈 · 윤 정 수<sup>†</sup> · 변 중 철

제주대학교 자연과학대학 화학과

<sup>†</sup> 제주대학교 해양과학대학 해양과학부 해양생산전공

*cis*-(5.5.7.12.12.14-hexamethyl-1.4.8.11-tetraazacyclotetradecane)dichloro chromium(III) chloride/*cis*-[Cr([14]-decane)(Cl)<sub>2</sub>][Cl]를 출발 물질로 하여 보조 리간드(L<sub>2</sub> = malonate (mal<sup>2-</sup>), acetylacetonate(acac<sup>-</sup>), benzoate (bz<sup>-</sup>), *p*-chlorobenzoate(cbz<sup>-</sup>), chloroacetate(ca<sup>-</sup>))를 결합시킨 착물들을 합성하였다. 이들 Cr(III) 착물들은 6배위 착물을 형성한다. *cis*-[Cr([14]-decane)(acac)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] 결정은  $a=20.021(1) \text{ \AA}$ ,  $b=30.112(1) \text{ \AA}$ ,  $c=12.708 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=127.112(1)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=6101.1(4) \text{ \AA}^3$  및  $Z=8$ 의 cell constant를 갖고 있는 C<sub>2h</sub> 공간군이며, 단사결정체이다. Cr<sup>3+</sup> 이온 주위에 4개의 amine 질소 원자와 bidentate로 결합한 acetylacetonate의 2개 산소 원자가 capped square pyramid 구조를 형성하면서 6배위 기하구조를 갖는다. *cis*-[Cr(*tetb*)(cbz)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>] 결정은  $a=12.093(1) \text{ \AA}$ ,  $b=20.358(1) \text{ \AA}$ ,  $c=28.852 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=7103.1(7) \text{ \AA}^3$  및  $Z=8$ 의 cell constant를 갖고 있는 P<sub>63</sub> 공간군이며, 사방정계 결정체이다. Cr<sup>3+</sup> 이온 주위에 4개의 amine 질소 원자와 2개의 *p*-chlorobenzoate에서 각각 1개 산소 원자가 capped square pyramid 구조를 형성하면서 6배위 기하구조를 갖는다.

### 서 론

최근에 상자기성 및 방사성 금속이온의 polyazamacrocyclic 화합물에 대한 관심이 집중되고 있다. 이는 자기공명영상 대조제(magnetic resonance imaging(MRI) contrast agent)<sup>1,2</sup>, 분자의 동적용액 형태(dynamic solution conformation) NMR 이동-완화 표지물, NMR 활성 양이온의 이동시약<sup>3</sup>, 진단-치료 방사성 의약품<sup>4</sup>과 같은 생의학적 응용분야 때문이다.

pyridine을 포함하는 거대고리는 다양한 금속이온<sup>5-8</sup>, 암모늄이온<sup>9</sup>, 물분자<sup>10</sup>와 안정한 화합물을 형성한다. 골격에 pyridine 고리를 내포하고 있는 거대고리 리간드는 완전히 포화된 유사체와 현저히 다른 착물화 반응을 일으킨다. Sherry와 공동연구자들은 최근에 tetraaza macrocycle에 1~2개의 pyridine

기가 함유되면 착물화 반응속도와 열역학적 성질에서 상당한 변화가 일어남을 관찰하였다.<sup>4</sup> pyridine 함유 tetraaza macrocycle 리간드와 Gd<sup>3+</sup> 이온 간의 착물화 반응속도는 전위차 적정을 수행하기에 충분히 빠르지만, cyclen(tetraazacycle dodecane) 유도체인 경우는 상당히 반응이 느리게 진행된다.

중심금속이 Fe(III), Co(III), Mn(III)인 metalloporphyrin과 CN<sup>-</sup> 이온을 반응시키면 cyanide 착물이 생성된다.<sup>11-17</sup> 특히, Fe(III)porphyrin-cyanide 착물의 경우는 전자구조<sup>11-13</sup>에 미치는 축상 CN<sup>-</sup> 이온의 영향을 이해하기 위하여 X-선 결정학, NMR, ESR, Raman 분광학 등으로 집중적으로 연구되었다. 중심금속이 Fe(III), Mn(III)일 때<sup>12</sup> CN<sup>-</sup> 이온 2개가 축 위치에 결합된 cyanometalloporphyrin의 분자구조가 결정되었다. Co(III) 착물과 CN<sup>-</sup> 이온간의 상호작용에 대한 연구는 배위화학과 독물학

측면에서 중요하다. Co 착물에 대한 CN<sup>-</sup> 이온의 높은 친화도 때문에 hydroxocobalamin<sup>18, 31</sup>과 수용성 Co(III) porphyrin<sup>21</sup>은 CN<sup>-</sup> 이온의 치사영향에 대한 효과적인 해독제로서 연구되어왔다. 이와 관련한 해독 메카니즘은 cyanide 착물 생성과 관련이 있다.

중성 축상 리간드(pyridine, isonitrile)이 결합한 Co(III) porphyrin 착물은 광화학반응으로 축상 리간드의 광해리에 의해 Co(III) porphyrin이 형성된다.<sup>22, 23</sup> 그러나, 음이온성 축상 리간드(Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)를 포함한 Co(III) porphyrin은 광분해 반응에 의하여 Co(II) porphyrin이 생성된다.

chromate(CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)가 Cr<sup>3+</sup>(aq)로 환원은 반응성이 큰 중간 산화상태, Cr<sup>5+</sup>(aq)과 Cr<sup>4+</sup>(aq)의 한쪽 또는 양쪽을 통해 진행된다. aquachromium(IV) 이온으로 선택적 경로를 이용하여 몇 가지 유기·무기 물질에 대한 이 종의 산화·환원 반응성이 연구되었다.<sup>34, 35</sup>

물론, 첨가 시약이 없을 때 실온에서 Cr(IV) 이온의 짧은 수명(~30 sec) 때문에 취급이 상당히 어렵다.<sup>34</sup> Cr<sup>5+</sup>(aq)는 빠른 속도로 Cr(IV)과 Cr(III) 이온으로 불균등화반응을 일으키기 때문에 이

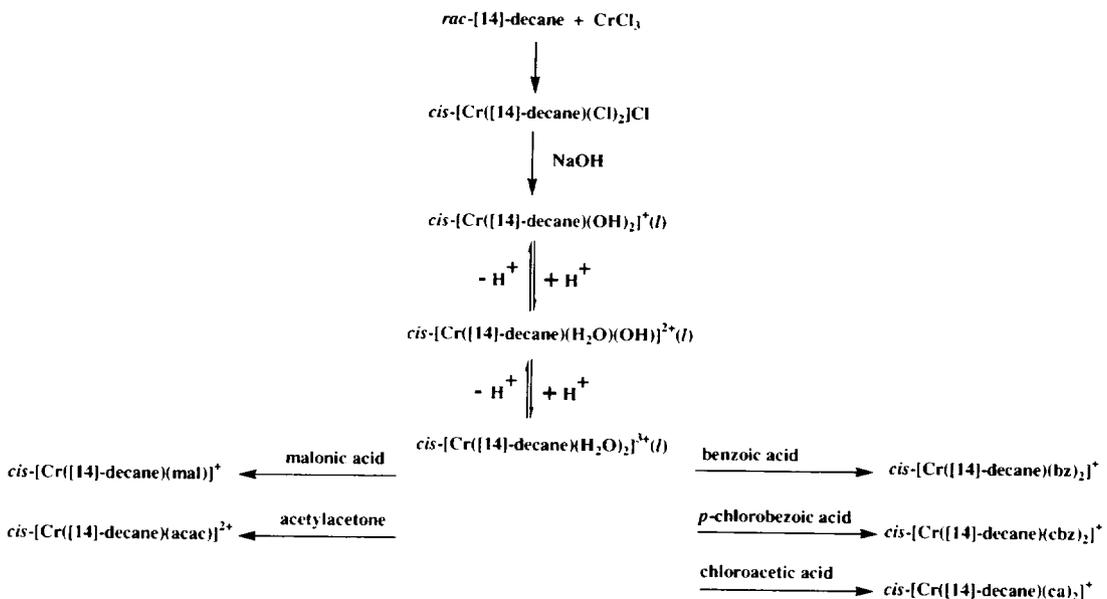
종에 대해서는 알려져 있는 자료가 별로 없다.<sup>37</sup> 그러나, 거대고리와 착화 음이온(complexing anion)과 같은 안정화 리간드가 존재할 때는 Cr(V)가 안정하게 되며<sup>27, 28</sup>, chromate의 발암성 때문에 이 종에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.<sup>29, 30</sup> 그러나 Cr(V)이온의 반응경로에 관한 연구는 아직도 제한적이다.<sup>27, 28, 31, 32</sup>

