

碩士學位論文

CH₃OH 용매에서 [Ln(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ 와
한자리 및 두자리 리간드 간의 화학평형
{Ln = Pr(III), Sm(III), Gd(III), Dy(III)}

濟州大學校 大學院



朴 申 馥

1998年 12月

CH₃OH 용매에서 [Ln(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ 와
한자리 및 두자리 리간드 간의 화학평형
{Ln = Pr(III), Sm(III), Gd(III), Dy(III)}

指導教授 卞 鍾 轍

朴 申 馥

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

1998年 12月



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

朴申馥의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ (印)

委 員 _____ (印)

委 員 _____ (印)

濟州大學校 大學院

1998年 12月

Chemical Equilibria of $[\text{Ln}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$
{Ln = Pr(III), Sm(III), Gd(III), Dy(III)} with Mono-
dentate and Bidentate Ligands in Methanol

Shin-Bok Park

(Supervised by professor Jong-Chul Byun)

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF NATURAL SCIENCE

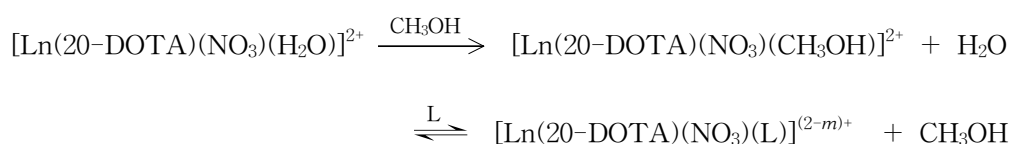
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1998. 12.

SUMMARY

Lanthanide(III) {Ln = Pr³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺} complexes of the 20-membered dioxatetraaza-macrocycle(20-DOTA) have been synthesized by the schiff base condensation of 2,6-diformyl-*p*-cresol with 1,2-diaminobezene in the presence of lanthanide(III) nitrate hydrate at ambient temperature. Discrete mononuclear lanthanide(III) complexes of the type [Ln(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)](NO₃)₂ · xH₂O were obtained in the solid state.

Equilibrium constants *K* for the substitution of coordinated CH₃OH in the [Ln(20-DOTA)(NO₃)(CH₃OH)]²⁺ by various ligand L – monodentate ligand La^{m-} (donor atom N : pyridine, imidazole, triethylamine, diethylamine, piperidine ; donor atom O : salicylic acid, *p*-chlorobenzoic acid, benzoic acid, acetic acid, 4-bromophenol) and bidentate ligand B^{m-} (donor atom N : *o*-phenylenediamine, 1,10-phenanthroline, ethylenediamine ; donor atom O : oxalic acid, malonic acid, acetylacetonate) – were determined by UV/VIS spectrophotometry in MeOH at 25°C and μ = 0.1mol dm⁻³.



The equilibrium constant for the adduct of the monodentate ligands as an auxiliary ligand with the donor atom N increases with the pK_a value of the auxiliary ligand. The exception is a triethylamine in which the equilibrium constant is the greatest. The equilibrium constant decreases with the increase of pK_a in a monodentate ligand with oxygen as the donor atom, due to the formation of a hydrogen bond with NO₃⁻ in [Ln(20-DOTA)(NO₃)(CH₃OH)]²⁺. In the case of a bidentate ligand with nitrogen as the donor atom, the variation

pattern of the equilibrium constant may depend on the factors of π backbonding and the steric effect in the auxiliary ligand. And the equilibrium constant decreases with the increase of pK_a at which it is the bidentate ligand with oxygen as the donor atom. It is resulted by the fact that the σ bonding ability of the oxygen atom increases if the acidity of the auxiliary ligand increases. Also, the hydrogen bonding between the complex and the auxiliary ligand might be another possible factor. Especially for the acetylacetonone, the steric effect may be an important factor in the significantly low equilibrium constant.



목 차

SUMMARY	i
List of Tables	iv
List of Figures	v
I. 서론	1
II. 이론	5
1. 화학평형	5
1) 5-, 6-배위착물 생성평형상수	5
2) 전이금속 거대고리 착물과 두자리 리간드 간의 평형상수	8
2. 화학량론적 상태 수(number of stoichiometric states)	9
3. 양성자 이동 반응(proton-transfer reaction)	12
III. 실험	15
1. 시약 및 사용기기	15
2. 합성방법	15
1) manganese(IV) oxide 제조	15
2) 2,6-diformyl- <i>p</i> -cresol(DFPC) 합성	15
3) 란탄족 착물{[Ln(20-DOTA)(NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ · xH ₂ O} 합성	16
3. 용액제조 및 흡수스펙트럼 측정	17
IV. 결과 및 고찰	20
1. lanthanide(III) 이온의 수화 엔탈피($\Delta H_{hyd.}$)	20
2. [Ln(20-DOTA)(NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ · xH ₂ O 착물의 전자 흡수스펙트럼	20
3. lanthanide 착물의 기하구조	22
4. 거대고리착물과 보조리간드 간의 평형	24
V. 결론	63
VI. 참고문헌	65

List of Tables

Table 1. pK_a values of substance in water at 25°C.

Table 2. Simplified shapes of some complexes based on the mean positions of bidentate ligands.

Table 3, 4. Equilibrium constant for the reaction

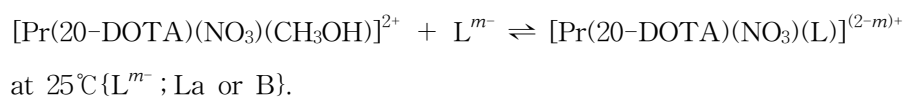


Table 5, 6. Equilibrium constant for the reaction

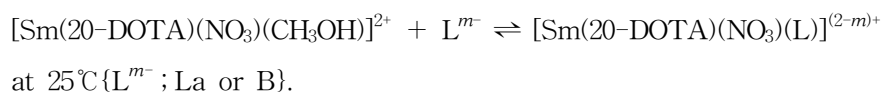


Table 7, 8. Equilibrium constant for the reaction

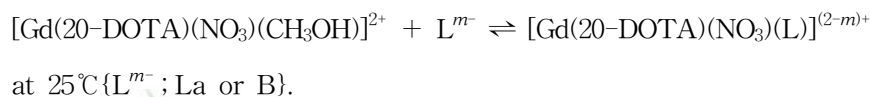
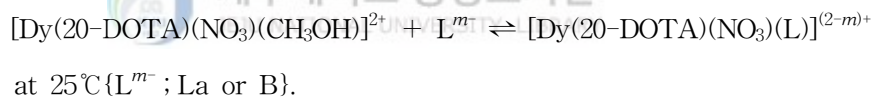


Table 9, 10. Equilibrium constant for the reaction



List of Figures

- Figure 1. Spectral changes upon addition of pyridine to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 2. Spectral changes upon addition of triethylamine to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 3. Spectral changes upon addition of imidazole to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 4. Spectral changes upon addition of diethylamine to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 5. Spectral changes upon addition of piperidine to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 6. Spectral changes upon addition of *p*-chlorobenzoic acid to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 7. Spectral changes upon addition of salicylic acid to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 8. Spectral changes upon addition of benzoic acid to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 9. Spectral changes upon addition of acetic acid to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 10. Spectral changes upon addition of 4-bromophenol to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 11. Spectral changes upon addition of *o*-phenylenediamine to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 12. Spectral changes upon addition of 1,10-phenanthroline to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 13. Spectral changes upon addition of ethylenediamine to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 14. Spectral changes upon addition of malonic acid to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 15. Spectral changes upon addition of oxalic acid to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 16. Spectral changes upon addition of acetylacetone to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

- Figure 17. Spectral changes upon addition of pyridine to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 18. Spectral changes upon addition of triethylamine to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 19. Spectral changes upon addition of imidazole to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 20. Spectral changes upon addition of diethylamine to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 21. Spectral changes upon addition of piperidine to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 22. Spectral changes upon addition of *p*-chlorobenzoic acid to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 23. Spectral changes upon addition of salicylic acid to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 24. Spectral changes upon addition of benzoic acid to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 25. Spectral changes upon addition of acetic acid to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 26. Spectral changes upon addition of 4-bromophenol to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 27. Spectral changes upon addition of *o*-phenylenediamine to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 28. Spectral changes upon addition of 1,10-phenanthroline to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 29. Spectral changes upon addition of ethylenediamine to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 30. Spectral changes upon addition of malonic acid to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 31. Spectral changes upon addition of oxalic acid to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 32. Spectral changes upon addition of acetylacetone to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 33. Spectral changes upon addition of pyridine to $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 34. Spectral changes upon addition of triethylamine to

- [Gd(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ in methanol at $\mu=0.1$.
Figure 35. Spectral changes upon addition of imidazole to
[Gd(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ in methanol at $\mu=0.1$.
Figure 36. Spectral changes upon addition of diethylamine to
[Gd(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ in methanol at $\mu=0.1$.
Figure 37. Spectral changes upon addition of piperidine to
[Gd(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ in methanol at $\mu=0.1$.
Figure 38. Spectral changes upon addition of *p*-chlorobenzoic acid to
[Gd(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ in methanol at $\mu=0.1$.
Figure 39. Spectral changes upon addition of salicylic acid to
[Gd(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ in methanol at $\mu=0.1$.
Figure 40. Spectral changes upon addition of benzoic acid to
[Gd(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ in methanol at $\mu=0.1$.
Figure 41. Spectral changes upon addition of acetic acid to
[Gd(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ in methanol at $\mu=0.1$.
Figure 42. Spectral changes upon addition of 1,10-phenanthroline to
[Gd(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ in methanol at $\mu=0.1$.
Figure 43. Spectral changes upon addition of *o*-phenylenediamine to
[Gd(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ in methanol at $\mu=0.1$.
Figure 44. Spectral changes upon addition of ethylenediamine to
[Gd(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ in methanol at $\mu=0.1$.
Figure 45. Spectral changes upon addition of oxalic acid to
[Gd(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ in methanol at $\mu=0.1$.
Figure 46. Spectral changes upon addition of acetylacetone to
[Gd(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ in methanol at $\mu=0.1$.
Figure 47. Spectral changes upon addition of malonic acid to
[Gd(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ in methanol at $\mu=0.1$.
Figure 48. Spectral changes upon addition of pyridine to
[Dy(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ in methanol at $\mu=0.1$.
Figure 49. Spectral changes upon addition of imidazole to
[Dy(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ in methanol at $\mu=0.1$.
Figure 50. Spectral changes upon addition of diethylamine to
[Dy(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ in methanol at $\mu=0.1$.
Figure 51. Spectral changes upon addition of triethylamine to
[Dy(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ in methanol at $\mu=0.1$.

- Figure 52. Spectral changes upon addition of piperidine to $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 53. Spectral changes upon addition of salicylic acid to $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 54. Spectral changes upon addition of acetic acid to $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 55. Spectral changes upon addition of benzoic acid to $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 56. Spectral changes upon addition of *o*-phenylenediamine to $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 57. Spectral changes upon addition of 1,10-phenanthroline to $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 58. Spectral changes upon addition of ethylenediamine to $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 59. Spectral changes upon addition of oxalic acid to $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 60. Spectral changes upon addition of malonic acid to $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 61. Spectral changes upon addition of acetylacetone to $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.
- Figure 62. Analysis of absorbance data for the reaction of malonic acid with Pr complex. A : $i=400$, $i'=405\text{nm}$; B : $i=418$, $i'=430\text{nm}$; C : $i=519$, $i'=532\text{nm}$.
- Figure 63. Analysis of absorbance data for the reaction of *p*-chlorobenzoic acid with Pr complex. A : $i=394$, $i'=404\text{nm}$; B : $i=415$, $i'=425\text{nm}$; C : $i=519$, $i'=530\text{nm}$.
- Figure 64. Analysis of absorbance data for the reaction of 4-bromophenol with Sm complex. A : $i=386$, $i'=398\text{nm}$; B : $i=409$, $i'=420\text{nm}$; C : $i=518$, $i'=540\text{nm}$.
- Figure 65. Analysis of absorbance data for the reaction of oxalic acid with Sm complex. A : $i=391$, $i'=400\text{nm}$; B : $i=407$, $i'=420\text{nm}$; C : $i=516$, $i'=540\text{nm}$.
- Figure 66. Analysis of absorbance data for the reaction of ethylenediamine with Gd complex. A : $i=376$, $i'=380\text{nm}$; B : $i=384$, $i'=387\text{nm}$; C : $i=509$, $i'=523\text{nm}$.
- Figure 67. Analysis of absorbance data for the reaction of imidazole with Gd complex. A : $i=372$, $i'=374\text{nm}$; B : $i=380$, $i'=386\text{nm}$; C : $i=390$, $i'=394\text{nm}$.
- Figure 68. Analysis of absorbance data for the reaction of pyridine with Dy complex. A : $i=385$, $i'=390\text{nm}$; B : $i=396$, $i'=400\text{nm}$; C : $i=406$, $i'=413\text{nm}$.
- Figure 69. Analysis of absorbance data for the reaction of *o*-phenylenediamine with

Dy complex. A: $\lambda = 385$, $\lambda' = 390$ nm; B: $\lambda = 396$, $\lambda' = 400$ nm; C: $\lambda = 406$, $\lambda' = 413$ nm.

- Figure 70. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{imidazole}]$ in reaction of Pr complex with imidazole.
- Figure 71. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{pyridine}]$ in reaction of Pr complex with pyridine.
- Figure 72. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{triethylamine}]$ in reaction of Pr complex with triethylamine.
- Figure 73. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{diethylamine}]$ in reaction of Pr complex with pyridine.
- Figure 74. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{piperidine}]$ in reaction of Pr complex with piperidine.
- Figure 75. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{salicylic acid}]$ in reaction of Pr complex with salicylic acid.
- Figure 76. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{p-chlorobenzoic acid}]$ in reaction of Pr complex with *p*-chlorobenzoic acid.
- Figure 77. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{benzoic acid}]$ in reaction of Pr complex with benzoic acid.
- Figure 78. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{4-bromophenol}]$ in reaction of Pr complex with 4-bromophenol.
- Figure 79. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{acetic acid}]$ in reaction of Pr complex with acetic acid.
- Figure 80. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{pyridine}]$ in reaction of Sm complex with pyridine.
- Figure 81. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{imidazole}]$ in reaction of Sm complex with imidazole.
- Figure 82. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{diethylamine}]$ in reaction of Sm complex with diethylamine.
- Figure 83. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{triethylamine}]$ in reaction of Sm complex with triethylamine.
- Figure 84. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{piperidine}]$ in reaction of Sm complex with piperidine.

- Figure 85. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{salicylic acid}]$ in reaction of Sm complex with salicylic acid.
- Figure 86. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{benzoic acid}]$ in reaction of Sm complex with benzoic acid.
- Figure 87. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[p\text{-chlorobenzoic acid}]$ in reaction of Sm complex with *p*-chlorobenzoic acid.
- Figure 88. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{acetic acid}]$ in reaction of Sm complex with acetic acid.
- Figure 89. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[4\text{-bromophenol}]$ in reaction of Sm complex with 4-bromophenol.
- Figure 90. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{imidazole}]$ in reaction of Gd complex with imidazole.
- Figure 91. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{pyridine}]$ in reaction of Gd complex with pyridine.
- Figure 92. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{triethylamine}]$ in reaction of Gd complex with triethylamine.
- Figure 93. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{diethylamine}]$ in reaction of Gd complex with diethylamine.
- Figure 94. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{piperidine}]$ in reaction of Gd complex with piperidine.
- Figure 95. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{salicylic acid}]$ in reaction of Gd complex with salicylic acid.
- Figure 96. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[p\text{-chlorobenzoic acid}]$ in reaction of Gd complex with *p*-chlorobenzoic acid.
- Figure 97. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{benzoic acid}]$ in reaction of Gd complex with benzoic acid.
- Figure 98. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{acetic acid}]$ in reaction of Gd complex with acetic acid.
- Figure 99. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{pyridine}]$ in reaction of Dy complex with pyridine.
- Figure 100. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{imidazole}]$ in reaction of Dy complex

with imidazole.

Figure 101. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{triethylamine}]$ in reaction of Dy complex with triethylamine.

Figure 102. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{piperidine}]$ in reaction of Dy complex with piperidine.

Figure 103. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{diethylamine}]$ in reaction of Dy complex with diethylamine.

Figure 104. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{salicylic acid}]$ in reaction of Dy complex with salicylic acid.

Figure 105. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{benzoic acid}]$ in reaction of Dy complex with benzoic acid.

Figure 106. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{acetic acid}]$ in reaction of Dy complex with acetic acid.

Figure 107. Plot of $\log K$ vs. pK_a of monodentate ligands(donor atom ; N) for Pr complex.

Figure 108. Plot of $\log K$ vs. pK_a of monodentate ligands(donor atom ; O) for Pr complex

Figure 109. Plot of $\log K$ vs. pK_a of bidentate ligands(donor atom ; N) for Pr complex

Figure 110. Plot of $\log K$ vs. pK_a of bidentate ligands(donor atom ; O) for Pr complex

Figure 111. Plot of $\log K$ vs. pK_a of monodentate ligands(donor atom ; N) for Sm complex

Figure 112. Plot of $\log K$ vs. pK_a of monodentate ligands(donor atom ; O) for Sm complex.

Figure 113. Plot of $\log K$ vs. pK_a of bidentate ligands(donor atom ; N) for Sm complex

Figure 114. Plot of $\log K$ vs. pK_a of bidentate ligands(donor atom ; O) for Sm complex

Figure 115. Plot of $\log K$ vs. pK_a of monodentate ligands(donor atom ; N) for Gd complex.

Figure 116. Plot of $\log K$ vs. pK_a of monodentate ligands(donor atom ; O) for Gd complex.

Figure 117. Plot of $\log K$ vs. pK_a of bidentate ligands(donor atom ; N) for Gd

complex

Figure 118. Plot of $\log K$ vs. pK_a of bidentate ligands(donor atom ; O) for Gd complex

Figure 119. Plot of $\log K$ vs. pK_a of monodentate ligands(donor atom ; N) for Dy complex.

