



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0064400
(43) 공개일자 2011년06월15일

(51) Int. Cl.

C07F 15/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0120990

(22) 출원일자 2009년12월08일

심사청구일자 2009년12월08일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교내

(72) 발명자

조재홍

서울특별시 서대문구 대현동 120-750 이화여자대학교 화학·나노과학과

김성연

서울특별시 서대문구 대현동 120-750 이화여자대학교 화학·나노과학과

남원우

서울특별시 서대문구 대현동 120-750 이화여자대학교 화학·나노과학과

(74) 대리인

양부현

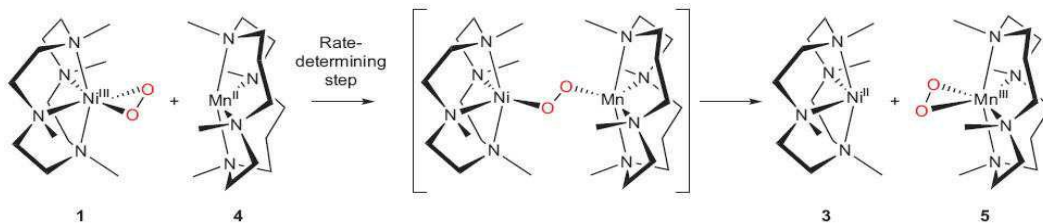
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 사이드-온 금속-활성산소 복합체

(57) 요약

본 발명은 활성산소(O_2) 전달체로서 기능할 수 있는 고리구조 금속-활성산소 복합체에 관한 것이다. 본 발명은 O_2 를 활성화시켜 자연발생적 분자의 생체전이, 생체 이물의 산화 대사 및 산화적 인산화를 포함하는 다양한 생물학적 반응을 수행하는 금속효소 또는 생체분자의 모방물질로서 유용하게 이용될 수 있다.

대표도 - 도5



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0082-093 / R31-2008-000-10010-0

부처명 한국과학재단 / 교육과학기술부

연구관리전문기관

연구사업명 창의적연구 진흥사업 / 세계수준의 연구중심대학 육성사업

연구과제명 생체모방을 통한 산소화 효소의 화학반응 규명 및 인공효소시스템의 창출 / 바이오 레독
스 시스템 융합 연구

기여율

주관기관 이화여자대학교 산학협력단 / 이화여자대학교 산학협력단

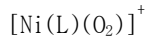
연구기간 2009년 06월 01일 ~ 2010년 05월 31일 / 2008년 12월 01일 ~ 2009년 10월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

하기 조성식 1로 표시되는 활성산소(O_2) 전달체:

조성식 1



상기 조성식에서, L은 고리구조를 이루는 지지 리간드(supporting Ligand)를 나타내며, 두 개의 산소원자(O)는 사이드-온 배위(side-on coordination)구조를 이룬다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 L은 탄소 및 질소를 포함하는 고리구조를 포함하는 지지 리간드인 것을 특징으로 하는 활성산소(O_2) 전달체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 활성산소(O_2) 전달체는 친핵성 산화반응에 대해 반응성을 가지는 것을 특징으로 하는 활성산소 전달체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 L은 8원 내지 12원 고리 구조를 이루는 지지 리간드인 것을 특징으로 하는 활성산소 전달체.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 L은 12원 고리 구조를 이루는 지지 리간드인 것을 특징으로 하는 활성산소 전달체.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 상기 활성산소 전달체는 하기의 조성식으로 이루어진 것을 특징으로 하는 활성산소 전달체:

조성식 2



상기 조성식에서 12-TMC는 1,4,7,10-테트라메틸-1,4,7,10-테트라아자사이클로도데칸을 나타낸다.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

본 발명은 활성산소(O_2) 전달체로서 기능할 수 있는 고리구조 금속-활성산소 복합체에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

[0002]

금속-수퍼옥소 또는 -퍼옥소 종과 같은 금속-활성산소 첨가물은 금속효소 및 생체모방 분자에 의한 O_2 활성화의 촉매 사이클에서 검출되는 핵심 중간체이다. 14원 거대고리 리간드를 가진 분자 엔드-온(end-on) 니켈(II)-수퍼옥소 복합체의 합성 및 분광학적 특징이 보고된 바 있다. 본 발명자들은 단핵 12각 거대고리 리간드를 가진 사이드-온 니켈(III)-퍼옥소 복합체인 $[Ni(III)(12-TMC)(O_2)]^+$ (12-TMC=1,4,7,10-테트라메틸-1,4,7,10-테트라아자사이클로도데칸)(이하 “1” 이라고 칭한다)의 분리, 분광학적 특징 및 고해상도 결정구조를 규명하였다. 엔드-온(end-on) 니켈(II)-수퍼옥소 복합체와 달리 니켈(III)-퍼옥소 복합체는 친전자성 반응에 반응성이 없으나, 친핵성 반응은 잘 수행한다. 니켈(III)-퍼옥소 복합체는 결합한 활성산소를 망간(II) 복합체로 전달시키며, 이로 인해 상응하는 니켈(III) 및 망간(II) 복합체가 만들어질 수 있다. 본 발명자들의 실험결과는 생체모방 반응에서 합성적 유용성 뿐 아니라 생물학적 유용성을 가지는 금속- O_2 중간체의 기하구조, 전자적 특징 및 반응성을 조정하는 데 있어서 지지 리간드의 중요성에 대해 말해준다.

[0003]

금속효소는 O_2 를 활성화 시켜 자연발생적 분자의 생체전이, 생체이물의 산화대사 및 산화적 인산화를 포함하는 다양한 생물학적 반응을 수행한다. 생체모방 연구의 목적 중 하나는 O_2 활성화 및 산소화(oxygenation) 반응의 세밀한 기작과 금속효소의 활성 부위에서 형성되는 반응성 중간체의 구조를 이해하는 데에 있다(1). O_2 활성화의 전체적 기작에서, O_2 는 우선 환원된 금속의 중앙에 결합하여 금속-수퍼옥소 및 -퍼옥소 중간체를 형성한다. 이후 산소-산소 결합이 끊어지면서 기질의 산화를 수행하리라 생각되는 고가(high-valent) 금속-옥소 종이 만들어진다(1). 금속-산소 중간체 중에서, 금속-수퍼옥소 또는 -퍼옥소 종과 같은 단핵 금속- O_2 첨가물이 헴(heam) 또는 비-헴(non-heam)금속 및 구리효소를 포함하는 금속효소에 의한 O_2 활성화 사이클에서 핵심 중간체로서 관심을 끌여왔다(2-4). 생체 모방 및 합성 화학에서, 티타늄, 바나듐, 크로뮴, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리 및 2, 3주기 전이금속을 포함하는 단핵 금속- O_2 복합체는 합성해왔고 다양한 분광학적 기술과 X-레이 결정학을 이용하여 특징지어졌으며, 이들의 친전자성 및 친핵성 산화에서의 반응성은 광범위하게 조사되었다(5-11). 주목할 만한 예는 구조, 분광학적 특성 및 반응성에서 다양하고 풍부한 화학적 성질을 보여주는 단핵 구리- O_2 종이다(10-16). 사이드 온(η^2) 및 엔드-온(η^1) 구리(II)-수퍼옥소 및 사이드 온(η^2) 구리(III)-퍼옥소 복합체의 X-레이 결정구조를 성공적으로 얻어냈으며(7-9), O_2 배위의 형태(예를 들어 사이드-온 vs 엔드-온 결합) 및 구리-2 코어의 전자적 특징(예를 들어 구리(II)-수퍼옥소 vs 구리(III)-퍼옥소)이 구리 복합체의 지지 리간드에 따라 다양해진다는 것을 발견하였다(20-23). 단핵 니켈- O_2 중간체의 경우, 사이드-온 및 엔드-온 니켈(II)-수퍼옥소 및 사이드-온 니켈(II)-퍼옥소 복합체들은 분광학, X-레이 결정학 및 컴퓨터 계산방법에 의해 특징 지워질 수 있다(24-27). 니켈(II)-수퍼옥소 복합체들은 PPh_3 을 $OPPh_3$ 으로 산화시키는 반응과 같은 친전자성 반응의 반응성을 보인다(24-26). 그러나, 알려진 한에서는, 결정구조 및 단핵 니켈(III)-퍼옥소 복합체의 반응성은 아직 보고된 바 없다. 본 발명자들은 엔드-온 니켈(II)-수퍼옥소 복합체인 $[Ni(II)(14-TMC)(O_2)]^+$ (14-TMC=1,4,8,11-테트라메틸-1,4,8,11-테트라아자사이클로테트라데칸)(이하 “2” 라고 칭한다)에서의 거대리간드의 고리 크기를 변화시킴으로서 지지 리간드가 O_2 배위 및 단핵 니켈- O_2 복합체에서 니켈- O_2 모이어티의 전자적 구조에 미치는 영향에 대해 실험하였다(25). 12-각 거대고리 리간드인 $[Ni(III)(12-TMC)(O_2)]^+$ (1)(12-TMC=1,4,7,10-테트라메틸-1,4,7,10-테트라아자사이클로도데칸)으로 안정화된 단핵 사이드-온(η^2) 니켈(III)-퍼옥소 복합체의 합성, 분광학적 및 전자적 특성 및 결정 구조는 본 발명자에 의해 처음으로 보고되는 것이다.

[0004]

이하 본 명세서에서 $[Ni(II)(12-TMC)(CH_3CN)]^{2+}$, $[Mn(II)(14-TMC)]^{2+}$ 및 $[Mn(III)(14-TMC)(O_2)]^+$ 를 각각 3, 4 및 5 라고 칭한다.

[0005] 본 명세서 전체에 걸쳐 다수의 논문 및 특허문헌이 참조되고 그 인용이 표시되어 있다. 인용된 논문 및 특허 문헌의 개시 내용은 그 전체로서 본 명세서에 참조로 삽입되어 본 발명이 속하는 기술 분야의 수준 및 본 발명의 내용이 보다 명확하게 설명된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명자들은 활성산소(O_2) 전달체로서 기능할 수 있는 새로운 고리구조 금속-활성산소 복합체를 개발하기 위하여 예의 연구 노력하였다. 그 결과 금속-퍼옥소 복합체의 지지 리간드를 다양하게 함으로써(즉, 거대 고리 리간드의 고리 크기를 조정함으로써) 성공적인 분자 간 활성산소 전달이 가능하다는 사실을 규명하여, 본 발명을 완성하게 되었다.

[0007] 따라서 본 발명의 목적은 활성산소(O_2) 전달체를 제공하는 데 있다.

[0008] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 보다 명확하게 된다.

과제 해결수단

[0009] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 하기 조성식 1로 표시되는 활성산소(O_2) 전달체를 제공한다.

[0010] **조성식 1**

[0011] $[Ni(L)(O_2)]^+$

[0012] 상기 조성식에서 L은 고리구조를 이루는 지지 리간드(supporting Ligand)를 나타내며, 두 개의 산소원자(O)는 사이드-온 배위(side-on coordination)구조를 이룬다.

[0013] 본 발명자들은 활성산소(O_2) 전달체로서 기능할 수 있는 새로운 고리구조 금속-활성산소 복합체를 개발하기 위하여 예의 연구 노력하였다. 그 결과 금속-퍼옥소 복합체의 거대 고리 리간드의 고리 크기를 조정함으로써 성공적인 분자 간 활성산소 전달이 가능하다는 사실을 발견하였다.

[0014] 본 발명에 따르면, 본 발명의 활성산소 전달체로서의 금속-활성산소 복합체는 다른 전이금속 등으로 분자 간 완전한 활성산소 전달을 수행함으로써 높은 산화 활성을 가진다.

[0015] 명세서에서 용어 “지지 리간드(supporting Ligand)”는 화합물의 중심금속 이온 주위에 결합하고 있는 분자로서, 비공유 전자쌍을 가지고 있어 중심 금속(본 발명에서의 니켈)과 배위 결합하여 이를 구조적으로 지지하는 역할을 하는 분자를 말한다. 리간드 분자 내에서 중심 금속과 직접 결합하는 원자(리간드 원자)는 한가지(monodentate)일 수도 있고, 두 가지 이상(polydentate)일 수도 있다. 리간드 원자는 공유 전자쌍을 가지는 원소로서 예를 들어 산소, 질소, 인 또는 황이 될 수 있다.

[0016] 본 발명의 지지 리간드는 고리형 또는 비고리형일 수 있으며, 바람직하게는 고리형 리간드이다.

