

Mn(III) Chloro-Salen형 리간드 착물의 합성과 특성

卞鍾轍* · 韓忠勳 · 朴裕哲[†] · 李南昊 · 白宗錫

제주대학교 자연과학대학 화학과

[†]경북대학교 자연과학대학 화학과

(2002. 2. 25 접수)

Synthesis and Characterization of Mn(III) Chloro Complexes with Salen-Type Ligands

Jong-Chul Byun*, Chung-Hun Han, Yu-Chul Park[†], Nam-Ho Lee, and Jong-Seok Baik

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

[†]Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received February 25, 2002)

요 약. Cl⁻이온을 포함하는 일련의 salen형 착물 {[Mn(III)(L_{salen})Cl]; *n*-1~11} 들은 Mn(CH₃COO)₂·4H₂O와 네 자리 칸막이 리간드 {H₂L_{salen}}로부터 얻었다. 이 salen형 리간드는 diamine류 {ethylenediamine, 1,3-propanediamine, 2,2-dimethyl-1,3-propanediamine, *o*-phenylenediamine}와 aldehyde류 {salicylaldehyde, 5-chlorosalicylaldehyde, 3,5-dichlorosalicylaldehyde, 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde}를 methanol용액에서 축합반응시켜 합성하였다. 이들 리간드 및 착물들은 원소분석, 전도도, 열분석법 및 UV-VIS, IR, NMR 분광학법 등을 이용하여 확인·고찰하였다.

주제어: salen형 착물, [Mn(III)(L_{salen})Cl]

ABSTRACT. A series of novel salen-type complexes {[Mn(III)(L_{salen})Cl]; *n*-1~11} containing Cl⁻ ion were obtained by reactions of the Mn(CH₃COO)₂·4H₂O with the potentially tetradentate compartmental ligand {H₂L_{salen}}, prepared by condensation the of one mole of diamine {ethylenediamine, 1,3-propanediamine, *o*-phenylenediamine, and 2,2-dimethyl-1,3-propanediamine} with two moles of aldehyde {salicylaldehyde, 5-chloro-salicylaldehyde, 3,5-dichlorosalicylaldehyde, and 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxy-benzaldehyde} in a methanol solution. The resulting salen-type ligands and their Mn(III) complexes were identified and characterized by elemental analysis, conductivity, thermogravimetry and UV-VIS, IR, and NMR spectroscopy.

Keywords: Salen-Type Complexes, [Mn(III)(L_{salen})Cl]

서 론

Salen, thiosalen, 그리고 이들과 관련된 전이금속 착물의 합성은 무기화학 분야에서 광범위하게 연구되고 있다.^{1,2} 대칭성 금속-salen 화합물은 비대칭성 Diels-Alder 반응(asymmetric Diels-Alder reaction), epoxide의 고리 열림 반응(ring opening), sulfide, aziridination,

cyclopropanation의 산화 반응, 그리고 olefin의 epoxidation 반응에 촉매로서 활성적이라는 것이 밝혀지고 있다.³ 이런 착물에 의해 나타나는 화학반응성의 다양성은 여러 가지 산화상태를 가진 금속을 수용할 수 있는 salen의 능력과 균일 촉매 작용에서 salen 리간드의 용융성 등에 기인할 것이다.^{4,5} salen 리간드는 많은 주족 및 전이금속과 효과적으로 착물을 형성하며, 이들

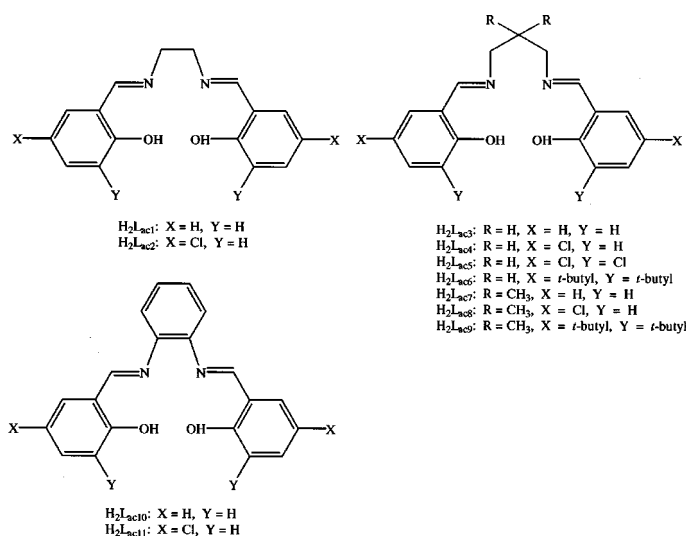
중에 많은 것들이 X-선 결정학에 의해 특성화되고 있다. 이 착물들에서는 2가 음이온으로 네자리 결합 형태 ($N_2O_2^-$ 형)이 관찰된다. 물론, 이 착물에 중성 혹은 음이온성 리간드가 측방향으로 결합할 수도 있다. thiosalen과 이와 유사한 착물. 전형적으로 Ni(II) 착물은 4배위 사각평면 기하구조를 취한다.⁶ 황 원자의 알킬화(alkylation) 화합물은 Ni(II) 이온과 4배위로 작용하여 2가 양이온 착물 혹은 반대이온(counter ion)이 배위한 중성 팔면체 착물을 형성한다.⁷ 양쪽의 기하구조에서 S-alkyl 작용기는 시스형(cisoid) 관계에 있다. 이런 전이금속 착물들은 계면활성제로서 잠재력과 함께 흥미로운 입체화학, 산화·환원반응, 그리고 물리적 성질을 지니고 있다.⁸⁻¹²

탄화수소의 선택성 산화는 연료, 일용화학 제품, 정제약품 생산에 중요하다.¹³ 이런 화학적 작용에 산화제로서 O_2 를 이용하는 것은 경제적·환경적 견지에서 관심을 끄는 부분이다. 그러나, O_2 의 산중향 기지상태는 단일항 유기화합물과 반응에 효과적이지 못하다. 그래서, O_2 를 이용한 유기물의 선택적 산화에 대한 합리적인 방안을 찾는 것은 천연자원을 운용을 개선시키는 길이라 할 수 있다.¹⁴ 과산화물 금속 porphyrin은 일반적인 반응조건(25~60 °C, 4~8 atm)에서 O_2 에 의한 탄화수소 산화에 활성 촉매로 이용된다.¹⁵ 라디칼-연쇄 자체산화반응(radical-chain autoxidation)과 관련한 메커니즘에서 금속 착물은 탄화수소와 O_2 로부터 형성된 중간체, 수소과산화물들 분해하는데 촉매로서 작용한다.¹⁶ 실제

로, 과산화물 Fe(III) porphyrin 착물은 유기과산화물의 분해에 활성 촉매의 기능을 가지고 있다.¹⁷ 금속 salen 착물은 산소 원자주개로서 iodosylbenzene 또는 *m*-chloro-perbenzoic acid를 이용할 때 alkene의 exoxidation에 촉매 역할을 한다. 이에 대해 Jacobsen-Katsuki가 특별한 언급한 바가 있으며, 거울상 선택성 반응(enantioselective reaction)에 Mn(III)-salen 유도체를 이용하였다.¹⁸⁻²⁰