Figure 120. Plot of $\log K$ vs. pK_a of monodentate ligands(donor atom ; O) for Dy complex.

Figure 121. Plot of $\log K$ vs. pK_a of bidentate ligands(donor atom ; N) for Dy complex

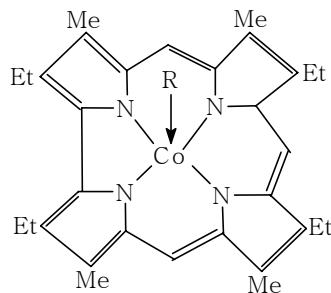
Figure 122. Plot of $\log K$ vs. pK_a of bidentate ligands(donor atom ; O) for Dy complex



I. 서론

거대 고리와 거대 두고리(macrobicyclic)가 관련된 배위 화합물은 생무기화학의 모형과 의학적 응용 및 촉매로서 중요하기 때문에 흥미로운 연구 분야이다.¹⁻³⁾ 이와 관련하여 1968년에 보조 효소(coenzyme) B₁₂에 대한 X-선 회절 분석 결과로 이 착물 금속 보조인자(complex metallo-cofactor)의 구조적인 특성이 규명되면서 cobalt-탄소(Co-C) 결합이 관여한 다양한 alkyl, aryl σ -결합 cobalt 착물과 함께 σ -결합 porphyrin의 합성과 전기화학적 반응성 등은 관심의 대상이 되고 있다.⁴⁻⁹⁾ 초기에는 aryl 화합물의 제1산화는 porphyrin π 고리계(ring system)에 이어 σ -결합 축상리간드(axial ligand)의 이동(migration)과 관계있음을 제안하였다.¹⁰⁻¹²⁾ 그러나, 최근의 연구 결과에 의하면 화학적 및 전기화학적으로 생성된 σ -결합 cobalt(III) porphyrin π -양이온 라디칼이 상당히 안정하며, 축상리간드의 이동은 순간적인 σ -결합 Co(IV) 유도체 생성 후에 일어나는 것으로 밝혀졌다.¹³⁻¹⁵⁾

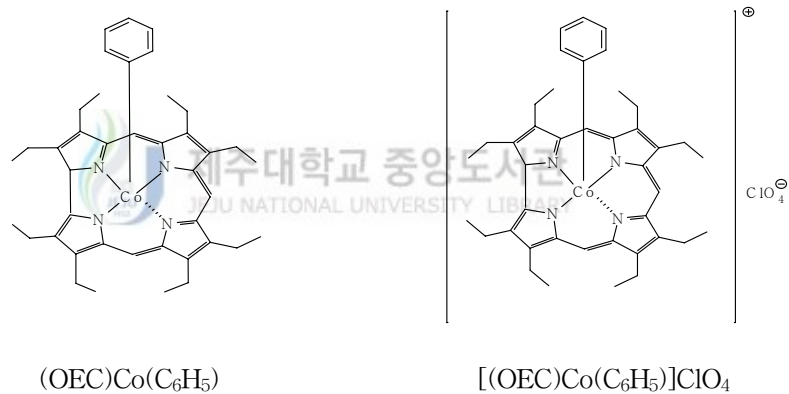
높은 산화상태의 금속착물의 특성을 규명하기 위해 리간드로 corrole를 이용하였다. 이것은 몇 가지 산화된 σ -결합 tetrapyrrole Fe(IV) 유도체를 분리하여 구조적으로 특성화시킬 수 있는 거대고리로서 가치가 있다.¹⁶⁻¹⁹⁾ σ -결합 cobalt(IV) 착물은 porphyrin 계열에서 특성화되고 있으며, 몇 가지 non-porphyrin의 σ -결합 cobalt(산화상태 > 3) 착물이 보고된 바도 있다.^{20,21)} 그래서, 거대고리 corrole이 역시 높은 산



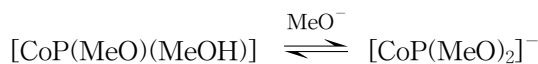
pentacoordinate cobalt(III) corrole

화상태의 σ -결합 cobalt 이온을 안정화시킬 수 있는지 고찰하는 것은 흥미로운 것이었다.

Co(III)-corrole에 다양한 축방향 리간드가 결합된 착물이 많이 알려져 있다.^{22,23)} cobalt corrole의 축 위치에 alkyl 혹은 aryl기가 존재하는 것은 보고된 바가 없지만, cobalt tetraethyltetramethyl 치환 corrole 착물에 phenyl의 σ -결합 형성 가능성에 대해 논의되었지만 C. M. Johnson과 공동연구자들에 의해 거절되었다.^{24,25)} 그러나, 형식 산화상태가 IV, V인 cobalt corrole, [(OEC)Co(C₆H₅)]과 [(OEC)Co(C₆H₅)]ClO₄ (OEC=2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylcorrole)가 합성되어 전기화학, 분광학, 그리고 구조적 특성 등이 고찰되었다. 이 경우에 전자 분포 상태는 NMR과 EPR 분광학적 자료, 자화율, 전기화학에 의해 논의되었다.²⁶⁻³⁰⁾



이와 같이 착물에 축방향 리간드의 결합과 관련한 합성, 구조, 분광학적 및 전기화학적 자료 등의 연구와 함께 (dimethyl-3,7,12,17-tetramethyl-8,13-divinylporphyrin-2,18-dipropionato)(methanol)(methoxo)cobalt(III), [Co(III)P(MeO)(MeOH)]에서 pyridine과 imidazole에 의한 MeOH의 치환반응 속도가 결정되었다.^{31,32)} 이 착물과 pyridine 간의 반응에서 전이상태는



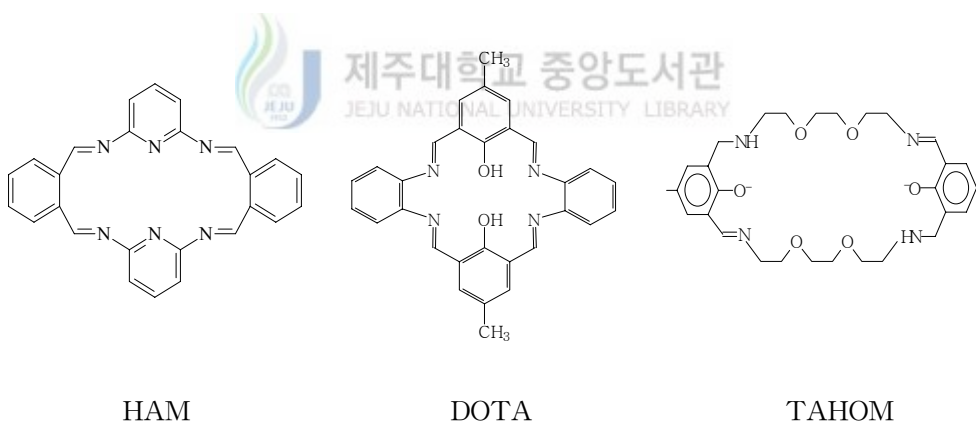
금속과 리간드 간의 σ -결합과 π -결합에 의해 안정화되지만, imidazole의 경우에는 주로 σ -결합이 관련된다. 그런데, 최근에 [(tetramethylporphinato)Fe(III)L₂](L : 다양한 σ -염기성을 가지는 pyridine형 리간드) 구조가 L의 σ -염기도가 감소함에 따라 조금씩 변한다는 것이 관찰되었다. 이 결과는 전자구조가 점차적으로 변함을 암시한다. 또한, 금속과 축방향 리간드 사이에 σ -결합성 상호작용이 π -결합성 상호작용보다 중요성이 덜함도 지적되었다.^{33,34)}

[Co(III)P(MeO)(MeOH)]의 methanol 용액에서 다양한 L에 의해 MeOH가 치환될 때 반응속도와 활성화에너지(E_a) 및 엔트로피(ΔS^*)를 살펴보면, 진입리간드(entering ligand), L의 염기도가 변화함에 따라 반응 전이상태에서 가변성 세기의 σ -결합 혹은 ($\sigma + \pi$)-결합이 형성된다.³⁵⁻³⁹⁾ E_a 와 ΔS^* 는 LH⁺의 pK_a가 증가함에 따라 증가한다. 진입 pyridine 리간드의 pK_a 값에 대해 관찰속도상수(k_{obs})의 대수를 도시한 결과는 σ -염기도가 체계적으로 증가되었을 때 최소점을 가지게 된다. imidazole일 때도 유사한 경향을 나타내지만, pK_a > 7일 때는 속도가 평준화(level off)되는 것이 pyridine과 차이점이다. 치환 imidazole의 증가된 σ -주계가 관찰속도를 증가시키지 못하는 것은 imidazole 자체가 pyridine보다 양호한 σ -주계이기 때문이다.

cobalt(III) corrinoid aquacyanocobamide에서 배위된 물분자가 amine, pyridine, 그리고 diazine에 의한 치환과 iron(III) porphyrin microperoxide-8에서 배위된 H₂O가 다양한 azole에 의한 치환 반응이 연구된 바가 있다. M. S. A. Hamza와 공동 연구자들은 “group specific factor” 및 진입 amine의 염기도가 금속과 amine류의 결합에 주요한 인자이고 π -결합성은 부수적으로 기여함을 결론지었다.⁴⁰⁻⁴⁴⁾ 물론, 양호한 전자주계인 metoxide기는 trans 축방향 위치에서 전자밀도를 증가시키기 때문에 [Co(III)

P(MeO)] 중간체는 적은 염기성을 가진 amine의 공격이 유리한 경우를 보고한 것도 있다. 즉, methoxide가 금속과 리간드 간에 π -결합을 촉진시키는 반면에 aquacyanocobamine의 CN^- 이온처럼 전자 끄는 리간드는 σ -결합을 유리하게 한다.

lanthanide(III)-거대고리(HAM, DOTA, TAHOM 등) 착물은 생물의학적 진단법(biomedical diagnostics)과 형광성 영상체(fluorescence imaging agent) 혹은 공명자기 영상(magnetic resonance imaging ; MRI)에서 상자기성 대조 강화제(paramagnetic contrast enhancing agent)의 잠재적 응용성과 함께 변조 광소자(tunable photonic devices)로서 중요하다.⁴⁵⁻⁴⁷⁾ 본 논문에서는 이들 착물의 반응성을 심도있게 논의하기 위하여 lanthanide(III)-DOTA 착물{lanthanide(III) = Ln^{3+} = Pr(III), Sm(III), Gd(III), Dy(III)}을 합성하여, 이것과 보조리간드(한자리 및 두자리 리간드) 간의 화학평형에 대해 고찰할 것이다.



II. 이론

1. 화학평형

1) 5-, 6-배위착물 생성평형상수

전이금속착물(M)과 한 개의 보조리간드(auxiliary ligand, L) 간의 화학반응(1)에 대한 화학평형을 고려하면 (2)식으로 표현할 수 있다. 일정한 파장에서 측정된 흡광



$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (2)$$

도 자료를 이용하면 (2)식은 (3)식으로 변환된다. 이 관계식 유도과정은 문헌에서 흔히 찾아 볼 수 있다.^{48,49)}

$$\epsilon_T = K(\epsilon_{ML} - \epsilon_T)[L] + \epsilon_M \quad (3)$$

(3)식에서 ϵ_{ML} 과 ϵ_M 은 각각 {ML}과 {M} 종의 흡광계수를 나타낸다. 직접 측정되는 흡광계수 ϵ_T 와 흡광도 A_{obs} 의 관계는 (4)식과 같다. (4)식에서 l 은 광학거리, $[M]_T$

$$\epsilon_T = A_{obs} / l[M]_T \quad (4)$$

는 M 종의 전농도를 나타낸다. M 종의 각 농도와 ϵ_T , ϵ_{ML} 및 ϵ_M 간의 관계는 다음과 같다.

$$\epsilon_T [M]_T = \epsilon_M [M] + \epsilon_{ML} [ML] \quad (5)$$

그래서, [L]에 따라 측정된 ϵ_T 를 (3)식에 의거하여 도시한 기울기로부터 K 를 얻을 수 있다.

4배위 전이금속-거대고리 착물로부터 5배위와 6배위 착물이 생성될 때 화학반응의 평형상수(K_1 , K_2)는 분광광도법을 이용하여 다음과 같은 방법으로 구할 수 있다.⁵⁰⁾



5배위 종 및 6배위 종이 생성물인 (6)식과 (7)식의 평형상수 K_1 과 K_2 는 각각 (8), (9)식으로 표현할 수 있다. M 종의 일정한 과장에서 [L] 변화에 따라 측정된 흡광계

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \quad (9)$$

수를 이용하면, (8), (9)식의 K_1 , K_2 와 흡광계수의 상관식이 유도될 수 있다. M 종과 리간드, L의 전체농도를 각각 $[M]_T$, $[L]_T$ 로 놓으면 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} [M]_T &= [M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_N] \\ &= [M] \sum_{n=0}^N \beta_n [L]^n \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} [L]_T &= [L] + [ML] + 2[ML_2] + \cdots + N[ML_N] \\ &= [L] + [M] \sum_{n=1}^N n\beta_n [L]^n \end{aligned} \quad (11)$$

여기서, β_n 은 ML_n 종의 총괄 안정도상수(overall stability constant)이며, L과 ML_n ($n \geq 0$) 종이 함유된 용액의 흡광도는 광 통과 길이가 l 일 때 (12)식으로 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned}
A &= \ell \left([M] \sum_{n=1}^N \varepsilon_n \beta_n [L]^n + \varepsilon_L [L] \right) \\
&= \ell \left([M]_T \varepsilon_T + \varepsilon_L [L] \right) \tag{12}
\end{aligned}$$

A는 리간드 농도([L])에 따른 흡광도이며, ε_n 과 ε_L 은 각각 ML_n 과 L의 흡광계수를 의미한다. 먼저 (6)식처럼 5배위 착물이 형성될 때 (13)식이 얻어지며, 이 식을 정리하

$$\begin{aligned}
\varepsilon_T &= \frac{A - \ell \varepsilon_1 [L]}{[M]_T \ell} \\
&= \frac{\varepsilon_o + \varepsilon_1 \beta_1 [L]}{1 + \beta_1 [L]} \tag{13}
\end{aligned}$$

면 원하는 (14)식으로 된다.

$$\frac{1}{\varepsilon_T - \varepsilon_o} = \frac{1}{K_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_o)} \frac{1}{[L]} + \frac{1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_o} \tag{14}$$

(14)식에서 ε_o , ε_1 은 각각 M과 ML 종의 흡광계수를 나타낸다. 이 때 평형상수 K_1 은 $(\varepsilon_T - \varepsilon_o)^{-1}$ vs. $[L]^{-1}$ 을 도시하여 구할 수 있다.

또한, (12)식을 이용하면 6배위 종이 생성되는 (7)식의 평형상수도 구할 수 있다. (12)식으로부터 유도된 (15)식을 변형시키면 평형상수 K_2 를 구할 수 있는 (16)식으로 표현된다. (16)식에서 ε_2 는 ML_2 종의 흡광계수를 의미한다. 그리고, K_1 을 이용하면

$$\varepsilon_T = \frac{A - \ell \varepsilon_1 [L]}{[M]_T \ell} = \frac{\varepsilon_o + \varepsilon_1 \beta_1 [L] + \varepsilon_2 \beta_2 [L]^2}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2} \tag{15}$$

$$\frac{\varepsilon_T - \varepsilon_o}{\varepsilon_T [L]^2} + \frac{(\varepsilon_T - \varepsilon_1) K_1}{\varepsilon_T [L]} = K_1 K_2 \varepsilon_2 \frac{1}{\varepsilon_T} - K_1 K_2 \tag{16}$$

그리고, K_1 을 이용하면 6배위 종의 K_2 는 (16)식에 의거하여 $\{(\varepsilon_T - \varepsilon_o) + (\varepsilon_T - \varepsilon_1) K_1 [L]\} / \varepsilon_T [L]^2$ vs. ε_T^{-1} 도시 결과로부터 얻을 수 있다.

