

이핵 Mn(II)-Tetraazadioxa 거대고리 리간드 착물의 합성과 특성 연구

한 충 훈 · 변 종 철

제주대학교 자연과학대학 화학과

2, 6-diformyl-*p*-cresol과 2, 2-dimethyl-1, 3-propanediamine의 금속 주형 축합반응으로 20-membered tetraazadioxa Schiff 염기 거대고리 리간드(5, 5, 11, 17, 17, 23-hexamethyl-3, 7, 15, 19-tetraazatricyclo[19. 3. 1, 1⁹, 13]hexacos-1(25), 2, 7, 9, 11, 13(26), 14, 19, 21, 23-decaene-25, 26-diol(H₂L_{mc}))의 이핵 Mn(II) 착물을 합성하고, 그 성질들을 확인하였다.

서 론

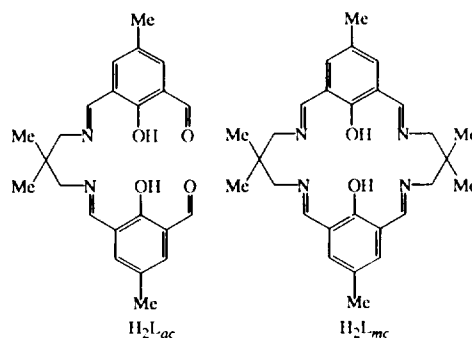
최근에 salicylaldehyde와 diamine의 축합반응을 통해 유도된 salen 리간드의 금속 착물들에 대한 생물학적 촉매작용 연구가 활발히 이루어지고 있다.¹⁻⁴ oxo-와 hydroxo-가 다리결합을 한 이핵 금속 착물들은 생명체에 넓게 존재할 뿐만 아니라, 산소 운반(hemerythrin)⁵⁻⁷, alkane의 hydroxylation(methyl monooxygenase)⁸⁻¹⁰, phosphate ether hydrolysis(purpule acid phosphatase, PAP's)¹¹⁻¹³ 및 DNA 합성(ribo-nucleotide reductase)^{14, 15} 등과 같이 생명체에서 중요한 역할을 수행한다. 따라서, 이들 착물들의 화학반응뿐만 아니라 구조, 자성, 분광학적 성질 및 산화·환원 성질들에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