본 논문은 착물의 중심금속에 보조리간드(L<sub>2</sub> = malonate(mal<sup>2-</sup>), acetylacetonate(acac<sup>-</sup>), benzoate(bz<sup>-</sup>), *p*-chlorobenzoate(cbz<sup>-</sup>), chloroacetate(ca<sup>-</sup>))가 결합한 {*cis*-Cr(5.5.7.12.12.14-hexamethyl-1.4.8.11-tetraazacyclotetradecane)(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sup>3+, 2+</sup>을 합성(Scheme 1) 하여 이들의 물성과 결정구조(L<sub>2</sub> = acac<sup>-</sup>, cbz<sup>-</sup>)를 분석하였다.

## 실 험

시약 및 기기 착물 합성에 사용한 CrCl<sub>3</sub>, acetone, ethylenediamine, malonic acid, acetylacetonate, benzoic acid, *p*-chlorobenzoic acid, chloroacetic acid, NaClO<sub>4</sub> 등은 Aldrich 또는 Sigma사의 특급 제품이었다. 합

Scheme 1. Syntheses of the *cis*-[Cr([14]-decane)(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>(3+, 2+)</sup>.



성한 착물의 구조 결정 및 분석. 물성 고찰을 위하여 Kappa CCD diffractometer, Elemental Analyzer CHN-900(LECO CORPORATION ST. JOSEPH MI. U. S. A.), ORION Model 162 Conductivity Temperature Meter, FT-IR Spectrometer(Bruker), KONTRON UVIKON 860 UV-VIS Spectrometer 등을 이용하였다.

### 착물 합성

**cis-[Cr([14]-decane)(Cl)<sub>2</sub>]Cl.** 이 착물은 *N*-methylformamide에서 CrCl<sub>3</sub>·Zn 분말, *rac*-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecane hydrate를 반응시켜 얻는다.<sup>33</sup>

Anal. Calcd(Found. %) C<sub>16</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>Cr (442.35) : C, 43.40(43.60) ; H, 8.14(8.30) ; N, 12.66(12.51).

**cis-[Cr([14]-decane)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> solution.** 이 용액은 NaOH 수용액에 *cis*-[Cr([14]-decane)(Cl)<sub>2</sub>]Cl를 용해시켜 제조한다.<sup>33</sup>

**cis-[Cr([14]-decane)(OH)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O.** 10ml *cis*-[Cr([14]-decane)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 용액에 2ml NaClO<sub>4</sub> 포화 용액을 천천히 가한다. 이 혼합물을 1시간 동안 저어준 다음 냉각시킨다. 이 때 생성된 질은 청색 결정을 여과하고, 냉각된 acetone으로 2회 이상 세척하여 진공 하에서 건조시킨다. Yield 0.8168g. Anal. Calcd(Found. %) C<sub>16</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>ClCr·3H<sub>2</sub>O(523.992) : C, 36.68(36.55) ; H, 8.46(8.25) ; N, 10.69(10.34). UV/Vis.(in DMF) : λ<sub>227nm</sub><sup>1</sup>ε = 106M<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>, λ<sub>365nm</sub><sup>1</sup>ε = 157.5M<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>, λ<sub>M</sub>(in DMF) : 71.4 ohm<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>.

**cis-[Cr([14]-decane)(mal)]ClO<sub>4</sub>·1/4H<sub>2</sub>O.** 50ml *cis*-[Cr([14]-decane)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 용액을 20ml 증류수에 녹인 10g malonic acid 용액으로 산성화시킨 후에 20ml NaClO<sub>4</sub> 포화용액을 첨가하고, 이 혼합물을 100°C에서 5분간 교반한 후 0°C로 냉각시킨다. 이런 식으로 얻은 침전물을 여과하고, 냉각된 acetone으로 2회 이상 세척한다. 이 결과물을 100°C 물 200ml에 녹이고 20ml NaClO<sub>4</sub> 포화용액을 천천히 가하면서 재결정시킨다. Yield 4.4720g. Anal. Calcd(Found. %) C<sub>16</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>ClCr·1/4H<sub>2</sub>O(542.482) : C, 42.07(42.09) ; H, 7.15 (6.97) ; N, 10.33(10.32). UV/Vis.(in DMF) : λ<sub>334nm</sub><sup>1</sup>ε = 164M<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>, λ<sub>367nm</sub>

<sup>1</sup>ε = 70.5M<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>, λ<sub>M</sub>(in DMF) : 70.3 ohm<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>.

**cis-[Cr([14]-decane)(acac)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·1/2H<sub>2</sub>O.** 10ml *cis*-[Cr([14]-decane)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 용액과 2ml acetylacetone 혼합물을 실온에서 24시간 동안 교반한다. 이 용액에 4ml NaClO<sub>4</sub> 포화용액을 첨가한 후에 100°C에서 5분간 강하게 저어준 후 0°C로 냉각시킨다. 이 때 생성된 침전물을 여과하고, 증류수로 2회 이상 세척한다. Yield 0.8750g. Anal. Calcd(Found. %) C<sub>21</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>Cr·1/2H<sub>2</sub>O(643.498) : C, 39.20(39.17) ; H, 6.89(7.12) ; N, 8.71(9.03). UV/Vis.(in DMF) : λ<sub>330nm</sub><sup>1</sup>ε = 190M<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>, λ<sub>390nm</sub><sup>1</sup>ε = 296M<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>, λ<sub>354nm</sub><sup>1</sup>ε = 761M<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>, λ<sub>M</sub>(in DMF) : 149 ohm<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>.

**cis-[Cr([14]-decane)(bz)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O.** 50ml *cis*-[Cr([14]-decane)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 용액을 20ml methanol에 녹인 9g benzoic acid로 산성화시킨 다음에 20ml NaClO<sub>4</sub> 포화용액을 첨가하고, 이것을 100°C에서 2시간 정도 젓는다. 이 때 생성된 침전물을 여과하고, methanol과 ether로 각각 2회 이상 세척한다. Yield 4.5830g. Anal. Calcd(Found. %) C<sub>31</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>ClCr·2H<sub>2</sub>O(682.194) : C, 52.82(52.65) ; H, 7.39(6.96) ; N, 8.21(8.22). UV/Vis.(in DMF) : λ<sub>330nm</sub><sup>1</sup>ε = 223M<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>, λ<sub>362nm</sub><sup>1</sup>ε = 130.5M<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>, λ<sub>M</sub>(in DMF) : 67.0 ohm<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>.