2) 전이금속 거대고리 착물과 두자리 리간드 간의 평형상수

전이금속 거대고리 착물에 두자리 리간드(B)가 결합할 때 일반적인 화학식은 (17) 식으로 생각할 수 있다. 이 때 화학평형을 고려하면 (18)식으로 표현할 수 있다.



$$K = \frac{[MB]}{[M][B]} \quad (18)$$

bidentate ligand들의 protonation constant는 (21), (22)식으로부터 얻을 수 있는데, 이것을 (23), (24)식 처럼 변형할 수 있다.^{51,52)}



$$K_1^a = \frac{[BH]}{[B][H^+]} \quad (21)$$

$$K_2^a = \frac{[BH_2]}{[BH][H^+]} \quad (22)$$

$$[BH] = K_1^a [B][H^+] \quad (23)$$

$$[BH_2] = K_1^a K_2^a [B][H^+]^2 \quad (24)$$

(18)식에 (23), (24)식을 대입하면 (25)식을 얻을 수 있으며, 이 때 (26)식이 성립한다.

$$K = \frac{[MB]}{[M]([B] + [BH] + [BH_2])} = \frac{[MB]}{[M][B]\alpha} \quad (25)$$

$$[B]_T = [B] + [BH] + [BH_2]$$

$$= [B] + K_1^a [B][H^+] + K_1^a K_2^a [B][H^+]^2$$

$$\begin{aligned}
&= [B](1 + K_1^a[H^+] + K_1^a K_2^a [H^+]^2) \\
&= [B]a \tag{26}
\end{aligned}$$

M 종과 B의 전체농도는

$$[M]_T = [M] + [MB] \tag{27}$$

$$[B]_T = [MB] + [B] \tag{28}$$

로 표현할 수 있으며, 이 식들을 (25)식에 대입·정리하면 (29)식으로 된다.

$$\begin{aligned}
K &= \frac{[M]_T - [M]}{[M]([B]_T - [MB])a} \\
&= \frac{[M]_T - [M]}{[M]([B]_T - [M]_T + [M])a} \tag{29}
\end{aligned}$$

여기서 $[M] = A_\infty / \ell \epsilon$ 로 나타낼 수 있으므로 (29)식은 (30)식으로 변형된다.

$$K = \frac{[M]_T - A_\infty / \ell \epsilon}{A_\infty / \ell \epsilon ([B]_T - [M]_T + A_\infty / \ell \epsilon)a} \tag{30}$$

2. 화학량론적 상태 수(number of stoichiometric states)

몇 가지의 분광학적 과정(spectrophotometric procedure)을 이용하면 용액 속에 포함된 종(species)의 수를 결정할 수 있다. 용액에서 1:1 착물이 형성되는 경우에는 2개의 종(M, ML)이 존재함을 의미한다. 이것은 부가적으로 흡수하는 종(L)과 이성질체(LM)를 갖고 있는 계(system)의 화학량론적 상태의 수(stoichiometric number)에 대해 표현하는 것이다. 따라서, M, ML, LM을 포함하는 계는 단지 2개의 화학량론적 상태인 3개의 기질(substrate) 종을 갖고 있다. 분광학적 방법으로 이러한 상태의 수에 대한 정보를 얻을 수 있다. 실례로 화학량론적 비(stoichiometric ratio)는 연속 변

환법(continuous variation method) 또는 몰비법(mole ratio method ; Job's method)을 적용하여 접근할 수 있다.⁵³⁾

다른 흡수 스펙트럼을 갖고 있는 2 상태계(two-state system)를 고려할 때 몰농도로 표현된 스펙트럼이 겹치거나 서로 교차하는 부분이 있으면, 두 상태의 스펙트럼은 교차점을 통과할 것이다. 이와 같은 공통의 흡수세기 점을 등흡광점(isobestic point)이라 한다. 2개 이상의 등흡광점이 존재하는 2상태계(two-state system)도 가능하다. 동류의 스펙트럼에서 2개가 교차점을 가지면, 이것이 2상태계인 경우에는 구성 스펙트럼(member spectrum) 모두가 등흡광점을 통과한다. 등흡광점이 넓은 범위의 구성에 걸쳐 관찰되면 이것은 계가 두 개의 상태를 갖고 있는 것으로 가끔 결론짓는 경우도 있다. 환언하면 이 때는 한 개의 착물이 형성되는 것으로 표현할 수 있다. 동류의 스펙트럼 중에 2개가 교차하고, 모든 스펙트럼이 공통점을 지나지 않으면 그 계는 3개 이상의 상태를 포함하고 있음을 추론할 수 있다. 즉, 2개 이상의 화학량론적 착물이 형성된다고 할 수 있다.

물론, 이러한 논의에는 관찰 스펙트럼 이동은 리간드 농도의 변화에 의한 흡수종의 농도 변화에 전적으로 기인한다는 가정이 함축되어 있다. 즉, 흡수종의 스펙트럼 특성은 용액 조성의 필연적인 변화에 영향받지 않고 일정하다는 가정이 은연 중에 내포되어 있다. 그러나, 스펙트럼의 용매 의존성이 작용함으로써 날카로운 등흡광점이 나타나지 않을 때에도 계는 2가지 상태를 지닐 수 있다. 또한, 계가 3개 이상의 상태를 가질지라도 몇 가지 영향의 조합에 의해 등흡광점이 발생할 수도 있다. 이러한 가능성에 대해서는 상세하게 분석해야 된다.

등흡광점에 대한 연구로부터 얻을 수 있는 스펙트럼의 다양한 자료는 행렬 요소(matrix element) A_{ij} 로 표현할 수 있다. 여기서 A_{ij} 는 파장 i 에서 용액 j (용액조성의 성질을 규정)에 대한 흡광도이다. 이 행렬{흡수 스펙트럼의 조(set)를 표현한 것}은 계의 상태 수(state number)에 관한 정보를 내포하고 있다. 이와 같은 개념은 Coleman에 의해 정량적으로 발전되었는데, 이것은 상태 수를 결정하는 행렬을 고찰함으로써 도표법(graphical method)으로 서술할 수 있다.

여기서 가장 중요한 것은 계가 포함할 수 있는 상태의 수 - 1개의 상태(착물생성이 없는 경우), 2개의 상태(단일 착물 형성의 경우), 혹은 3개 이상의 상태(다수의 평

형이 존재하는 경우) - 이다. 먼저 계의 변화(리간드 전체 농도, pH, 온도 등)에 의한 1상태계(one-state system)에 상당하는 스펙트럼 변화에 대해 논할 수 있다. Beer's law에 의하면 파장(λ) 1, 2에서 용액 j 에 대해 $A_{1j} = \epsilon_{1j}[M]$, $A_{2j} = \epsilon_{2j}[M]$ 로 표현할 수 있으며, $[M]$, ϵ_{ij} 는 각각 용질의 몰농도와 몰흡광계수를 나타낸다. 이 경우에

$$A_{1j} = (\epsilon_{1j} / \epsilon_{2j}) A_{2j} \quad (31)$$

(31)식이 성립하며, 용액조성(solution composition, j)이 변하더라도 비값, $\epsilon_{1j} / \epsilon_{2j}$ 는 일정한 것으로 가정할 수 있다. 그래서, j 를 변화시키면서 A_{2j} 에 대해 A_{1j} 를 도시하면 원점을 통과하는 직선이 될 것이다. 이와 같은 도식 결과는 다른 쌍의 파장에서도 얻을 수 있으며, 이런 거동은 1상태계를 암시하는 것으로 수용할 수 있다.

다음으로 2상태계 - 결합하지 않고 존재하는 것으로 흡수종인 substrate M과 착물 C(=ML) - 에 관하여 살펴보는 것은 상당히 중요할 것이다. 이런 상황에 흡광도의 가성성(additivity)을 적용하면

$$A_{1j} = \epsilon_{1j}^M [C_j] + \epsilon_{1j}^C [C_j] \quad (32)$$

$$A_{2j} = \epsilon_{2j}^M [C_j] + \epsilon_{2j}^C [C_j] \quad (33)$$

로 표현할 수 있고 용액 k 에 대해서도 이와 유사하게 나타낼 수 있다($[M_j] + [C_j] = [M_k] + [C_k] = M_t$ (M_t : constant)). 물론, 스펙트럼은 매질에 의존하지 않는 것으로 생각함으로써 $\epsilon_{ij}^M = \epsilon_{ik}^M$ 가 성립한다. 이 결과들은

$$(A_{1j} - A_{1k}) = (\epsilon_{1j}^C - \epsilon_{1j}^M) ([C_j] - [C_k]) \quad (34)$$

$$(A_{2j} - A_{2k}) = (\epsilon_{2j}^C - \epsilon_{2j}^M) ([C_j] - [C_k]) \quad (35)$$

로 되기 때문에, 이 식들을 조합하면 (36)식을 얻을 수 있다. 매질에 관계없이 흡광

$$(A_{1j} - A_{1k}) = \frac{(\epsilon_{1j}^C - \epsilon_{1j}^M)}{(\epsilon_{2j}^C - \epsilon_{2j}^M)} (A_{2j} - A_{2k}) \quad (36)$$

계수 차이의 비 값이 일정할 때, $(A_{ij} - A_{ik})$ 에 대해 $(A_{2j} - A_{2k})$ 를 도시하면 원점을 통과하는 직선이 될 것이다.

3. 양성자 이동 반응(proton-transfer reaction)

일반적인 양성자 이동 반응에서 산 해리상수는 (38)식 처럼 표현할 수 있다.



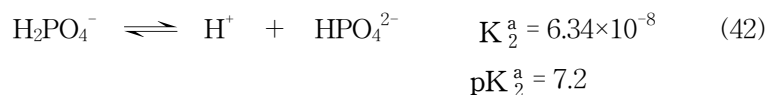
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{B}]}{[\text{HB}]} \quad (38)$$

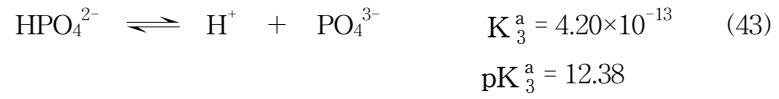

 제주대학교 중앙도서관
 JEFU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY
 $-\log_{10} K_a = \text{p}K_a$

산(HB)과 이의 짝염기(conjugate base, B)에 대한 일반적인 전하 형태는 (39, 40)식 처럼 생각할 수 있다. 2개 이상의 수소 이온을 낼 수 있는 산은 phosphoric acid 처럼

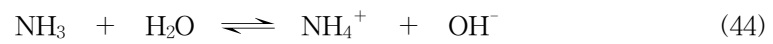


다단계로 표현된다.





(44)식과 같은 평형에 대한 염기 해리상수(basic dissociation constant) K_b 가 필요한 때



는 $\text{pK}_b = \text{pK}_w - \text{pK}_a$ ($K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$, $\text{pK}_w = \text{pH} + \text{pOH}$) 관계로부터 얻을 수 있다. 이러한 기본적인 바탕에 근거하여 본 실험에 관련되는 양성자 이동 반응상수는 Table 1에 정리하였다.⁵⁴⁾



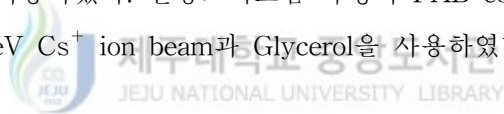
Table 1. pK_a values of substance in water at 25°C.

Substance	pK ₁ ^a	pK ₂ ^a
pyridine	5.22	-
imidazole	6.99	10.58
methylamine	10.62	-
triethylamine	10.72	-
diethylamine	10.80	-
piperidine	11.12	-
<i>o</i> -phenylenediamine	2.00	4.47
2,6-diaminopyridine	2.13	6.48
1,10-phenanthroline	4.86	-
ethylenediamine	7.52	10.65
dichloroacetic acid	1.26	-
chloroacetic acid	2.87	-
salicylic acid	2.96	-
<i>p</i> -chlorobenzoic acid	3.86	-
benzoic acid	4.21	-
acetic acid	4.76	-
4-bromophenol	9.34	-
phenol	10.00	-
glycine	2.35	9.78
malonic acid	2.83	5.70
succinic acid	4.21	5.64
acetylacetone	8.95	-

Ⅲ. 실험

1. 시약 및 사용기기

본 실험에 이용한 시약은 Aldrich, Merck 혹은 Fischer 제품을 사용하였다. 착물들의 확인·분석을 위한 원소분석, 전자흡수 스펙트럼, 질량 스펙트럼, 적외선(IR) 스펙트럼, 핵자기공명(NMR) 스펙트럼은 각각 Elementar Analysen system(GmbH Vario EL), KONTRON UVIKON 860 UV-VIS Spectrophotometer, VG70-VSEQ Mass Spectrometer(VG ANALITICAL, UK), 혹은 HEWLETT PACKARD GC/MSD 5772A, 그리고 FT-IR spectrometer(Bio-Rad FTS60), 그리고 HITACHI FT-NMR (60MHz/CDCl₃)을 사용하였다. 질량스펙트럼 측정시 FAB condition으로 FAB source와 Matrix는 35keV Cs⁺ ion beam과 Glycerol을 사용하였다.



2. 합성방법

1) manganese(IV) oxide 제조

2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol 산화에 필요한 최적 활성화 MnO₂ 제조는 manganese(II) carbonate를 전기로(295℃)에서 1주일간 가열함으로써 가능하다.⁵⁵⁾

2) 2,6-diformyl-*p*-cresol(DFPC) 합성

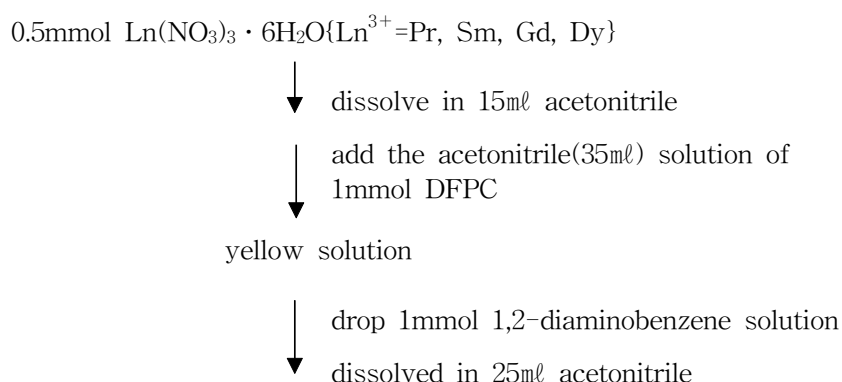
300ml chloroform에 manganese(IV) oxide(80g)와 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol을 부유상태로 만든 후 실온에서 휘젓는다. 이 혼합물을 3시간 정도 교반하면

phenol은 녹으며, 4일간 계속 저어 준 다음에 여과하여 얻은 침전물을 chloroform으로 철저히 세정한다. 이 때 chloroform을 매 번 200ml로 3회 이상 실시한다. 최초 여액(filtrate)과 3회 이상의 세척액(washings)을 합하여 휘발시키면 연한 노란색 고체가 용이하게 생성된다. 이것을 원심분리기(12,000rpm, 4°C)에서 검정색 MnO₂ 불순물들을 제거한 다음 silica-gel column에서 chloroform : ethyl acetate(10:1) 혼합용매로 분리하여 첫 번째 화합물들을 얻어 휘발시키면 고순도의 생성물을 얻을 수 있다. 이 생성물은 GC/Mass 및 NMR 스펙트럼으로 확인하였다.⁵⁶⁾

3) 란탄족 착물{[Ln(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)](NO₃)₂ · xH₂O} 합성

DFPC(1mmol)의 acetonitrile(35ml)과 Ln(NO₃)₃ · 6H₂O(0.5mmol)의 acetonitrile(15ml) 용액에 1,2-diaminobenzene(1mmol)의 acetonitrile(25ml) 용액을 첨가한다. 이 혼합용액을 저으면, 용액 색깔의 변화(등자색 → 진한 붉은색)가 관찰되며 30분 이내에 짙은 갈색 결정이 용기 기벽에 석출되기 시작한다. 6시간 정도 더 용액을 교반시킨 후에 고체 생성물을 분리하여 acetonitrile과 chloroform으로 3회 이상 되풀이 세척한다. 이 생성물은 CaCl₂을 넣은 vacuum desiccator에 건조·보관하면서 화학반응에 이용한다.^{57,58)}

Scheme 1. Preparation of [Ln(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)](NO₃)₂ · xH₂O



yellow mixture

↓ stir continuously(6hr.)
{color change(light purple → dark red)}

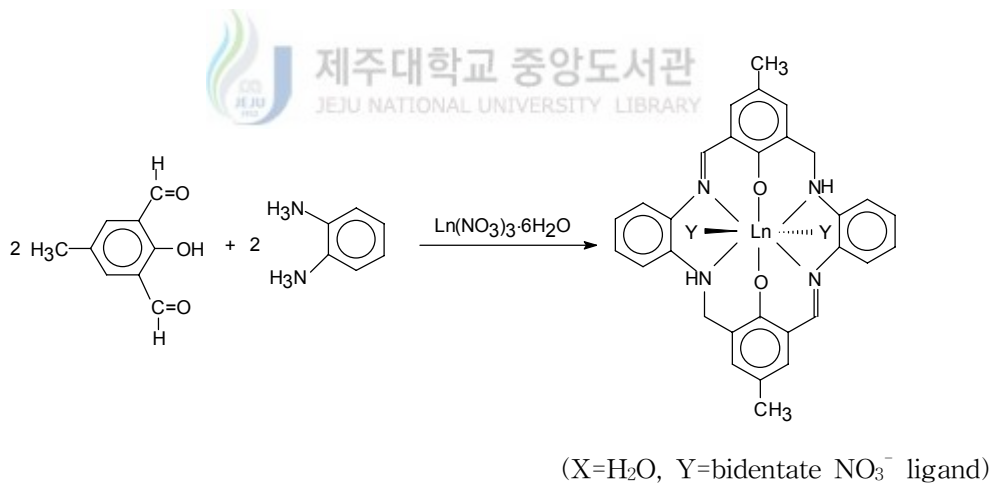
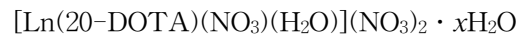
dark red precipitate

↓ filter

crude crystal

↓ wash with acetonitrile and chloroform
over 3 times

↓ dry in vacuum desiccator



3. 용액제조 및 흡수스펙트럼 측정

[Ln(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺을 methanol에 수 일 방치함으로서 생성되는 [Ln(20-

DOTA)(NO₃)(CH₃OH)]²⁺ 착이온을 CH₃OH와 보조리간드(auxiliary ligand ; pyridine, imidazole, triethylamine, diethylamine, piperidine, salicylic acid, *p*-chlorobenzoic acid, benzoic acid, acetic acid, 4-bromophenol, *o*-phenylenediamine, 1,10-phenanthroline, ethylenediamine, oxalic acid, malonic acid, acetylacetone) 간의 치환반응에서 흡수스펙트럼 측정을 위한 착물의 농도는

$$[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}] = 6.80 \times 10^{-5} \sim 9.92 \times 10^{-5}\text{M}$$

$$[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}] = 2.34 \times 10^{-5} \sim 9.92 \times 10^{-5}\text{M}$$

$$[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}] = 6.95 \times 10^{-5} \sim 8.90 \times 10^{-5}\text{M}$$

$$[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}] = 7.20 \times 10^{-5} \sim 1.05 \times 10^{-4}\text{M}$$

이였으며, 보조리간드의 농도는

$$[\text{pyridine}] = 4.72 \times 10^{-4} \sim 2.72 \times 10^{-2}\text{M}$$

$$[\text{imidazole}] = 6.94 \times 10^{-5} \sim 3.04 \times 10^{-3}\text{M}$$

$$[\text{triethylamine}] = 1.44 \times 10^{-4} \sim 2.88 \times 10^{-3}\text{M}$$

$$[\text{diethylamine}] = 1.44 \times 10^{-4} \sim 2.88 \times 10^{-3}\text{M}$$

$$[\text{piperidine}] = 2.16 \times 10^{-4} \sim 2.88 \times 10^{-3}\text{M}$$

$$[\text{salicylic acid}] = 1.44 \times 10^{-4} \sim 2.88 \times 10^{-3}\text{M}$$

$$[\textit{p}\text{-chlorobenzoic acid}] = 1.25 \times 10^{-4} \sim 1.08 \times 10^{-3}\text{M}$$

$$[\text{benzoic acid}] = 4.00 \times 10^{-4} \sim 3.20 \times 10^{-3}\text{M}$$

$$[\text{acetic acid}] = 1.44 \times 10^{-4} \sim 1.15 \times 10^{-3}\text{M}$$

$$[\text{4-bromophenol}] = 3.60 \times 10^{-4} \sim 2.88 \times 10^{-3}\text{M}$$

$$[\textit{o}\text{-phenylenediamine}] = 1.44 \times 10^{-4} \sim 2.88 \times 10^{-3}\text{M}$$

$$[\text{1,10-phenanthroline}] = 7.20 \times 10^{-4} \sim 2.88 \times 10^{-3}\text{M}$$

$$[\text{ethylenediamine}] = 1.04 \times 10^{-4} \sim 9.00 \times 10^{-4}\text{M}$$

$$[\text{oxalic acid}] = 6.80 \times 10^{-5} \sim 1.08 \times 10^{-3}\text{M}$$

$$[\text{malonic acid}] = 6.75 \times 10^{-5} \sim 8.40 \times 10^{-4}\text{M}$$

$$[\text{acetylacetonate}] = 1.44 \times 10^{-4} \sim 1.15 \times 10^{-3} \text{M}$$

범위의 것을 취하였다. 이와 같은 methanol 용액 제조시 이온강도(ionic strength, μ)는 NaClO_4 로 $\mu = 0.1$ 이 되도록 하였다. 란탄족(III) 이온은 전형적 굳은 산(hard acid)이므로, 이들은 F, O가 주계원자인 리간드와 우선적으로 결합할 것이라는 사실과 거대고리 리간드의 입체적 인자를 고려하면 $[\text{Ln}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ 의 H_2O 가 methanol에 의해 천천히 치환되는 사실을 이해할 수 있을 것이다. 물론, $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9$ 일 때보다 $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{OH})_9$ 착물일 때 보조리간드와 치환반응이 더욱 용이하게 일어날 것이다. 화학평형에 필요한 자료(흡광도) 측정은 KONTRON UVICON 860 spectrophotometer를 이용하였다.