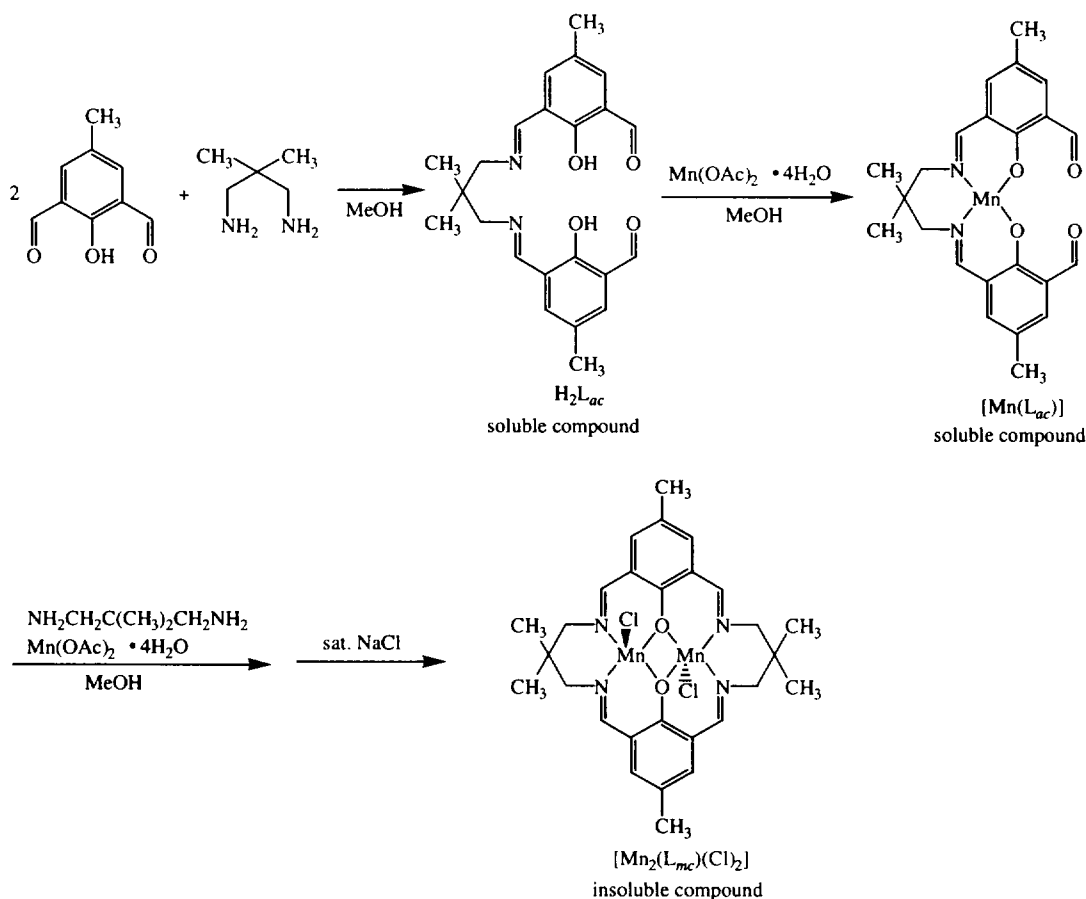
Robson 등은 금속 존재 하에서 2, 6-diformyl-*p*-cresol과 diamine의 [2+2] 축합반응으로부터 처음 tetraazadiphenol 거대고리 착물들을 합성하였다.^{16, 17} 이후 이와 유사한 tetraimine 변형 화합물들이 합성되었다.¹⁸⁻²² Okawa 등은 단계적 축합반응을 통해 비대칭 거대고리 화합물들을 합성하였다.^{23, 24} Bosnich 등은 거대고리 골격에 보조 주개 원자가 결합한 늘어진 어깨형(pendant arms) 화합물들을 합성하였다.^{25, 26}

본 연구에서는 2, 6-diformyl-*p*-cresol과 2, 2-dimethyl-1, 3-propanediamine의 [2 + 2] 축합반응에 의해 N₄O₂형 6-배위 거대고리 Schiff 염기인 5, 5, 11, 17, 17, 23-hexamethyl-3, 7, 15, 19-tetraazatricyclo[19. 3. 1, 1⁹, 13]hexacos-1(25), 2, 7, 9, 11, 13(26), 14, 19, 21, 23-decaene-25, 26-diol(H₂L_{mc})의 Mn(II) 착물들을 합성하고, 그 성질들을 확인하였다.

실 험

시약 및 기기. 착물 합성에 사용한 시약들은 Aldrich 또는 Sigma사의 특급 제품이었다.





Scheme 1. Synthesis of $[\text{Mn}(\text{L}_{mc})(\text{Cl})_2]$ complex.

합성한 착물의 분석 및 물성 연구는 LECO CHN-900 Elemental Analyzer, Bruker IFS-66/S FT-IR Spectrophotometer (KBr disk), JEOL JNM-LA400 FT-NMR Spectrometer, JEOL JMS-700 Mass Spectrometer (positive FAB, DMSO-glycerol), HP model 8453 UV-VIS Spectrophotometer, 그리고 ORION model 162 Conductivity Temperature Meter를 이용하여 측정하였다.