[0017] 본 명세서에서 용어 “사이드-온 배위(side-on coordination)”는 두 개의 산소원자가 선형(linear)으로 연결되지 않고(end-on), 금속(본 발명에서는 니켈)을 포함하여 폐쇄된 삼원 고리(3-membered ring)을 이루는 구조를 말한다.

[0018] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 활성산소 전달체에서의 L은 탄소 및 질소를 포함하는 고리구조를 포함하는 지지 리간드이다. 본 발명의 지지 리간드에서 탄소는 고리 구조의 골격(frame)이 되고, 질소는 금속과 결합하는 리간드 원자가 된다. 질소는 한 쌍의 비공유 전자쌍을 가져 금속에 대한 전자공여자가 될 뿐 더러, 크기가 크지 않아 고리 구조를 왜곡시키지 않고, 산소와 달리 한쌍의 비공유 전자쌍만을 가지므로 잉여 전자쌍에 의한 추가적인 산화-환원반응이 없어 더 안정적이다.

- [0019] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 활성산소 전달체는 친핵성 산화반응에 대해 반응성을 가진다.
- [0020] 본 명세서에서 용어 “친핵성 산화반응”은 형식전하가 음의 값을 가지거나 공여될 수 있는 비공유 전자쌍을 가지는 반응물에 의해 산소가 전달되거나 기질의 전자밀도가 낮아지는 반응을 의미한다.
- [0021] 본 명세서의 표현 “반응성을 가진다”는 당해 반응에 대한 평형상수의 값이 1보다 큰 경우를 의미한다.
- [0022] 본 발명자들은 복합체 **1**을 이용하여 본 발명의 활성산소 전달체의 친핵성 성질을 헴(haem) 및 비-헴(non-haem) 리간드를 가지는 금속(III)-퍼옥소 복합체가 알데하이드와 반응하여 상응하는 탈포르밀 생성물을 만든다는 전례(6, 34, 35)를 이용하여 알데하이드의 탈포르밀화 반응을 통해 조사한 결과, 친핵성 반응을 통하여 탈포르밀화 반응을 수행한다는 것을 확인하였다.
- [0023] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 활성산소 전달체에서의 L은 8원 내지 12원 고리 구조를 이루는 지지 리간드이다.
- [0024] 보다 바람직하게는, 본 발명의 활성산소 전달체에서의 L은 12원 고리 구조를 이루는 지지 리간드이다.
- [0025] 단핵 구리-O₂의 화학적 성질(10-17, 2, 23)에서 보고된 바와 같이, 니켈-O₂ 종의 전자적 구조는 지지 리간드의 성질에 따라 변형될 수 있다(도 4).
- [0026] 본 발명에 따르면, 본 발명의 금속-활성산소 복합체의 고리형 지지 리간드에 있어서, 상기 언급한 복합체 **2**의 14원 고리보다 더 작은 12원 고리가 트랜스 Ni-결합각의 수축을 잘 일으킴을 보여준다. 이는 N1234 평면으로부터 니켈이 빠져나와 O₂와 사이드-온 중첩이 잘 일어나도록 한다. 12원 고리 복합체에서의 O₂의 사이드-온 배위는 $3d_{xy}^{22}$ 오비탈과 π^* 오비탈과의 더 강한 중첩을 가능하게 한다. 이러한 더 강한 σ 중첩은 니켈 $3d_{xy}^{22}$ 오비탈의 상대적 불안정화를 초래하여 전하를 니켈 $3d_{xy}^{22}$ 오비탈로부터 O₂로 전달함으로써 안정적인 Ni(III)-(O₂⁻²)종을 생성한다. 12원 고리 지지 리간드의 역할은 O₂가 사이드-온 방식으로 결합할 수 있도록 공간적인 여건을 만들어 주는 것이며, 이로 인해 상기한 바와 같이 $3d_{xy}^{22}$ 와의 더 많은 시그마 반결합 상호작용이 일어난다. 이는 **1**에서 **2**의 Ni-수평방향 결합(2.14Å, DFT로 계산)보다 더 강한 Ni-수평방향 결합(2.06Å)의 강력한 상호작용에 의해 Ni³⁺의 높은 산화단계를 안정화 시킨다(표 5).
- [0027] 본 발명의 보다 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 활성산소 전달체는 하기의 조성식으로 이루어진다:
- [0028] **조성식 2**
- [0029] $[\text{Ni}(12\text{-TMC})(\text{O}_2)]^+$
- [0030] 상기 조성식에서 12-TMC는 1,4,7,10-테트라메틸-1,4,7,10-테트라아자사이클로도데칸을 나타낸다.
- [0031] 조성식 2의 활성산소 전달체는 상기 언급한 복합체 **1**의 구조를 나타낸다.
- [0032] 12-TMC 리간드는 당업계에서 알려진 다양한 방법에 의해 제조될 수 있으며, 예를 들어 1,4,7,10-테트라아자사이클로도데칸과 과량의 포름알데히드 및 포르믹 에시드를 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 본 발명자들은 분광학 결과, X-레이 결정학 및 DFT 계산결과에 기초하여 **1**은 단핵 니켈(III)-퍼옥소 복합체로 정의된다고 결론지었다. 본 발명에 따르면, 본 발명자들은 조성식 2의 활성산소 전달체가 $[\text{Mn}(\text{II})(14\text{-TMC})]^{2+}$ (**4**)와 같은 다른 전이금속으로 완전한 분자 간 O₂ 전달을 수행함을 관찰하였으며, 이러한 금속 복합체 간의 완전한 O₂ 전달의 관찰은 전례가 없는 것이다.
- [0033]

[0034] 본 발명의 특징 및 이점을 요약하면 다음과 같다:

[0035] (a) 본 발명은 활성산소(O_2) 전달체로서 기능할 수 있는 고리구조 금속-활성산소 복합체를 제공한다.

[0036] (b) 본 발명은 O_2 를 활성화시켜 자연발생적 분자의 생체전이, 생체 이물의 산화 대사 및 산화적 인산화를 포함하는 다양한 생물학적 반응을 수행하는 금속효소 또는 생체분자의 모방물질로서 유용하게 이용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0038] 실시예

[0039] 실험방법

[0040] 재료 및 도구

[0041] Aldrich Chemical Co.에서 구입한 모든 화학약품은 가장 적합한 순도를 가졌으며, 다른 지시가 없는 경우 추가적인 정제 없이 사용하였다. 용매는 설명서대로 건조시킨 후 사용 전 아르곤(Ar) 하에서 증류하였다(1). $H_2^{18}O_2$ (90% ^{18}O , 물 속에 2% $H_2^{18}O_2$) 및 $^{18}O_2$ (95% ^{18}O)는 ICON Services Inc.(Summit, NJ, USA)에서 구입하였다. 12-TMC(1,4,7,10-테트라메틸-1,4,7,10-테트라아자사이클로도데칸) 리간드는 1,4,7,10-테트라아자사이클로도데칸과 과량의 포름알데히드 및 포르믹 에시드를 반응시킴으로서 제조하였다(2). $T[Ni(14-TMC)(O_2)]^+$ (2) 및 $[Mn(14-TMC)]^{2+}$ (4)는 설명서에 따라 제조하였다(3, 4). $[Ni(12-TMC)(CH_3CN)](ClO_4)_2$ (3-(ClO_4) $_2$)는 $\times 6 H_2O$ (0.86 g, 2.63 mmol)를 12-TMC(0.50 g, 2.19 mmol)와 CH_3CN (50mL)에서 반응시킴으로서 제조하였다. 혼합물은 12시간 동안 환류시켰다. 냉각시킨 후에, 진공상태에서 용매를 제거하여 보라색의 고체를 얻었으며, 이를 여과를 통해 수집하였고 메탄올로 서너번 세척한 뒤 남아있는 $Ni(ClO_4)_2 \times 6H_2O$ 를 제거하였다. 수율: 0.90g(78%); CH_3CN 내의 ESIMS(도 7b): $[Ni(12-TMC)]^{2+}$ 의 m/z 143.3⁺, $[Ni(12-TMC)(CH_3CN)]^{2+}$ 의 m/z 163.4 및 $[Ni(12-TMC)(ClO_4)]^+$ 의 m/z 385.3.

[0042] UV-가시광선 스펙트럼을 저온 실험을 위한 UNISOKU Scientific Instruments 또는 순환 수조가 장착된 Hewlett Packard 8453 다이오드 어레이 분광광도계를 이용하여 기록하였다. ESI MS(Electrospray ionization mass spectra)를 Thermo Finnigan(SanJose, CA, USA)LCQTM Advantage MAX quadrupole 이온 수집기에서 매뉴얼의 방법에 따라 시료를 원료에 직접 부음으로서 수집하였다. 분사 전압은 4.2kV로, 모세관 온도는 80℃로 세팅하였다. 1200 grooves/mm 홀로그래픽 격자를 가지는 1 m 단일 폴리크로마터(MC-100DG, Ritsu Oyo Kogaku)에 부착된 액체질소 냉각 CCD 검출기(CCD-1024 $\times$ 256-OPEN-1LS, HORIBA Jobin Yvon)를 이용하여 라만 스펙트럼을 얻었다. He-Cd 레이저(Kimmon Koka, IK5651R-G and KR1801C)를 이용하여 표본점에 15 mW의 전력을 공급함으로써 441.6 nm의 여기 파장(excitation wavelength)을 제공하였다. 모든 측정은 -20℃에서 회전 용기(1000 rpm)를 사용하여 수행하였다. 라만 이동은 인턴을 이용하여 눈금을 정하였으며, 라만 밴드에서의 피크의 위치의 정확성은 $\pm 1cm^{-1}$ 이었다. 생성물 분석은 Agilent Technologies 6890N 기체 크로마토그래피 및 Finnigan FOCUS 기체 크로마토그래피와 인터페이스된 Thermo Finnigan(Austin,Texas,USA) FOCUS DSQ (dual stage quadrupole) 질량분광기(GC-MS)를 이용하여 수행하였다. EPR 스펙트럼은 JEOL JES-FA200 분광계 상에서 얻었다. ^1H NMR 스펙트럼은 Bruker DPX-250 분광계를 이용하여 얻었다. 결정 분석은 이화여자대학교 결정학연구소에서 MoX-ray 튜브가 장착된 SMART APEX CCD를 이용하여 수행하였다.