IV. 결과 및 고찰

1. lanthanide(III) 이온의 수화 엔탈피(ΔH_{hyd} .)

d -궤도함수의 전이원소와 대비할 때, lanthanide 이온은 주로 정전기적 상호작용에 의해 착물을 형성한다. 즉, lanthanide 이온이 착물을 형성할 때 이온-쌍극자 모형 (ion-dipole model)이 Lewis 산-염기(궤도함수 중첩) 이론보다 더 우세하다. 이것은 $4f$ 궤도함수의 공유결합에 대한 저항성과 양이온의 높은 전하밀도(charge density)에 기인한다. 결합에 관여하는 주된 힘이 정전기적 인력이기 때문에 기하학적 구조의 명료성이 떨어지며, 리간드장 영향(ligand field effect)은 다른 전이금속 착물에서 만큼 중요하지는 않다. 이 사실은 원자번호(atomic number)에 대해 수화에너지(ΔH_{hyd} .) 변화 결과로부터 명백히 고찰할 수 있다. ΔH_{hyd} 가 lanthanide(III) 이온 계열을 통해 한결같이 증가하고 있는 것은 이온-쌍극자 상호작용으로부터 예상할 수 있다. $[M(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ 착이온은 lanthanide-halide 염을 물에 용해시키면 얻을 수 있다. 용액에서 lanthanide의 배위수(coordination number)는 금속의 특성과 측정 방법 등에 따라 6~9 범위에서 변한다. 몇 가지 착물의 침전물이 보고되어 있는데, Nd와 Sm은 수화된 bromate 염 $\{M(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}$ 을 형성한다. 이 때 착물은 9배위 중이며 물분자는 금속에 대해 삼모 삼각 프리즘(tricapped trigonal prism)을 형성한다.⁵⁹⁾

2. $[\text{Ln}(\text{20-DOA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 착물의 전자 흡수스펙트럼

lanthanide 이온의 흡수스펙트럼은 lanthanide의 정성적인 검출과 정량적 측정에 유용하다. lanthanide 원소는 종종 사람과 동물에 약품 투여를 위한 생물학적 추적자

(biological tracer)로서 유용하다. 이것은 분광학적으로 lanthanide 원소가 신체내에서 용이하게 추적되기 때문이다. 즉, 이 원소들은 날카로운 흡수 peak를 특성적으로 발현시키기 때문에 추적자 역할을 할 수 있다.⁶⁰⁾

+3가 란탄족 이온은 고체상태 및 수용액에서 고유의 색깔을 띠고 있다. 이들의 색깔은 홀 f -전자(unpaired f electron) 수에 의존한다. f^n 전자를 가지고 있는 원소는 $(14-n)$ 전자를 지니고 있는 것과 같은 색깔을 나타낸다. 그러나, 원자가상태(valency state)가 상이한 원소로서 등전자 이온인 경우에는 색깔이 같지 않다. 란탄족 계열 화합물의 색깔은 특별한 파장의 광이 가시선 영역에서 흡수되기 때문에 나타나는데, 이 때 결정장 분리(crystal field splitting)보다 스핀-궤도 짝지음(spin-orbital coupling)이 더 중요하다. Lu^{3+} 이온을 제외한 란탄족 이온은 스펙트럼의 가시선 혹은 근-자외선을 흡수하며, 이 때 $f-f$ 전이에 의해 색깔이 발현된다. 이 전이는 Laporte 금지이지만, 선택규칙의 완화로 인해 연한 색깔을 관찰할 수 있다.

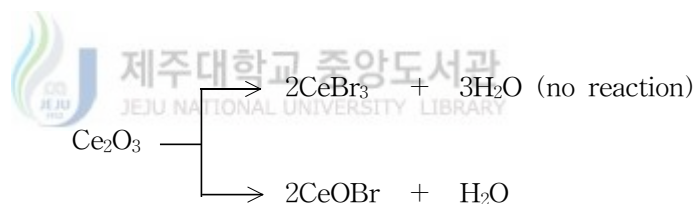
f -궤도함수는 원자내부에 침투되어 있어, 이들은 화학적 주위의 인자(리간드 수 및 성질)와 리간드 진동으로부터 차폐되어 있다. 그래서, 흡수띠의 위치(색깔)는 상이한 리간드에 대해 별로 변하지 않는다. 또한, 이 띠는 보통 날카롭게 표현되므로, 란탄족 원소는 기기의 파장 검정(wavelength calibration)에 이용된다. 란탄족 원소인 경우는 $4f \rightarrow 5d$ 전이도 가능하며, 이 때는 피이크의 폭이 넓게 됨과 동시에 위치가 리간드의 성질에 의하여 영향을 받는다.⁶¹⁾

본 연구에 이용한 $[\text{Ln}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 착물의 흡수스펙트럼은 $f-f$ 전이보다는 $f-d$ 전이에 기인할 것으로 생각할 수 있다. 또한, Ln^{3+} 이온의 색깔이 무색인 경우에도, $[\text{Ln}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 착물의 용액 색깔이 짙게 나타난 것(혈적색)은 리간드로부터 금속으로 전하이동에 의한 전하이동 전이(charge transfer transition)와 관련이 있을 것이다(Figure 1~61). 자유리간드, DOTA는 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ 전이에 기인하는 것으로 265, 349, 374nm에서 흡수를 일으킨다. Gd^{3+} 착물의 경우는 280, 420nm에서 관찰할 수 있다. 4종의 착물에서 전하이동 전이에 의한 것은 238nm 부근에서 나타나는 shoulder spectrum이다. Ln^{3+} 착물의 CH_3OH 용액을 2일간 방치한 후 스펙트럼에서는 320, 338, 400nm 근처에서 흡수띠가 인지된다. 즉, 360nm에 흡수띠는 사라지고 320, 338nm에서는 새로운 띠가 나타난다. 이 결과는

$[\text{Ln}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 에서 물분자가 천천히 methanol에 의해 치환됨을 알 수 있다. 이들 착물의 methanol 용액을 1개월 정도 방치한 후에도 흡수 스펙트럼은 변하지 않는다.

3. lanthanide 착물의 기하구조

lanthanide(Ln^{3+}) 이온은 hard acid이기 때문에 F^- 를 제외한 halide에 비해 산소주계와 더 유리하게 상호작용을 할 것이다. 그래서, lanthanide-halide는 흡수성(hygroscopicity)을 가지고 있으며 아주 물에 잘 용해 - CeCl_3 는 4M 수용액 제조 가능 - 한다. 또한, cerium(III) oxide와 HBr을 반응시키면 CeBr_3 보다는 oxybromide가 생성된다.



Ln^{3+} 이온이 CO , CN^- , 그리고 유기금속기(organometallic group)와 안정한 착물을 형성하는 경우는 드물다. 이런 사실은 4f 궤도함수가 효과적으로 차폐되어 있어 이 궤도함수가 π -역결합(π -back bonding)에 관여할 수 없기 때문이다.

비수착물(nonaqueous complex)들 중에 $\text{K}_3[\text{La}(\text{NH}_2)_6]$ 은 동일한 6개의 La-N 결합을 가지는 것으로 팔면체 분위기를 가진다. 그러나, $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ 의 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ 착음이온에서 Ce의 배위수는 12이다. 이 때 6개의 NO_3^- 이온은 대략 팔면체 구조를 형성하며 bidentate 리간드로서 산소가 주계원자로 작용한다. [Table 2]는 두자리 리간드가 몇 가지 금속과 착물을 형성할 때 기하구조에 대해 정리한 것이다. lanthanide(III) 이온은 chelate 혹은 거대고리 리간드와 착물을 형성하면 안정성이 훨씬 증가한다. Ln^{3+} 이온이 hard acid이기 때문에 chelate 혹은 거대고리의 주계원자가 산소

일 때 결합이 더욱 효과적일 것이다. 그래서, Ln^{3+} 이온은 acac(acetylacetonate), EDTA, crown ether, cryptand 등과 안정한 착물을 형성한다.

본 실험에 이용한 착물, $[\text{Ln}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ 은 9배위 기하구조를 가진다. 그런데, 한자리 리간드 착물은 chelating ligand 착물보다 안정성이 감소함으로써 $[\text{Ln}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ 의 methanol 용액은 2일 정도 경과하면 methanol에 의해 H_2O 가 치환된다.

Table 2. Simplified shapes of some complexes based on the mean positions of bidentate ligands.

Coordination Number	Figure Described by Positions of Ligand Atoms	Figure Described by Mean Position of Ligand	Examples
4	Tetrahedron(D_{2d})	Linear	$\text{Be}(\text{acac})_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2^a$
6	Octahedron ^b (D_3)	Trigonal plane	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3$
8	Dodecahedron(D_{2d})	Tetrahedron	$\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_4^-$
	Square antiprism(D_{4d})	Square plane	$\text{Zr}(\text{acac})_4$
10	“Bicapped” trigonal antiprism(C_1) ^c	Trigonal bipyramid	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_5^{2-}$
12	Icosahedron(T_h)	Octahedron	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{3-}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}$

^aThe structure of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in the vapor is distorted tetrahedral; the O-Cu-O angle is 70° .

^bThe octahedron is distorted toward the trigonal prism because of the small “bite” of the ligand. The simplified shape would still be trigonal planar even if the structure were the trigonal prism.

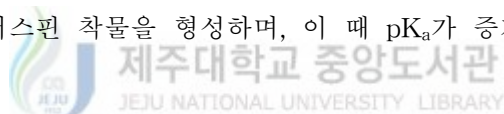
^cEach cap is a bidentate nitrate ligand.

이 때 평형상수는 보조리간드를 한자리 리간드(monodentate ligand(La^m); pyridine, imidazole, triethylamine, diethylamine, piperidine, salicylic acid, *p*-chlorobenzoic acid, benzoic acid, acetic acid, 4-bromophenol)와 두자리 리간드(bidentate ligand; *o*-phenylenediamine, 1,10-phenanthroline, ethylenediamine, oxalic acid, malonic acid, acetylacetone)로 나누어 계산할 수 있다. $[Ln(20-DOTA)(NO_3)(CH_3OH)]^{2+}$ 착이온과 한자리 리간드 및 두자리 리간드 간의 평형상수는 각각 (14), (30)식으로부터 얻었다. 착물과 한자리 리간드가 반응할 때 (14)식에서 각 착물에 대한 ϵ_0 , ϵ_1 는 각각 $[Ln(20-DOTA)(NO_3)(CH_3OH)]^{2+}$, $[Ln(20-DOTA)(NO_3)(La)]^{(2-m)+}$ 이온 중의 몰흡광계수를 나타낸다. $[Ln(20-DOTA)(NO_3)(CH_3OH)^{2+}]$ 를 일정하게 유지하고 $[La^m]$ 를 변화시킴으로써 ϵ_T 를 얻을 수 있다(Figure 1~61). 그래서, (14)식의 $1/[La^m]$ 에 대해 $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ 를 도시한 결과의 선형 기울기로부터 K 값을 얻을 수 있다(Figure 70~106). 또한, 보조리간드로 두자리 리간드(B^m)가 반응할 경우에 흡수 스펙트럼은 Figure 1~61에서 고찰할 수 있으며, (30)식에서 $[M]_T = [Ln(20-DOTA)(NO_3)(CH_3OH)^{2+}] + [Ln(20-DOTA)(NO_3)(B)^{(2-m)+}]$, $[B]_T = [B^m] + [Ln(20-DOTA)(NO_3)(B)^{(2-m)+}]$, 그리고 $[M] = A_\infty / \ell \epsilon$ 가 성립한다.

개개의 lanthanide 거대고리 착물과 반응하는 보조리간드는 주게원자(donor atom)와 결합자리수에 따라 나누어 고찰할 수 있다. 거대고리 착물과 이들 보조리간드 간의 평형상수 계산 결과는 Table 3~10에 정리하였다. 이 결과들을 보조리간드의 산해리상수(pK_a)에 대해 도시함으로서 착물과 보조리간드 간의 상호작용 경향성을 용이하게 살펴볼 수 있다(Figure 107~122).

일반적으로 보조리간드로 이용되는 imidazole은 σ - 및 π -전자주게 리간드로 작용하는 반면에 pyridine 보다 빈약한 π -받게(π -acceptor) 성질을 지니고 있다. 그렇지만, imidazole π -주게(π -donor) 성질이 중요한 역할을 할 때도 있고, 그렇지 않을 때도 있다. $[(NH_3)_5Co(5-CH_3-imH)]^{3+}$ 의 착물의 경우에는 Co(III), 저스핀(low spin) d^6 이온은 낮은 에너지의 빈 π 궤도함수를 가지고 있지 않기 때문에 유효한 π -받게 역할을 할 수 없어 imidazole은 π -주게로서 중요하지 않다. 그러나, 저스핀 Fe(III), Ru(III) 착물은 주게원자로부터 π 전자밀도를 수용할 수 있다. 그런데,

pyridine은 imidazole처럼 고에너지의 HOMO를 가지고 있지 않기 때문에 양호한 π -주게 imidazole과 달리 pyridine은 훨씬 약한 π -주게로 작용한다. pyridine의 π -받게 세기는 보통 정도로 취급된다. 이것은 pyridine의 LUMO가 양호한 π -받게로 알려져 있는 pyrazine의 것만큼 에너지가 낮지 않기 때문이다. 그러나, 진입리간드 (entering ligand)로서 pyridine과 imidazole은 σ {ligand \rightarrow Co(III)} 및 π {Co(III) \rightarrow ligand} 결합을 나타내는 것으로 생각할 수 있다. 전자끄는 리간드(electron withdrawing ligand)는 π -결합을 촉진시키고, 전자주는기(electron donating ligand)는 σ -결합을 유리하게 하기 때문에 반응 착물과 진입리간드 간에 평형상수는 pK_a 값에 따라 변하게 될 것이다. (octaethylporphinato)iron(III) methoxide, [Fe(OEP)(MeO)]에 imidazole 첨가생성물의 평형상수(K)를 조사해 보면 L=2-R-imH(입체적 장애가 존재하는 종)의 $pK_a(LH^+)$ 가 작을수록 K 값이 크게 됨을 알 수 있다. 이 때 methoxide 리간드와 2-R-imH의 N-H 부분 간의 수소결합 생성은 Fe-OMe 결합을 약화시키는 것으로 보고된 바 있다. 그러나, [Fe(OEP)(MeO)]와 입체장애가 배제된 imidazole 간의 평형반응은 6배위 저스핀 착물을 형성하며, 이 때 pK_a 가 증가할수록 K 가 증가함을 관찰할 수 있다.^{63,64}



본 실험에 이용한 [Ln(20-DOTA)(NO₃)(CH₃OH)]²⁺ 착이온과 주게원자가 N이면서 한자리 리간드인 pyridine, imidazole, triethylamine, diethylamine, piperidine 간의 화학평형상수를 고찰해보면 리간드의 pK_a 값 및 N-H 부분과 착이온에 존재하는 NO₃⁻ 이온 간의 수소 결합 형성이 중요한 인자로 작용하고 있음을 알 수 있다. 한자리 리간드들의 pK_a 값이 증가할수록 K 가 증가하지만, triethylamine의 경우는 N-H 부분의 부재에 의해 nitrate 이온과 수소결합을 형성할 수 없기 때문에 착물의 lanthanide 금속과 용이하게 결합함을 알 수 있다. 그래서, 보조리간드가 triethylamine의 경우에 가장 큰 평형상수를 가지는 것으로 생각할 수 있다.