**cis-[Cr([14]-decane)(cbz)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.** 10ml *cis*-[Cr([14]-decane)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 용액을 40ml methanol에 녹인 1.6g *p*-chlorobenzoic acid 용액으로 산성화시킨다. 그리고, 이 용액을 가열하면서 1시간 정도 저어준 후 4ml NaClO<sub>4</sub> 포화용액을 첨가하고, 이 혼합물을 100°C에서 2시간 정도 교반시킨다. Yield 0.7353g. Anal. Calcd(Found. %) C<sub>31</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>ClCr(742.053) : C, 48.23(48.29) ; H, 5.94(6.06) ; N, 7.50(7.57). UV/Vis.(in DMF) : λ<sub>347nm</sub><sup>1</sup>ε = 221M<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>, λ<sub>394nm</sub><sup>1</sup>ε = 126.5M<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>, λ<sub>M</sub>(in DMF) : 67.1 ohm<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>.

**cis-[Cr([14]-decane)(ca)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.** 10ml *cis*-[Cr([14]-decane)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 용액을 20ml 증류수에 녹인 1g chloroacetic acid 용액으로 산성화시킨다. 이 용액을 1시간 정도 가열·교반한 후에 4ml NaClO<sub>4</sub> 포화용액을 첨가한다. 이 혼합물을 100°C에서 2시

간 정도 교반하여 얻은 침전물을 여과하고, 차가운 증류수로 2회 이상 세척한다. Yield 1.1175g. Anal. Calcd(Found, %)  $C_{20}H_{40}N_4O_8Cl_3Cr$ (622.911) : C, 38.56(38.51) ; H, 6.47(6.70) ; N, 8.99(9.09). UV/Vis. (in DMF) :  $\lambda_{337nm} \epsilon = 201M^{-1}cm^{-1}$ ,  $\lambda_{390nm} \epsilon = 107.5M^{-1}cm^{-1}$ ,  $\lambda_M$ (in DMF) : 66.2  $ohm^{-1}cm^2mol^{-1}$ . **cis-[Cr([14]-decane)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 용액의 스펙트럼 특성.** cis-[Cr([14]-decane)(Cl)<sub>2</sub>]Cl 착물로부터 얻을 수 있는 cis-[Cr([14]-decane)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 용액을 HClO<sub>4</sub> 수용액으로 pH를 변화시키면서 흡수스펙트럼을 측정하였다.

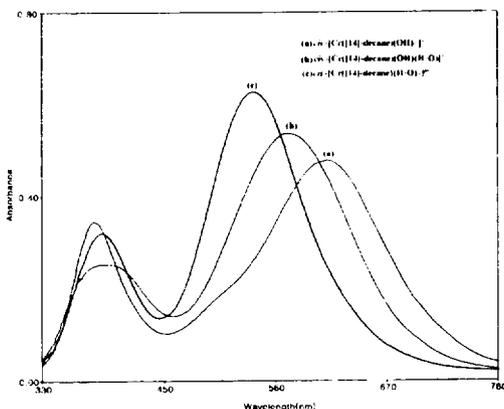


Figure 1. UV-Visible absorption spectra of cis-[Cr([14]-decane)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> complex and its protonation products.

**X-ray 회절 측정**

cis-[Cr([14]-decane)(acac)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 1/2H<sub>2</sub>O[1]과 cis-[Cr([14]-decane)(pcb)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>[2] 단결정은 뜨거운 acetonitrile : H<sub>2</sub>O(1/1, v/v) 혼합용액에서 재결정을 통하여 얻었다.

착물 [1]과 [2] 단결정은 glass fiber와 epoxy resin으로 코팅하여 mount 하였다. [1]과 [2]의 data collection은 Kappa CCD diffractometer에서 graphitemonochromated Mo K $\alpha$  radiation을 사용하여 실온에서 수행하였다. 자료들은 Lorentz와 polarization effects로 보정 하였고 absorption correction은 하지 않았다. [1]은  $1.35 \leq 2\theta \leq 27.48$  범위에서 약 6975 reflection이 측정되었고 6905 ( $F > 4\sigma(F)$ ) reflection

을 얻었다. [2]는  $1.41 \leq 2\theta \leq 27.45$  범위에서 약 7999 reflection이 측정되었고 7913 ( $F > 4\sigma(F)$ ) reflection을 얻었다. [1]과 [2]에 대한 결정 구조는 직접적인 방법으로 구하였고, SHELXL-97 program을 사용하여 full-matrix least-squares refinement로 정리하였다. 수소를 제외한 모든 원소들은 anisotropically refine 하였다. [1]과 [2] 착물에 대한 모든 수소 원자들의 위치는 결합된 원자들의 1.2배 값으로 맞춰진 등방성 치환 인자(isotropic displacement factors)로 결합된 원자들과의 결합을 계산하였다. crystallographic data는 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Crystallographic Data for cis-[Cr([14]-decane)(acac)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 1/2H<sub>2</sub>O[1] and cis-[Cr([14]-decane)(pcb)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>[2].

	[1]	[2]
Formula	C <sub>21</sub> H <sub>41</sub> N <sub>4</sub> O <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> Cr	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> Cr
Formula weight	650.49	747.04
Radiation( Å )	Mo K $\alpha$ (0.71073)	Mo K $\alpha$ (0.71073)
Crystal system	monoclinic	orthorhombic
Space group	C 2/c	Pbca
a( Å )	20.0210(10)	12.0930(10)
b( Å )	30.1120(10)	20.3580(10)
c( Å )	12.708	28.852
$\alpha$ ( ° )	90	90
$\beta$ ( ° )	127.2170(10)	90
$\gamma$ ( ° )	90	90
V( Å <sup>3</sup> )	6101.1(4)	7103.1(7)
Z	8	8
T(K)	293(2)	293(2)
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.416	1.397
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.608	0.600
no. unique data	6975	7999
no. of obsd data	6905	7913
( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ )		
no. variable	362	422
Goodness of fit	1.105	1.127
R(abs. all)	0.0824, 0.1143,	0.0977, 0.2172
R <sub>w</sub> (obs. all)	0.2179, 0.2893	0.1620, 0.3278

**결과 및 고찰**

**착물 합성 및 특성**

cis-[Cr([14]-decane)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 용액을 HClO<sub>4</sub> 수

**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^3$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *cis*-[Cr([14]-decane)(acac)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 1/2H<sub>2</sub>O[1].

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Cr(1)	2383(1)	1217(1)	1888(1)	37(1)
N(1)	1692(2)	1816(1)	1431(3)	44(1)
N(2)	3232(2)	1432(1)	3867(3)	49(1)
N(3)	3063(2)	609(1)	2640(3)	46(1)
N(4)	1459(2)	940(1)	1993(3)	44(1)
C(1)	2107(3)	2261(1)	2031(4)	52(1)
C(2)	2512(3)	2409(2)	1381(5)	64(1)
C(3)	1463(4)	2613(2)	1727(6)	72(1)
C(4)	2752(3)	2220(2)	3533(4)	63(1)
C(5)	3504(3)	1912(2)	4094(4)	61(1)
C(6)	4169(4)	2007(2)	5572(6)	93(2)
C(7)	3952(3)	1124(2)	4461(4)	63(1)
C(8)	3640(3)	660(2)	4110(4)	64(1)
C(9)	2636(3)	158(1)	2198(4)	52(1)
C(10)	3253(4)	-216(2)	3041(6)	72(1)
C(11)	2303(3)	82(2)	771(5)	61(1)
C(12)	1927(3)	146(2)	2337(5)	59(1)
C(13)	1193(3)	469(1)	1538(4)	52(1)
C(14)	487(3)	327(2)	1607(6)	77(2)
C(15)	724(3)	1249(1)	1192(5)	55(1)
C(16)	1022(3)	1719(2)	1587(5)	56(1)
C(17)	3975(3)	1515(2)	806(5)	69(1)
C(18)	3184(2)	1386(1)	623(4)	45(1)
C(19)	2488(3)	1253(2)	-606(4)	53(1)
C(20)	1740(2)	1111(1)	-865(3)	44(1)
C(21)	1022(3)	985(2)	-2236(4)	60(1)
O(1)	1617(2)	1073(1)	8(2)	43(1)
O(2)	3221(2)	1409(1)	1666(2)	47(1)
Cl(1)	1831(1)	1304(1)	-4710(1)	70(1)
O(3)	2310(4)	1098(2)	-5095(6)	122(2)
O(4)	1393(6)	975(3)	-4593(12)	200(4)
O(5)	2352(9)	1361(5)	-3391(8)	255(6)
O(6)	1437(9)	1693(3)	-5298(11)	220(5)
Cl(2)	5000(0)	282(1)	2500	75(1)
O(7)	4677(7)	533(3)	2941(16)	256(6)
O(8)	4453(14)	67(9)	1752(16)	586(26)
Cl(3)	0	2206(1)	7500	93(1)
O(9)	637(5)	1965(2)	8491(5)	174(3)
O(10)	289(5)	2529(3)	7018(11)	193(4)
O(1W)	4341(12)	1033(6)	-2620(16)	328(8)

*U*(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized *U*<sub>ij</sub> tensor.