이들 salen 유도체 화합물 합성에 관한 연구는 최근에 vanadyl salen 착물, Ni(II) bis(alkylthio)salen 착물, 그리고 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 와 Schiff base 리간드의 ethanol용액으로부터 Rh(III) 착물에 대해 보고되었다.²¹⁻²³ 그렇지만, salen형 리간드의 골격과 다양한 치환기를 변화시키지 않았다. 그래서, 본 연구에서는 Scheme 1처럼 몇 가지 diamine류와 관련 salicyl aldehyde의 aldehyde류간의 축합반응에 의해 salen형 Schiff base를 얻었다. 이때 주변 치환기(peripheral substituent: R, X, Y)를 포함한 $N_2O_2^-$ 주개원자인 Schiff base 리간드(H_2L_{nec} : $n=1 \sim 11$)는 diamine과 salicylaldehyde의 골격을 중심으로 변형시키 얻었다. 그리고, 이런 2가 음이온성 $N_2O_2^-$ 주개 Schiff base인 네자리 리간드의 Mn(III) 착물도 다음과 같이 체계적으로 합성하였다.

- i) Mn(III)ethyl(salen)형 착물 H_2L_{nec} : $n=1, 2$
- ii) Mn(III)propyl(salen)형 착물 H_2L_{nec} : $n=3 \sim 9$
- iii) Mn(III)phenyl(salen)형 착물 H_2L_{nec} : $n=10, 11$



Scheme 1. The prepared salen-type ligands.

실 험

시약 및 분석기기. Salen형 리간드와 이의 Mn(III) 착물 합성에 사용한 salicylaldehyde, 5-chlorosalicylaldehyde, 3,5-dichlorosalicylaldehyde, 3,5-di-*tert*-2-hydroxybenzaldehyde, ethylenediamine, 1,3-diaminopropane, 2,2-dimethyl-1,3-propanediamine, *o*-phenylenediamine, Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O, NaCl, toluene, methanol, dichloromethane 등은 Aldrich 또는 Sigma사의 특급 제품이었다. 본 실험에서 합성한 리간드 및 이의 착물의 확인 및 불성 고찰을 위하여 Elemental Analyzer CHN-900(LECO CORPORATION ST. JOSEPH MI. U.S.A.), ORION Model 162 Conductivity Temperature Meter, Thermogravimetric Analyzer(TGA 2050, TA Instruments), FT-IR Spectrometer(Bruker), KONTRON UVIKON 860 UV-VIS Spectrometer, JNM-LA400 FT-NMR(JEOL)로부터 원소분석, 전기전도도, 열분석(TGA), IR spectrum, UV-VIS spectrum, NMR spectrum 등을 이용하였다.

리간드 및 착물 합성. Salen형 리간드와 이의 Mn(III) 착물들은 다음처럼 체계적으로 합성하였다.

***N,N'*-ethylbis(salicylaldehyde) · 1/4(H₂O), {H₂L_{ac1} · 1/4(H₂O), [1]}**, 100 mL methanol에 salicylaldehyde(50 mmol)와 ethylenediamine(25 mmol)을 넣은 혼합용액을 2시간 동안 환류시킨 다음에 실온까지 냉각한다. 이 때 생성된 노란색 결정을 여과하고, methanol로 세척한다. Yield: 73.7%. Anal. Calc(Found, %) for C₁₆H₁₆N₂O₂ · 1/4(H₂O): C, 70.44(70.28); H, 6.10(6.18); N, 10.27(10.35). FT-IR(KBr, cm⁻¹): 1635.8(C-N).

[Mn(L_{ac1})Cl] · 1/2(H₂O), [2], 환류냉각기(reflux condenser)와 첨가깔때기(addition funnel)가 장착된 삼구둥근플라스크(three-neck round-bottom flask)에 H₂L_{ac1} · 1/4(H₂O) 리간드(15 mmol)와 50 mL toluene를 넣는다. 이 혼합물을 10분 정도 환류시킨 다음 methanol 30 mL에 녹인 Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O(15 mmol)용액을 첨가깔때기로부터 첨가한다. 이 용액을 30분 동안 환류시킨 후에 1시간 정도 air-bubbling한 것에 NaCl 포화수용액 20 mL를 넣은 후 1시간 정도 재차 환류시킨 것을 실온까지 냉각한 후에 용액을 회전증발기를 이용하여 농축시킨다. 여기에 다시 증류수 100 mL를 첨가하고 10분 정도 지어준 후에 용액을 20 mL 정도까지 농축시켜 주면 고동색 결정이 생기는데, 이것을 여과하고,

소량의 차가운 증류수로 세척한 후 진공건조기(100 °C)로 건조시킨다. Yield: 74.3%. Anal. Calc(Found, %) for C₁₆H₁₄N₂O₂MnCl · 1/2(H₂O): C, 52.55(53.07); H, 4.13(4.65); N, 7.66(7.85). FT-IR(KBr, cm⁻¹): 3435.0(m), 2954.9(w), 2893.6(w), 1627.3(s), 1539.7(s), 1444.2(s), 1386.5(m), 1330.7(m), 1293.7(s), 1202.5(m), 1148.5(m), 1126.9(m), 1084.6(w), 1029.0(w), 970.6(w), 902.8(m), 863.8(w), 799.7(m), 760.3(s), 629.8(s), 593.8(m), 463.9(s). λ_{330nm}(MeOH: ε = 546 cm²M⁻¹), λ_{MeOH}(-84.6 ohm⁻¹cm²mol⁻¹).

***N,N'*-ethylbis(5-chlorosalicylaldehyde) · 1/2(H₂O), {H₂L_{ac2} · 1/2(H₂O), [3]}**, 5-Chlorosalicylaldehyde(20 mmol)의 methanol(100 mL)용액에 ethylenediamine(10 mmol)의 methanol(30 mL)용액을 첨가한다. 이 용액을 실온에서 4시간 동안 교반할 때 서서히 생성된 노란색 결정을 여과한다. Yield: 32.4%. Anal. Calc(Found, %) for C₁₆H₁₄N₂O₂Cl₂ · 1/2(H₂O): C, 55.51(55.41); H, 4.37(4.30); N, 8.09(8.11). FT-IR(KBr, cm⁻¹): 1631.9(C-N).