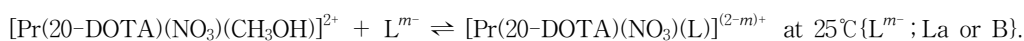
주게원자가 O이면서 한자리 리간드인 salicylic acid, *p*-chlorobenzoic acid, benzoic acid, acetic acid, 4-bromophenol들이 [Ln(20-DOTA)(NO₃)(CH₃OH)]²⁺ 과 첨가생성물을 형성할 때 평형상수는 pK_a 가 증가할수록 감소한다. 이 결과는 보조리간드의 산도가 증가할수록 O가 주게원자 역할을 용이하게 할 수 있기 때문이다. 산도가 낮으면 보조리간드의 -O-H 부분이 착물의 NO₃⁻ 이온과 수소결합을 형성할 가능성이 커지

기 때문에 착물의 중심금속과 첨가생성물이 형성될 확률이 감소한다.

lanthanide(III)-전이금속 착물과 두자리 리간드(주계원자 N) 간의 첨가생성물에서 평형상수 변화 경향은 보조리간드의 ($\sigma+\pi$)-결합 능력과 관계가 있음을 알 수 있다. 물론, 이 결과에는 입체적 장애도 고려되어야 하지만 π -역결합(back bonding)이 상당히 중요한 인자로 작용하고 있을 것이다. 특히, 입체효과는 chelate 형성과 관련한 생성상수에 중요한 영향을 미친다. 이것은 고리가 완결될 때 기하학적으로 난제가 개입하기 때문이다. 일반적으로 5-, 6-원 킬레이트 고리가 안정하며, 이 때 전자비편재화가 일어날 수 있으면 더욱 유리할 것이다. *o*-phenylenediamine, 1,10-phenanthroline, ethylenediamine는 5-원 고리 착물을 형성하며, 이들 중에 1,10-phenanthroline의 경우에 전자비편재화가 가장 용이하게 일어날 것이다. 그러나, pK_a 와 입체적 효과 때문에 *o*-phenylenediamine의 경우에 생성상수가 가장 클 것이다.

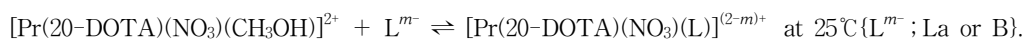
$[Ln(20\text{-DOTA})(NO_3)(CH_3OH)]^{2+}$ 착이온에 보조리간드의 주계원자가 O인 두자리 리간드의 첨가생성물의 형성에도 pK_a , 입체효과, 수소결합 등이 관여하고 있음을 알 수 있다. 6-원 킬레이트 고리를 형성하는 malonic acid와 acetylacetonone의 경우보다 5-원 고리를 형성하는 oxalic acid인 경우에 입체장애가 적으면서 pK_a 가 작기 때문에 K 가 가장 클 것이다. acetylacetonone은 분자내부 수소결합과 착물에서 NO_3^- 의 N-O 부분과 수소결합이 형성될 가능성이 크기 때문에 보조리간드의 주계원자 O와 금속이 결합하기가 어려워 평형상수가 상당히 적을 것이다.

Table 3. Equilibrium constants for the reaction



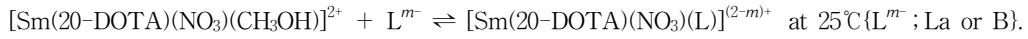
	$K(\log K)$	K_1^a	K_2^a	
Monodentate Ligand(La)	pyridine	109.50(2.04)	1.16×10^5	-
	imidazole	1716.20(3.23)	9.77×10^6	-
	triethylamine	10371.00(4.02)	6.31×10^{10}	-
	diethylamine	2268.52(3.36)	6.31×10^{10}	-
	piperidine	4289.47(3.63)		-
Bidentate Ligand(B)	<i>o</i> -phenylenediamine	182.22(2.26)	2.95×10^4	1.00×10^2
	1,10-phenanthroline	45.20(1.66)	7.25×10^4	-
	ethylenediamine	21.10(1.32)	4.46×10^{10}	3.33×10^7

Table 4. Equilibrium constants for the reaction



	$K(\log K)$	K_1^a	K_2^a	
Monodentate Ligand(La)	salicylic acid	5844.00(3.77)	9.52×10^2	-
	<i>p</i> -chlorobenzoic acid	1505.82(3.18)	7.24×10^3	-
	benzoic acid	998.11(3.00)	1.62×10^4	-
	acetic acid	706.34(2.85)	5.75×10^4	-
	4-bromophenol	100.00(2.00)	2.19×10^9	-
Bidentate Ligand(B)	oxalic acid	5993.74(3.78)	1.85×10^4	18.66
	malonic acid	17.97(1.25)	4.98×10^5	7.14×10^2
	acetylacetone	0.00127(-2.89)	1.00×10^9	-

Table 5. Equilibrium constants for the reaction



		$K(\log K)$	K_1^a	K_2^a
Monodentate Ligand(La)	pyridine	8.36(0.92)	1.16×10^5	-
	imidazole	138.00(2.14)	9.77×10^6	-
	triethylamine	2745.20(3.44)	5.25×10^{10}	-
	diethylamine	517.44(2.71)	6.31×10^{10}	-
	piperidine	1874.78(3.27)	1.32×10^{11}	-
Bidentate Ligand(B)	<i>o</i> -phenylenediamine	440.82(2.64)	2.95×10^4	1.00×10^2
	1,10-phenanthroline	13.73(1.14)	7.25×10^4	-
	ethylenediamine	2.78(0.44)	4.46×10^{10}	3.33×10^7

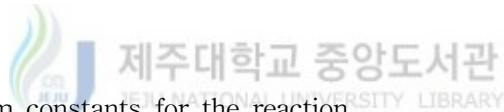
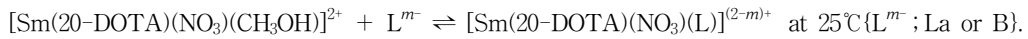


Table 6. Equilibrium constants for the reaction



		$K(\log K)$	K_1^a	K_2^a
Monodentate Ligand(La)	salicylic acid	1116.52(3.05)	9.52×10^2	-
	<i>p</i> -chlorobenzoic acid	788.00(2.90)	7.24×10^3	-
	benzoic acid	427.00(2.63)	1.62×10^4	-
	acetic acid	293.73(2.47)	5.75×10^4	-
	4-bromophenol	252.32(2.40)	2.19×10^9	-
Bidentate Ligand(B)	oxalic acid	248.58(2.41)	1.85×10^4	18.66
	malonic acid	7.53(0.88)	4.98×10^5	7.14×10^2
	acetylacetone	0.00825(-2.08)	1.00×10^9	-

Table 7. Equilibrium constants for the reaction



		$K(\log K)$	K_1^a	K_2^a
Monodentate Ligand(La)	pyridine	500.00(2.70)	1.16×10^5	-
	imidazole	781.98(2.89)	9.77×10^6	-
	triethylamine	4954.35(3.69)	5.25×10^{10}	-
	diethylamine	2720.58(3.43)	6.31×10^{10}	-
	piperidine	3299.67(3.52)	1.32×10^{11}	-
Bidentate Ligand(B)	<i>o</i> -phenylenediamine	215.25(2.33)	2.95×10^4	1.00×10^2
	1,10-phenanthroline	36.00(1.56)	7.25×10^4	-
	ethylenediamine	3.55(0.55)	4.46×10^{10}	3.33×10^7

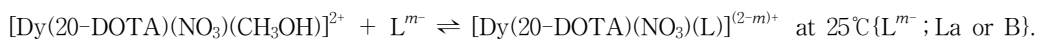


Table 8. Equilibrium constants for the reaction



		$K(\log K)$	K_1^a	K_2^a
Monodentate Ligand(La)	salicylic acid	1659.00(3.22)	9.52×10^2	-
	<i>p</i> -chlorobenzoic acid	250.00(2.40)	7.24×10^3	-
	benzoic acid	50.00(1.70)	1.62×10^4	-
	acetic acid	11.28(1.05)	5.75×10^4	-
Bidentate Ligand(B)	oxalic acid	169.62(2.23)	1.85×10^4	18.66
	malonic acid	26.50(1.42)	4.98×10^5	7.14×10^2
	acetylacetone	0.000175(-3.76)	1.00×10^9	-

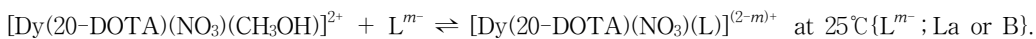
Table 9. Equilibrium constants for the reaction



	$K(\log K)$	K_1^a	K_2^a	
Monodentate Ligand(La)	pyridine	1943.33(3.29)	1.16×10^5	-
	imidazole	2106.16(3.32)	9.77×10^6	-
	triethylamine	13864.60(4.14)	5.25×10^{10}	-
	diethylamine	4882.30(3.69)	6.31×10^{10}	-
	piperidine	10883.00(4.04)	1.32×10^{11}	-
Bidentate Ligand(B)	<i>o</i> -phenylenediamine	846.15(2.93)	2.95×10^4	1.00×10^2
	1,10-phenanthroline	120.83(2.08)	7.25×10^4	-
	ethylenediamine	2.31(0.36)	4.46×10^{10}	3.33×10^7



Table 10. Equilibrium constants for the reaction



	$K(\log K)$	K_1^a	K_2^a	
Monodentate Ligand(La)	salicylic acid	1472.37(3.17)	9.52×10^2	-
	benzoic acid	800.00(2.90)	1.62×10^4	-
	acetic acid	166.98(2.22)	5.75×10^4	-
Bidentate Ligand(B)	oxalic acid	1031.67(3.01)	1.85×10^4	18.66
	malonic acid	11.59(1.06)	4.98×10^5	7.14×10^2
	acetylacetone	0.000291(-3.54)	1.00×10^9	-

(3) 주게원자가 “N”이면서 두자리 리간드(bidentate ligand)일 때 평형상수의 변화 경향은 보조리간드의 π -역결합과 입체장애가 주요한 인자로 작용하고 있을 것이다. 이 때 평형상수는 다음처럼 증가한다.



(4) 주게원자가 “O”인 두자리 리간드의 경우에는 이들의 pK_a 가 증가할수록 평형상수는 감소(oxalic acid > malonic acid > acetylacetonone)한다. 이 결과는 보조리간드의 산도가 증가하면 “O”의 σ -결합 능력이 증가하기 때문일 것이다. 물론, 착물과 보조리간드 간의 수소결합 생성도 인자로 관여하고 있을 것이다. 특히, acetylacetonone의 경우에 평형상수 값이 현저히 작은 것은 입체효과가 주요한 요인일 것이다.



VI. 참고 문헌

1. R. W. Alder, 1989, *Chem. Rev.*, *89*, 1215.
2. R. W. Alder, 1990, *Tetrahedron*, *46*, 683.
3. G. R. Weisman, M. E. Rogers, and E. H. Wong, 1990, *J. Am. Chem. Soc.*, *112*, 8604.
4. (a) Part 1. this paper, as well as Part 2 are based on the following dissertation : Garr. C. D. Adocobinamide Equilibria and Co-C Bond Cleavage Kinetic Studies : Mechanistic Probes into the Function of Coenzyme B₁₂'s Axial Base. Ph. D. Dissertation. February 1993. (b) Part 2. Garr. C. D. : Sirovatkka. J. M. : Finke. R. G. manuscript in preparation.
5. J. P. Bouquiere, J. L. Finney, M. S. Lehmann, P. F. Lindley, and H. F. J. Savage, 1993, *Acta Crystallogr.*, *B49*, 280~295.
6. L. Randaccio, N. Bresciani-Pahor, E. Zangrando, and L. G. Marzilli, 1989, *Chem. Soc. Rev.*, *18*, 225.
7. F. Mancia, N. H. Keep, A. Nakagawa, P. F. Leadlay, S. McSweeney, B. Rasmussen, P. Böske, O. Diat, and P. R. Evans, 1996, *Structure*, *4*, 339.
8. E. G. N. Marsh, 1995, *Biochemistry*, *34*, 7542.
9. T. Toraya, S. Miyoshi, M. Mori, and K. Wada, 1994, *Biochem. Biophys. Acta*, *1204*, 169-175.
10. R. Guillard and K. M. Kadish, 1988, *Chem. Rev.*, *88*, 1121.
11. K. M. Kadish, *Prog. Inorg.*, 1986, *Chem.*, *34*, 435.
12. L. G. Marzilli, M. F. Summers, N. Bresciani-Pahor, E. Zangrando, J. P. Charland, and L. Randaccio, 1985, *J. Am. Chem. Soc.*, *107*, 6880.
13. J. S. Summers, J. L. Peterson, and A. M. Stolzenberg, 1994, *J. Am. Chem. Soc.*, *116*, 7189.

14. E. Van Caemelbecke, S. Will, M. Autret, V. A. Adamian, J. Lex, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, E. Vogel, and K. M. Kadish, 1995, *Inorg. Chem.*, *34*, 184.
15. E. Vogel, S. Will, A. Schulze Tilling, L. Neumann, J. Lex, E. Bill, A. X. Trautwein and K. Wieghardt, 1994, *Angew. Chem*, *106*, 771.
16. D. Dolphin, D. J. Halko, and E. Johnson, 1981, *Inorg. Chem.*, *20*, 4348.
17. H. J. Callot and F. Metz, 1982, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 947.
18. K. M. Kadish, W. Koh, P. Tagliatesta, D. Sazou, R. Paolesse, S. Licoccia, and T. Boschi, 1992, *Inorg. Chem.*, *31*, 2305.
19. Y. Murakami, Y. Matsuda, K. Sakata, S. Yamada, Y. Tanaka, and Y. Aoyama, 1981, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *54*, 163.
20. J. Topich and J. Halpern, 1979, *Inorg. Chem.*, *18*, 1339.
21. R. Paolesse, S. Licoccia, G. Bandoli, A. Dolmella, and T. Boschi, 1994, *Inorg. Chem.*, *33*, 1171.
22. T. Boschi, S. Licoccia, R. Paolesse, P. Tagliatesta, G. Pelizzi, and F. Vitali, 1990, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 463~468.
23. S. Licoccia, M. Paci, R. Paolesse, T. Boschi, 1991, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 461~466.
24. M. Conlon, A. W. Johnson, W. R. Overend, D. Rajapaksa, and C. M. Elson, 1973, *J. Chem. Soc., Perkin Trans., I*, 2281.
25. R. Zanon, T. Boschi, S. Licoccia, R. Paolesse and P. Tagliatesta, 1988, *Inorg. Chim. Acta*, *145*, 175~177.
26. K. M. Kadish, B. C. Han, and A. Endo, 1991, *Inorg. Chem.*, *30*, 4502~4506.
27. K. M. Kadish, W. Koh, P. Tagliatesta, D. Sazou, R. Paolesse, S. Licoccia, and T. Boschi, 1992, *Inorg. Chem.*, *31*, 2305~2313.
28. R. Guillard, A. Zrineh, A. Endo, B. C. Han, C. Lecomte, M. Souhassou, A. Habbou, M. Ferhat, and K. M. Kadish, 1990, *Inorg. Chem.*, *29*, 4476.
29. J. E. Anderson, Y. H. Liu, and K. M. Kadish, 1987, *Inorg. Chem.*, *26*, 4147.
30. J. E. Anderson, C. L. Yao, and K. M. Kadish, 1987, *J. Am. Chem. Soc.*, *109*, 1106.

31. J. S. Summers, J. L. Peterson, and A. M. Stolzenberg, 1994, *J. Am. Chem. Soc.*, *116*, 7189~7195.
32. B. D. Martin and R. G. Finke, 1992, *J. Am. Chem. Soc.*, *114*, 585.
33. R. Craig, M. J. Colleen, A. A. Sanford, and E. A. Jaime, 1991, *Inorg. Chem.*, *30*, 2120~2129.
34. M. G. Elliot and R. E. Shepherd, 1987, *Inorg. Chem.*, *26*, 2067-2073.
35. D. Pavlović, S. Ašperger, Xh. Ahmeti, B. Cetina-Čižmek, B. Jurišić, and Z. Veksli, 1988, *Inorg. Chem.*, *27*, 1515.
36. S. Ašperger, G. Vrban, B. Cetina-Čižmek, and M. Orhanović, 1991, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1847.
37. M. K. Safo, G. P. Gupta, C. T. Watson, U. Simonis, F. A. Walker, and W. R. Scheidt, 1992, *J. Am. Chem. Soc.*, *114*, 7066.
38. M. S. A. Hamza and J. M. Pratt, 1994, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1377.
39. S. Ašperger, G. Vrban, B. Cetina-Čižmek, and M. Orhanović, 1991, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1847.
40. M. S. A. Hamza and J. M. Pratt, 1993, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1647.
41. M. P. Byfield, M. S. A. Hamza, and J. M. Pratt, 1993, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1641.
42. P. M. A. Gadsby, J. Peterson, N. Foote, C. Greenwood, and A. J. Thomson, 1987, *Biochem. J.*, *246*, 43.
43. C. A. Hitchcock, 1991, *Biochem. Soc. Trans.*, *19*, 782.
44. R. W. Taft, F. Anivia, M. Taagepera, J. Catalan, and J. Elguero, 1986, *J. Am. Chem. Soc.*, *108*, 3237.
45. S. Liu, L. Gelmini and R. C. Thompson, 1992, *J. Am. Chem. Soc.*, *114*, 6081.
46. U. Cassellato, S. Sitran, and P. A. Vigato, 1991, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2141.
47. K. D. Matthews, I. A. Kahwa, and G. L. Mcpherson, 1993, *Inorg. Chem.*, *32*, 1442.
48. A. Butler and R. G. Linck, 1984, *Inorg. Chem.*, *23*, 2227.

49. R. Sanzenbacher and H. Elias, 1996, *Inorganica Chimica Acta*, 246, 267.
50. D. J. Szalda, R. Sanzenbacher and H. Elias, 1994, *Inorg. Chem.*, 33, 5855.
51. E. J. Billo, 1984, *Inorg. Chem.*, 23, 2223.
52. D. J. Richens and A. G. Sykes, 1984, *Inorg. Chem.*, 23, 3065.
53. K. A. Connors, 1987, *Binding Constants*, John Wiley & Sons, New York, 141~147.
54. J. A. Dean, 1985, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 13~61.
55. Shozo Taniguchi, 1984, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 2683.
56. I. A. Kahwa and J. Selbin, 1987, *Inorganica Chimica Acta*, 126, 227.
57. V. Alexander, 1995, *Chem. Rev.*, 95, 273.
58. J. R. Morrow and K. A. Berback, 1992, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1903.
59. F. Calderazzo, C. D. Porta, and T. Wagner, 1995, *Inorganica Chimica Acta*, 240, 1.
60. S. Lis, Z. Wang, and G. R. Choppin, 1995, *Inorganica Chimica Acta*, 239, 139.
61. M. Berardini and J. Brennan, 1995, *Inorg. Chem.*, 34, 6179.
62. S. Asperger, G. Vrban, and M. Orhanovic, 1991, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1847.
63. M. P. Byfield and J. M. Pratt, 1992, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 214.
64. H. M. Marques, M. P. Byfield, and J. M. Pratt, 1993, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1633.