**Table 3.** Atomic coordinates ( $\times 10^3$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *cis*-[Cr([14]-decane)(pcb)]ClO<sub>4</sub>[2].

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Cr(1)	741(1)	1562(1)	1199(1)	46(1)
N(1)	1348(4)	825(2)	749(2)	51(1)
N(2)	2407(4)	1906(2)	1257(2)	51(1)
N(3)	604(4)	2334(2)	710(2)	52(1)
N(4)	-821(4)	1216(2)	959(2)	50(1)
C(1)	2395(5)	477(3)	885(2)	56(2)
C(2)	2678(6)	-98(4)	553(3)	81(2)
C(3)	3366(5)	949(3)	904(2)	57(2)
C(4)	3393(5)	1455(3)	1296(2)	53(2)
C(5)	4490(5)	1837(4)	1263(2)	71(2)
C(6)	3359(5)	1130(4)	1770(2)	70(2)
C(7)	2559(5)	2424(3)	892(2)	63(2)
C(8)	1507(5)	2798(3)	827(2)	62(2)
C(9)	-493(5)	2684(3)	672(2)	56(2)
C(10)	-438(7)	3256(4)	329(2)	79(2)
C(11)	-1387(5)	2207(3)	511(2)	64(2)
C(12)	-1774(5)	1669(3)	843(2)	56(2)
C(13)	-2206(5)	1946(4)	1305(2)	73(2)
C(14)	-2736(5)	1297(4)	614(2)	76(2)
C(15)	-606(5)	735(3)	588(2)	64(2)
C(16)	424(5)	355(3)	685(2)	61(2)
C(17)	10(6)	593(3)	1915(2)	60(2)
C(18)	297(5)	307(3)	2375(2)	50(2)
C(19)	-405(5)	-154(3)	2566(2)	61(2)
C(20)	-188(7)	-430(3)	2995(3)	71(2)
C(21)	750(7)	-235(4)	3227(2)	71(2)
C(22)	1450(6)	227(4)	3049(3)	78(2)
C(23)	1227(5)	492(4)	2616(2)	64(2)
C(24)	679(6)	2412(3)	2028(2)	59(2)
C(25)	10(5)	2821(3)	2353(2)	53(2)
C(26)	456(6)	2987(3)	2776(2)	60(2)
C(27)	-115(7)	3383(4)	3085(2)	72(2)
C(28)	-1150(6)	3591(3)	2967(3)	67(2)
C(29)	-1617(6)	3439(4)	2547(3)	78(2)
C(30)	-1021(6)	3051(4)	2239(3)	71(2)
O(1)	787(3)	907(2)	1699(1)	51(1)
O(2)	-931(4)	516(3)	1761(2)	104(2)
O(3)	216(3)	2220(2)	1650(1)	55(1)
O(4)	1649(4)	2284(3)	2131(2)	87(2)
Cl(1)	1018(2)	-574(1)	3770(1)	125(1)
Cl(2)	-1898(2)	4071(1)	3360(1)	103(1)
Cl(3)	-3994(2)	1459(1)	-4464(1)	72(1)
O(5)	1294(8)	1899(5)	-199(3)	215(5)
O(6)	-5139(6)	1399(5)	-4411(3)	170(3)
O(7)	-3669(9)	861(4)	-4652(3)	193(4)
O(8)	-3416(6)	1578(3)	-4052(2)	118(2)

용액으로 pH를 변화시켜 얻을 수 있는 착이온 중,  $cis-[Cr([14]-decane)(OH)_2]^+$  ( $pH \geq 7$ ),  $cis-[Cr([14]-decane)(OH)(H_2O)]^{2+}$  ( $3.5 < pH < 7$ ),  $cis-[Cr([14]-decane)(H_2O)_2]^{3+}$  ( $pH \leq 3.5$ )에 대한 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 산성용액에서 주이온종인  $cis-[Cr([14]-decane)(H_2O)_2]^{3+}$ 를 출발물질로 하여 보조리간드를 결합시킨다. 이런식으로 합성한 착물과 관련한 원소분석, 결정구조, 전자흡수스펙트럼, 전기전도도 측정 결과 등을 조합·정리하면 *rac*-[14]-decane 거대고리 Cr(III) 착물들에 보조 리간드들은 모두 *cis*-형태로 결합한다. Cr(III)- $L_m$  착물에 보조 리간드( $L_a$ ), malonate과 acetylacetonate이 결합할 때 이들은 두자리 리간드로 작용하여 6배위 착물  $cis-[Cr([14]-decane)(L_a)](ClO_4)_n \cdot xH_2O$ ;  $n=1$  : malonate :  $n=2$  : acetylacetonate가 형성된다. 착물에 benzoate, *p*-chlorobenzoate, chloroacetate들이 보조 리간드로 이용될 때는 한자리 리간드로 결합하기 때문에  $cis-[Cr([14]-decane)(L_a)_2]ClO_4 \cdot xH_2O$ 로 된다.

보조리간드를 포함한 착물들의 몰전도도,  $\lambda_M$  (DMF, 25°C,  $ohm^{-1}cm^2mol^{-1}$ )를 살펴보면 acac가 결합한 경우는  $\lambda_M = 149$ 로서 상대이온( $ClO_4^-$ )이 2개(2:1 전해질)로서  $cis-[Cr([14]-decane)(acac)](ClO_4)_2$ 이지만, 다른 것들은  $\lambda_M = 70 \sim 90$ 으로 상대이온이 1개(1:1 전해질)로 작용함을 알 수 있다.

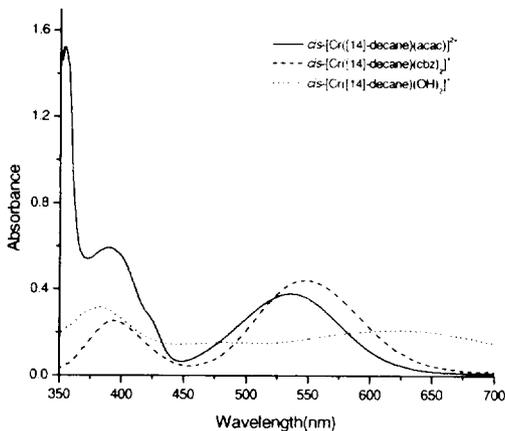


Figure 2. UV-Visible spectra of *cis*-[Cr([14]-decane)( $L_a$ )]( $ClO_4$ ) $_n \cdot xH_2O$  complexes in DMF(25°C).