- [0043] $[Ni(12-TMC)(O_2)]^+$ 의 생성 및 특징 분석
- [0044] $[Ni(12-TMC)CH_3CN][ClO_4]_2$ (**3**- $(ClO_4)_2$) (4 mM)를 5당량의 H_2O_2 와 2당량의 트리에틸아민(TEA)하에서 CH_3CN (2mL)에서 반응시켜 녹색 용액을 얻었다. 환경온도에서 3(4 mM) 및 CH_3CN (2mL)에 용해된 2당량의 TEA를 포함하는 용액에 5당량의 $H_2^{18}O_2$ (32mL, 90% ^{18}O -enriched, 2% $H_2^{18}O_2$ in water)을 첨가하여 $[Ni(12-TMC)(^{18}O_2)]^+$ 를 수득하였다. CH_3CN 에서의 ESI MS 결과 $[Ni(12-TMC)(O_2)]^+$ 의 m/z 값으로 318.0을 얻었다 for $[Ni(12-TMC)(O_2)]^+$ (도 9a). X-레이 결정학적으로 적합한 결정들은 CH_3CN/Et_2O (증발확산)을 이용하여 얻었다.
- [0045] 1의 스핀단계는 상온에서 Evans의 변형된 ^1H NMR 방법을 사용하여 결정하였다(S5-S7). 아세토니트릴- d_3 (with 1.0% TMS)에 용해된 복합체들(60 mL, 10 mM)을 함유하는 AWILMAD동축 삽입 튜브(밀봉된 모세관)를 브랭크 아세토니트릴- d_3 용액(with 0.1% TMS) 만을 함유하는 일반 NMR 튜브에 주입하였다. 상자성 금속 복합체 존재 하에서의 TMS 피크의 화학적 이동(chemical shift)을 NMR 튜브 바깥에서의 TMS 피크와 비교하였다. 자기 모멘트는 아래의 식을 이용하여 계산하였다.
- [0046]
$$\mu = 0.0618 (\Delta \nu T / 2 f M)^{1/2}$$
- [0047] f 는 초전도 분광계의 진동기 진동수(MHz)이고, T 는 절대온도이며, M 은 금속이온의 몰농도이고 는 두 개의 기준 신호간의 진동수 차이(Hz)이다(S7).
- [0048]
- [0049] X-ray 결정학
- [0050] **1**- $(ClO_4) \cdot CH_3CN$ 및 **3**- $(ClO_4)_2$ 의 단일 결정들을 나일론 루프(Hampton Research Co.)를 이용하여 액체 질소 듀어 병 내부에 놓여진 수제 구리 접시 위에서 용액으로부터 ca. -40°C에서 채취하고, N_2 Cryostream 내의 GH(goniometer head)에 올려놓았다.
- [0051] 데이터 수집은 단색화장치가 장착된 Bruker SMART AXIS 회절계를 이용하여 MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 입사 빔 하에서 수행하였다. Bruker-SAINT 소프트웨어 패키지를 이용하여 CCD 데이터를 통합하고 스케일링하였으며, 또한 구조를 해석하고 SHELXL V 6.12를 이용하여 정제하였다(S8). 수소 원자를 **1**- $(ClO_4) \cdot CH_3CN$ 의 계산된 지점에 위치시켰다. 그러나 높은 무질서도로 인하여, 수소원자는 **3**- $(ClO_4)_2$ 의 이상적인 위치에 놓일 수 없었다.
- [0052] **1**- $(ClO_4) \cdot CH_3CN$ 의 결정 데이터 : $C_{14}H_{31}ClN_5NiO_6$, 사방정계, $Pca2(1)$, $Z=4$, $a=17.8908(16)$, $b=7.3739(6)$, $c=15.4074(14) \text{ \AA}$, $V=2032.6(3) \text{ \AA}^3$, $m = 1.126 \text{ mm}^{-1}$, $r_{\text{calcd}} = 1.502 \text{ g/cm}^3$, $R_1=0.0384$, $wR_2=0.876$ (3915 unique reflections, 249 variables). **3**- $(ClO_4)_2$ 의 결정 데이터 : $C_{14}Cl_2N_5NiO_8$, 정방정계, $P4nmm$, $Z=2$, $a=8.969(3)$, $b=8.969(3)$, $c=14.521(11) \text{ \AA}$, $V=1168.0(11) \text{ \AA}^3$, $m = 1.104 \text{ mm}^{-1}$, $r_{\text{calcd}} = 1.410 \text{ g/cm}^3$, $R_1=0.0712$, $wR_2=0.2047$ (889 unique reflections, 58 variables).
- [0053] **1**- $(ClO_4) \cdot CH_3CN$ 및 **3**- $(ClO_4)_2$ 의 결정학적 데이터는 표 1에 기재하였으며, 표 2는 선택된 밴드 거리 및 각도를 기재하였다. **1**- $(ClO_4) \cdot CH_3CN$ 의 CCDC-719999 및 **3**- $(ClO_4)_2$ 의 720000은 본 발명의 보충 결정학적 데이터를 포함한다. 이들 데이터는에서 www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif(또는 Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, UnionRoad, CambridgeCB21EZ, UK;fax:(+44)1223-336-033;or)에서 무료로 얻을 수 있다.
- [0054]
- [0055] X-레이 흡광 분광법
- [0056] 1 및 2의 Ni K-edge X-레이 흡수 분광을 9-3의 초점 16-극 2.0 T 위글러 빔라인으로 3 GeV 및 80-100 mA의 표준 링 조건에서 SSRL(Stanford Synchrotron Radiation Laboratory)에서 측정하였다. 에너지 선택을 위하여 Si(220) 이중 결정 모노크로마터를 사용하였다. Rh-코팅 조화 제거거울(harmonic rejection mirror) 및 원통

형 Rh-코팅 굴절 집광거울(bent focusing mirror)을 사용하였다. 1의 고품 샘플을 BN으로 곱게 갈아서 균등 혼합물을 만들고 X-레이 투과성 37 μm 테일 사이의 1 mm 알루미늄 스페이서에 눌러넣었다. 2의 용액 샘플 ($\sim 120 \mu\text{L}$)은 0°C에서 37 μm Kapton 테일 윈도우와 함께 2 mm Delrin XAS 셀 내로 옮겼다. 고품 및 용액 샘플 모두 제조된 후 즉시 냉각시키고 액체 N_2 하에서 보관하였다. 데이터를 수집하는 동안, 샘플들은 Oxford Instruments CF1208 액체헬륨 저온유지 장치를 이용하여 온도를 15 K로 일정하게 유지시켰다. 1(전송모드)을 이온화 챔버 검출기를 이용하여 측정한 데이터는 $k=16 \text{ \AA}^{-1}$ 였고, 2(형광모드)를 Canberra Ge 30-엘리먼트 어레이 검출기를 이용하여 측정한 데이터는 $k=14 \text{ \AA}^{-1}$ 였다. 내부 에너지 계산은 두 개의 이온화 챔버 사이에 놓여진 니켈-호일의 흡광을 동시에 측정함으로써 수행하였다. 호일 스펙트럼의 첫 번째 굴절점은 8331.6 eV에서 고정되었다. 본 발명에서 제공되는 데이터는 2차 다항식을 프리-엣지(pre-edge) 영역에 대입하고 이를 백그라운드로서의 전체 스펙트럼에서 감함으로서 얻어진 2-scan(1) 및 7-scan(2)의 평균 스펙트럼이다. 2, 3, 3 및 3 오더의 4-구역 스플라인을 완만하게 붕괴하는 포스트-엣지(post-edge) 영역의 모델링에 사용하였다. 큐빅 스플라인을 감하고 Pyspline 프로그램을 이용하여 8340 eV에서 edge 점프를 1.0으로 배열함으로써 데이터를 표준화하였다(S9).

[0057] 이론상의 EXAFS 신호인 $\chi(k)$ 는 *FEFF*(macintosh version 8.4)를 이용하여 계산하였으며(S10-S12), DFT 기하구조에 기초한 1의 결정구조 및 2의 구조 모델은 구조를 최적화 시켰다. 이론적인 모델은 EXAFSPAK를 이용하여 데이터에 맞추었다. 조정 과정동안 변화된 구조적 파라미터는 결합 거리(R) 및 결합 변화 σ^2 이며 이들은 열 운동(thermal motion) 및 원자를 흡수하고 분산시키는 분포의 무질서도에 기인한 Debye-Waller 인자와 관련되어 있다. 비구조적 파라미터인 $E_0(k=0\text{에서의 에너지})$ 역시 변화할 수 있지만, 주어진 지표에서의 모든 요소에 있어 일반값으로 제한되었다. 배위수는 조정과정에서 체계적으로 변화하였으나 주어진 지표 내에서 고정되었다.

[0058] 전자 구조의 계산

[0059] 32-cpu linux cluster 상에서 ORCA 패키지를 이용하여 기울기 보정, 스핀 무제한(spin-unrestricted:SU), 대칭 상실, 밀도함수 계산을 수행하였다(S14, S15). 1과 2 사이의 전자 구조 차이를 비교하기 위하여 Becke 88 (S16, S17)교환 및 Perdew 86(18) 상관성 비-국소적 함수를 이용하였다. 1의 결정구조로부터 얻어진 배위는 1의 최초 입력구조로서 이용하였다. 2에 있어서, 단량체 $[\text{Ni}(14\text{-TMC})]^{2+}$ 중의 결정구조는 $[\text{Ni}(14\text{-TMC})\text{O}_2]^+$ 의 최초입력구조로 변형시켰다. Core Properties 베이스 세트 CP(PPP)를 니켈에 사용하였으며, Ahlrich의 모든 전자 삼중- ζ TZVP 베이스 세트를 모든 다른 원자에 대해 사용하였다. Mulliken Analysis (MPA)를 사용하여 모집단을 얻었다. gOpenMol에서 파동함수를 시각화하고 오비탈 윤곽 구성을 만들었다. 분자 오비탈의 구성 및 분자 절편 간의 오비탈 중첩 숫자를 QMForge를 이용하여 계산하였다(S9).

[0060]

[0061] EXAFS 분석

[0062] 1 및 2의 k^3 weighted NiK-edge EXAFS의 비교 및 비상(non-phase) 이동 보정 푸리에 변환($k=2-13.6 \text{ \AA}^{-1}$)을 도 10에 나타내었다. 데이터에 맞게 조정된 *FEFF*는 도 11, 6 및 표 4에 기재하였다. 2에서 1로 가는 동안, 첫 번째 셸에서의 푸리에 변환 피크 강도는 증가하였고 더 낮은 R' 로 이동하였다. 이는 1의 첫 번째 셸에서 결합거리가 감소하고 배위수가 증가하였음을 보여준다. 1의 데이터에 맞게 조정된 *FEFF*는 1.87 Å에서의 2개의 Ni-O 상호작용 및 4개의 Ni-N 상호작용(2.01 Å에서 두 개 및 2.12 Å에서 두 개)과 일치한다. 1의 두 번째 셸은 거대고리 리간드의 단일 및 다중 분산 성분에 맞게 조정하였다(표 4). 2의 데이터에 가장 잘 맞는 값은 종전의 발표등과 유사한 예측 파라미터들로 나타났다(S3). 첫 번째 셸은 1.93 Å에서의 1개의 Ni-O 부분 및 2.12 Å에서의 4개의 Ni-N 부분에 맞게 조정되었다. 두 번째 셸로 조정하기 위해서는 Ni-C 단일 분산 부분이 필요하며, 4개의 메틸기의 *cis*-방향과 일치하는 12개의 탄소원자에서 유래한 다중 분산 부분이 필요하다(도 12 및 표 4).

[0063] 1의 반응성 연구

[0064] 모든 반응은 1 cm UV 큐벳에서 UV-가시광선 스펙트럼 변화를 모니터링함으로써 수행하였으며, 속도상수는 400 nm에서의 흡광도의 변화를 조정함으로써 결정하였다. 반응은 최소 3번 수행되었으며, 기재된 데이터는 이들 반응에 대한 평균값을 나타낸다. 복합체 **1**은 **3**과 5당량의 H₂O₂를 2당량의 TEA하에서 반응시킴으로써 제조하였다. 중간체 **1**(4mM)은 이후 CH₃CN 내에서의 화학적 완전연소조건 하에서 25℃에서의 2-PPA(2-phenylpropionaldehyde)의 산화(도 14a), -10℃에서의 CCA(cyclohexanecarboxaldehyde)의 산화(도 15) 및 25℃에서의 *para*-치환벤즈알데히드(*para*-Y-Ph-CHO; Y = Me, F, H, Br, Cl)의 산화(도 16)와 같은 반응성 연구에서 사용하였다. 기질의 순도는 GC 및 GC-MS를 이용하여 사용 전에 검사하였다. 반응 완료 후에, 반응 용액들을 직접 GC 및 GC-MS에 주입함으로써 생성물들을 분석하였다. 생성물들을 인증된 샘플들과 비교함으로써 동정하였으며, 수율은 인증된 샘플들의 표준 곡선들과 대조하고, 데칸을 내부 표준으로 이용함으로써 결정하였다.

[0065] O₂-전이 반응을 아세톤 용매 하에서 저온(예를 들어 -50℃)에서 적정량의 [Mn(14-TMC)]²⁺ (**4**)를 **1**(1mM)에 첨가함으로써 수행하였으며(도 18), 이는 퍼옥소 리간드가 더 높은 온도에서는 빠르게 전이되기 때문이다. 모든 반응은 1 cm UV 큐벳에서 UV-가시광선 스펙트럼 변화를 모니터링함으로써 수행하였으며, 속도상수는 453 nm에서의 흡광도의 변화를 조정함으로써 결정하였다. **1**에서 **4**로의 O₂-전이는 반응 혼합물의 ESIMS를 취함으로써 다시 확인하였다.