전구체 합성. 2,6-diformyl-*p*-cresol (DFPC)은 2,6-bis(hydroxymethyl)-*p*-cresol의 산화로부터 얻는다. 본 실험에서는 DFPC는 2,6-bis(hydroxymethyl)-*p*-cresol을 출발물질로 Shozo Taniguchi 법을 수정·합성하였다.^{27, 28}

거대고리 리간드 합성

5,5,11,17,17,23-hexamethyl-3,7,15,19-tetraaza-tricyclo[19.3.1.1^{9,13}]hexacos-1(25),2,7,9,11,13(26),14,19,21,23-decane-25,26-diol (H_2L_{mc}) · 2HClO₄. 2,2-dimethyl-1,3-propanediamine (2mmol)의 ethanol 용액(20mL)에 70% HClO₄ (0.17mL)를 가한 후 30분간 저어준다. 이 용액에 DFPC (2mmol)의 ethanol 용액(30mL)을 적가하여 1시간 정도 환류시켜 주면 적색 용액에서 주황색 결정들이 생성된다. 이 혼합물을 냉각시킨 후 여과하고, ethanol로 세척해주면 주황색의 생성물을 얻을 수 있다. Yield 83%. Anal. Calcd (Found, %) C₂₈H₃₈N₄O₁₀Cl₂ (661.53) : C, 50.84(50.71) ; H, 5.79(5.65) ; N, 8.47(8.47). UV/Vis. (in DMF) : λ

$\epsilon_{349\text{nm}} = 10.490\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\lambda_{433\text{nm}}\epsilon = 13.990\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\lambda_{462\text{nm}}\epsilon = 8.220\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\Lambda_M(\text{in DMF}) : 245\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Mn 착물 합성

$[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L}_{mc})]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ DFPC(2mmol)의 methanol 용액(30mL)에 2, 2-dimethyl-1, 3-propanediamine (1mmol)의 methanol 용액 (15mL)와 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1mmol)의 methanol 용액(30mL)을 넣고 1시간 정도 환류시키면서 공기를 주입한다. 이 혼합 용액에 다시 2, 2-dimethyl-1, 3-propanediamine (1mmol)의 methanol 용액(15mL) 넣고 1시간 동안 더 환류시킨다. 여기에 NaCl 포화용액(2mL)을 천천히 적가하고 다시 1시간 정도 환류시켜준 후 methanol 용매를 증발시켜주면 생성물을 얻을 수 있다. 이 생성물을 di-chloromethane으로 재결정하였다. Yield 61%. Anal. Calcd(Found. %) $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{MnCl} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (613.08) : C, 58.77(58.70) : H, 6.90(6.40) : N, 9.14(8.61), $\Lambda_M(\text{in MeOH}) : 162\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

$[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{L}_{mc})(\text{Cl})_2]$, DFPC(2mmol)의 methanol 용액(30mL)에 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.5mmol) methanol 용액(50ml)와 2, 2-dimethyl-1, 3-propanediamine (2mmol)의 methanol 용액(30mL)을 넣어 30분 정도 환류시켜준 후 포화 NaCl 수용액(2mL)를 적가하여 1시간 더 환류시켜 준다. 이 혼합물을 냉각시켜주면 노란색 결정이 생긴다. 이를 여과하고, 차가운 methanol 과 ether로 세척한 후 건조시켜준다. Yield 19%. Anal. Calcd(Found. %) $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{Mn}_2\text{Cl}_2$ (639.38) : C, 52.60(52.29) : H, 5.36(5.18) : N, 8.76(8.76).

DFPC(2mmol)의 methanol 용액(30mL)에 2, 2-dimethyl-1, 3-propanediamine(1mmol)의 methanol 용액(15mL)와 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1mmol) methanol 용액(30mL)을 넣고 30분 정도 환류시킨다. 이 혼합 용액에 다시 2, 2-dimethyl-1, 3-propanediamine (1mmol)의 methanol 용액(15mL)와 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1mmol) methanol 용액(30mL)을 넣어 1시간 동안 환류시킨 후 포화 NaCl 수용액(4mL)를 적가하여 1시간 더 환류시키면 짙은 갈색 용액이 짙은 초록색 용액으로 변하고, 용기 기벽에는 노란색 결정들이 생겨난다. 이 혼합물을 냉각시켜 여과

하고, 차가운 methanol과 ether로 세척하여 얻은 결정을 chloroform으로 재결정해 준다. Yield 40%. Anal. Calcd(Found. %) $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{Mn}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (657.14) : C, 51.16(50.99) : H, 5.52(5.14) : N, 8.52(8.50), UV/Vis.(in chloroform) : $\lambda_{390\text{nm}}\epsilon = 15.600\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

결과 및 고찰

거대고리 리간드 합성 및 특성.