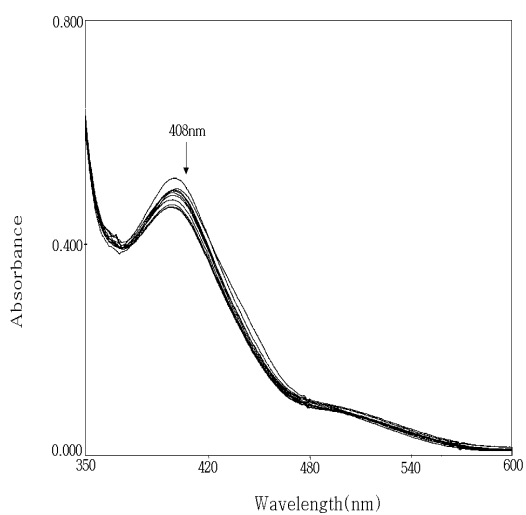


Figure 1. Spectral changes upon addition of pyridine to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

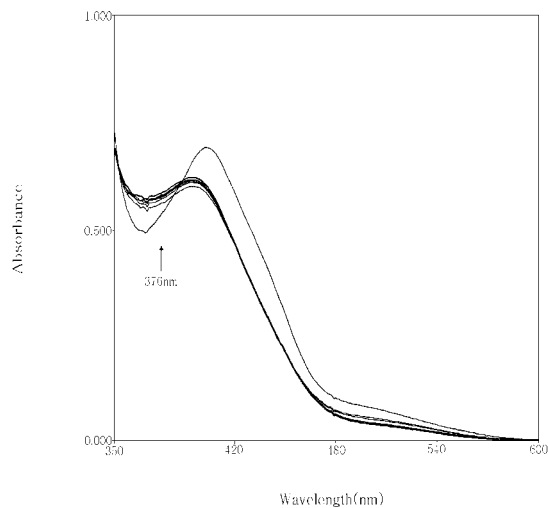


Figure 2. Spectral changes upon addition of triethylamine to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

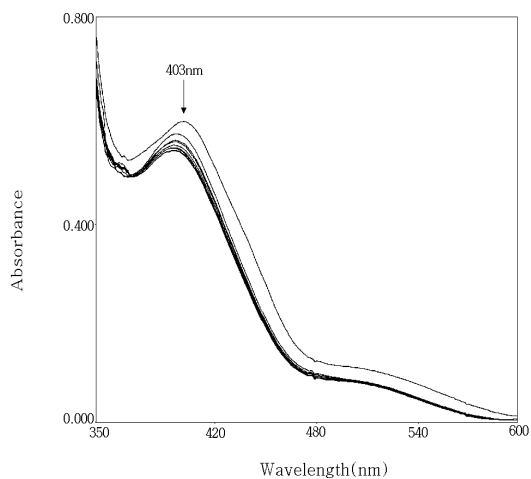


Figure 3. Spectral changes upon addition of imidazole to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

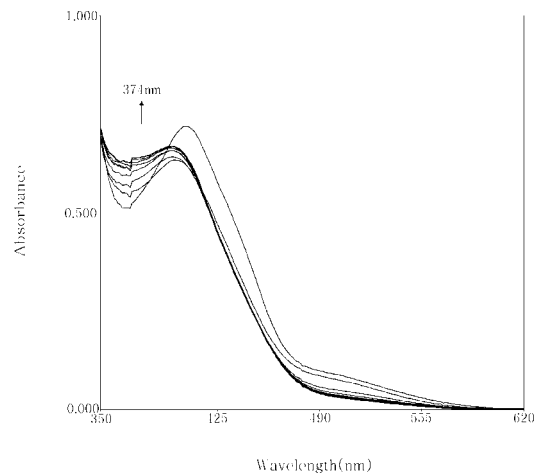


Figure 4. Spectral changes upon addition of diethylamine to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

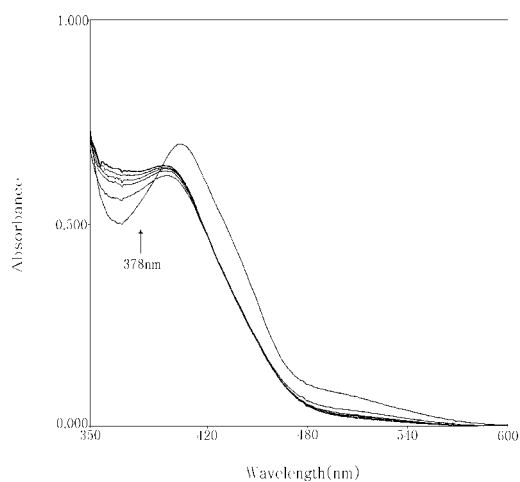


Figure 5. Spectral changes upon addition of piperidine to $[\text{Pr}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

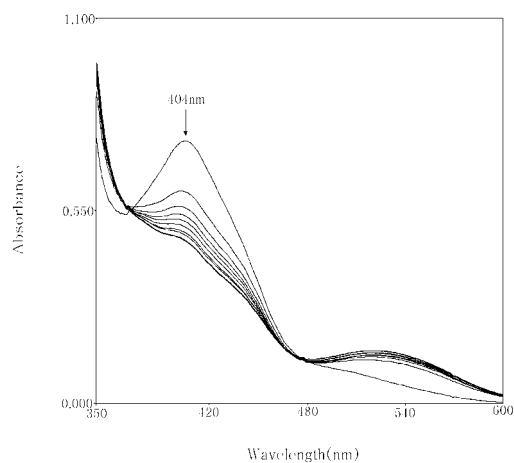
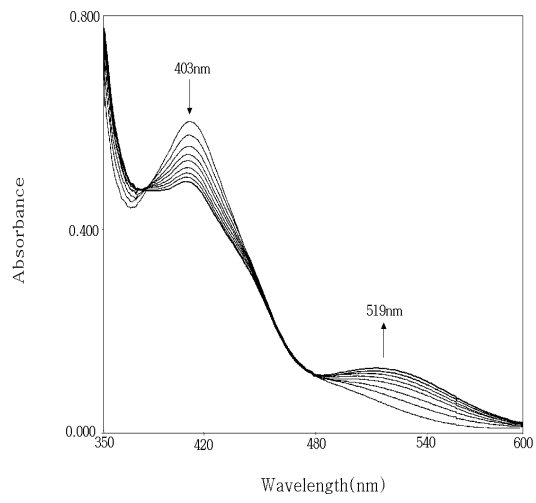


Figure 6. Spectral changes upon addition of *p*-chlorobenzoic acid to $[\text{Pr}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

Figure 8. Spectral changes upon addition of benzoic acid to $[\text{Pr}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.



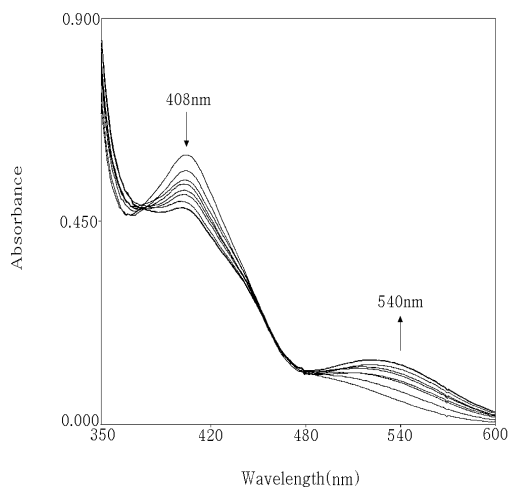


Figure 9. Spectral changes upon addition of acetic acid to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

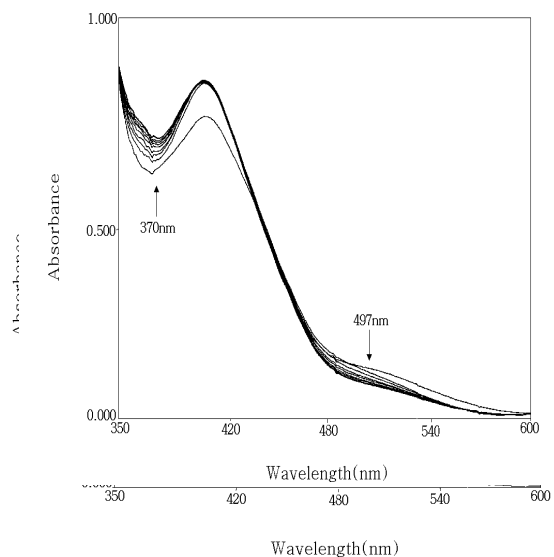


Figure 10. Spectral changes upon addition of 4-bromophenol to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.



Figure 12. Spectral changes upon addition of 1,10-phenanthroline to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

$(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.



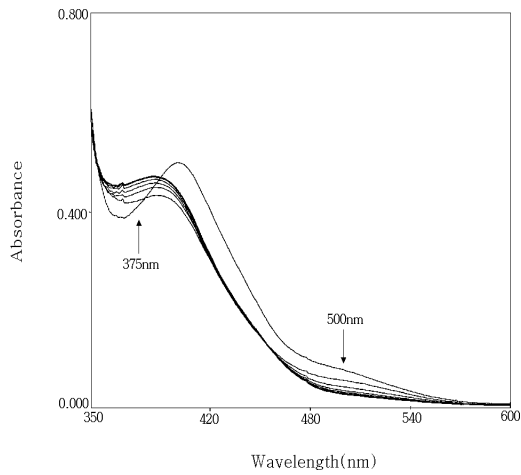


Figure 13. Spectral changes upon addition of ethylenediamine to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

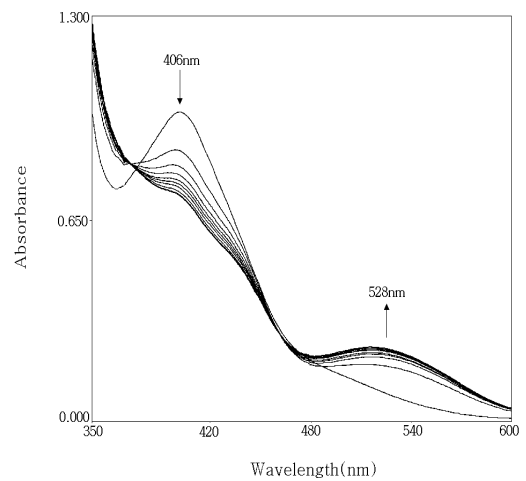


Figure 14. Spectral changes upon addition of malonic acid to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

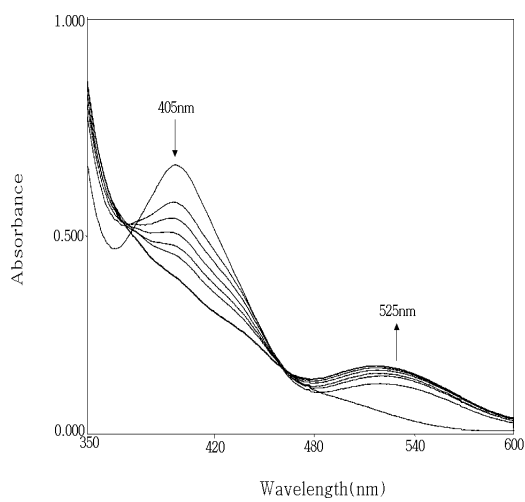


Figure 15. Spectral changes upon addition of oxalic acid to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

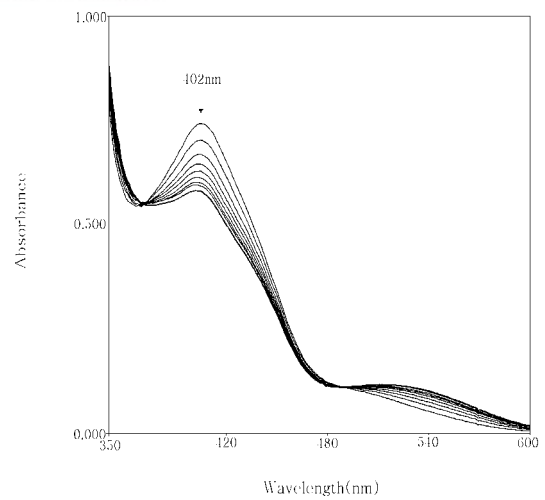


Figure 16. Spectral changes upon addition of acetylacetone to $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

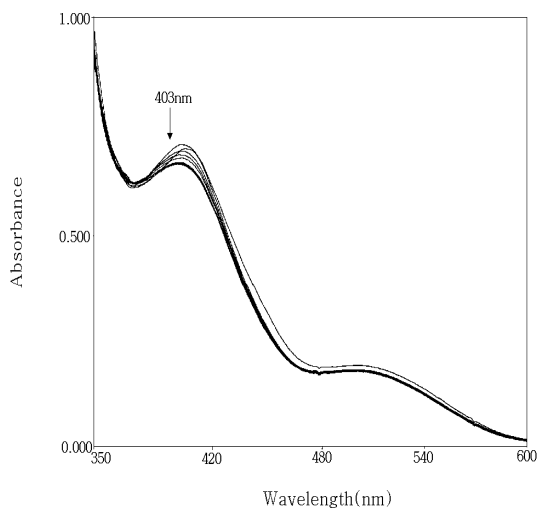


Figure 17. Spectral changes upon addition of pyridine to $[\text{Sm}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

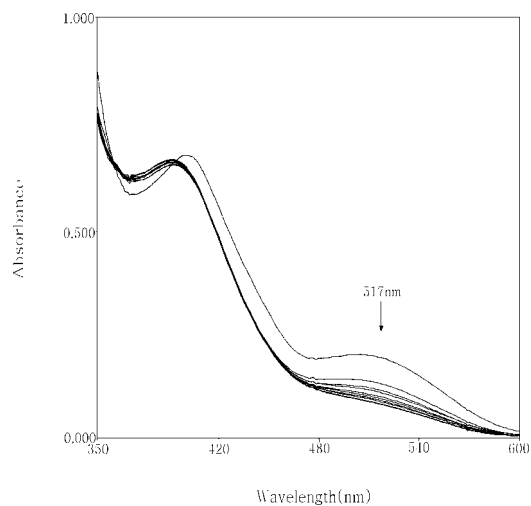


Figure 18. Spectral changes upon addition of triethylamine to $[\text{Sm}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

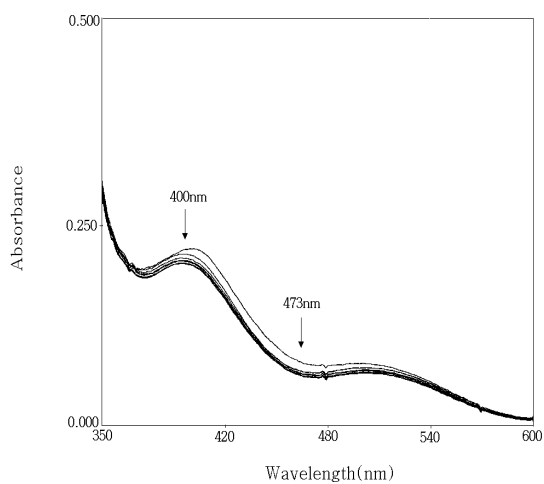


Figure 19. Spectral changes upon addition of imidazole to $[\text{Sm}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

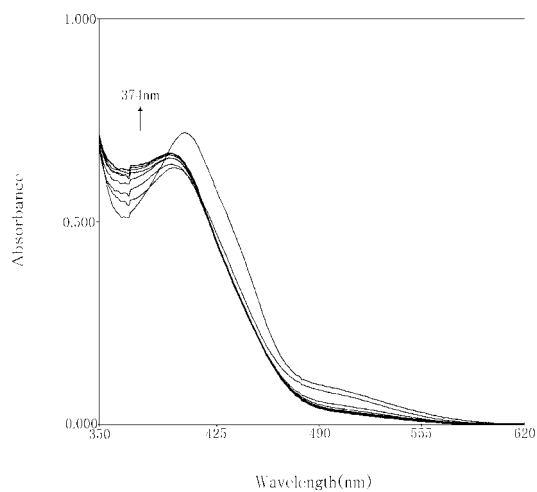


Figure 20. Spectral changes upon addition of diethylamine to $[\text{Sm}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

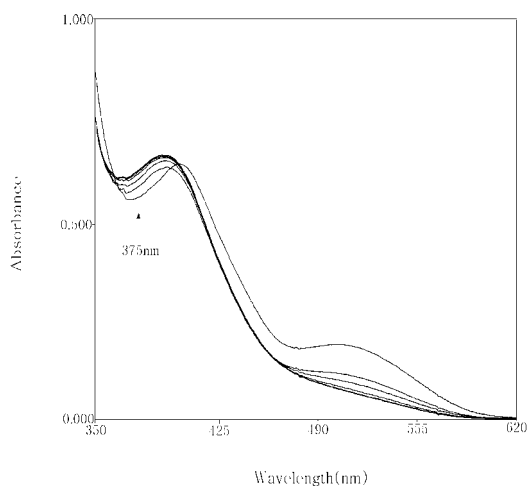


Figure 21. Spectral changes upon addition of piperidine to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