[0066] 실험결과

[0067] [Ni(12-TMC)(O₂)]⁺의 합성 및 특징 분석

[0068] 최초의 니켈 복합체인 [Ni(12-TMC)(CH₃CN)]²⁺ (**3**)는 UV-가시광선 흡광 분광계, 전자분사 이온화 질량 분광계(ESI-MS) 및 X-레이 결정학을 이용하여 합성하였다. CH₃CN에 용해된 2당량의 트리에틸아민(Et₃N)하에서 5당량의 H₂O₂와 3의 0℃에서의 반응은 2의 흡광 특성과는 다른 녹색 중간체 **1**을 생성하였다(도 1)(25). 중간체는 25℃에서 며칠간 지속되었고, **1**의 높은 열 안정성으로 인해 분광 및 구조분석과 반응성 연구에 사용할 결정을 분리할 수 있었다. **1**의 ESI MS는 318.0 m/z(mass-to-charge)에서 두드러진 이온 피크를 보였으며, 질량 및 동위원소 분포 패턴이 [Ni(12-TMC)(O₂)]⁺ (계산된 m/z 값은 318.2)과 상응하였다(도 9a). 반응을 동위원소 표지된 H₂¹⁸O₂를 이용하여 수행한 경우, [Ni(12-TMC)(¹⁸O₂)]⁺에 상응하는 질량 피크는 322.0 m/z(계산된 m/z는 322.2)(도 9a)에서 나타났다. ¹⁶O가 ¹⁸O로 치환될 때의 4개의 질량 단위에서의 화학적 이동은 **1**이 O₂ 단위를 포함한다는 사실을 보여준다. 4.3 K에서 측정한 **1**의 냉동 아세토니트릴 용액의 전자 상자성 공명 스펙트럼은 2.22, 2.17 및 2.06의 g 값의 로빅 신호(rhombic signal)를 보여주는데, 이는 니켈(III) 종(28), 니켈(II)-수퍼옥소 복합체(24-26) 및 6 배위 비스(m-수퍼옥소)Ni₂(II) 복합체(29)에서 전형적으로 관찰되는 (d_z²)¹ 전자 배열을 하고 있음을 암시한다. ¹H NMR Evans 방법(30)을 이용하여 측정한 상온의 자성 모멘트 2.13 μ_B는 **1**에서의 S=1/2 기저상태와 일치한다. **1**의 공명 라만 스펙트럼은 -20℃에서의 422 nm 여기(excitation)를 이용하여 수집하였다. H₂¹⁶O₂로 제조한 **1**은 1,002 cm⁻¹에서 동위원소 민감성 밴드를 나타냈으며, 이는 H₂¹⁸O₂가 사용될 경우 57 cm⁻¹의 ¹⁶Δ-¹⁸Δ값에 기초한 OO 신축 진동의 배열과 일치하는 945 cm⁻¹로 이동한다(도 1). 흥미롭게도, 관찰된 **1**의 O-신축 진동수(1,002 cm⁻¹)는 **2**의 그것(1,131 cm⁻¹)보다 훨씬 낮으나(25), 수퍼옥소(1,0501,200 cm⁻¹의 ν_{OO}) 및 퍼옥소(800930 cm⁻¹의 ν_{OO})의 사이 범주이다(31). **1**의 O-신축 진동수가 구리(III)-퍼옥소 종의 그것(970 cm⁻¹)과 매우 유사하다는 사실도 주목할 만하다(18, 22). 따라서, 공명 라만 분광 데이터는 **1**의 O₂가 중요한 퍼옥소 특징인 O₂⁻²를 가짐을 시사한다.

[0069] X-ray 결정학

[0070] $1-(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 의 X-레이 결정구조는 O_2 의 단핵 사이드-온 1:1 니켈 복합체가 $43.04(11)^\circ$ 의 작은 물림각을 가지는 삼각의 NiO_2 모이어티에서 비롯된 비뿔어진 8면체 기하구조를 가짐을 보여준다. 주목할 만한 것은 **1**의 O-결합길이($1.386(4) \text{ \AA}$)가 Ni(II) -수퍼옥소 복합체의 그것보다 길지만 금속-퍼옥소 범주에는 가깝다는 것이다. 비교를 위하여, $1.392 \text{ \AA}$ 의 O-결합 길이가 구리(III)-퍼옥소 복합체에서 보고되었다(22). 나아가, **1**의 Ni평균결합길이($1.889 \text{ \AA}$)가 **2**의 그것($1.984 \text{ \AA}$, DFT 계산으로 도출)보다 짧았다. 라만 분광계로 측정된 낮은 O-신축 진동수와 함께, O 및 Ni 결합거리와 같은 구조적 데이터는 **1**이 니켈(III)-퍼옥소 종인 니켈(III)- O_2^{-2} 로 형성될 수 있음을 제시한다.

[0071] X-레이 흡광 분광법

[0072] 니켈의 산화 단계 및 니켈 중심의 리간드 부분을 조사하기 위하여 Ni K-edge X-레이 흡광 분광법을 실시하였다. **1** 및 **2**의 표준화된 Ni K-edge X-레이 흡광 분광을 도 3에 표시하였다. 도 3은 확장된 pre-edge 구역을 보여준다. pre-edge 특징은 전기적 쌍극자 금지 4극자 허용 $1s \rightarrow 3d$ 전이에 기인한다(32). pre-edge 전이의 에너지 위치는 주로 니켈 중심부를 흡수하는 리간드의 구획의 변화에 영향을 받으며, 리간드 구획의 증가와 함께 증가한다(23). **1** 및 **2**의 pre-edge 전이는 각각 8332.3 eV 및 8331.6 eV 에서 일어나며, 이는 리간드 구획이 **2**에서 **1**로 가면서 증가한다는 사실을 보여준다(도 3). Ni K-edge 에너지 위치는 복합체 내의 니켈 중심 흡수선의 전하인 Q_{Ni} 가 증가함에 따라 함께 증가한다(33). 전형적으로, 니켈 복합체에 있어서, K-edge의 첫 번째 최대값은 Q_{Ni} 의 큰 변화를 보이지 않는다. 그러나 도 3에서 보듯이, 첫 번째 최대값은 **2**에서 **1**로 $\sim 1.8 \text{ eV}$ 가 이동되어 **2**에 비하여 **1**에서 Q_{Ni} 가 증가하였음을 명확하게 보여준다. Ni K-edge EXAFS(extended X-ray absorption fine structure) 데이터 및 이들의 분석에 의해 첫 번째 쉘의 배위가 **2**의 5에서 **1**의 6으로 증가했으나(도 10-12, 표 3 및 4), Ni-결합거리는 **1**에서 **2**에서보다 $0.06 \text{ \AA}$ 더 짧아졌음을 알 수 있다. Ni K-edge 및 EXAFS 데이터는 **1**의 특이한 $\text{Ni(III)}-(\text{O}_2^{-2})$ 특징을 지지해준다. 결정구조와 함께 이들 데이터는 O_2 가 **2**에서는 이미 보고된 바대로 니켈 중심에 엔드-온 결합하는 반면(25), **1**에서는 의 사이드-온 결합을 한다는 것을 시사한다. 이러한 결합형태 차이는 **2**의 $\text{Ni(II)}-(\text{O}_2^-)$ 에서 **1**의 $\text{Ni(III)}-(\text{O}_2^{-2})$ 로의 전자구조 변화를 동반한다.

[0073] 전자 구조의 계산

[0074] **1** 및 **2**의 기하구조 및 전자적 구조의 결정에 있어 거대고리 분자의 역할을 이해하기 위하여 밀도 범함수 이론 계산을 수행한 결과를 도 13 및 표 5에 나타내었다. **1** 및 **2**의 기하학적 최적화 구조는 **1**의 더 작은 12각 고리가 트랜스 Ni-결합각의 수축을 일으킴을 보여준다. 이는 N1234 평면으로부터 니켈이 빠져나와 O_2 와 사이드-온 중첩이 잘 일어나 $3d_{xy}^{22}$ 오비탈과 π^* 오비탈과의 더 강한 중첩을 가능하게 하며, 결국 니켈 $3d_{xy}^{22}$ 오비탈의 상대적 불안정화를 초래하여 전하를 O_2 로 전달함으로써 안정적인 $\text{Ni(III)}-(\text{O}_2^{-2})$ 종을 생성한다. 이에 본 발명자들은 분광학 결과, X-레이 결정학 및 DFT 계산결과에 기초하여 **1**은 단핵 니켈(III)-퍼옥소 복합체로 정의된다고 결론지었다.

[0075] **1**의 반응성 연구

[0076] 친전자성 및 친핵성 반응에서의 **2**의 반응성을 조사하였다. 우선, **1**의 친전자적 특성을 PPh_3 , 티오아니졸(thioanisole) 및 잔텐(xanthene)의 산화반응에서 시험하였다. 25°C 에서 CH_3CN 에 용해된 **2**의 용액에 기질을 첨가하자 중간체가 아무런 분광학적 변화를 보이지 않은 채 온전하게 남아있었으며, 반응 용액의 생성물 분석에 의해 반응과정에서 산소화 생성물이 형성되지 않았음이 밝혀졌다. 반면, 니켈(II)-수퍼옥소 복합체는 PPh_3 (25, 26) 및 잔텐(W.N. et al.)의 산화와 같은 친전자성 반응에서의 반응성을 보여주었다. **1**의 친핵성 성질은 헴(haem) 및 비-헴(non-haem) 리간드를 가지는 금속(III)-퍼옥소 복합체가 알데하이드와 반응하여 상응하는 탈포르밀 생성물을 만든다는 전례를 이용하여 알데하이드의 탈포르밀화 반응을 통해 조사하였다(6, 34, 35).

25℃에서 2-PPA(2-페닐프로피온알데하이드)를 CH₃CN에 용해된 **1**에 첨가하였을 때, **1**의 특징적인 UV-가시광선 흡광 밴드가 1차수 분해의 특징을 나타내며 사라졌으며(도 14a), 겔보기 1차 반응 상수는 알데하이드 농도(25℃에서 $k_2 = 4.0 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)에 비례하여 증가하였다(도 14b). 유사한 결과가 CCA(사이클로헥산카르복실알데하이드)의 반응에서도 얻어졌으나, 반응속도(-10℃에서 $k_2 = 2.0 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)는 더 빨랐다(도 15). 얻어진 용액에 대한 생성물을 분석하여, 2-PPA 및 CCA간의 반응에서 각각 아세토페논(**1**에서 92%) 및 사이클로헥산(**1**에서 85%)이 형성되었음을 확인하였다. **1**의 반응성을 치환된 벤즈알데하이드 및 페닐기의 파라 위치에 치환된 일련의 전자공여 치환기 및 전자끌기 치환기(para-Y-Ph-CHO; Y=Me, F, H, Br, Cl)를 이용하여 조사하였다(도 16). Hammett 플롯에서 양의 ρ^+ 값 6.1을 얻었으며, 이는 알데하이드 산화에서 나타나는 니켈(III)-O₂ 유닛의 친전자적 성질과 일치한다.

[0077]

더 흥미롭게도, 본 발명자들은 **1**에서 $[\text{Mn(II)(14-TMC)}]^{2+}$ (**4**)와 같은 다른 전이금속으로의 완전한 분자 간 O₂ 전달을 관찰하였다(도 5). **1** 및 **4**의 등몰량을 혼합하자 **1**에 상응하는 질량 신호($[\text{Ni(12-TMC)(O}_2\text{)}]^+$ 의 318m/z)가 감소하였으며, 부수적으로 $5([\text{Mn(14-TMC)(O}_2\text{)}]^+)$ 의 343m/z 및 $3\{[\text{Ni(12-TMC)}]^{2+}$ 의 143m/z 및 $[\text{Ni(12-TMC)(CH}_3\text{CN)}]^{2+}$ 의 163m/z)의 신호증가가 나타났다(도 17, 참고문헌 S4). 즉, **4**를 **1**의 용액에 첨가시 **1**에서 **4**로 O₂를 전달할 때와 동일한 흡광 분광의 변화가 나타남으로서 **3** 및 망간(III)-퍼옥소 복합체인 $[\text{Mn(III)(14-TMC)(O}_2\text{)}]^+$ (**5**)를 생성하였다(도 6)(35). 뚜렷한 등흡광점이 적정 반응시 416 및 687 nm에서 관찰되었다(도 6). **1**에서 **4**로의 분자 간 O₂ 전달은 반응 용액의 ESI-MS에 의하여 다시 확인하였으며, 여기서 **1**에 상응하는 분자 피크가 사라지고, **3** 및 **5**에 해당하는 분자 피크가 나타났다(도 17). O₂ 전달 반응을 ¹⁸O₂ 대기 하에서 수행하였을 때, 생성물 **5**는 동위원소 표지 ¹⁸O₂그룹을 포함하지 않았으며, 이로 인해 퍼옥소 전달 반응에서 분자 산소가 관여하지 않음을 알 수 있었다. 퍼옥소 전달 반응이 CH₃CN 하에서 25℃에서 잘 일어나므로 속도론적 연구는 아세톤 하에서 -50℃에서 수행하였다. 10당량의 **4**를 **1** 용액에 첨가하자마자, 1차수 분해 특성을 보이며 **1**이 사라졌다(도 18a). 속도론적 데이터의 겔보기 1차수 조정으로 k_{obs} 값을 -50℃에서 $1.7(2) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 로 결정할 수 있었다(도 18a). 1차 속도상수는 **4**의 농도에 비례하여 증가하였으며, 2차 속도상수는 -50℃에서 $2.0 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 되었다(도 18b). 반응 속도는 -60과 -30℃ 사이에서 얻어지는 선형의 Eyring 곡선($\Delta H^\ddagger = 49 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 276 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 인 활성화 파라미터를 보임)에 따라 반응 온도에 좌우되었다(도 18c). 관찰된 2차 속도론 및 중요한 음의 엔트로피 값은 2분자 메커니즘이 O₂ 전달반응에서 작동하고 있음을 보여주며, $[(12\text{-TMC)Ni-O}_2\text{-Mn(14-TMC)}]^{3+}$ 중간체의 생성이 속도결정단계일 것으로 보인다(도 5).