HClO_4 의 산성 용액 하에서 2, 6-diformyl-*p*-cresol와 2, 2-dimethyl-1, 3-propanediamine의 [2 + 2] 축합반응에 의해 N_4O_2 형 6-배위 거대고리 Schiff 염기인 5, 5, 11, 17, 17, 23-hexamethyl-3, 7, 15, 19-tetraazatricyclo[19.3.1.^{9,13}]hexacos-1(25), 2, 7, 9, 11, 13(26), 14, 19, 21, 23-decane-25, 26-diol (H_2L_{mc}) $\cdot 2\text{HClO}_4$ 리간드를 얻을 수 있었다. 이 리간드의 확인은 원소분석, 전기전도도, IR, FAB-Mass, NMR 스펙트럼으로부터 확인하였다. 이 리간드의 $^1\text{H-NMR}$ (Fig. 1)과 $^{13}\text{C-NMR}$ (Fig. 2) 스펙트럼(solvent : DMSO-*d*₆) 자료는 Table 1에 정리하였다.

이 리간드의 IR 스펙트럼에서 출발물질 aldehyde의 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 는 관찰되지 않았고, $\text{C}=\text{N}$ 의 신축진동 흡수띠가 1645cm^{-1} 부근에서 강하게 나타나는 것으로 보아 Schiff base가 형성되었음을 알 수 있다(Fig. 3).

Table 1. $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ data for the (H_2L_{mc}) $\cdot 2\text{HClO}_4$ ligand.

No.	$^1\text{H-NMR}$ (ppm)	$^{13}\text{C-NMR}$ (ppm)
1	2.1172	19.051
2		122.837
3	7.3270	145.511
4		116.572
5	8.5938	168.316
7	8.8794	60.459
8		34.000
9	1.2678	23.091
10		145.638

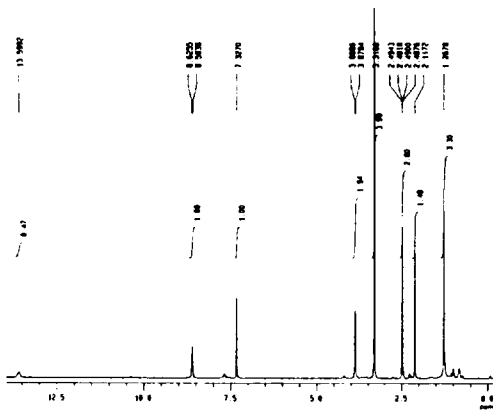
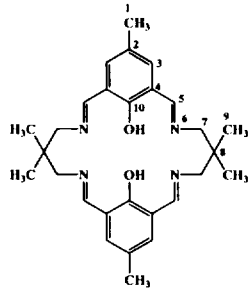


Fig. 1. ¹H-NMR spectrum of the (H₂L_{mc}) · 2HClO₄ ligand.

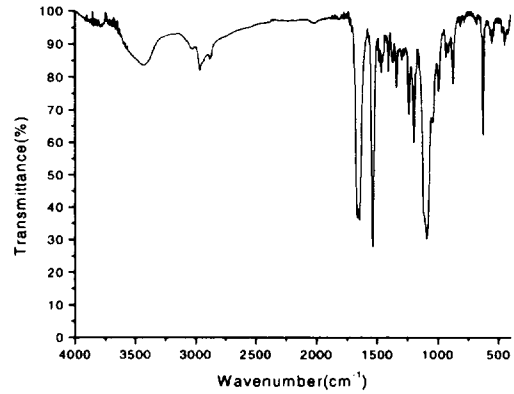


Fig. 3. IR spectrum of the (H₂L_{mc}) · 2HClO₄ ligand.