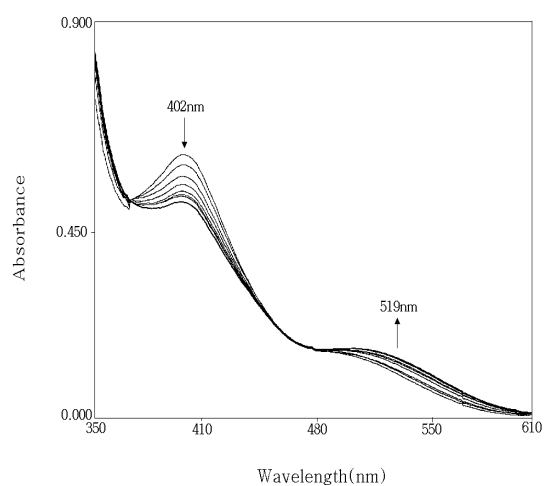


Figure 22. Spectral changes upon addition of *p*-chlorobenzoic acid to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

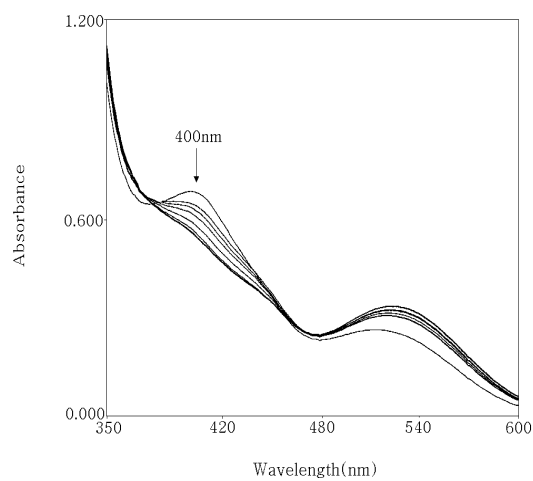


Figure 23. Spectral changes upon addition of salicylic acid to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

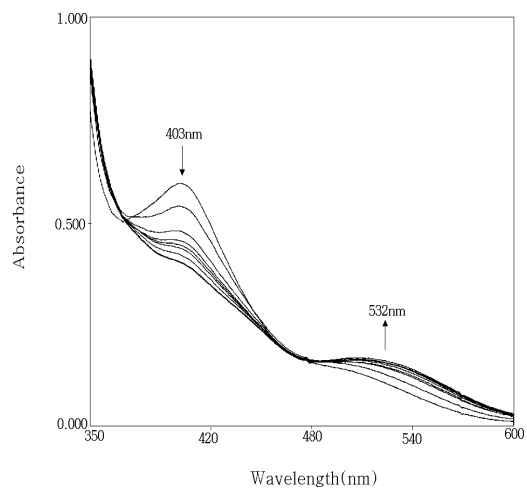


Figure 24. Spectral changes upon addition of benzoic acid to $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

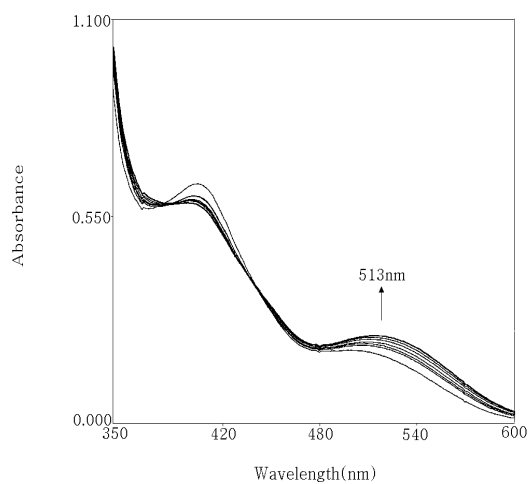


Figure 25. Spectral changes upon addition of acetic acid to $[\text{Sm}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

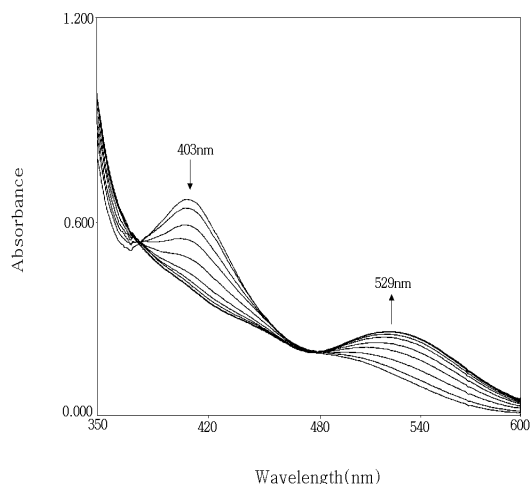


Figure 26. Spectral changes upon addition of 4-bromophenol to $[\text{Sm}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

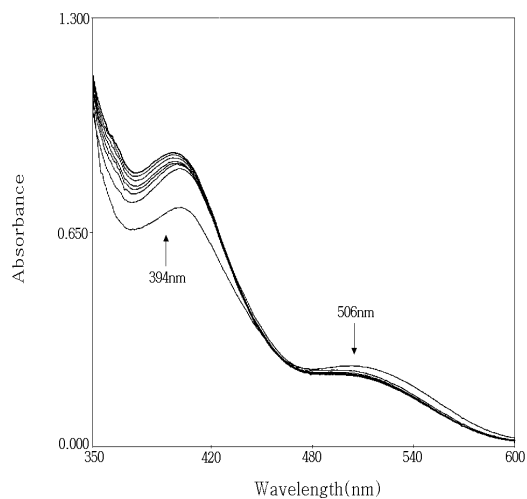


Figure 27. Spectral changes upon addition of *o*-phenylenediamine to $[\text{Sm}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

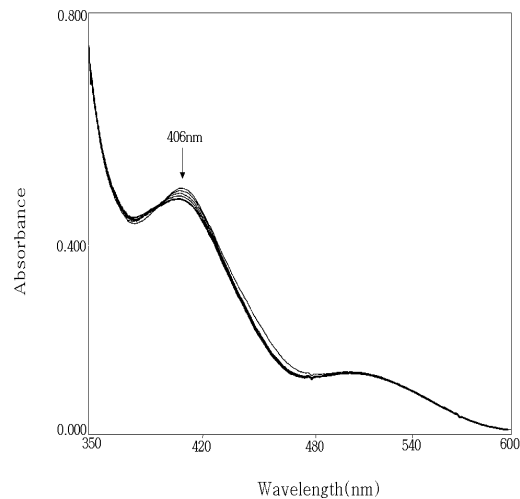


Figure 28. Spectral changes upon addition of 1,10-phenanthroline to $[\text{Sm}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

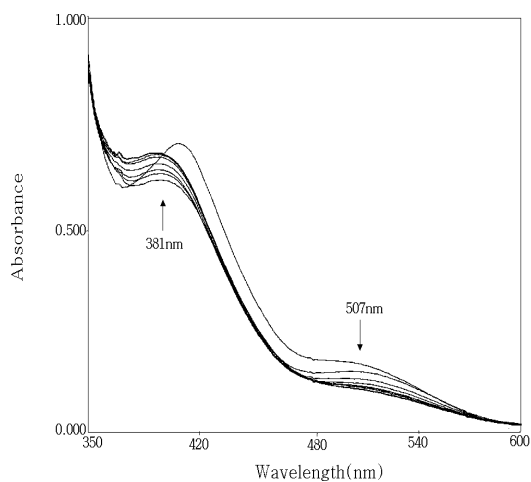


Figure 29. Spectral changes upon addition of ethylenediamine to $[\text{Sm}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

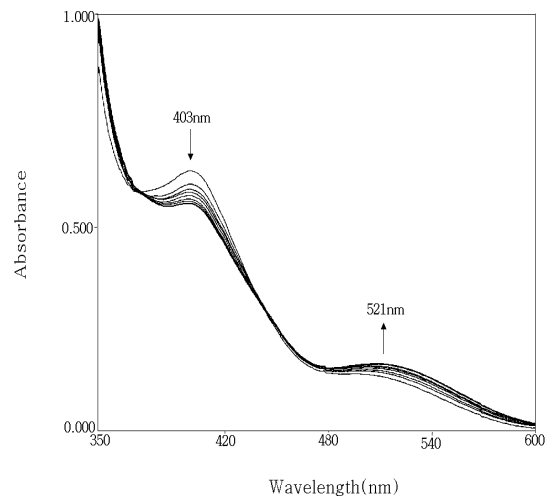


Figure 30. Spectral changes upon addition of malonic acid to $[\text{Sm}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

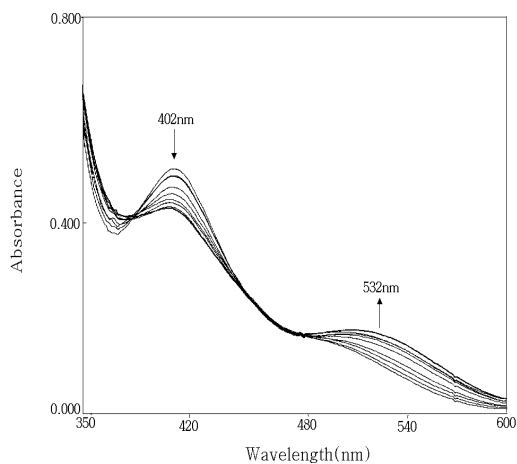


Figure 31. Spectral changes upon addition of oxalic acid to $[\text{Sm}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

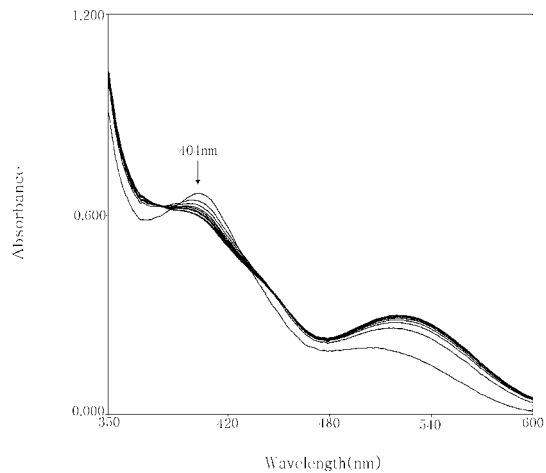


Figure 32. Spectral changes upon addition of acetylacetone to $[\text{Sm}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

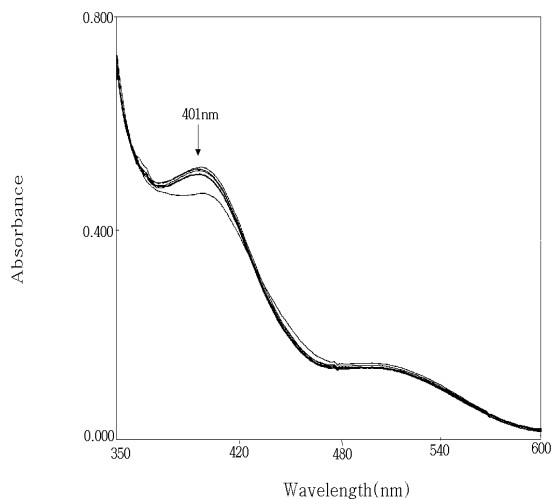


Figure 33. Spectral changes upon addition of pyridine to $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

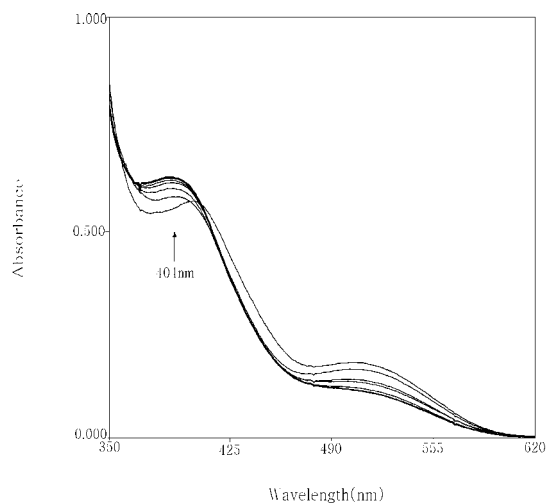


Figure 34. Spectral changes upon addition of triethylamine to $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

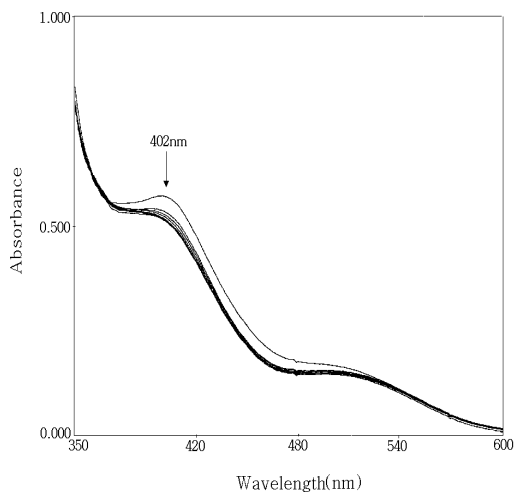


Figure 35. Spectral changes upon addition of imidazole to $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

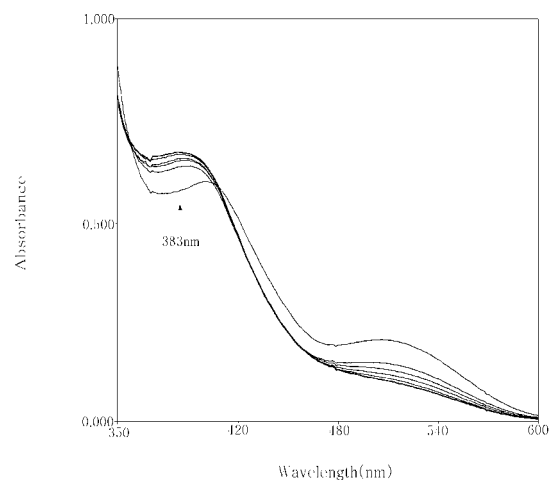


Figure 36. Spectral changes upon addition of diethylamine to $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

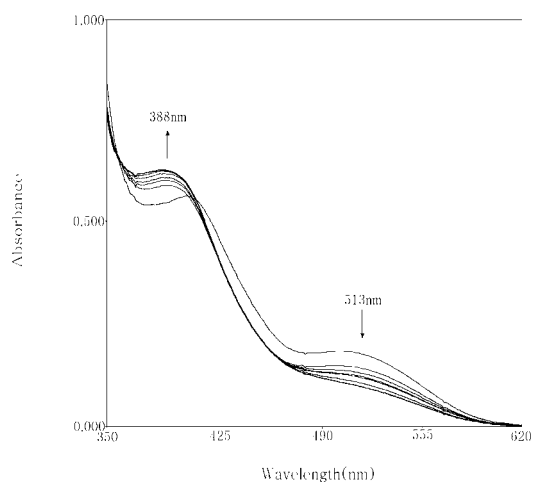


Figure 37. Spectral changes upon addition of piperidine to $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

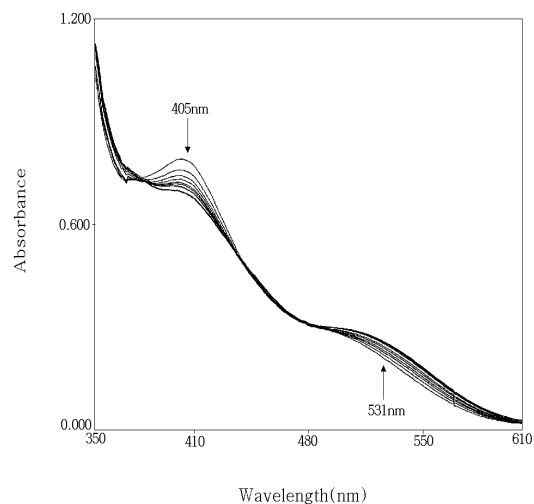


Figure 38. Spectral changes upon addition of *p*-chlorobenzoic acid to $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

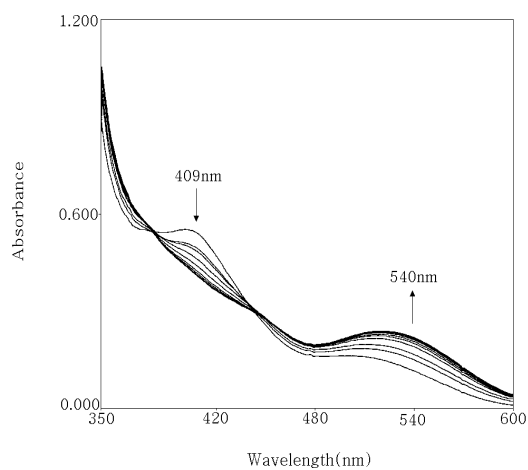


Figure 39. Spectral changes upon addition of salicylic acid to $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

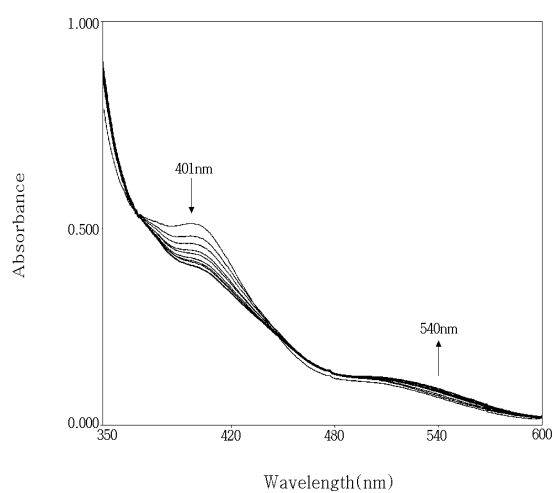


Figure 40. Spectral changes upon addition of benzoic acid to $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

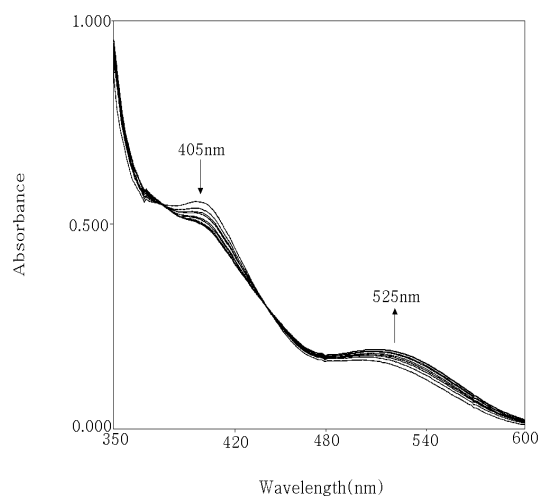


Figure 41. Spectral changes upon addition of acetic acid to $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