[0078]

마지막으로, 본 발명자들은 **5**에서 **3**으로 퍼옥소가 전달되는 역반응이 일어나지 않음을 발견하였다. 본 발명자들은 금속 복합체들 간의 O₂의 완전한 전달의 첫 번째 예를 보여주었다. 니켈(III)-퍼옥소 복합체에서 망간(II)복합체로의 O₂의 완전한 전달은 다른 반응계와 상이한 양상을 보인다; 단핵 M-O₂ 첨가물(M=Cu 및 Ni)과 두 번째 금속 복합체 M 또는 M' 간의 반응에서 $[\text{M}_2(\mu\text{-O})_2]^{nt}$, $[\text{M}_2(\text{O}_2)]^{nt}$ 또는 $[\text{MM}'(\mu\text{-O})_2]^{nt}$ 코어로 구성된 호모- 또는 헤테로-이핵(dinuclear) 복합체가 형성되는 것을 관찰하였다(18, 24, 36, 37). 철(III)-퍼옥소 포르피린과 사이토크롬 c 옥시다제의 화학적 모델인 구리(II)(L)과의 반응을 통해(Porp)Fe(III)-(O₂⁻²)-Cu(II)(L) 복합체가 형성되는 것을 관찰하였다(38). 본 발명자들은 단핵 금속-O₂ 및 두 번째 금속 복합체 간의 반응에서 일어나는 완전한 O₂ 전달 및 O₂-매개 이핵체 형성의 차이점을 명료하게 하기 위하여 자세한 기작 조사를 진행 중이다. 결론적으로, 단핵 사이드-온 니켈(III)-퍼옥소 복합체는 이미 보고된 니켈(II)-수퍼옥소 복합체의 지지 리간드를 다양하게 함으로서(즉, 거대 고리 리간드의 고리 크기를 조정함으로서) 성공적으로 합성할 수 있다.

단핵 구리-O₂ 중간체의 전례들(14, 17, 18)과 함께, 본 발명의 결과는 단핵 니켈-O₂ 복합체들의 기하적 및 전자적 구조를 결정함에 있어서(즉, 니켈(III)-퍼옥소 vs 니켈(II)-수퍼옥소 중) 지지 리간드의 중요성을 강조하고 있다. 용매 등의 다른 요인들이 니켈-O₂ 복합체의 기하적 및 전자적 구조에 영향을 미치는 지는 좀 더 연구할 주제이다.

표 1

1-(ClO₄) · CH₃CN 및 3-(ClO₄)₂의 결정 데이터 및 구조 정제(structure refinement)

	1-(ClO ₄) · CH ₃ CN	3-(ClO ₄) ₂
실험식	C ₁₄ H ₃₁ ClN ₅ NiO ₆	C ₁₄ Cl ₂ CoN ₅ O ₈
분자량	459.60	495.80
온도 (K)	170	273
파장 (Å)	0.71073	0.71073
결정계/공간 그룹	사방정계, <i>Pca2(1)</i>	정방정계, <i>P4/nmm</i>
단위포 차원(Unit cell dimensions)		
<i>a</i> (Å)	17.8908(16)	8.969(3)
<i>b</i> (Å)	7.3739(6)	8.969(3)
<i>c</i> (Å)	15.4074(14)	14.521(11)
<i>a</i> (°)	90.00	90.00
<i>b</i> (°)	90.00	90.00
<i>c</i> (°)	90.00	90.00
부피 (Å ³)	2032.6(3)	1168.0(11)
<i>Z</i>	4	2
계산된 밀도 (g/cm ⁻³)	1.502	1.410
흡광계수 (mm ⁻¹)	1.126	1.104
반사 합계	12140	6658
독립 반사 [<i>R</i> (int)]	3915 [0.0420]	868 [0.1321]
정제 방법	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
데이터/억제/파라미터	3915/1/245	868/0/58
<i>F</i> ² 적합도	0.946	0.971
최종 <i>R</i> 인덱스 [<i>I</i> > 2 sigma(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0384, <i>wR</i> ₂ = 0.0862	<i>R</i> ₁ = 0.0712, <i>wR</i> ₂ = 0.1963
<i>R</i> 인덱스 (모든 데이터)	<i>R</i> ₁ = 0.0475, <i>wR</i> ₂ = 0.0876	<i>R</i> ₁ = 0.0909, <i>wR</i> ₂ = 0.2047
피크와 홀의 가장 큰 차이(e/Å ³)	0.540 and -0.408	0.524 and -0.617

표 2

1-(ClO₄) · CH₃CN 및 3-(ClO₄)₂의 선발된 결합의 결합 거리(Å) 및 결합각(°)

결합 거리 (Å)

	1-(C10₄) · CH₃CN			3-(C10₄)₂	
	Ni-O1	1.884(3)		Ni-N1	2.053(5)
	Ni-O2	1.894(3)		Ni-N2	1.968(10)
	Ni-N1	2.027(3)			
	Ni-N2	2.038(3)			
	Ni-N3	2.160(3)			
	Ni-N4	2.158(3)			
	O1-O2	1.386(4)			
결합각 (°)					
	1-(C10₄) · CH₃CN			3-(C10₄)₂	
	O1-Ni-O2	43.04(11)		N1-Ni-N1_2	150.5(3)
	N1-Ni-N2	110.32(12)		N1-Ni-N1_3	86.29(7)
	N1-Ni-N3	84.67(11)		N1-Ni-N2	104.73(14)
	N1-Ni-N4	84.36(10)			
	N2-Ni-N3	84.01(12)			
	N2-Ni-N4	84.01(14)			
	N3-Ni-N4	159.83(12)			

표 3

Ni-K 프리-엣지(Pre-edge) 분석

	Pre-edge (1s→3d) (eV)	Pre-edge Intensity ^b	Ni K-edge 최대값 (eV)
1	8332.3(0.04) ^a	4.3(0.4)	8346.6
2	8331.6(0.02)	10.2(0.3)	8344.8

삽입된 ^a값은 통계적 표준 편차이고 ^b는 편의상 100을 곱한 값이다.

표 4

EXAFS 최소자승 조정 결과.

복합체	배위/경로	R(Å) ^a	$\sigma^2(\text{Å}^2)^b$	E ₀ (eV)	F ^c
1	2 Ni-O	1.87	335	9.45	0.13
	2 Ni-N	2.01	302		
	2 Ni-N	2.12	382		
	12 Ni-C	2.89	790		
	24 Ni-N/C-N/C	3.21	790 ^d		
	6 Ni-N/C-N/C	3.79	379		
2	1 Ni-O	1.93	788	9.26	0.16
	4 Ni-N	2.12	648		
	6 Ni-C	2.89	501		
	6 Ni-C	3.04	823		
	24 Ni-N/C-N/C	3.24	294		

R(Å)^a는 ± 0.02 Å의 표준편차를 가지는 값을 나타낸다. ^b σ^2 값은 10⁵를 곱한 값을 나타낸다. ^c Error 는 $\sum [(X_{\text{obsd}} - X_{\text{calcd}})^2 k^6] / \sum [(X_{\text{obsd}})^2 k^6]$ 의 식으로 도출하였다. 다중분산경로의 ^d σ^2 인자는 상응하는 단일 분산경로와 연결되어 있다.

표 5

선정된 DFT 파라미터들

모델	구조적 파라미터						Mayer 결합순서		멀리컨 밀도 Ni(O _{Total}) ^b		
	Ni-O ₁ (O ₂)	O ₁ -O ₂	Ni-N ₁ (N ₂) ^a	NiO ₁ O ₂	NiN ₁ N ₃	NiN ₂ N ₄	Ni-O ₁	O ₁ -O ₂	1	2	3
1	1.88 (1.88)	1.40	2.16 (2.04)	68.2	159.8	109.2	0.7	0.83	34.1 (55.5)	68.3 (2.1)	45.6 (43.2)
2	(2.70)	1.30	2.15 (2.10)	110.3	155.2	171.8	1.22	0.86	5.6 (90.5)	47.5 (37.4)	71.9 (3.0)

Ni-N₂는 각각 트랜스 Ni-N₁(N₃) 및 Ni-N₂(N₄) 결합거리의 평균값을 나타내며, 1, 2 및 3은 각각 ψ_{σ}^{*LUMO} , ψ_{σ}^{*LUMO} 및 $\psi_{\sigma}^{*LUMO+1}$ 오비탈의 조성을 나타낸다.

참고문헌

- Nam, W. (ed.) Special issue on dioxygen activation by metalloenzymes and models. *Acc. Chem. Res.* 40: 46534 (2007).
- Unno, M., Chen, H., Kusama, S., Shaik, S. & Ikeda-Saito, M. Structural characterization of the fleeting ferric peroxo species in myoglobin: experiment and theory. *J. Am. Chem. Soc.* 129: 133943395 (2007).
- Kovaleva, E. G. & Lipscomb, J. D. Crystal structures of Fe₂p dioxygenase superoxo, alkylperoxo, and bound product intermediates. *Science* 316: 45357 (2007).
- Prigge, S. T., Eipper, B. A., Mains, R. E. & Amzel, L. M. Dioxygen binds end-on to mononuclear copper in a precatalytic enzyme complex. *Science* 304: 86467 (2004).
- Klotz, I. M. & Kurtz, D. M. Jr (eds) Special issue on metal-dioxygen complexes. *Chem. Rev.* 94: 56756 (1994).
- Wertz, D. L. & Valentine, J. S. Nucleophilicity of iron-peroxo porphyrin complexes. *Struct. Bonding* 97: 370 (2000).
- Girerd, J.-J., Banse, F. & Simaan, A. J. Characterization and properties of non-heme iron peroxo complexes. *Struct. Bonding* 97: 14577 (2000).
- Bakac, A. Kinetic and mechanistic studies of the reactions of transition metalactivated oxygen with inorganic substrates. *Coord. Chem. Rev.* 250: 2046058 (2006).
- Hikichi, S., Akita, M. & Moro-oka, Y. New aspects of the cobalt-dioxygen complex chemistry opened by hydrotris(pyrazolyl)borate ligands (TpR): unique properties of TpRCo-dioxygen complexes. *Coord. Chem. Rev.* 198: 617 (2000).
- Mirica, L. M., Ottenwaelder, X. & Stack, T. D. P. Structure and spectroscopy of copper₂dioxygen complexes. *Chem. Rev.* 104: 1013045 (2004).
- Lewis E. A. & Tolman, W. B. Reactivity of dioxygen-copper systems. *Chem. Rev.* 104: 1047076 (2004).
- Hatcher, L. Q. & Karlin, K. D. Oxidant types in copper-dioxygen chemistry: the ligand coordination

defines the Cu-O₂ structure and subsequent reactivity. *J. Biol. Inorg. Chem.* 9: 66983 (2004).