### *cis*-[Cr([14]-decane)( $L_a$ )]( $ClO_4$ ) $_n \cdot xH_2O$ 착물의 적외선 스펙트럼

착물에 대한 IR 스펙트럼에서 거대고리 리간드의 -NH 및 -CH 신축진동과 관련한 특성 흡수띠는  $\sim 3200$ ,  $\sim 3100cm^{-1}$ 와  $\sim 2960$ ,  $\sim 2890cm^{-1}$  부근에서 관찰할 수 있다.<sup>34,36</sup> 거대고리의 -C-CH<sub>3</sub> 및 -C-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 -CH 변형진동은  $1340 \sim 1380cm^{-1}$  부근에서 혼합되어 강하게 나타난다.<sup>35,36</sup> -CH<sub>2</sub>-의 경우

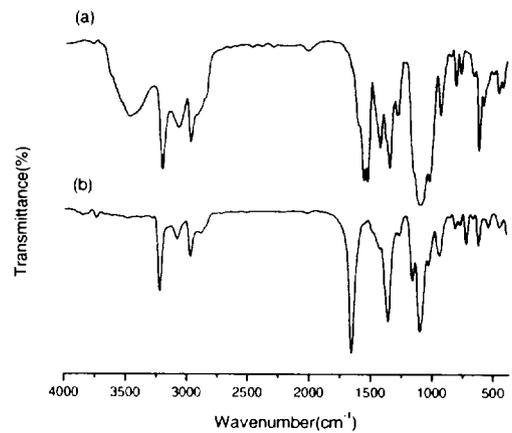


Figure 3. IR spectra of (a) *cis*-[Cr([14]-decane)(acac)]( $ClO_4$ ) $_2 \cdot 1/2H_2O$ , (b) *cis*-[Cr([14]-decane)(mal)] $ClO_4 \cdot 1/4H_2O$  complex.

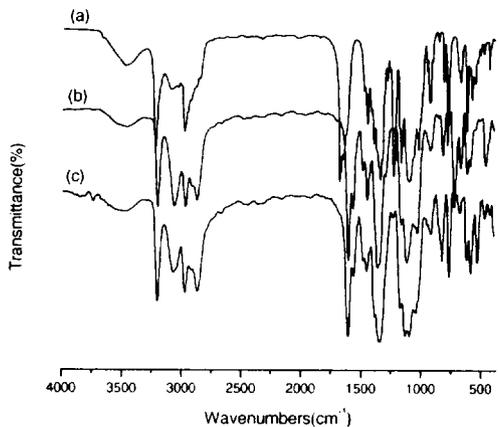


Figure 4. IR spectrum of (a) *cis*-[Cr([14]-decane)(ca)] $ClO_4$ , (b) *cis*-[Cr([14]-decane)(bz)] $ClO_4 \cdot 2H_2O$  (c) *cis*-[Cr([14]-decane)(cbz)] $ClO_4$  complex.

는  $\sim 940, 810, 770\text{cm}^{-1}$  부근에서 관찰된다. *cis*-[Cr([14]-decane)(OH)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 착물의 OH<sup>-</sup> 특성 흡수띠가  $3534\text{cm}^{-1}$ 에서 폭이 좁고 강하게 표현되므로 수소결합을 하지 않고 중심금속에 결합하고 있음을 알 수 있다.<sup>36</sup> 중심 금속에 배워된 보조 리간드, dicarboxylate(malonate)의 특성 흡수띠는 자유 리간드 것보다  $20\sim 50\text{cm}^{-1}$  감소한  $1700\text{cm}^{-1}$  부근 영역에서 확인할 수 있다.<sup>36</sup> 보조 리간드가 acetylacetonate 일 때 케톤  $\text{-C=O}$  진동흡수띠는  $1610\sim 1535\text{cm}^{-1}$  부근에서 쪼개져 나타난다. benzoate, *p*-chlorobenzoate 가 중심금속에 배워결합할 때  $\text{-COO}^-$  특성 띠는  $1608\text{cm}^{-1}$ 에서 강하게 표현되고, chloroacetate의 경우는  $1684\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰할 수 있다.<sup>36</sup> 이온성 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>의 특성 흡수띠는  $\sim 1100, \sim 625\text{cm}^{-1}$ 에서 강하게 관찰된다.<sup>37</sup>

*cis*-[Cr([14]-decane)(acac)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 1/2H<sub>2</sub>O 결정 구조

*cis*-[Cr([14]-decane)(acac)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 1/2H<sub>2</sub>O의 fundamental building unit(기본적 건축단위)의 ORTEP 그림은 Figure 5에 도시하였다.

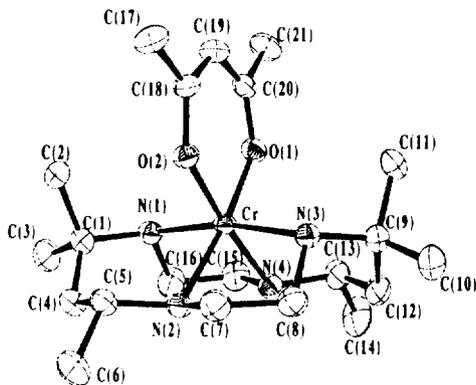


Figure 5. ORTEP drawing of *cis*-[Cr([14]-decane)(acac)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> with atomic numbering scheme. The atoms are represented by 30% probable thermal ellipsoids.

선택 결합 거리와 각은 Table 5와 6에 정리하였다. Cr(III) 중심금속 이온에 거대고리의 이차아민의 4개 질소 원자와 두자리 리간드로 배워된 acetylacetonate에서 2 개의 산소 원자가 배워하여 capped square pyramidal 구조를 갖는 Cr(III) 거대고리 착물을 형성한다.

거대고리 골격에  $\text{-CH}_2$ 가 2 개 결합한 쪽의 질소와 중심금속 간의 결합길이:Cr-N(1) :  $2.130(3)\text{Å}$ , Cr-N(3) :  $2.133(3)\text{Å}$ 가 한 개 결합한 방향의 결합길이:Cr-N(2) :  $2.112(3)\text{Å}$ , Cr-N(4) :  $2.107(3)\text{Å}$ 보다 약  $0.020\text{Å}$  정도 길다. 또한 N(1)-Cr-N(3) 결합각이  $169.49(12)^\circ$  로서 N(2)-Cr-N(4)의  $98.69(12)^\circ$  보다 훨씬 크다. 따라서 착물의 결정은 Cr 중심금속이 N(1)-N(3) 선상에서  $0.090\text{Å}$  정도 위에 위치하고, 4개의 질소가 평면을 이루지 못한 상당히 찌그러져 있는 square pyramidal 구조를 하고 있다. 이는 거대고리 골격에 있는 methyl기의 입체적 영향에 의해 acetylacetonate의 O(2)-Cr-O(1)에 해당하는 면이 N(2)-Cr-N(4) 면 방향으로 존재하고 있음을 알 수 있다.

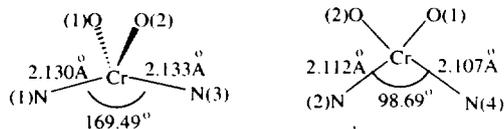


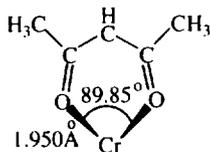
Table 5. Selected bond lengths (Å) for *cis*-[Cr([14]-decane)(acac)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 1/2H<sub>2</sub>O.