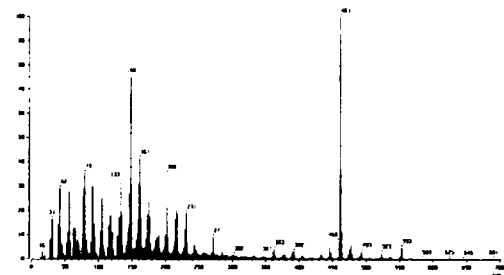


Fig. 4. FAB-mass spectrum of the (H₂L_{mc}) · 2HClO₄ ligand.

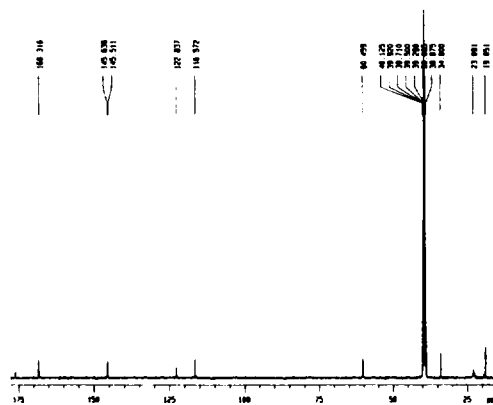


Fig. 2. ¹³C-NMR spectrum of the (H₂L_{mc}) · 2HClO₄ ligand.

이 리간드의 FAB-mass 스펙트럼 결과 거대고리에 해당하는 peak가 m/z 461에서 나타남을 확인할 수 있었다(Fig. 4).

Mn 착물 합성 및 특성.

2, 6-diformyl-*p*-cresol, 2, 2-dimethyl-1, 3-propanediamine과 Mn(OAc)₂ · 4H₂O 몰비 2 : 2 : 1로 혼합한 후에 공기를 주입시켜 Mn(II)를 Mn(III) 이온으로 산화시켜 [Mn(L_{mc})]⁺ 이온처럼 일핵 Mn(III) 착물을 얻을 수 있었다. 이 착물은 물전도도 측정 결과(162 ohm⁻¹cm²mol⁻¹)에 의하면 Cl⁻는 상대 이온으로 결합한 1 : 1 전해질 착물을 형성하고 있다. 2, 6-diformyl-*p*-cresol, 2, 2-dimethyl-1, 3-propanediamine 및 Mn(OAc)₂ · 4H₂O의 몰비를 1 : 1 : 1로 하여 단계적으로 반응시키면서 포화 NaCl 수용액을 넣어주면 [Mn₂(L_{mc})(Cl)₂] · H₂O처럼 Mn(II) 이핵 착물을 얻을 수 있었다. 이 착물의 IR 스펙트럼에서 출발물질 aldehyde의 ν(C=O)는 관찰되지 않았고, -C=N의 신축진동 흡수띠에 해당하는 것이 1633cm⁻¹ 부근에서 강하게 나타나는 것으로 보아 Schiff base가 형성되었음을 알 수 있다(Fig. 5). 이

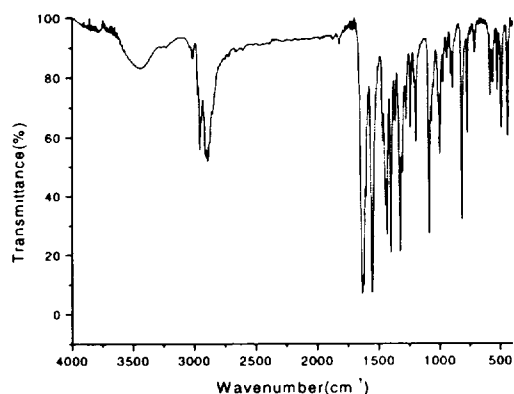


Fig. 5. IR spectrum of the $[\text{Mn}_2(\text{L}_{mc})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex.