- [0102] 13. Itoh, S. Mononuclear copper active-oxygen complexes. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 10: 11522 (2006).
- [0103] 14. Cramer, C. J. & Tolman, W. B. Mononuclear Cu₂O₂ complexes: geometries,
- [0104] spectroscopic properties, electronic structures, and reactivity. *Acc. Chem. Res.* 40: 60108 (2007).
- [0105] 15. Rolff, M. & Tuczek, F. How do copper enzymes hydroxylate aliphatic substrates? Recent insights from the chemistry of model systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47: 2344347 (2008).
- [0106] 16. Chen, P. & Solomon, E. I. O₂ activation by binuclear Cu sites: noncoupled versus exchange coupled reaction mechanisms. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 101: 131053110 (2004).
- [0107] 17. Fujisawa, K., Tanaka, M., Moro-oka, Y. & Kitajima, N. A monomeric side-on
- [0108] superoxocopper(II) complex: Cu(O₂)(HB(3-tBu-5-iPrpz)₃). *J. Am. Chem. Soc.* 116: 120792080 (1994).
- [0109] 18. Spencer, D. J. E., Aboeella, N. W., Reynolds, A. M., Holland, P. L. &
- [0110] Tolman, W. B. b-Diketiminato ligand backbone structural effects on Cu(I)/O₂
- [0111] reactivity: unique copper²-superoxo and bis(m-oxo) complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 124: 2108109 (2002).
- [0112] 19. Wu ¨rtele, C. et al. Crystallographic characterization of a synthetic 1:1 end-on copper dioxygen adduct complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45: 3867869 (2006).
- [0113] 20. Gherman, B. F. & Cramer, C. J. Modeling the peroxide/superoxide continuum
- [0114] in 1:1 side-on adducts of O₂ with Cu. *Inorg. Chem.* 43: 7281283 (2004).
- [0115] 21. Aboeella, N. W. et al. Dioxygen activation at a single copper site: structure, bonding, and mechanism of formation of 1:1 Cu-O₂ Adducts. *J. Am. Chem. Soc.* 126: 168966911 (2004).
- [0116] 22. Reynolds, A. M., Gherman, B. F., Cramer, C. J. & Tolman, W. B. Characterization of a 1:1 Cu-O₂ adduct supported by an anilido imine ligand. *Inorg. Chem.* 44: 6989997 (2005).
- [0117] 23. Sarangi, R. et al. X-ray absorption edge spectroscopy and computational studies on LCuO₂ species: superoxide²CuII versus peroxide²CuIII bonding. *J. Am. Chem. Soc.* 128: 8286296 (2006).
- [0118] 24. Kieber-Emmons, M. T. & Riordan, C. G. Dioxygen activation at monovalent nickel. *Acc. Chem. Res.* 40: 61825 (2007).
- [0119] 25. Kieber-Emmons, M. T. et al. Identification of an “end-on” nickel²-superoxo adduct, [Ni(TMC)(O₂)]⁺. *J. Am. Chem. Soc.* 128: 142304231 (2006).
- [0120] 26. Yao, S., Bill, E., Milsman, C., Wieghardt, K. & Driess, M. A ‘side-on’ superoxonickel complex [LNi(O₂)] with a square-planar tetracoordinate nickel(II) center and its conversion into [LNi(m-OH)₂NiL]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47: 7110113 (2008).
- [0121] 27. Matsumoto, M. & Nakatsu, K. Dioxygen-bis-(t-butyliisocyanide)nickel. *Acta Cryst.* B31: 2711713 (1975).
- [0122] 28. Haines, R. I. & McAuley, A. Synthesis and reactions of nickel(III) complexes. *Coord. Chem. Rev.* 39: 7719 (1981).
- [0123] 29. Cho, J. et al. Sequential reaction intermediates in aliphatic C₂H bond functionalization initiated by a bis(m-oxo)dinickel(III) complex. *Inorg. Chem.* 45: 2873885 (2006).
- [0124] 30. Evans, D. F. & Jakubovic, D. A. Water-soluble hexadentate Schiff-base ligands as sequestering agents for iron(III) and gallium(III). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2927933 (1988).

- [0125] 31. Cramer, C. J., Tolman, W. B., Theopold, K. H. & Rheingold, A. L. Variable
[0126] character of O₂O and M₂O bonding in side-on (h₂) 1:1 metal complexes of O₂. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 100: 3635640 (2003).
- [0127] 32. Shulman, R. G., Yafet, Y., Eisenberger, P. & Blumberg, W. E. Observation and interpretation of X-ray absorption edges in iron compounds and proteins. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 73: 1384388 (1976).
- [0128] 33. Colpas, G. J. et al. X-ray spectroscopic studies of nickel complexes, with application to the structure of nickel sites in hydrogenases. *Inorg. Chem.* 30: 92028 (1991).
- [0129] 34. Vaz, A. D. N., Roberts, E. S. & Coon, M. J. Olefin formation in the oxidative deformylation of aldehydes by cytochrome P-450. Mechanistic implications for catalysis by oxygen-derived peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* 113:
[0130] 5886887 (1991).
- [0131] 35. Seo, M. S. et al. [Mn(TMC)(O₂)]⁺: a side-on peroxido manganese(III) complex bearing a non-heme ligand. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46: 37780 (2007).
- [0132] 36. Kieber-Emmons, M. T., Schenker, R., Yap, G. P. A., Brunold, T. C. & Riordan, C. G. Spectroscopic elucidation of a peroxo Ni²(m-O₂) intermediate derived from a nickel(I) complex and dioxygen. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43: 6716718 (2004).
- [0133] 37. Aboeella, N. W. et al. Mixed metal bis(m-oxo) complexes with [CuM(m-O)₂]⁺ (M = Ni(III) or Pd(II)) cores. *Chem. Commun.* 1716717 (2004).
- [0134] 38. Chufan, E. E., Puiu, S. C. & Karlin, K. D. Heme₂copper/dioxygen adduct
[0135] formation, properties, and reactivity. *Acc. Chem. Res.* 40: 56372 (2007).
- [0136] **보충 참고문헌**
- [0137] S1. Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D., Eds. *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon Press: Oxford, (1997).
- [0138] S2. Halfen, J. A.; Young, V. G., Jr. *Chem. Commun.*, 2894-2895 (2003).
- [0139] S3. Kieber-Emmons, M. T.; Annaraj, J.; Seo, M. S.; Van Heuvelen, K. M.; Tosha, T.; Kitagawa, T.; Brunold, T. C.; Nam, W.; Riordan, C. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 128: 14230-14231 (2006).
- [0140] S4. Seo, M. S.; Kim, J. Y.; Annaraj, J.; Kim, Y.; Lee, Y.-M.; Kim, S.-J.; Kim, J.; Nam, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46: 377-380 (2007).
- [0141] S5. Evans, D. F. *J. Chem. Soc.* 2003-2005 (1959).
- [0142] S6. L, J.; Scheffold, R. *J. Chem. Edu.* 646-647 (1972).
- [0143] S7. Evans, D. F.; Jakubovic, D. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2927-2933 (1998).
- [0144] S8. Sheldrick, G. M. *SHELXTL/PC*. Version 6.12 for Windows XP; Bruker AXS Inc.; Madison, WI, (2001).
- [0145] S9. Tenderholt, A. *Pyspline and QM Forge*, (2007).
- [0146] S10. Rehr, J. J.; Albers, R. C. *Rev. Mod. Phys.*, 72: 621-654 (2000).
- [0147] S11. Rehr, J. J.; Mustre de Leon, J.; Zabinsky, S. I.; Albers, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* 113: 5135-5140 (1991).
- [0148] S12. Mustre de Leon, J.; Rehr, J. J.; Zabinsky, S. I.; Albers, R. C. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 44:

4146-4156(1991).

- [0149] S13. George, G. N. *EXAFSPAK and EDG-FIT*, (2000).
- [0150] S14. Neese, F. *ORCA: an abinitio, DFT and semiempirical Electronic Structure Package*, Version 2.4, Revision 16: (2004).
- [0151] S15. Neese, F.; Olbrich, G. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 170-178.
- [0152] S16. Becke, A. D. *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* **38**: 3098-3100(1998).
- [0153] S17. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **98**: 5648-5652(1993).
- [0154] S18. Perdew, J. P. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **33**: 8822-8824(1986).
- [0155] S19. Sinnacker, S.; Slep, L. D.; Bill, E.; Neese, F. *Inorg. Chem.* **44**: 2245-2254(2005).
- [0156] S20. Neese, F. *Inorg. Chim. Acta* **337**: 181-192(2002).
- [0157] S21. Schaefer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **97**: 2571-2577(1992).
- [0158] S22. Schaefer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.*, **100**: 5829-5835(1994).
- [0159] S23. Bergman, D. L.; Laaksonen, L. *J. Mol. Graph. Model.*, **15**: 33-34(1997).
- [0160] S24. Laaksonen, L. *J. Mol. Graph.*, **10**: 33-34(1992).
- [0161] S25. The Ni K-edge XAS spectrum of **2** has been previously published in(*J. Am. Chem. Soc.*, **128**: 14230-14231(2006)).

- [0162] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0163] 도 1은 화합물 **1**의 특성을 나타낸 그림으로, 0℃에서 CH₃CN 하에서의 **1**(붉은 점선) 및 **2**(검은 실선)의 전자 흡광 스펙트럼을 나타낸 그림이다. 삽입 그래프는 CD₃CN 하에서 -20℃에서 442 nm파장으로 여기시켜서 얻은 **1**의 공명 라만 스펙트럼을 나타낸 그림이다; 붉은 선은 분리된 **1**을, 녹색 선과 파란 선은 각각 H₂¹⁶O₂ 및 H₂¹⁸O₂을 이용하여 *in situ* 합성된 **1**을 나타낸 그림이다. 'S' 라고 표시된 피크는 d₃-아세토니트릴 용매를 의미하며, 별표는 12-TMC 리간드를 갖는 니켈 복합체를 나타낸다. ε는 몰 흡광계수이다.
- [0164] 도 2는 **1**의 X-레이 결정 구조를 나타낸 그림이다. 도 2a는 30% 확률 수준에서 열타원체로 그려진 [Ni(12-TMC)(O₂)]⁺(**1**)의 ORTEP 플롯을 나타낸 그림이다. 수소 원자는 명확성을 위하여 생략되었다. 도 2b는 결정 구조로부터 도출한 **1**의 공간채움 모형의 측면을 나타낸 그림이다. 선택된 결합 거리(Å) 및 각도(°): NiO1 1.884(3), NiO2 1.894(3), NiN1 2.027(3), NiN2 2.038(3), NiN3 2.160(3), NiN4 2.158(3), O1O2 1.386(4); O1NiO2 43.04(11), NiO1O2 68.87(16), NiO2O1 68.09(15). 결정학적 데이터는 CCDC 719999 하에서 Cambridge Crystallographic Data Centre에 보관하였다.
- [0165] 도 3은 **1**(붉은색) 및 **2**(검은색)의 Ni K-edge X-레이 흡광 스펙트럼을 나타낸 그림이다. 삽입된 그래프는 확장된 pre-edge 구역을 보여준다. **2**의 Ni K-edge X-레이 흡광 스펙트럼은 참고문헌 18을 통해 이전에 보고된 바 있다. 빔 라인 옵틱, 저온 유지장치의 온도 및 검출 방법의 큰 차이 때문에, **1**과 **2**의 동일조건에서의 정확한 비교를 위하여 데이터를 다시 측정하였다.
- [0166] 도 4는 Ni(III)-퍼옥소 및 Ni(II)-수퍼옥소 중간체의 형성을 나타낸 그림이다. Ni(III)-퍼옥소 복합체와 12원 고리 거대분자 리간드 및 Ni(II)-수퍼옥소 복합체 및 14원 고리 거대분자 리간드와 같이, 니켈-O₂ 중간체의 기하

학적 및 전자적 구조를 거대고리 리간드의 고리 크기를 통하여 결정하였다.