[Mn(L_{ac2})Cl] · 1/4(H₂O), [4], [2]와 같은 장치를 이용하여 H₂L_{ac2} · 1/2(H₂O)(2 mmol)의 toluene(100 mL) 혼합용액을 10분 정도 환류한 후에 Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O(2 mmol)의 methanol(30 mL)용액을 첨가한다. 이 혼합용액을 30분 정도 환류시킨 다음에 1시간 정도 air-bubbling한 것에 NaCl 포화용액 2 mL를 넣고, 1시간 정도 재차 환류한 후에 용액을 회전증발기를 이용하여 농축시킨다. 여기에 증류수 50 mL를 첨가하여 10분 정도 지어주면 황토색 침전물이 생기는데, 이것을 여과하고 증류수와 toluene으로 세척한다. Yield: 94.1%. Anal. Calc(Found, %) for C₁₆H₁₂N₂O₂Cl₂MnCl · 1/4(H₂O): C, 44.68(44.71); H, 2.93(2.90); N, 6.51(6.45). FT-IR(KBr, cm⁻¹): 3342.3(m), 2954.9(w), 2893.6(w), 1630.3(s), 1530.5(s), 1454.3(s), 1421.8(m), 1375.4(s), 1326.8(m), 1287.7(s), 1180.1(s), 1134.3(m), 1093.9(m), 1044.6(w), 846.7(m), 824.6(s), 804.2(s), 710.4(s), 663.3(m), 598.9(w), 491.2(m), 464.0(w). λ_{1130nm}(MeOH: ε = 571 cm²M⁻¹), λ_{MeOH}(-84.2 ohm⁻¹cm²mol⁻¹).

***N,N'*-propylbis(salicylaldehyde) · 3/4(H₂O), {H₂L_{ac3} · 3/4(H₂O), [5]}**, Salicylaldehyde(50 mmol)과 1,3-diaminopropane(25 mmol)의 methanol(100 mL)용액을 2시간 동안 환류한 후에 용액이 20 mL 정도 될 때까지 농축한다. 이것을 냉각시킨 후에 증류수 50 mL를 첨가·교반하면 노란색 결정을 얻을 수 있으며, 이 침전물을

여과하고, 증류수로 세척한 다음에 진공 건조기(실온)에서 건조시킨다. Yield: 81.5%. Anal. Calc(Found, %) for $C_{17}H_{16}N_2O_2 \cdot 3.4(H_2O)$: C, 69.02(69.21); H, 6.64(6.74); N, 9.47(9.85). FT-IR(KBr, cm^{-1}): 1637.0(C-N).

[Mn(L_{acs})Cl] · H₂O, [6]. [2]와 같은 장치를 이용하여 $H_2L_{acs} \cdot 3/4(H_2O)$ (15 mmol)의 toluene(50 mL)혼합용액을 10분 정도 환류시킨 다음에 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (15 mmol)의 methanol(30 mL)용액을 적가한다. 이 때 갈색으로 변한 혼합용액을 30분 동안 환류시킨 후에 1시간 정도 air-bubbling한 것에 NaCl 포화수용액 20 mL를 넣고 재차 1시간 정도 환류시킨다. 이런식으로 얻은 갈색 용액을 실온까지 냉각한 후에 용액을 회전증발기로 농축시킨다. 여기에 증류수 50 mL를 첨가하여 10분 정도 저으면 짙은 고동색 결정이 생기는데, 이것을 차가운 증류수로 세척한 후 진공건조기(100 °C)에서 2시간 동안 건조한다. Yield: 66.3%. Anal. Calc(Found, %) for $C_{17}H_{16}N_2O_2MnCl \cdot H_2O$: C, 52.53(52.52); H, 4.67(4.83); N, 7.21(7.49). FT-IR(KBr, cm^{-1}): 3405.2(m), 3143.7(m), 2920.0(m), 2866.0(m), 1612.5(s), 1544.0(s), 1469.5(s), 1444.2(s), 1404.1(s), 1362.7(m), 1343.8(m), 1300.5(s), 1212.6(s), 1150.7(s), 1127.4(s), 1074.0(m), 972.6(m), 901.3(s), 806.9(s), 753.1(s), 616.9(s), 458.8(s), 380.1(m). $\lambda_{390nm}(MeOH; \epsilon=860 \text{ cm}^{-1}M^{-1})$. $\Lambda_{MeOH}(-83.5 \text{ ohm}^{-1}cm^2mol^{-1})$.

N,N'-propylbis(5-chlorosalicylaldehyde) · 1/4(H₂O), {H₂L_{cs} · 1/4(H₂O), [7]. 5-Chlorosalicylaldehyde(50 mmol) methanol(200 mL) 용액에 1,3-diaminopropane(25 mmol) methanol(50 mL)용액을 적가한 다음에 3시간 동안 환류시키고 실온까지 냉각한다. 이 때 생성된 노란색 결정을 methanol로 세척한다. Yield: 86.5%. Anal. Calc(Found, %) for $C_{17}H_{14}N_2O_2Cl_2 \cdot 1/4(H_2O)$: C, 57.40(57.17); H, 4.67(4.64); N, 7.87(7.80). FT-IR(KBr, cm^{-1}): 1634.0(C-N).

[Mn(L_{cs})Cl], [8]. [2]와 같은 장치를 이용하여 $H_2L_{cs} \cdot 1/4(H_2O)$ (10 mmol)의 toluene(50 mL) 혼합용액을 10분 정도 환류시킨 다음에 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (10 mmol)의 methanol(20 mL) 용액을 천천히 첨가한다. 이 때 갈색으로 변한 혼합용액을 30분 동안 환류하고, 1시간 정도 air-bubbling한 후에 NaCl 포화수용액 15 mL를 넣고 1시간 정도 다시 환류시킨다. 그리고 용액을 실온까지 냉각한 다음에 용액을 회전증발기를 이용하여 농축시킨 것에 증류수 100 mL를 첨가하여 10분 정도 저

으면 녹색 결정이 생기는데, 이 침전물을 차가운 증류수로 세척한다. 이 착물을 methanol에서 세결정한 후에 진공건조기(100 °C)에서 2시간 동안 건조한다. Yield: 50.8%. Anal. Calc(Found, %) for $C_{17}H_{14}N_2O_2Cl_2MnCl$: C, 46.45(46.17); H, 3.21(3.78); N, 6.37(6.55). FT-IR(KBr, cm^{-1}): 3346.2(m), 3226.7(w), 2927.7(m), 2871.8(w), 1618.0(s), 1535.5(s), 1459.2(s), 1381.3(s), 1298.2(s), 1272.4(s), 1181.5(m), 1134.1(m), 1091.0(m), 962.4(m), 867.2(w), 827.6(s), 812.4(s), 713.0(s), 658.7(s), 593.1(w), 518.4(m), 461.1(s). $\lambda_{390nm}(MeOH; \epsilon=897 \text{ cm}^{-1}M^{-1})$. $\Lambda_{MeOH}(-79.4 \text{ ohm}^{-1}cm^2mol^{-1})$.

N,N'-propylbis(3,5-dichlorosalicylaldehyde) · 1/4(H₂O), {H₂L_{cs} · 1/4(H₂O) [9]. 3,5-Di-chlorosalicylaldehyde(50 mmol)의 methanol(200 mL)용액에 1,3-diaminopropane(25 mmol)의 methanol(50 mL)용액을 적가한 것을 3시간 동안 환류한다. 이 결과 용액을 회전증발기에서 용액이 50 mL 정도 될 때까지 농축시킨 후에 ice bath에서 냉각시킨 얻은 노란색 결정을 여과하여 소량의 차가운 methanol로 세척한다. Yield: 95.1%. Anal. Calc(Found, %) for $C_{17}H_{12}N_2O_2Cl_4 \cdot 1/4(H_2O)$: C, 48.09(48.09); H, 3.44(3.69); N, 6.60(6.66). FT-IR(KBr, cm^{-1}): 1632.0(C-N).