Cr(1)-O(2)	1.950(3)	C(9)-C(12)	1.534(6)
Cr(1)-O(1)	1.954(2)	C(12)-C(13)	1.526(6)
Cr(1)-N(4)	2.107(3)	C(13)-C(14)	1.529(6)
Cr(1)-N(2)	2.112(3)	C(15)-C(16)	1.498(6)
Cr(1)-N(1)	2.130(3)	C(17)-C(18)	1.505(5)
Cr(1)-N(3)	2.133(3)	C(18)-O(2)	1.283(5)
N(1)-C(16)	1.498(5)	C(18)-C(19)	1.381(6)
N(1)-C(1)	1.517(5)	C(19)-C(20)	1.391(6)
N(2)-C(7)	1.479(6)	C(20)-O(1)	1.280(4)
N(2)-C(5)	1.511(5)	C(20)-C(21)	1.489(5)
N(3)-C(8)	1.496(5)	Cl(1)-O(5)	1.346(8)
N(3)-C(9)	1.519(5)	Cl(1)-O(6)	1.357(7)
N(4)-C(15)	1.502(5)	Cl(1)-O(4)	1.388(7)
N(4)-C(13)	1.502(5)	Cl(1)-O(3)	1.453(5)
C(1)-C(3)	1.527(7)	Cl(2)-O(8)	1.124(12)
C(1)-C(4)	1.531(6)	Cl(2)-O(8) #1	1.124(12)
C(1)-C(2)	1.533(6)	Cl(2)-O(7) #1	1.320(7)
C(4)-C(5)	1.529(7)	Cl(2)-O(7)	1.320(8)
C(5)-C(6)	1.535(6)	Cl(3)-O(9) #2	1.341(5)
C(7)-C(8)	1.486(7)	Cl(3)-O(9)	1.341(5)
C(9)-C(11)	1.525(6)	Cl(3)-O(10)	1.442(7)
C(9)-C(10)	1.530(6)	Cl(3)-O(10) #2	1.442(7)

Table 6. Selected bond angles(°) for *cis*-[Cr([14]-decane)(acac)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·1/2H<sub>2</sub>O.

O(2)-Cr(1)-O(1)	89.85(11)	N(2)-C(5)-C(6)	110.9(4)
O(2)-Cr(1)-N(4)	172.94(12)	C(4)-C(5)-C(6)	109.8(4)
O(1)-Cr(1)-N(4)	85.34(11)	N(2)-C(7)-C(8)	109.5(4)
O(2)-Cr(1)-N(2)	86.46(12)	C(7)-C(8)-N(3)	109.7(4)
O(1)-Cr(1)-N(2)	174.56(12)	N(3)-C(9)-C(11)	108.6(3)
N(4)-Cr(1)-N(2)	98.69(12)	N(3)-C(9)-C(10)	108.0(4)
O(2)-Cr(1)-N(1)	100.60(12)	C(11)-C(9)-C(10)	111.3(4)
O(1)-Cr(1)-N(1)	87.44(11)	N(3)-C(9)-C(12)	109.4(3)
N(4)-Cr(1)-N(1)	84.37(12)	C(11)-C(9)-C(12)	111.3(4)
N(2)-Cr(1)-N(1)	89.31(13)	C(10)-C(9)-C(12)	108.3(4)
O(2)-Cr(1)-N(3)	86.98(12)	C(13)-C(12)-C(9)	119.5(3)
O(1)-Cr(1)-N(3)	99.95(12)	N(4)-C(13)-C(12)	111.8(4)
N(4)-Cr(1)-N(3)	88.76(12)	N(4)-C(13)-C(14)	111.5(4)
N(2)-Cr(1)-N(3)	83.86(13)	C(12)-C(13)-C(14)	109.5(4)
N(1)-Cr(1)-N(3)	169.49(12)	C(16)-C(15)-N(4)	109.2(3)
C(16)-N(1)-C(1)	111.6(3)	N(1)-C(16)-C(15)	110.4(3)
C(16)-N(1)-Cr(1)	106.5(2)	O(2)-C(18)-C(19)	124.9(3)
C(1)-N(1)-Cr(1)	122.9(2)	O(2)-C(18)-C(17)	115.3(4)
C(7)-N(2)-C(5)	112.0(3)	C(19)-C(18)-C(17)	119.8(4)
C(7)-N(2)-Cr(1)	104.5(3)	C(18)-C(19)-C(20)	124.2(3)
C(5)-N(2)-Cr(1)	117.2(2)	O(1)-C(20)-C(19)	124.5(3)
C(8)-N(3)-C(9)	112.9(3)	O(1)-C(20)-C(21)	115.8(3)
C(8)-N(3)-Cr(1)	105.8(2)	C(19)-C(20)-C(21)	119.7(3)
C(9)-N(3)-Cr(1)	122.5(2)	C(20)-O(1)-Cr(1)	128.3(2)
C(15)-N(4)-C(13)	110.5(3)	C(18)-O(2)-Cr(1)	128.0(2)
C(15)-N(4)-Cr(1)	104.4(2)	O(5)-Cl(1)-O(6)	109.2(7)
C(13)-N(4)-Cr(1)	118.0(2)	O(5)-Cl(1)-O(4)	91.3(7)
N(1)-C(1)-C(3)	111.4(4)	O(6)-Cl(1)-O(4)	118.8(7)
N(1)-C(1)-C(4)	110.3(3)	O(5)-Cl(1)-O(3)	107.5(6)
C(3)-C(1)-C(4)	108.6(4)	O(6)-Cl(1)-O(3)	117.7(5)
N(1)-C(1)-C(2)	107.0(3)	O(4)-Cl(1)-O(3)	108.6(4)
C(3)-C(1)-C(2)	107.7(4)	O(8)-Cl(2)-O(8) #1	110(3)
C(4)-C(1)-C(2)	111.9(4)	O(8)-Cl(2)-O(7) #1	116.6(11)
C(5)-C(4)-C(1)	118.7(4)	O(8) #1-Cl(2)-O(7) #1	102.3(14)
N(2)-C(5)-C(4)	110.6(4)		

O(2)-Cr-O(1) 결합 각은 89.85(11)° 정도였다. acetylacetonate에서 C(19)은 수소가 한 개만 나타나므로 acetylacetonone의 중간 -CH<sub>2</sub>-에서 수소 원자 1개 떨어져 -1 가의 음이온으로 결합하고 있음을 알 수 있다.



### *cis*-[Cr([14]-decane)(cbz)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> 결정 구조

*cis*-[Cr([14]-decane)(cbz)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>의 fundamental building unit(기본적 건축단위)의 ORTEP 그림은 ORTEP 그림은 Figure 6에 도시하였다. 선택 결합 거리와 각은 Table 7와 8에 정리하였다. Cr(III) 중심 금속 이온에 거대고리의 4개 이차아민 질소 원자와 결합하고 *cis* 위치에 두 개의 *p*-chlorobenzoate에서 두 개의 carboxylate oxygen 원자가 배위하여 distorted octahedron 구조를 갖는 Cr(III) 거대고리 착물을 형성하였다.

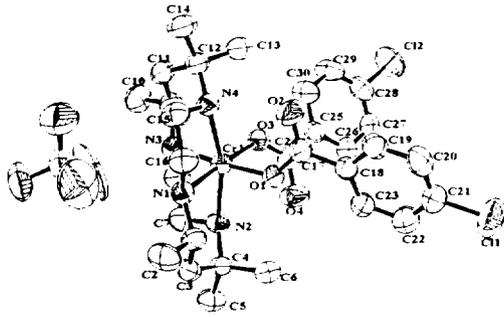


Figure 6. ORTEP drawing of *cis*-[Cr([14]-decane)(cbz)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> with atomic numbering scheme. The atoms are represented by 30% probable thermal ellipsoids.