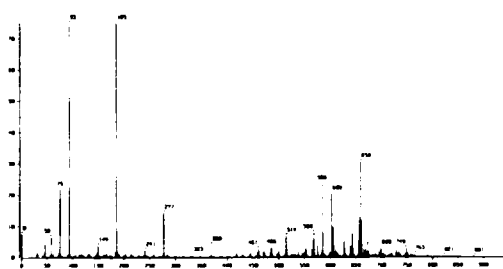


Fig. 6. FAB-mass spectrum of the $[\text{Mn}_2(\text{L}_{mc})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex.

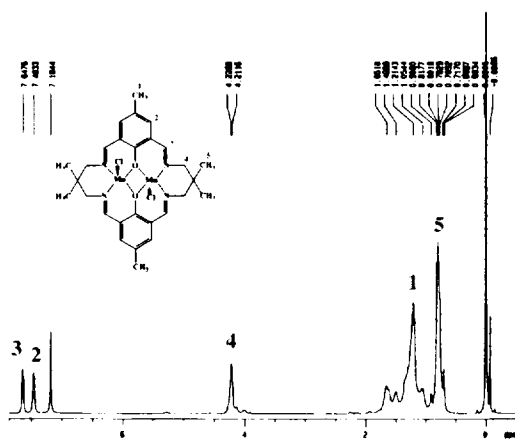


Fig. 7. ^1H -NMR spectrum of the $[\text{Mn}_2(\text{L}_{mc})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex.

착물의 FAB-mass 스펙트럼 결과(Fig. 6) $[\text{Mn}_2(\text{L}_{mc})$

$(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{H}^+$, $\{\text{Mn}_2(\text{L}_{mc})(\text{Cl})\}^+$, $\{\text{Mn}_2(\text{L}_{mc})(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}^+\}$, $\{\text{Mn}_2(\text{L}_{mc}) + 2\text{H}^+\}$, $\{\text{Mn}(\text{L}_{mc})\}^+$, $\{\text{L}_{mc}\}^+$ 중에 해당하는 peak가 각각 m/z 659, 603, 585, 569, 514, 461에서 나타났다. 이 착물의 ^1H -NMR 스펙트럼(solvent : CDCl_3)은 금속의 영향에 의해 스펙트럼이 넓게 나타남을 확인하였다(Fig. 7). 또한, 물전도도 값이 $0.0 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ 이기 때문에 두 개의 Cl은 각 Mn(II) 금속에 배위 결합하고 있을 것이다.

참고문헌

1. Konsler, R. G. ; Karl, J. ; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 10780.
2. Wei, P. R. ; Atwood, D. A. *Inorg. Chem.* 1997, 36, 4060.
3. Kolb, H. C. ; Vannieuvenhze, M. S. ; Sharpless, K. B. *Chem. Rev.* 1994, 94, 2483.
4. Schurig, V. ; Betschinger, F. *Chem. Rev.* 1992, 92, 873.
5. Holmes, M. A. ; Stenkamp, R. E. *J. Mol. Biol.* 1991, 220, 723.
6. Sheriff, S. ; Hendrickson, W. A. ; Smith, J. L. *J. Mol. Biol.* 1987, 197, 273.
7. Shiemke, A. K. ; Loehr, T. M. ; Sanders-Loehr, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 2437.
8. Rosenzweig, A. C. ; Frederck, C. A. ; Lippard, S. J. ; Nordlund, P. *Nature* 1993, 366, 537.
9. Anderson, K. K. ; Froland, W. A. ; Lee S. K. ; Lipscomb, J. D. *New J. Chem.* 1991, 15, 405.
10. Green, J. ; Dalton, H. *J. Biol. Chem.* 1989, 264, 17698.
11. True, A. E. ; Scrow, R. C. ; Randall, C. R. ; Holz, R. C. ; Que, L. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 115, 4246.
12. Averill, B. A. ; Davis, J. C. ; Burman, S. ; Zirino, T. ; Sanders-Loehr, T. M. ; Sage, J. T. ; Debrunner, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 3760.