[Mn(L_{acs})Cl] · CH₃OH, [10]. [2]와 같은 장치를 이용하여 $H_2L_{acs} \cdot 1/4(H_2O)$ (15 mmol)의 methanol(200 mL) 혼합용액을 10분 정도 환류시킨 다음에 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (15 mmol)의 methanol(50 mL) 용액을 적가한다. 이 때 얻은 갈색 용액을 30분 동안 환류시키고, 1시간 정도 air-bubbling한 다음에 NaCl포화용액 20 mL를 넣은 후 1시간 정도 더 환류시킨다. 이 갈색 용액을 실온까지 냉각한 후에 용액을 회전증발기를 이용하여 농축시킨다. 여기에 증류수 100 mL를 첨가하여 10분 정도 저으면 짙은 초록색 결정이 생기는데, 이것을 여과하고, 증류수로 세척한 후 진공건조기(100 °C)에서 2시간 정도 건조시킨다. Yield: 50.8%. Anal. Calc(Found, %) for $C_{17}H_{16}N_2O_2ClMnCl \cdot CH_3OH$: C, 40.00(40.64); H, 2.98(3.15); N, 5.18(5.24). FT-IR(KBr, cm^{-1}): 3431.1(m), 3070.4(w), 2927.7(m), 2862.2(w), 1620.1(s), 1529.0(s), 1436.0(s), 1304.5(s), 1212.5(m), 1183.8(m), 1068.9(w), 868.1(m), 767.0(s), 620.0(w), 543.2(w), 510.4(m), 464.8(w). $\lambda_{390nm}(MeOH; \epsilon=536 \text{ cm}^{-1}M^{-1})$. $\Lambda_{MeOH}(-45.2 \text{ ohm}^{-1}cm^2mol^{-1})$.

N,N'-propylbis(3,5-di-*tert*-butylsalicylaldehyde), {H₂L_{cs}

[11]. 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde(10 mmol)의 methanol(100 mL)용액에 1,3-diaminopropane(5 mmol)의 methanol(20 mL)용액을 적가한 혼합물을 3시간 동안 환류한다. 이 용액을 실온까지 냉각할 때 생성되는 오랜지색 침전물을 차가운 methanol로 세척한다. Yield: 89.2%. Anal. Calc(Found, %) for $C_{23}H_{30}N_2O_2$: C, 78.21(78.00); H, 9.94(9.81); N, 5.53(5.60). FT-IR(KBr, cm^{-1}): 1631.6(C-N).

[Mn(L_{acs})Cl] · 1/2(H₂O), [12]. [2]와 같은 장치를 이용하여 H₂L_{acs}(2 mmol)의 toluene(100 mL)용액을 10분 정도 환류시킨 다음에 Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O(9 mmol)의 methanol(30 mL)용액을 적가한다. 이 때 갈색으로 변한 용액을 30분 동안 환류시키고 1시간 정도 air-bubbling한다. 이 용액에 NaCl 포화용액 4 mL를 넣은 후 1시간 정도 환류시켜 얻은 갈색 용액을 실온까지 냉각한 후에 용액을 농축시키고, 증류수 100 mL를 첨가하여 10분 정도 교반하면 짙은 고동색 결정이 생긴다. 이 침전물을 여과 · 세척(증류수)한 후에 acetone으로 재결정한 다음에 진공건조기(100 °C)에서 2시간 정도 건조시킨다. Yield: 48.4%. Anal. Calc(Found, %) for $C_{15}H_{20}N_2O_2MnCl \cdot 1/2(H_2O)$: C, 65.61(65.13); H, 8.17(7.83); N, 4.64(4.48). FT-IR(KBr, cm^{-1}): 2950.9(s), 2904.6(s), 2867.9(m), 1612.3(s), 1537.2(s), 1454.4(s), 1433.0(s), 1410.9(m), 1388.9(m), 1360.8(s), 1297.9(m), 1255.5(s), 1200.8(m), 1176.3(m), 1090.0(w), 876.1(w), 838.2(s), 781.1(m), 746.6(m), 557.4(m), 481.2(w). λ_{vis}^{max} (MeOH): $\epsilon=773 \text{ cm}^{-1}M^{-1}$. $\Lambda_{MeOH}(-88.7 \text{ ohm}^{-1}cm^2mol^{-1})$.

N,N'-2,2-dimethylpropylbis(salicylaldimine) · 1/4(H₂O), {H₂L_{acs} · 1/4(H₂O), [13]. Salicylaldehyde(50 mmol)의 methanol(30 mL)용액에 2,2-dimethyl-1,3-propanediamine(20 mmol)의 methanol(100 mL)용액을 첨가한다. 이것을 실온에서 3시간 정도 환류시킬 때 얻어지는 노란색 결정을 냉각된 methanol로 세척한다. Yield: 75.6%. Anal. Calc(Found, %) $C_{19}H_{23}N_2O_2 \cdot 1/4(H_2O)$: C, 72.47(72.65); H, 7.20(7.23); N, 8.90(8.96). FT-IR(KBr, cm^{-1}): 1633.4(C-N).

[Mn(L_{acs})Cl], [14]. [2]와 같은 장치를 이용하여 H₂L_{acs} · 1/4(H₂O)(7 mmol)의 methanol(50 mL) 용액을 10분 정도 환류시킨 다음에 Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O(21 mmol)의 methanol(50 mL)용액을 넣는다. 이것을 30분 정도 환류하고 1시간 정도 air-bubbling한 후에 NaCl 포화용액 10 mL를 넣고 1시간 정도 다시 환류시킨다. 이것을

실온까지 냉각한 후에 용액을 농축시킨다. 여기에 methanol 100 mL를 첨가 · 교반(약 10분) 후에 여과하여 여액을 얻는다. 이 여액을 재차 농축시키면 짙은 연두색 결정이 생긴다. 이 결정을 diethyl ether로 세척하고 dichloromethane으로 재결정한다. Yield: 59.4%. Anal. Calc(Found, %) for $C_{15}H_{20}N_2O_2MnCl$: C, 57.23(57.20); H, 5.06(4.78); N, 7.03(7.09). FT-IR(KBr, cm^{-1}): 3053.1(w), 3024.2(w), 2958.6(m), 2904.6(m), 2867.9(w), 1627.8(s), 1605.8(s), 1544.1(s), 1469.1(s), 1443.9(s), 1397.4(m), 1302.6(s), 1277.0(s), 1247.6(m), 1218.4(m), 1149.4(m), 1125.4(m), 1072.0(m), 1029.3(w), 898.3(m), 802.5(m), 754.1(s), 607.0(m), 479.9(m), 459.0(m), 382.8(m). λ_{vis}^{max} (MeOH): $\epsilon=872 \text{ cm}^{-1}M^{-1}$. $\Lambda_{MeOH}(-80.9 \text{ ohm}^{-1}cm^2mol^{-1})$.