*cis*-[Cr([14]-decane)(acac)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 1/2H<sub>2</sub>O]의 경우와 같이 *cis*-[Cr([14]-decane)(cbz)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>도 거대고리 골격에 -CH<sub>3</sub>가 두 개 결합한 쪽의 결합 길이|Cr-N(2) : 2.140(3) Å, Cr-N(4) : 2.131(3) Å|가 한 개 결합한 방향의 질소와 중심금속 간의 결합 길이|Cr-N(1) : 2.115(5) Å, Cr-N(3) : 2.118(3) Å|보다 약 0.020 Å 정도 길다. 또한 N(2)-Cr-N(4)은 165.5(2)° 로서 N(1)-Cr-N(3) 결합각은 98.4(2)° 보다 훨씬 크다. 따라서 착물의 결정은 Cr 중심 금속이 N(2)-N(4) 선상에서 0.269 Å 정도 위에 위치하고 있어 acac 착물보다 중심금속이 거대고리 골격에서 더 떨어져 있다. 그리고, 거대고리의 4개 질소는 평면을 이루지 못하고 상당히 찌그러져 있는 square pyramidal 구조를 하고 있다. 이는 거대고리 골격에 있는 methyl기의 입체적 영향에 의해 두 개의 *p*-chlorobenzoate가 N(1), N(3) 방향에 위치하고 있다. Cr-O 평균 결합길이는 1.967 Å 정도로서 acac 착물(1.952 Å) 보다 0.015 Å 더 길다. *p*-chlorobenzoate에서 배위하지 않은 carboxylate oxygen 원자와 거대고리의 2차 아민 간에 안정한 6원환을

이루는 분자내 수소결합 상호작용이 존재했다 : O(2)···N(4) : 2.721(7) Å, ∠O(2)-H(4)-N(4) : 153.5° , O(4)···N(2) : 2.791(7) Å, ∠O(4)-H(2)-N(2) : 145.6° 이.

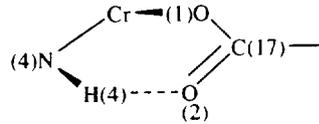


Table 7. Selected bond lengths (Å) for *cis*-[Cr([14]-decane)(cbz)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.

Cr(1)-O(1)	1.964(4)	C(17)-O(2)	1.232(7)
Cr(1)-O(3)	1.973(4)	C(17)-O(1)	1.297(7)
Cr(1)-N(1)	2.115(5)	C(17)-C(18)	1.490(8)
Cr(1)-N(3)	2.118(5)	C(18)-C(23)	1.376(8)
Cr(1)-N(4)	2.131(5)	C(18)-C(19)	1.381(8)
Cr(1)-N(2)	2.140(5)	C(19)-C(20)	1.382(9)
N(1)-C(16)	1.483(7)	C(20)-C(21)	1.377(10)
N(1)-C(1)	1.502(7)	C(21)-C(22)	1.365(10)
N(2)-C(7)	1.501(7)	C(21)-Cl(1)	1.741(7)
N(2)-C(4)	1.509(7)	C(22)-C(23)	1.386(9)
N(3)-C(8)	1.482(7)	C(24)-O(4)	1.238(7)
N(3)-C(9)	1.509(7)	C(24)-O(3)	1.288(7)
N(4)-C(15)	1.473(7)	C(24)-C(25)	1.492(8)
N(4)-C(12)	1.513(7)	C(25)-C(30)	1.372(9)
C(1)-C(2)	1.550(9)	C(25)-C(26)	1.375(8)
C(3)-C(4)	1.529(8)	C(26)-C(27)	1.387(9)
C(4)-C(6)	1.519(8)	C(27)-C(28)	1.364(10)
C(4)-C(5)	1.541(8)	C(28)-C(29)	1.372(10)
C(7)-C(8)	1.495(9)	C(28)-Cl(2)	1.747(7)
C(9)-C(11)	1.525(9)	C(29)-C(30)	1.389(9)
C(9)-C(10)	1.530(9)	Cl(3)-O(5) #1	1.368(6)
C(11)-C(12)	1.529(9)	Cl(3)-O(7)	1.388(8)
C(12)-C(14)	1.537(8)	Cl(3)-O(6)	1.399(7)
C(12)-C(13)	1.538(8)	Cl(3)-O(8)	1.400(5)
C(15)-C(16)	1.492(8)	O(5)-Cl(3) #2	1.368(6)

**Table 8.** Selected bond angles (°) for *cis*-[Cr([14]-decane)(cbz)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.

O(1)-Cr(1)-O(3)	89.2(2)	N(4)-C(12)-C(11)	110.0(5)
O(1)-Cr(1)-N(1)	87.7(2)	N(4)-C(12)-C(14)	111.8(5)
O(3)-Cr(1)-N(1)	176.5(2)	C(11)-C(12)-C(14)	108.4(5)
O(1)-Cr(1)-N(3)	173.9(2)	N(4)-C(12)-C(13)	106.9(5)
O(3)-Cr(1)-N(3)	84.8(2)	C(11)-C(12)-C(13)	112.5(6)
N(1)-Cr(1)-N(3)	98.4(2)	C(14)-C(12)-C(13)	107.2(5)
O(1)-Cr(1)-N(4)	92.3(2)	N(4)-C(15)-C(16)	110.8(5)
O(3)-Cr(1)-N(4)	98.8(2)	N(1)-C(16)-C(15)	108.5(5)
N(1)-Cr(1)-N(4)	82.8(2)	O(2)-C(17)-O(1)	124.0(6)
N(3)-Cr(1)-N(4)	87.7(2)	O(2)-C(17)-C(18)	119.1(6)
O(1)-Cr(1)-N(2)	97.9(2)	O(1)-C(17)-C(18)	116.9(6)
O(3)-Cr(1)-N(2)	91.7(2)	C(23)-C(18)-C(19)	119.1(6)
N(1)-Cr(1)-N(2)	87.3(2)	C(23)-C(18)-C(17)	122.3(6)
N(3)-Cr(1)-N(2)	83.3(2)	C(19)-C(18)-C(17)	118.6(6)
N(4)-Cr(1)-N(2)	165.5(2)	C(18)-C(19)-C(20)	121.1(7)
C(16)-N(1)-C(1)	111.3(5)	C(21)-C(20)-C(19)	118.4(7)
C(16)-N(1)-Cr(1)	105.8(4)	C(22)-C(21)-C(20)	121.6(7)
C(1)-N(1)-Cr(1)	117.8(4)	C(22)-C(21)-Cl(1)	119.8(6)
C(7)-N(2)-C(4)	112.6(5)	C(20)-C(21)-Cl(1)	118.5(6)
C(7)-N(2)-Cr(1)	106.9(3)	C(21)-C(22)-C(23)	119.2(7)
C(4)-N(2)-Cr(1)	123.4(4)	C(18)-C(23)-C(22)	120.6(6)
C(8)-N(3)-C(9)	111.3(5)	O(4)-C(24)-O(3)	123.4(6)
C(8)-N(3)-Cr(1)	105.4(4)	O(4)-C(24)-C(25)	118.8(6)
C(9)-N(3)-Cr(1)	117.9(4)	O(3)-C(24)-C(25)	117.8(6)
C(15)-N(4)-C(12)	112.3(4)	C(30)-C(25)-C(26)	119.0(6)
C(15)-N(4)-Cr(1)	107.4(4)	C(30)-C(25)-C(24)	122.2(6)
C(12)-N(4)-Cr(1)	123.1(4)	C(26)-C(25)-C(24)	118.8(6)
N(1)-C(1)-C(3)	111.3(5)	C(25)-C(26)-C(27)	121.2(7)
N(1)-C(1)-C(2)	112.4(5)	C(28)-C(27)-C(26)	118.5(7)
C(3)-C(1)-C(2)	109.3(5)	C(27)-C(28)-C(29)	121.8(7)
C(1)-C(3)-C(4)	118.0(5)	C(27)-C(28)-Cl(2)	119.2(6)
N(2)-C(4)-C(6)	108.2(5)	C(29)-C(28)-Cl(2)	119.0(6)
N(2)-C(4)-C(3)	109.7(5)	C(28)-C(29)-C(30)	118.7(7)
C(6)-C(4)-C(3)	111.7(5)	C(25)-C(30)-C(29)	120.8(7)
N(2)-C(4)-C(5)	111.7(5)	C(17)-O(1)-Cr(1)	131.8(4)
C(6)-C(4)-C(5)	107.4(5)	C(24)-O(3)-Cr(1)	128.7(4)
C(3)-C(4)-C(5)	108.2(5)	O(5) #1-Cl(3)-O(7)	103.0(7)
C(8)-C(7)-N(2)	110.1(5)	O(5) #1-Cl(3)-O(6)	112.8(6)
N(3)-C(8)-C(7)	109.3(5)	O(7)-Cl(3)-O(6)	104.3(6)
N(3)-C(9)-C(11)	110.2(5)	O(5) #1-Cl(3)-O(8)	111.3(4)
N(3)-C(9)-C(10)	111.6(5)	O(7)-Cl(3)-O(8)	110.0(5)
C(11)-C(9)-C(10)	108.6(5)	O(6)-Cl(3)-O(8)	114.5(4)
C(9)-C(11)-C(12)	118.9(5)		