13. Antanaitis, B. C. ; Aisen, P. *Adv. Inorg. Biochem.* 1983, 5, 111.
14. Nordlund, P. ; Eklund, H. *J. Mol. Biol.* 1993, 232, 123.
15. Atta, M. ; Nordlund, P. ; Aberg, A. ; Eklund, H. ; Fontecane, M. *J. Bio. Chem.* 1992, 267, 20682.
16. Pilkington, N. H. ; Robson, R. *Aust. J. Chem.* 1970, 23, 2225.
17. Gagne, R. R. ; Spiro, C. L. ; Smith, T. J. ; Hamamm, C. A. ; Thies, W. F. ; Shiemke, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 4073.
18. Atkins, A. J. ; Black, D. ; Marin-Bacerra, A. ; Parsons, S. ; Ruiz-Ramirez, L. ; Schröder, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1996, 457.
19. Thompson, L. K. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 3117.
20. Matthews, K. D. ; Kahwa, I. A. ; Williams, D. *J. Inorg. Chem.* 1994, 33, 1382.
21. Aguiari, A. ; Bullita, E. ; Casellato, U. ; Guerriero, P. ; Tamburini, S. ; Vigato, P. A. *Inorg. Chim. Acta* 1992, 202, 157.
22. Chang, H. R. ; Larsen, S. K. ; Boyd, P. D. W. ; Pierpont, C. C. ; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 4565.
23. Furutachi, H. ; Ishida, A. ; Miyasaka, H. ; Fukita, N. ; Ohba, M. ; Okawa, H. ; Koikawa, M. *J. Chem. Soc.* 1999, 367.
24. Okawa, H. ; Furutachi, H. ; Fenton, D. E. *Coord. Chem. Rev.* 1998, 174, 51.
25. McCollum, D. G. ; Bosnich, B. *Inorg. Chim. Acta* 1998, 270, 13.
26. McCollum, D. G. ; Yap, G. P. A. ; Rheingold, A. L. ; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 1365.
27. Shozo, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1984, 57, 2683.
28. Byun, J. C. *J. Kor. Chem. Soc.* 1999, 43/3, 267.
29. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience, New York, 3ed eds.
30. D. Suresh Kumar ; V. Alexander *Inorg. Chim. Acta.* 1995, 238, 63.
31. P. Guerriero ; U. Casellato ; S. Tamburini ; P. A. Vigato ; G. Graziani. *Inorg. Chim. Acta.* 1987, 129, 127.
32. W. Radecka-Paryzek. *Inorg. Chim. Acta.* 1985, 109, L21.
33. V. Aral Joseph Aruna ; V. Alexander *Inorg. Chim. Acta.* 1996, 249, 93.
34. D. Suresh Kumar ; V. Alexander. *Inorg. Chim. Acta.* 1995, 238, 63.

Preparation and Properties of Binuclear Manganese(II) Complexes of Tetraazadioxa Macrocyclic Ligand

Chung-Hun Han · Jong-Chul Byun

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

Binuclear Mn(II) complexes of the 20-membered tetraazadioxa Schiff base macrocyclic ligand{5, 5, 11, 17, 17, 23-hexamethyl-3, 7, 15, 19-tetraazatricyclo[19. 3. 1. 1^{9, 13}]hexacosa -1(25), 2, 7, 9, 11, 13(26), 14, 19, 21, 23-decaene-25, 26-diol(H₂L_{mc})} have been synthesized by metal template condensation of 2, 6-diformyl-*p*-cresol and 2, 2-dimethyl-1, 3-propanediamine.