N,N'-2,2-dimethylpropylbis(5-chlorosalicylaldimine) · 1/4(H₂O), {H₂L_{acs} · 1/4(H₂O), [15]. 5-Chlorosalicylaldehyde(20 mmol)의 methanol(100 mL)용액에 2,2-dimethyl-1,3-propanediamine(10 mmol)의 methanol(50 mL)용액을 적가한 후에 실온에서 1일간 교반함으로써 생성된 노란색 결정을 여과하고 냉각된 methanol로 세척한다. Yield: 43.9%. Anal. Calc(Found, %) for $C_{15}H_{19}N_2O_2Cl_2 \cdot 1/4(H_2O)$: C, 59.46(59.65); H, 5.38(5.48); N, 7.30(7.40). FT-IR(KBr, cm^{-1}): 1630.7(C-N).

[Mn(L_{acs})Cl] · H₂O, [16]. [2]와 같은 장치를 이용하여 H₂L_{acs} · 1/4(H₂O)(2 mmol)의 toluene(10 mL)용액을 10분 정도 환류시킨 다음에 Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O(2 mmol)의 methanol(20 mL) 용액을 적가한다. 이것을 30분 동안 환류하고 1시간 정도 air-bubbling한 다음에 NaCl 포화수용액 2 mL를 넣고 1시간 정도 재차 환류시킨다. 이 용액을 실온까지 냉각한 후에 농축시킨다. 여기에 증류수 50 mL를 첨가하여 10분 정도 교반하고 증류수로 세척한다. Yield: 86.0%. Anal. Calc(Found, %) for $C_{15}H_{19}N_2O_2Cl_2MnCl$: C, 48.80(48.94); H, 3.88(3.81); N, 5.99(6.02). FT-IR(KBr, cm^{-1}): 2971.5(m), 2893.6(w), 1630.7(s), 1574.2(s), 1479.4(s), 1369.0(s), 1344.7(w), 1279.4(s), 1230.0(m), 1186.1(s), 1087.2(m), 1024.2(s), 901.5(w), 822.0(s), 780.7(m), 705.8(s), 643.9(s), 560.8(m). λ_{vis}^{max} (MeOH): $\epsilon=931 \text{ cm}^{-1}M^{-1}$. $\Lambda_{MeOH}(-75.8 \text{ ohm}^{-1}cm^2mol^{-1})$.

N,N'-2,2-dimethylpropylbis(3,5-di-*tert*-butylsalicylaldimine), {H₂L_{acs}, [17]. 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde(10 mmol)의 methanol(100 mL)용액에

2,2-di-methyl-1,3-propanediamine(5mmol)의 methanol(20 mL)용액을 넣는다. 이것을 실온에서 3시간 동안 저울 때 생성된 노란색 결정을 차가운 methanol로 세척한다. Yield: 91.9%. Anal. Calc(Found, %) for $C_{33}H_{53}N_3O_2$: C, 78.65(78.70); H, 10.11(10.44); N, 5.24(5.33). FT-IR(KBr, cm^{-1}): 1632.1(C-N).

[Mn(L_{ac9})Cl], [18]. [2]와 같은 장치를 이용하여 H_2L_{ac9} (2 mmol)의 methanol(10 mL)용액을 10분 정도 환류시킨 다음에 Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O(2 mmol)의 methanol(30 mL)용액을 적가한다. 이것을 30분 동안 환류하고 1시간 정도 air-bubbling한 다음에 NaCl 포화용액 2 mL를 넣고 1시간 정도 세차 환류시킨다. 이런 식으로 얻은 용액을 실온까지 냉각한 후에 회전증발기를 이용하여 농축시킨다. 여기에 증류수 50 mL를 첨가하여 10분 정도 교반하면 짙은 초록색 침전물이 생긴다. 이것을 증류수로 세척한 후에 dichloromethane으로 재결정하고, 진공건조(100 °C)시킨다. Yield: 37.5%. Anal. Calc(Found, %) for $C_{33}H_{53}N_3O_2MnCl$: C, 67.46(68.49); H, 8.41(8.90); N, 4.50(4.11). FT-IR(KBr, cm^{-1}): 2954.9(m), 2893.6(w), 1612.1(s), 1566.1(s), 1535.0(s), 1433.6(s), 1384.8(s), 1360.4(m), 1320.8(m), 1296.2(m), 1271.6(m), 1253.9(s), 1172.8(s), 1077.3(m), 837.7(s), 747.0(m), 677.0(m), 557.4(m), 521.2(m). λ_{359nm} (MeOH: $\epsilon=796 cm^{-1}M^{-1}$). Λ_{MeOH} (-63.2 $ohm^{-1}cm^2mol^{-1}$).

N,N'-phenylbis(salicylaldehyde) · 1/2(H₂O), {H₂L_{ac10} · 1/2(H₂O), [19]}. Salicylaldehyde(50 mmol)의 methanol(50 mL)용액에 o-phenylenediamine(25 mmol) methanol(100 mL)용액을 천천히 첨가한다. 이 용액을 2시간 동안 환류시킨 후에 ice bath에서 냉각하면 다홍색 결정이 생성된다. Yield: 76.7%. Anal. Calc(Found, %) for $C_{26}H_{16}N_2O_2 \cdot 1/2H_2O$: C, 73.83(73.75); H, 5.27(5.51); N, 8.61(8.78). FT-IR(KBr, cm^{-1}): 1613.2(C-N).

[Mn(L_{ac10})Cl · H₂O], [20]. [2]와 같은 장치를 이용하여 H₂L_{ac10} · 1/2(H₂O)(15 mmol)의 toluene(50 mL)용액을 10분 정도 환류시킨 다음에 Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O(45 mmol)의 methanol(100 mL)용액을 적가한다. 이것을 30분 동안 환류하고 1시간 정도 air-bubbling한다. 이 용액에 NaCl 포화수용액 20 mL를 넣은 후 1시간 정도 환류시키고 실온까지 냉각한 다음에 용액을 농축시킨다. 여기에 증류수 100 mL를 첨가하여 10분 정도 저으면 고동색 침전물이 생성된다. Yield: 74.6%. Anal. Calc(Found, %) for $C_{26}H_{16}N_2O_2MnCl \cdot H_2O$: C, 56.82

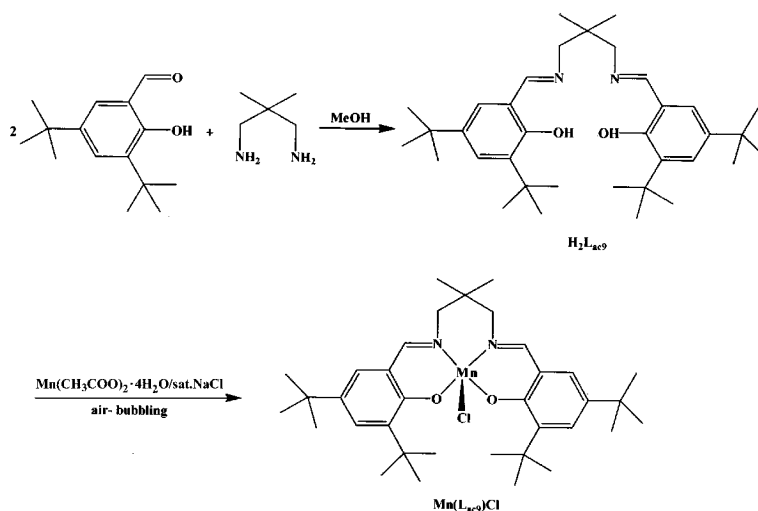
(56.47); H, 3.81(4.00); N, 6.63(6.35). FT-IR(KBr, cm^{-1}): 3242.5(m), 2954.9(w), 2893.6(w), 1604.9(s), 1576.8(s), 1534.3(s), 1462.6(s), 1432.9(m), 1377.8(s), 1315.4(s), 1286.4(w), 1194.8(m), 1150.8(m), 1129.9(w), 1023.8(w), 926.1(w), 872.1(w), 812.5(m), 751.5(s), 631.3(m), 542.0(m), 387.5(w). λ_{344nm} (MeOH: $\epsilon=1016 cm^{-1}M^{-1}$). Λ_{MeOH} (-81.5 $ohm^{-1}cm^2mol^{-1}$).