- [0167] 도 5는 금속 복합체들 간에서의 분자 간 O_2 전달의 반응 개략도를 나타낸 그림이다. $[Ni(III)(12-TMC)(O_2)]^+$ (1)로부터 전이상태인 $[(12-TMC)NiO_2Mn(14-TMC)]^{3+}$ 를 거쳐 $[Mn(II)(14-TMC)]^{2+}$ (4)로 전달되어 최종 생성물은 $[Ni(II)(12-TMC)]^{2+}$ (3) 및 $[Mn(III)(14-TMC)(O_2)]^+$ (5)가 된다.
- [0168] 도 6은 1에서 4로의 분자 간 O_2 전달의 분광학적 증거를 나타낸 그림이다. UV가시광선 스펙트럼의 변화는 25°C에서 CH_3CN 하에서 $[Mn(II)(14-TMC)]^{2+}$ (4)를 1의 용액에 0.2 당량씩 첨가함으로써 $[Mn(14-TMC)(O_2)]^+$ (5) (붉은 색)이 형성되고 $[Ni(III)(12-TMC)(O_2)]^+$ (녹색)이 소멸함을 보여준다. 삽입된 그래프는 1에 4를 첨가하여 5가 형성됨에 따른 453 nm에서의 분광학적 적정을 나타낸 그림이다.
- [0169] 도 7a는 CH_3CN 에서의 $[Ni(12-TMC)(CH_3CN)]^{2+}$ (3)의 UV-가시광선 스펙트럼 을 나타낸 그림이다. 도 7b는 CH_3CN 에서의 3의 ESIMS를 나타낸 그림이다.
- [0170] 도 8은 3-(ClO_4)₂에서의 $[Ni(12-TMC)(CH_3CN)]^{2+}$ 의 X-레이 결정구조를 나타낸 그림이다(회색은 C, 파란색은 N, 녹색은 Ni).
- [0171] 도 9a는 0°C에서의 CH_3CN 에 용해된 $[Ni(12-TMC)(O_2)]^+$ (1)의 ESI MS를 나타낸 그림이다. 삽입된 그래프는 $[Ni(12-TMC)(^{16}O_2)]^+$ (아래쪽) 및 $[Ni(12-TMC)(^{18}O_2)]^+$ (위쪽)에 대한 관찰된 동위원소 분포 패턴을 나타낸다. 도 9b는 4.3K에서 동결시킨 CH_3CN 에서의 1의 X-밴드 EPR 스펙트럼(g 값=2.22, 2.17, 2.06)을 나타낸 그림이다. 분광 조건: 마이크로 웨이브 전력=0.998 mW, 진동수=9.10GHz, 스윙 폭=0.5T, 진폭 변조=0.2mT.
- [0172] 도 10은 1(붉은 실선) 및 2(검은 실선)의 k^3 가중 Ni K-edge EXAFS(삽입) 및 이들의 상응하는 비-상 이동 보정된 푸리에 변환을 나타낸 그림이다.
- [0173] 도 11은 1의 k^3 가중 Ni K-edge EXAFS (삽입) 및 이들의 상응하는 비-상 이동 보정된 푸리에 변환을 나타낸 그림이다(Data(검은 실선), Fit(붉은 실선)).
- [0174] 도 12는 2의 k^3 가중 Ni K-edge EXAFS (삽입) 및 이들의 상응하는 비-상 이동 보정된 푸리에 변환을 나타낸 그림이다(Data(검은 실선), Fit(붉은 실선)).
- [0175] 도 13은 1(왼쪽) 및 2(오른쪽)의 최적화된 기하 구조를 나타내는 개략도이다.
- [0176] 도 14는 $[Ni(12-TMC)(O_2)]^+$ (1)과 2-PPA(2-phenylpropion aldehyde)간의 CH_3CN 에서의 25°C에서 반응을 나타낸 그림이다. 도 14a는 40 당량의 2-PPA를 첨가한 후 1(4mM)의 UV-가시광선 스펙트럼의 변화를 나타낸 그림이다. 삽입된 그래프는 400nm에서의 시간별 흡광도 변화를 나타낸 그림이다. 도 14b는 2차 반응상수를 결정하기 위하여 2-PPA 농도와 k_{obs} 간의 관계를 나타낸 그래프이다(25°C에서 $k_2=4.0 \times 10^2 M^{-1} s^{-1}$).
- [0177] 도 15는 CH_3CN 하에서 0°C에서의 $[Ni(12-TMC)(O_2)]^+$ (1)과 CCA(cyclohexane carboxaldehyde)간의 반응을 나타낸 그림이다. 도 15a는 1(4mM)에 20 당량의 CCA를 첨가했을 때의 UV-가시광선 스펙트럼의 변화를 나타낸 그림이다. 삽입된 그래프는 400nm에서 시간에 따른 흡광도 변화를 나타낸 그림이다. 도 15b는 2차 반응상수를 결정하기 위하여 2-PPA 농도와 k_{obs} 간의 관계를 나타낸 그래프이다(-10°C에서 $k_2=2.0 \times 10^{-1} M^{-1} s^{-1}$).
- [0178] 도 16은 CH_3CN 에서 25°C에서의 $[Ni(12-TMC)(O_2)]^+$ (1)에 의한 *para*-치환 벤즈알데하이드(*para*-Y-Ph-CHO; Y = Me, F, H, Br, Cl)의 산화에 대한 Hammett 플롯을 나타낸 그림이다.
- [0179] 도 17은 상온에서 CH_3CN 하에서 1과 4사이의 O_2 -전달 반응이 완료된 이후 ESI MS를 행한 결과를 나타낸

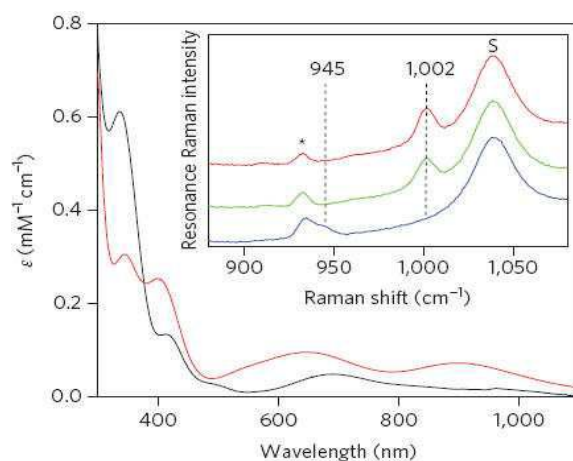
그림이다. 343 m/z 는 $[\text{Mn}(14\text{-TMC})(\text{O}_2)]^+$ (**5**)의 질량 피크이며(Seo, M. S. ; Kim, J. Y. ; Annaraj, J. ; Kim, Y. ; Lee, Y.-M. ; Kim, S. -J. ; Kim, J. ; Nam, W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46: 377-380(2007)), 143 m/z 는 $[\text{Ni}(12\text{-TMC})]^{2+}$ (**3**)의 질량 피크이고, 163 m/z 는 $[\text{Ni}(12\text{-TMC})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ (**3**)의 질량 피크이며, 176 m/z 에서 $[\text{Mn}(14\text{-TMC})]^{2+}$ (**4**)와 같은 불순물이 표시된다. 또한 257 m/z 는 $[\text{14-TMC}+\text{H}]^+$ 의 질량피크이다.

[0180]

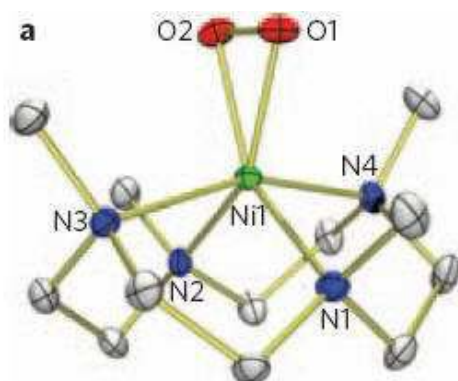
도 18은 아세톤에서의 $[\text{Ni}(12\text{-TMC})(\text{O}_2)]^+$ (**1**) 및 $[\text{Mn}(14\text{-TMC})]^{2+}$ (**4**) 간의 반응을 나타낸 그림이다. 도 18a는 -50°C 에서 10당량의 **4**를 첨가했을 때 **1**(1mM)의 UV-가시광선 스펙트럼의 변화를 나타낸 그림이다. 삽입된 그래프는 453 nm에서의 시간에 따른 흡광 변화를 나타낸 그림이다. 도 18b는 -50°C 에서의 2차 속도상수를 결정하기 위하여 **4**의 농도와 k_{obs} 간의 관계를 나타낸 그림이다. 도 18c는 **1**(1mM) 및 **4**(10mM) 간의 반응에서의 활성화 파라미터를 결정하기 위하여 1차 속도상수와 $1/T$ 간의 관계를 나타낸 그림이다.