참고문헌

1. A. D. Sherry. *J. Less-Common Metals*. 149(1989), 133.
2. S. L. Wu, W. Dew, Horrocks, Jr., *Inorg. Chem.*, 34(1995), 3724.
3. A. D. Sherry, C. F. G. C. Geraldes. In *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. Theory and Practice* : J. C. G. Bunzli.

- G. R. Choppin, Eds : Amsterdam, 1989 : Chapter 4.
4. S. Jurisson, D. Berning, W. Jia, D. Ma. *Chem. Rev.*, 93(1993), 1137.
  5. R. M. Izatt, K. Pawlak, J. C. Bradshaw, R. L. Bruening. *Chem. Rev.*, 91(1991), 1721.
  6. W. D. Kim, D. C. Hrncir, G. E. Kiefer, A. D. Sherry. *Inorg. Chem.*, 34(1995), 2225.
  7. K. I. Dhont, G. G. Herman, A. C. Fabretti, W. Lippens, A. M. Goemine. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996, 1753.
  8. S. Kumar, N. Kaur, H. Singh. *Tetrahedron Lett.*, 37(1996), 2071.
  9. R. M. Izatt, T. Wang, J. K. Hathaway, X. X. Zhang. *J. Inclusion Phenom.*, 17(1994), 157.
  10. P. D. J. Grootenhuys, J. W. H. M. Uiterwijk, D. N. Reinhoudt, S. Harkema. *J. Am. Chem. Soc.*, 108(1986), 780.
  11. A. L. Balch, R. Koerner, J. E. Lewis, E. P. Zovinka. *Inorg. Chem.*, 36(1997), 3892.
  12. A. L. Balch, B. C. Noll, N. Safari. *Inorg. Chem.*, 32(1993), 2901.
  13. V. B. McLaughlin, M. Farragi, D. L. Leussing. *Inorg. Chem.*, 32(1993), 941.
  14. S. Hirota, T. Ogura, S. Yoshizawa, T. Kitagawa. *J. Phys. Chem.*, 100(1996), 15274.
  15. M. Nakamura, T. Ikeue, H. Fujii, T. Yoshimura. *J. Am. Chem. Soc.*, 119(1997), 6284.
  16. W. D. McGuinn, L. Bawter, E. P. J. L. Way. *Fundam. Appl. Toxicol. Cannon.* 23(1994), 76.
  17. L. G. Galich, H. Huckstadt, H. Homborg. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2(1998), 79.
  18. P. Houeto, S. W. Borrion, P. Sandouk, F. J. Baud. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.*, 34(1996), 397.
  19. P. Houto, F. Buneaux, F. J. Baud, P. Levillain. *J. Anal. Toxicol.*, 18(1994), 154.
  20. J. C. Forsyth, P. D. Mueller, C. E. Becker, A. H. Hall. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.*, 31(1993), 277.
  21. W. D. McGuinn, L. Baxter, E. P. Cannon, J. L. Way. *Fundam. Appl. Toxicol.*, 23(1994), 76.
  22. M. Hoshino, M. Kogure, K. Amano, T. Hinohara. *J. Phys. Chem.*, 93(1989), 6655.
  23. M. Hoshino, T. Nagamori, T. Tase, J. P. Lillis, Y. Wakatsuki. *J. Phys. Chem. A.* 102(1998), 1297.
  24. S. L. Scott, A. Bakac, J. H. Espenson. *J. Am. Chem. Soc.*, 113(1991), 7787.
  25. A. Bakac, J. H. Espenson. *Acc. Chem. Res.*, 26(1993), 519.
  26. G. V. Buxton, F. Djouider. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92(1996), 4173.
  27. M. Krumpolc, J. Rocek. *Inorg. Chem.*, 24(1985), 617.
  28. K. Srinivasan, J. K. Kochi. *Inorg. Chem.*, 24(1985), 4671.
  29. R. P. Farrell, P. A. Lay. *Comments Inorg. Chem.*, 13(1992), 133.
  30. G. Pratviel, J. Bernadou, B. Meunier. *Adv. Inorg. Chem.*, 45(1998), 251.
  31. A. Bakac. *Prog. Inorg. Chem.*, 43(1995), 267.
  32. G. X. He, R. D. Arasasingham, G. H. Zhang, T. C. Bruce. *J. Am. Chem. Soc.*, 113(1991), 9828.
  33. J. Eriksen, O. Mønsted. *Acta Chemica Scandinavica A.* 37(1983), 579.
  34. Shin-Geol Kang, Seong-Jin Kim, Kiseok Ryu, and Jinkwon Kim. *Inorg. Chim. Acta* 274(1998), 24.
  35. Virgil L. Goedken, Philip H. Merrell, and Daryle H. Busch. *J. Am. Chem. Soc.*, 94(1972), 3397.
  36. L. J. Bellamy. *The Infra-red Spectra of Complex Molecules.* Chapman and Hall, London, 1975.
  37. R. A. Kolinski and B. Korybut-Daszkiwicz. *Inorg. Chim. Acta.* 14(1975), 237.

## Synthesis and Characterization of Cr(III)-Macrocyclic Complexes Containing Auxiliary Ligands

Goo-Chul Kim · Chung-Hun Han · Jeing-Su Youn<sup>†</sup> · Jong-Chul Byun

*Department of Chemistry, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea*

<sup>†</sup>*Major of Applied Marine Science, Faculty of Marine Science,*

*Cheju National University, Jeju 690-756, Korea*

New chromium(III) complexes are synthesized from the starting material of *cis*-(5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)dichloro chromium(III) chloride [*cis*-[Cr([14]-decane)(Cl)<sub>2</sub>]Cl] with auxiliary ligands (L<sub>2</sub> = malonate(mal<sup>2-</sup>), acetylacetonate(acac<sup>-</sup>), benzoate(bz<sup>-</sup>), *p*-chlorobenzoate(cbz<sup>-</sup>), chloroacetate(ca<sup>-</sup>)). The compounds are a six-coordinate chromium(III) complexes. The crystal of *cis*-[Cr([14]-decane)(acac)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> is monoclinic, space group *C*<sub>2/c</sub>, with cell constant *a* = 20.021(1) Å, *b* = 30.112(1) Å, *c* = 12.708 Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 127.112(1)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , *V* = 6101.1(4) Å<sup>3</sup>, and *Z* = 8. The hexacoordination geometry around Cr<sup>3+</sup> ion is a capped square pyramid made up of four amine nitrogens and bidentate acetylacetonate two oxygens. The crystal of *cis*-[Cr(*tetb*)(cbz)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> is orthorhombic, space group *P*<sub>bca</sub>, with cell constant *a* = 12.093(1) Å, *b* = 20.358(1) Å, *c* = 28.852 Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , *V* = 7103.1(7) Å<sup>3</sup>, and *Z* = 8. The hexacoordination geometry around Cr<sup>3+</sup> ion is a capped square pyramid made up of four amine nitrogens and two oxygens of two *p*-chlorobenzoate.