N,N'-phenylbis(5-chlorosalicylaldehyde) · 1/2(H₂O), {H₂L_{ac11} · 1/2(H₂O), [21]}. 5-Chlorosalicylaldehyde(20 mmol)의 methanol(100 mL)용액에 o-phenylenediamine(10 mmol) methanol(100 mL)용액을 적가한다. 이 용액을 실온에서 4시간 동안 저으면 다홍색 결정이 생성되는데. 이것을 methanol로 세척한다. Yield: 46.7%. Anal. Calc(Found, %) for $C_{26}H_{14}N_2O_2Cl_2 \cdot 1/2(H_2O)$: C, 60.93(60.99); H, 3.83(4.01); N, 7.11(7.25). FT-IR(KBr, cm^{-1}): 1631.6(C-N).

[Mn(L_{ac11})Cl] · 1/4(H₂O), [22]. [2]와 같은 장치를 이용하여 $H_2L_{ac11} \cdot 1/2(H_2O)$ (2 mmol)의 toluene(100 mL)용액을 10분 정도 환류시킨 후에 Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O(9 mmol)의 methanol(30 mL)용액을 넣는다. 이것을 30분 동안 환류하고 1시간 정도 air-bubbling한 후에 NaCl 포화용액 2 mL를 넣고 1시간 정도 다시 환류시킨다. 이 용액을 실온까지 냉각한 후에 용액을 회전증발기를 이용하여 농축시킨다. 여기에 증류수 50 mL를 첨가하여 10분 정도 저으면 고동색 결정이 생기는데. 이것을 증류수와 toluene으로 2회 이상 세척한다. Yield: 90.6%. Anal. Calc(Found, %) for $C_{26}H_{12}N_2O_2Cl_2MnCl \cdot 1/4(H_2O)$: C, 50.24(50.19); H, 2.64(2.82); N, 5.86(5.68). FT-IR(KBr, cm^{-1}): 3435.0(m), 3021.6(m), 2893.6(w), 1604.0(s), 1578.5(s), 1522.2(s), 1450.6(s), 1409.2(m), 1373.6(s), 1347.3(m), 1308.4(s), 1280.2(s), 1187.8(s), 1134.5(m), 1086.1(m), 818.9(s), 754.2(s), 717.5(s), 666.6(s), 556.5(m), 527.2(s), 388.4(m). λ_{344nm} (MeOH: $\epsilon=1016 cm^{-1}M^{-1}$). Λ_{MeOH} (-81.2 $ohm^{-1}cm^2mol^{-1}$).

결과 및 고찰

본 연구에서는 DNA의 선택적 부위의 절단과 같은 생물학적 및 임상의학적으로 중요하며, hydroxylation, olefin의 비대칭성 epoxidation 및 cyclopropanation에 선택적 활성이 기대되는 Mn(III)-salen형 착물들을 체계적으로 합성하였다. 이 때 합성이 용이하고, 수율(80%)

Scheme 2. Synthesis of $Mn(L_{469})Cl$ complex.

정도)이 좋은 방법을 강구하였다. 이들은 5배위 착물이며, 2가 음이온성 Schiff base 리간드 골격인 N,O_2^- 가 기본적인 네 자리를 차지하고, 축상에는 음이온성 리간드, Cl^- 이온이 점유하고 있다.

Ethyl(salen)형의 리간드는 2 mole salicylaldehyde류와 1mole ethylenediamine간의 축합반응에 의하여 얻었다. Propyl(salen)형은 aldehyde류(salicylaldehyde, 5-chlorosalicylaldehyde, 3,5-di-chlorosalicylaldehyde, 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde)와 propanediamine류(1,3-diaminopropane, 2,2-di-methyl-1,3-propanediamine)사이 에 축합반응으로 합성하였다. 그리고, phenyl(salen)형

리간드는 salicylaldehyde 및 5-chlorosalicylaldehyde와 *o*-phenylenediamine 간의 축합반응으로부터 얻었다.

이들 salen 리간드들의 toluene 또는 methanol 용액과 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ methanol 용액을 혼합한 상태에서 중심금속을 산화 ($Mn(II) \rightarrow Mn(III)$) 시키기 위해 공기를 주입(air bubbling)하면서 포화 NaCl용액을 첨가하여 $[Mn(L_{469})Cl]$ ($n=1 \sim 11$) 착물들을 합성하였다. 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde 와 2,2-dimethyl-1,3-propanediamine의 methanol 용액에서 $Mn(III)$ propyl

Table 1. 1H -NMR data for the ethyl(salen) type ligands

Protons	$H_2L_{469}1(DMSO-d_6)$			$H_2L_{469}2(DMSO-d_6)$		
	ppm	Integral	Multiplet	ppm	Integral	Multiplet
a	3.973	4	s	3.917	4	s
b	8.643	2	s	8.572	2	s
c	7.466	2	d	7.528	2	s
d	6.934	2	t			
e	7.373	2	t	6.873	2	d
f	6.910	2	d	7.329	2	d
g	13.432	2	s			

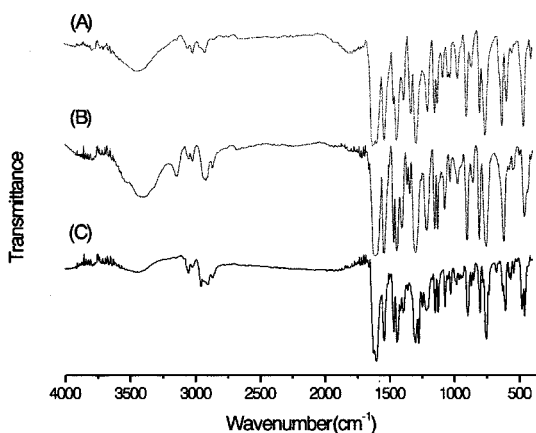
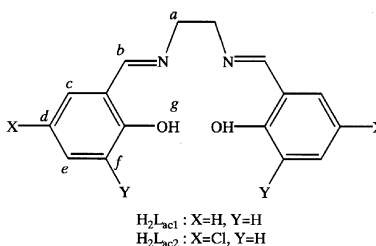
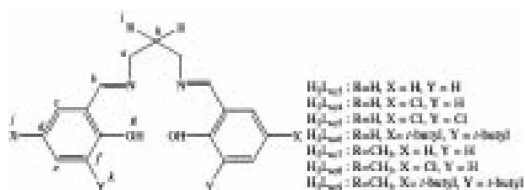
Fig. 1. IR spectra of (A) $Mn(L_{469}1)Cl \cdot 1/2H_2O$, (B) $Mn(L_{469}1)Cl \cdot H_2O$, (C) $Mn(L_{469}2)Cl$ complexes.