도면

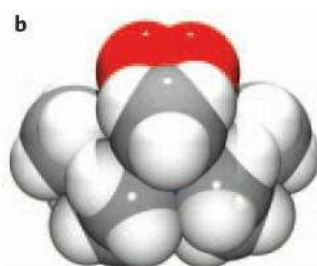
도면1



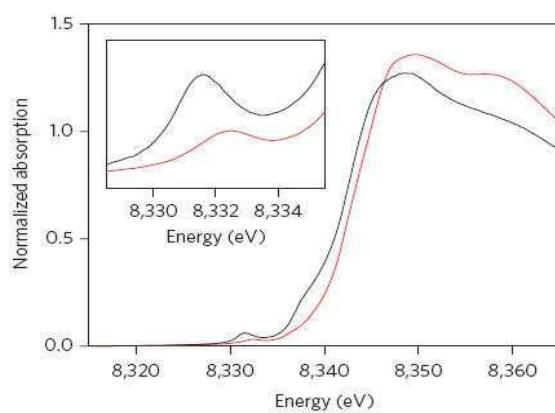
도면2a



도면2b



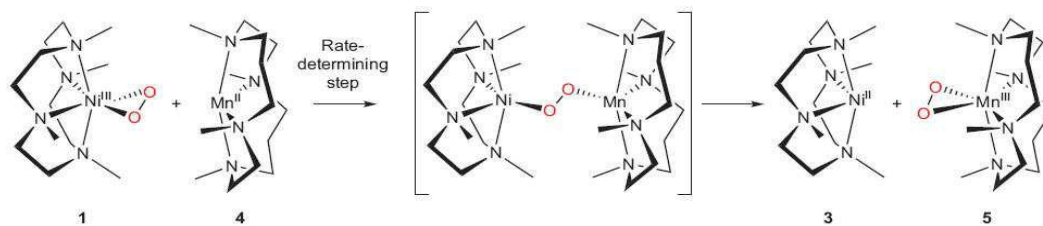
도면3



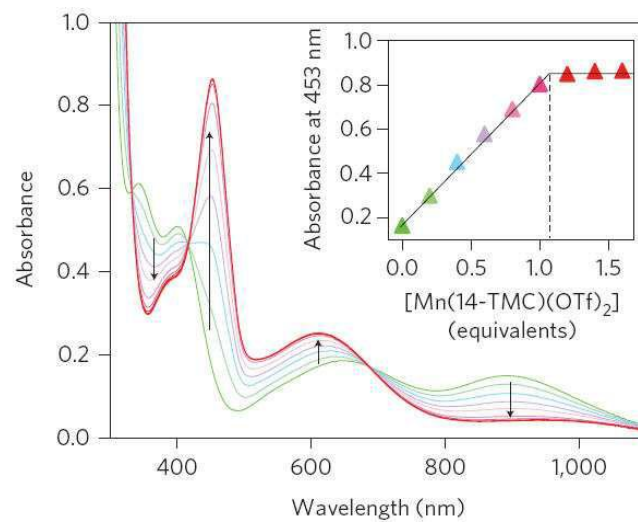
도면4



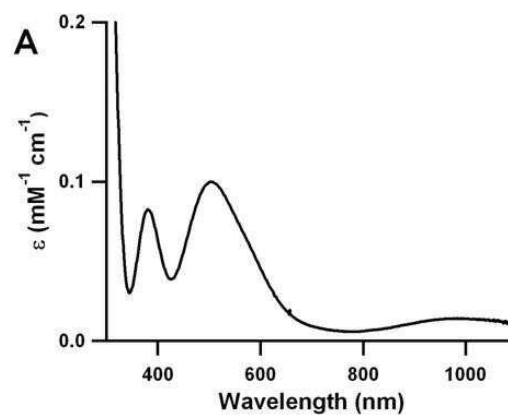
도면5



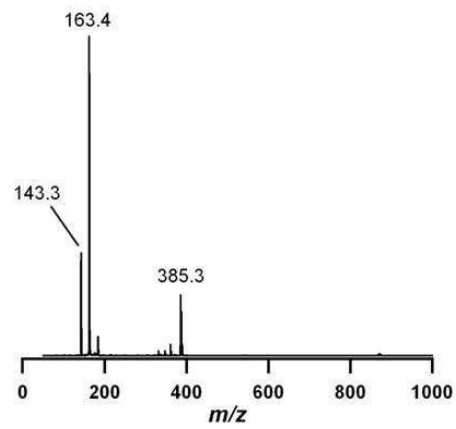
도면6



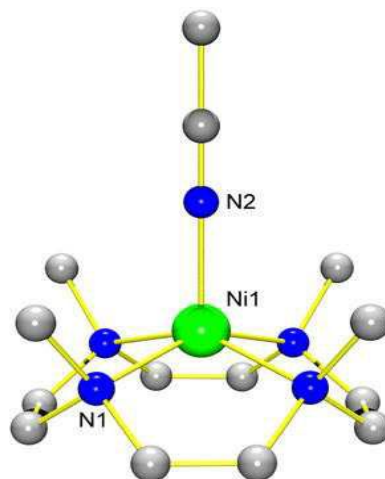
도면7a



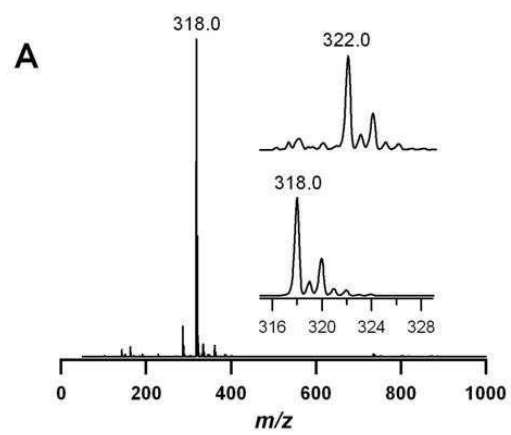
도면7b



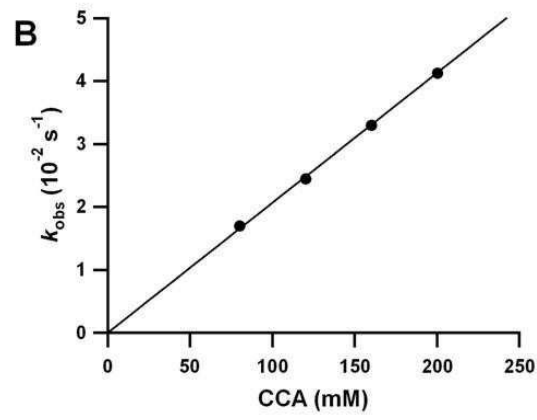
도면8



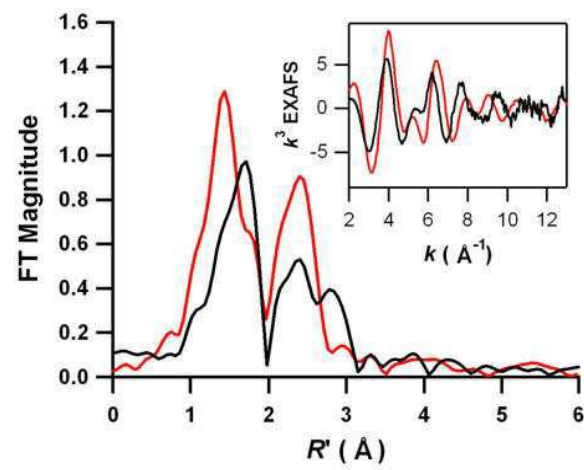
도면9a



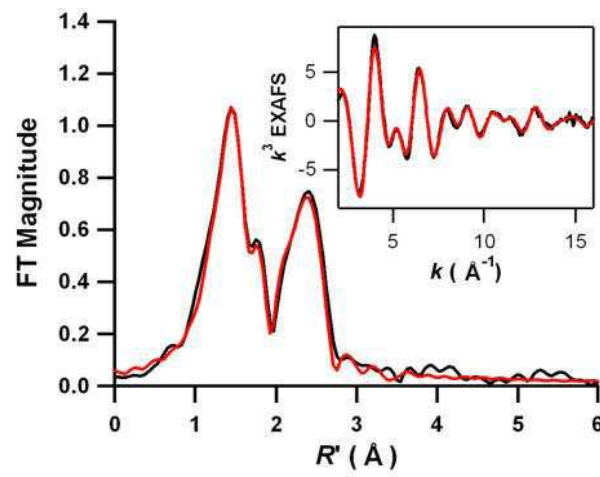
도면9b



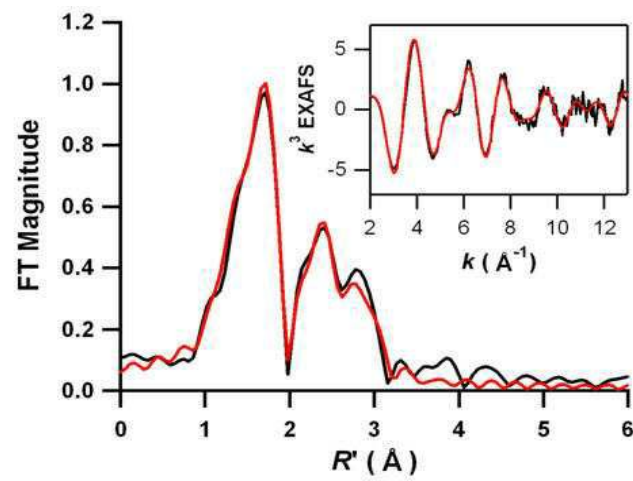
도면10



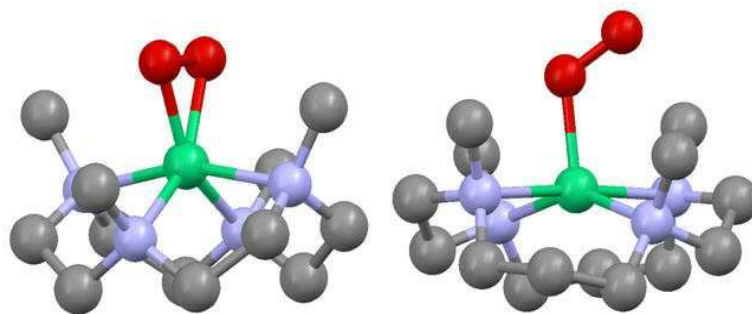
도면11



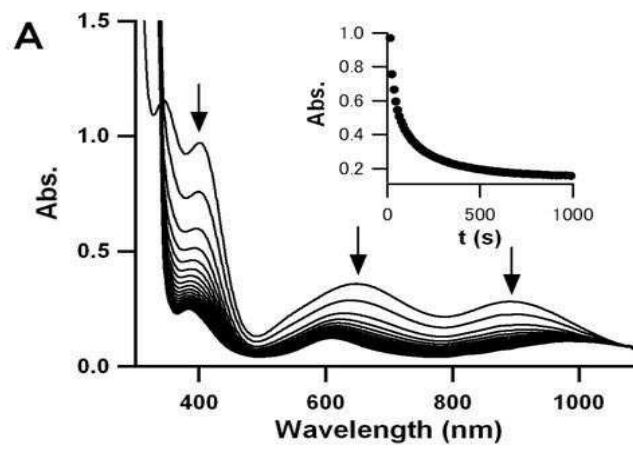
도면12



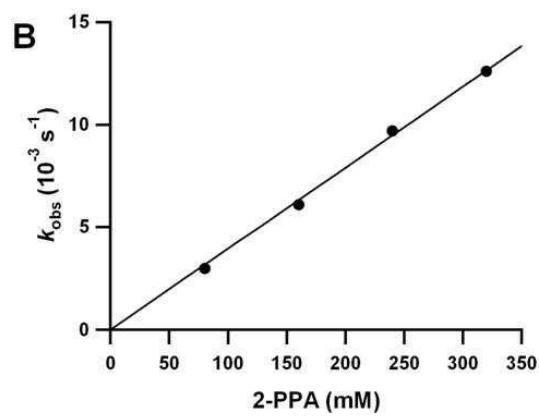
도면13



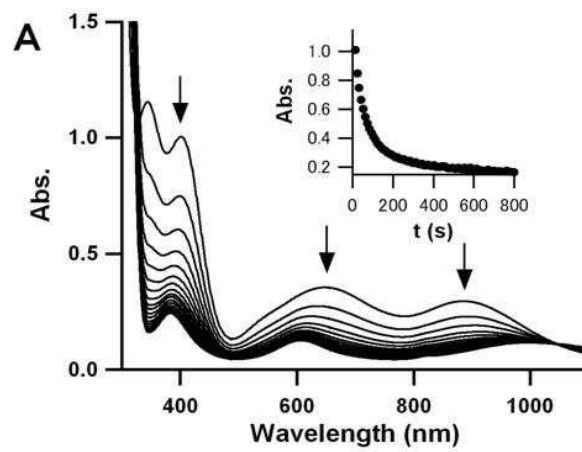
도면14a



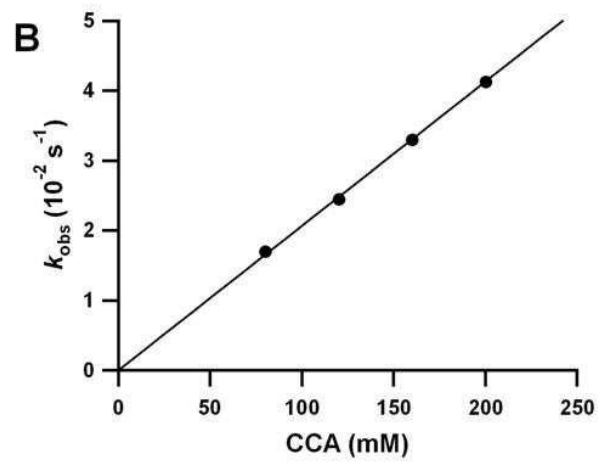
도면14b



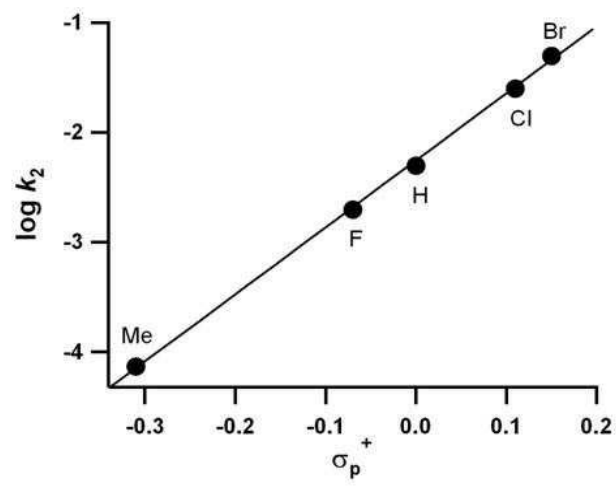
도면15a



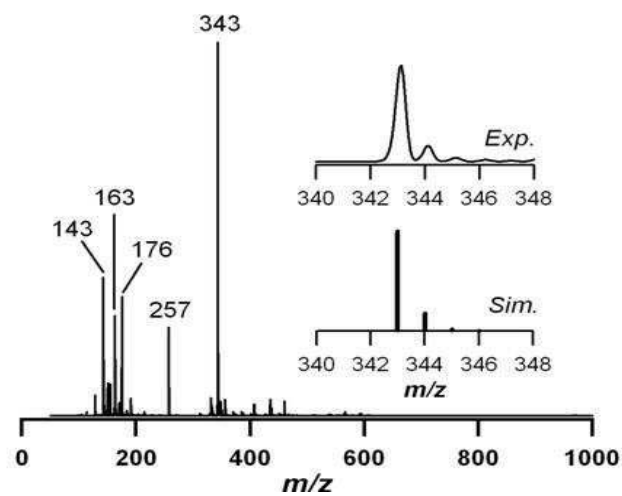
도면15b



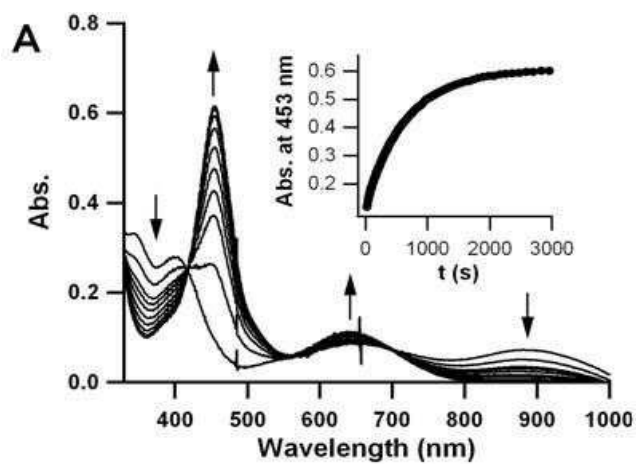
도면16



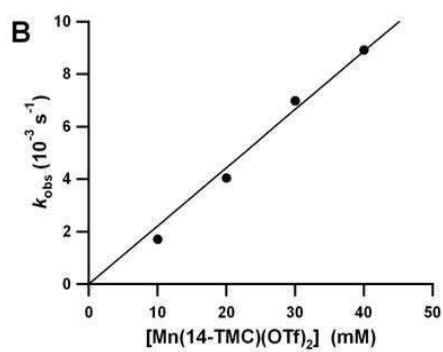
도면17



도면18a



도면18b



도면18c