Table 2. $^1\text{H-NMR}$ data for the propyl(salen) type ligands

Protons	$\text{H}_2\text{L}_{\text{sal}2}(\text{DMSO-}d_6)$			$\text{H}_2\text{L}_{\text{sal}4}(\text{DMSO-}d_6)$			$\text{H}_2\text{L}_{\text{sal}5}(\text{DMSO-}d_6)$			$\text{H}_2\text{L}_{\text{sal}6}(\text{CDCl}_3)$			$\text{H}_2\text{L}_{\text{sal}7}(\text{DMSO-}d_6)$			$\text{H}_2\text{L}_{\text{sal}8}(\text{DMSO-}d_6)$			$\text{H}_2\text{L}_{\text{sal}9}(\text{CDCl}_3)$		
	ppm	Int.	Multi.	ppm	Int.	Multi.	ppm	Int.	Multi.	ppm	Int.	Multi.	ppm	Int.	Multi.	ppm	Int.	Multi.	ppm	Int.	Multi.
a	3.180	4	t	3.722	4	t	3.719	4	t	3.633	4	t	3.469	4	s	3.483	4	s	3.404	4	s
b	8.075	2	s	8.595	2	s	8.557	2	s	8.318	2	s	8.529	2	s	8.533	2	s	8.291	2	s
c	6.947	2	d	7.560	2	s	7.549	2	s	7.310	2	s	7.425	2	d	7.553	2	s	7.317	2	s
d	6.401	2	t										6.891	2	t						
e	6.833	2	t	7.369	2	d	7.394	2	s	7.011	2	s	7.328	2	t	7.346	2	d	7.032	2	s
f	6.382	2	d	6.944	2	d							6.873	2	d	6.893	2	d			
g				13.588	2	s							13.6090	2	s						
h	1.521	2	quintet	2.069	2	quintet	2.087	2	quintet	2.053	2	quintet									
i													0.976	6	s	0.977	6	s	1.026	6	s
j										1.232	18	s							1.235	18	s
k										1.382	18	s							1.391	18	s

Table 3. $^{13}\text{C-NMR}$ data for the salen-type ligands

Ligands	Solvent	$^{13}\text{C-NMR}(100\text{ MHz})$ peak/ppm																			
$\text{H}_2\text{L}_{\text{sal}1}$	$\text{DMSO-}d_6$	166.860.	160.517.	132.290.	131.598.	118.534.	118.493.	116.407.	58.702												
$\text{H}_2\text{L}_{\text{sal}2}$	$\text{DMSO-}d_6$	165.72.	159.49.	132.03.	130.46.	121.82.	119.60.	118.56.	58.48												
$\text{H}_2\text{L}_{\text{sal}3}$	$\text{DMSO-}d_6$	166.107.	160.607.	132.195.	131.553.	118.600.	118.427.	116.391.	55.946.	31.462											
$\text{H}_2\text{L}_{\text{sal}4}$	$\text{DMSO-}d_6$	166.005.	159.645.	131.849.	130.422.	121.685.	119.603.	118.480.	55.847.	31.092											
$\text{H}_2\text{L}_{\text{sal}5}$	$\text{DMSO-}d_6$	165.613.	161.533.	132.434.	130.089.	123.737.	117.974.	117.555.	52.277.	30.109											
$\text{H}_2\text{I}_{\text{sal}6}$	CDCl_3	166.466.	158.103.	140.036.	136.684.	126.877.	125.824.	117.848.	56.741.	35.033.	34.120.	31.730.	31.492.	29.431							
$\text{H}_2\text{I}_{\text{sal}7}$	$\text{DMSO-}d_6$	166.518.	160.661.	132.281.	131.627.	118.542.	118.476.	116.407.	67.081.	35.707.	23.655										
$\text{H}_2\text{I}_{\text{sal}8}$	$\text{DMSO-}d_6$	165.48.	159.66.	131.97.	130.52.	121.78.	119.59.	118.52.	66.95.	35.74.	23.63										
$\text{H}_2\text{I}_{\text{sal}9}$	CDCl_3	166.746.	158.189.	139.991.	136.675.	126.885.	125.914.	117.868.	68.279.	36.329.	35.062.	34.116.	31.492.	29.435.	24.556						
$\text{H}_2\text{I}_{\text{sal}10}$	$\text{DMSO-}d_6$	163.972.	160.319.	142.216.	133.367.	132.384.	127.728.	119.702.	119.443.	119.023.	116.613										
$\text{H}_2\text{I}_{\text{sal}11}$	$\text{DMSO-}d_6$	162.22.	159.00.	142.01.	132.86.	130.73.	128.08.	122.48.	120.79.	119.61.	118.70										

(salen)형 착물의 합성경로는 Scheme 2와 같다. 이들 화합물의 확인은 원소분석, 전기전도도, TGA 및 IR, NMR 스펙트럼으로부터 확인하였다.

Salen형 리간드의 IR 스펙트럼에서 출발물질, aldehyde류의 $\nu_{C=O}$ 흡수에 기인하는 흡수띠(1680 ~ 1690 cm^{-1})는 관찰되지 않았고, -C-N의 신축진동 흡수띠(ν_{C-N})에 해당하는 것이 1610 ~ 1640 cm^{-1} 부근에서 강하게 나타난 것으로 보아 Schiff base가 형성되었음을 알 수 있다.²¹ Mn(III)-salen형 착물에서 ν_{C-N} 는 ethyl (salen)형인 [2], [4]의 경우는 1627, 1630 cm^{-1} , propyl (salen)형인 [6], [8], [10], [12], [14], [16], [18]의 경우는 1612, 1618, 1620, 1612, 1627, 1630, 1612 cm^{-1} , phenyl (salen)형인 [20], [22]의 경우는 1605, 1604 cm^{-1} 에서 각각 강하게 관찰되었다.

Ethyl(salen)형 리간드, $\text{H}_2\text{L}_{\text{ac1}}$ 과 $\text{H}_2\text{L}_{\text{ac2}}$ 의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(solvent: $\text{DMSO-}d_6$) 자료는 Table 1에 정리하였다. -HC-N의 CH에 해당하는 피이크가 8.64($\text{H}_2\text{L}_{\text{ac1}}$), 8.57 ppm($\text{H}_2\text{L}_{\text{ac2}}$)에서 단일항(singlet)로 나타나고, 4.40 ppm 근처에서 이중항(doublet)로 관찰될 수 있는 NH에 의한 피이크가 나타나지 않는 것으로부터 Schiff base가 형성되었음을 알 수 있다.^{21,25} Propyl(salen)형 리간드, $\text{H}_2\text{L}_{\text{ac3}} \sim \text{H}_2\text{L}_{\text{ac9}}$ 의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(solvent: $\text{DMSO-}d_6$, CDCl_3) 자료는 Table 2에 정리하였다. -HC-N의 CH에 해당하는 피이크가 8.08($\text{H}_2\text{L}_{\text{ac3}}$), 8.59($\text{H}_2\text{L}_{\text{ac4}}$), 8.56($\text{H}_2\text{L}_{\text{ac5}}$), 8.32($\text{H}_2\text{L}_{\text{ac6}}$), 8.53($\text{H}_2\text{L}_{\text{ac7}}$), 8.53($\text{H}_2\text{L}_{\text{ac8}}$), 8.29 ppm($\text{H}_2\text{L}_{\text{ac9}}$)에서 단일항으로 관찰되었다. Phenyl (salen)형 리간드, $\text{H}_2\text{L}_{\text{ac10}}$ 과 $\text{H}_2\text{L}_{\text{ac11}}$ 의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(solvent: $\text{DMSO-}d_6$)은 phenyl기의 CH에 해당하는 피이크들은 7.3 ppm부근에 혼합되어 나타났고, -HC-N의 CH에 해당하는 피이크가 8.93($\text{H}_2\text{L}_{\text{ac10}}$), 8.91 ppm($\text{H}_2\text{L}_{\text{ac11}}$)에서 단일항으로 나타났다. 이들 리간드들의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼 결과들은 Table 3에 정리하였다.

두 가지 경우의 TGA 분석 결과(Fig. 5, 6)를 살펴보면, $\text{Mn}(\text{L}_{\text{ac3}})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 착물은 103 °C에서 수화된 H_2O , 417 °C에서 배위된 Cl가 절단되었다. 그리고, $\text{Mn}(\text{L}_{\text{ac10}})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 착물은 197 °C에서 수화된 H_2O , 384 °C에서 배위된 Cl가 분해되었다.

그리고, 이들 착물은 DMSO, acetonitrile 등에도 소량이 녹지만, 용매로서는 CH_3OH 이 적당하여 25 °C CH_3OH 용액에서 전자흡수스펙트럼 {불흡광계수: λ_{max} (MeOH , 25 °C: ϵ)}과 전기전도도를 측정하였다. 이들의 물전도도(Λ_{MeOH} , 25 °C)는 45, 63, 80 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

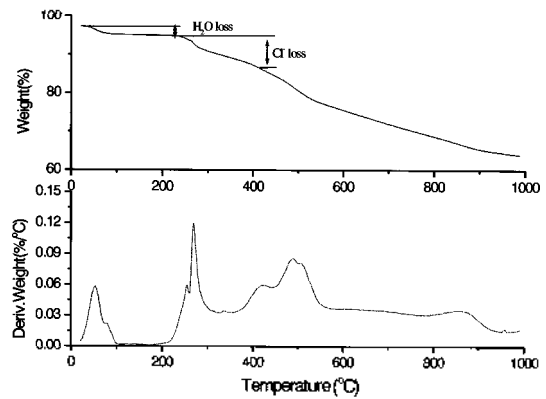


Fig. 4. TGA curve of the $\text{Mn}(\text{L}_{\text{ac1}})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ run in nitrogen atmosphere and heating at the rate of 10 °C/min.

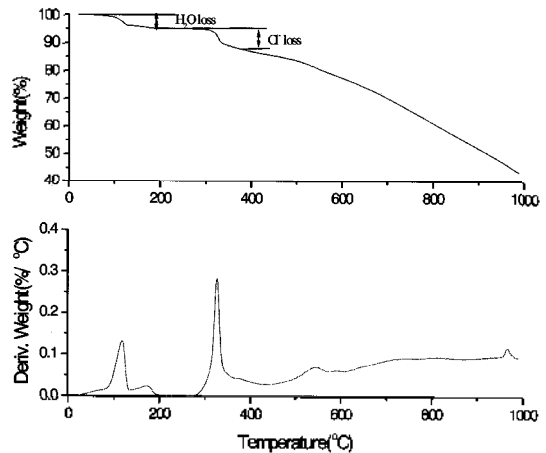


Fig. 5. TGA curve of the $\text{Mn}(\text{L}_{\text{ac16}}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ run in nitrogen atmosphere and heating at the rate of 10 °C/min.

부근으로 비전해질로 활동한다. 즉, Cl 이온은 반대이온(counter ion)으로 작용하지 않고 중심금속 Mn(III)에 배위결합되어 있다.

이 논문은 2000년도 제주대학교 발전기금 학술연구비 및 한국과학재단 목적기초연구(R02-2000-00075)비에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. Yamamura, T.; Tadokor, M.; Kuroda, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 1984.
2. Fallon, G. D.; Gatehouse, B. M.; West, B. O. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2733.

3. Canali, L.; Sherrington, D. C. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 85.
 4. Holm, R. H.; Everett, G. W. *Prog. Inorg. Chem.* **1966**, 7, 83.
 5. Leung, W. H.; Chan, E. Y. Y.; Chow, E. K. F.; Williams, I. D.; Peng, S. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1229.
 6. Yamamura, T.; Tadokoro, M.; Kuroda, R. *Chem. Lett.* **1989**, 1245.
 7. Drummond, L. A.; Hendrick, K.; Tasker, P. A. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3923.
 8. Jaeger, D. A.; Wang, J. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6745.
 9. Jaeger, D. A.; Su, D. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 257.
 10. Muñoz, S.; Gokel, G. W. *Inorg. Chim. Acta.* **1996**, 250, 59.
 11. Fallis, I. A.; Griffiths, P. S.; Winnigton, A. I., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 665.
 12. Hampl, F.; Liska, F.; Tonellato, U. *Langmuir* **1999**, 15, 405.
 13. Davis, J. A.; Watson, P. L.; Liebman, J. F.; Greenberg, A. *Selective Hydrocarbon Oxidation. Principles and Progress*, Eds.: VCH: New York, 1990.
 14. Simádi, L. I. *Dioxygen Activation and Homogeneous Catalytic Oxidation*, Ed.: Elsevier, New York, 1991.
 15. Lyons, J. E.; Ellis, P. E. *Catal. Lett.* **1991**, 8, 45.
 16. Grinstaff, M. W.; Hill, M. G.; Labinger, J. A.; Gray, H. B. *Science* **1994**, 264, 1311.
 17. Grinstaff, M. W.; Hill, M. G.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4896.
 18. Yoon, H.; Burrows, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4087.
 19. Zhang, W.; Jacobsen, E. N. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2296.
 20. Katsuki, T. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 140, 189.
 21. Chang, C. J.; Labinger, J. A.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5927.
 22. Bohle, D. S.; Zafar, A.; Jaeger, D. A. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 712.
 23. Stinziano-Eveland, R. A.; Nguyen, S. T. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2452.
 24. Aguiari, A.; Bullita, E.; Casellato, U.; Guerriero, P.; Tamburini, S.; Vigato P. A. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 194, 157.
 25. Aguiari, A.; Tamburini, A.; Tamasin, P.; Vigato, P. A. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 256, 199.
-