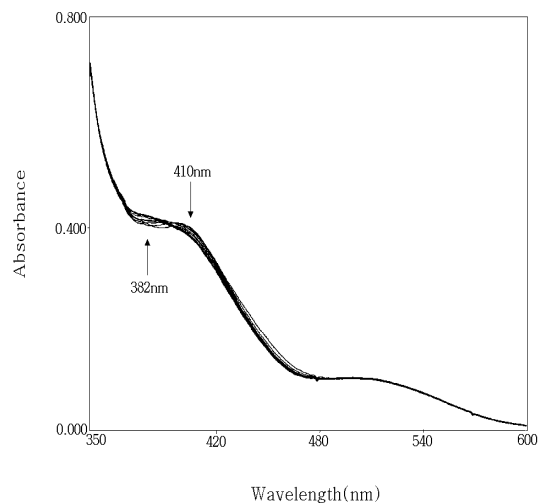


Figure 42. Spectral changes upon addition of 1,10-phenanthroline to $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

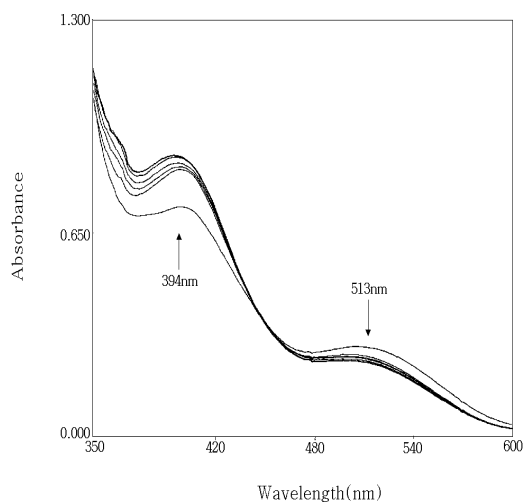


Figure 43. Spectral changes upon addition of *o*-phenylenediamine to $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

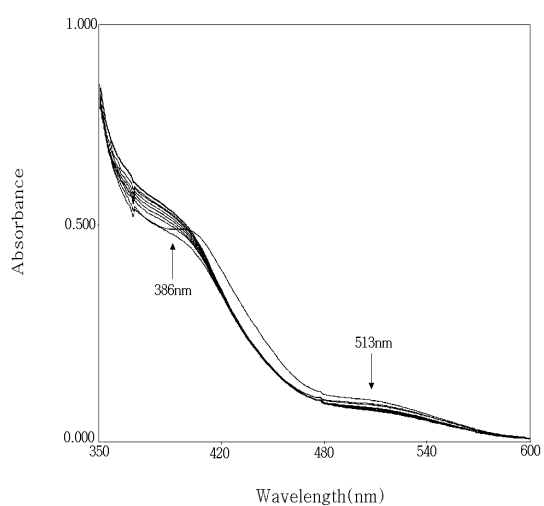


Figure 44. Spectral changes upon addition of ethylenediamine to $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

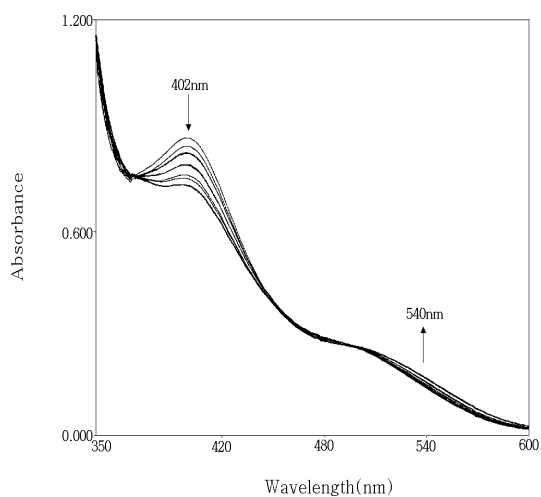


Figure 45. Spectral changes upon addition of oxalic acid to $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

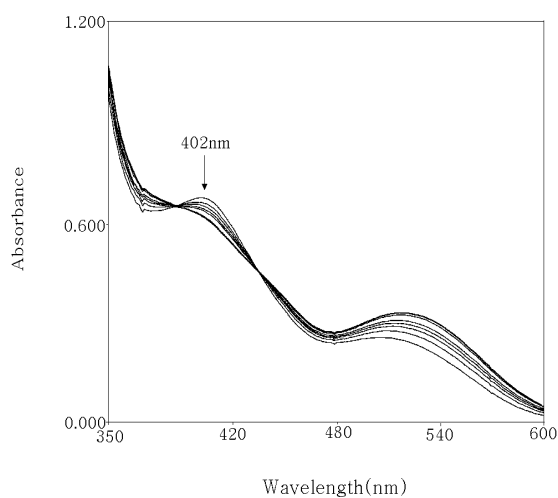


Figure 46. Spectral changes upon addition of acetylacetone to $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

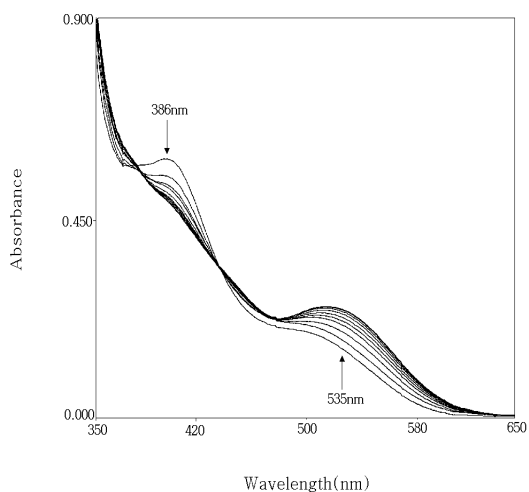


Figure 47. Spectral changes upon addition of malonic acid to $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

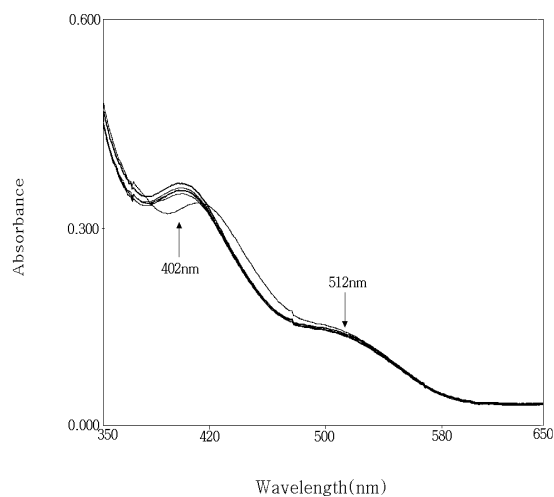


Figure 48. Spectral changes upon addition of pyridine to $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

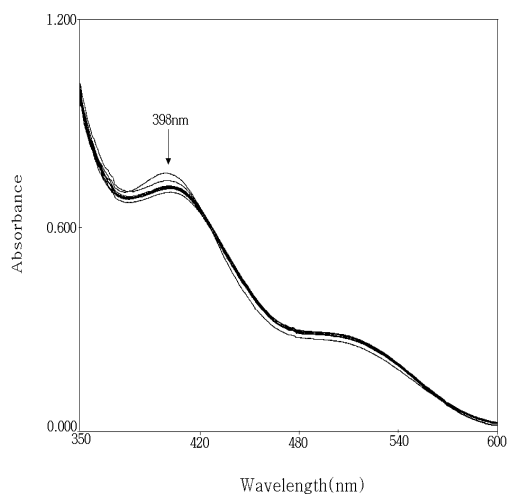


Figure 49. Spectral changes upon addition of imidazole to $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

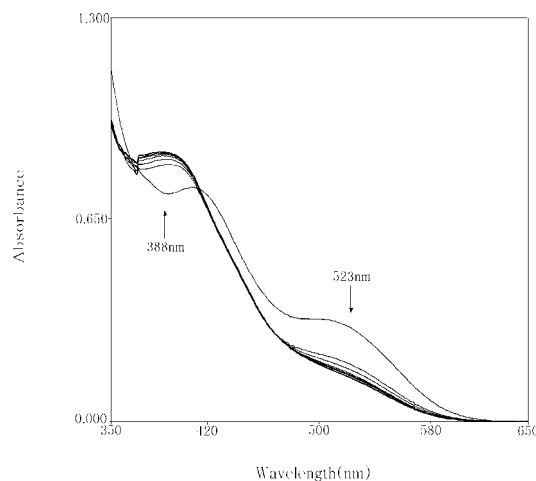


Figure 50. Spectral changes upon addition of diethylamine to $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

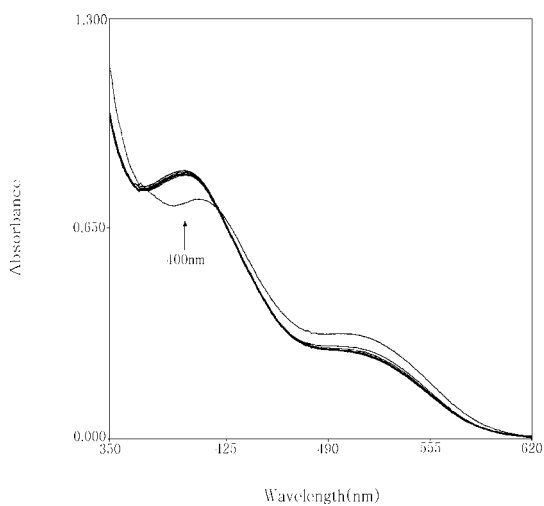


Figure 51. Spectral changes upon addition of triethylamine to $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

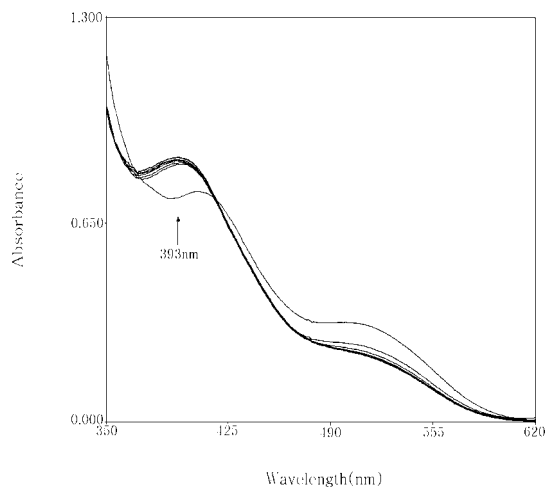


Figure 52. Spectral changes upon addition of piperidine to $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

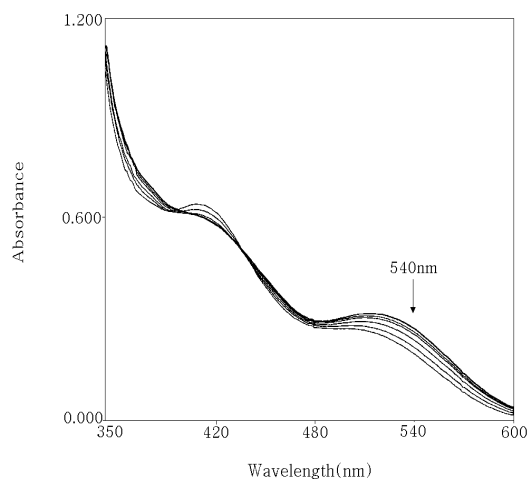


Figure 53. Spectral changes upon addition of salicylic acid to $[\text{Dy}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

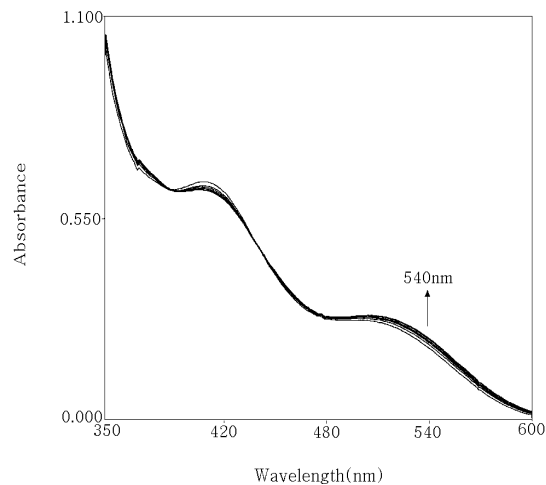


Figure 54. Spectral changes upon addition of acetic acid to $[\text{Dy}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

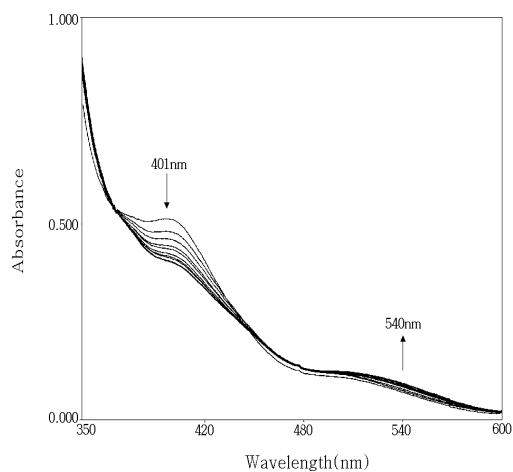


Figure 55. Spectral changes upon addition of benzoic acid to $[\text{Dy}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

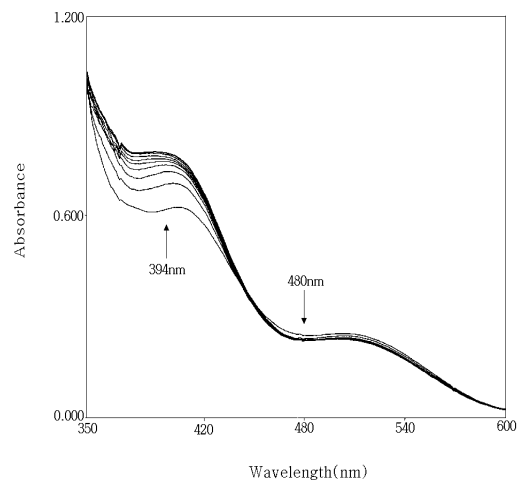


Figure 56. Spectral changes upon addition of *o*-phenylenediamine to $[\text{Dy}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

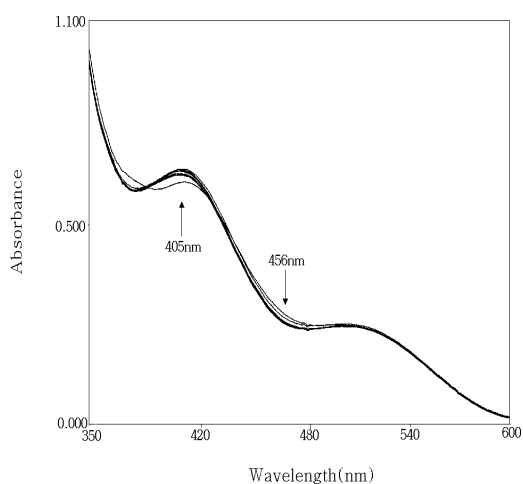


Figure 57. Spectral changes upon addition of 1,10-phenanthroline to $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

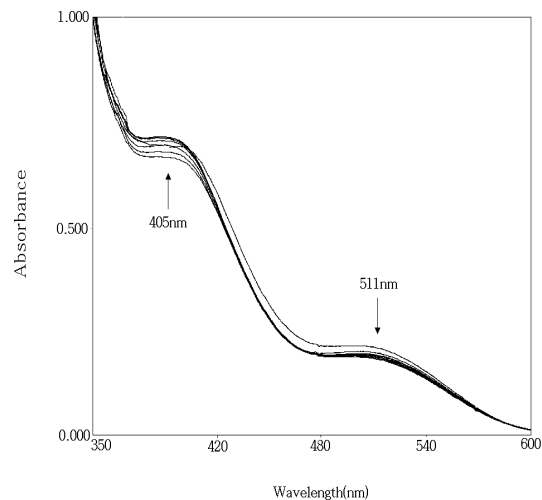


Figure 58. Spectral changes upon addition of ethylenediamine to $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

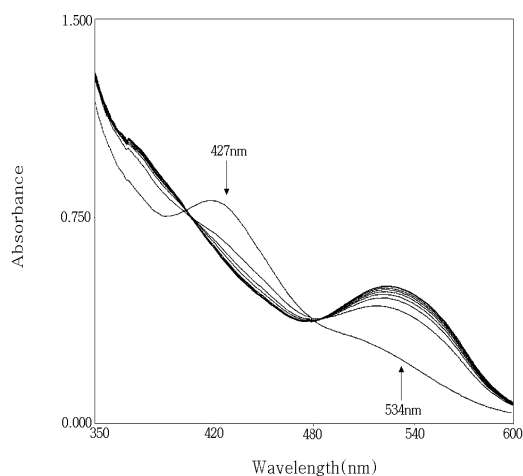


Figure 59. Spectral changes upon addition of oxalic acid to $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

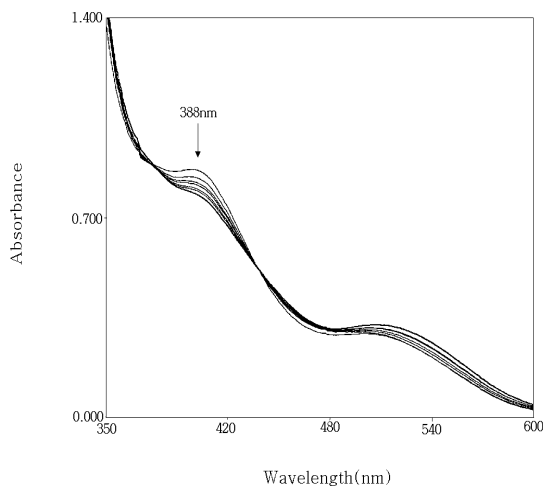


Figure 60. Spectral changes upon addition of malonic acid to $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

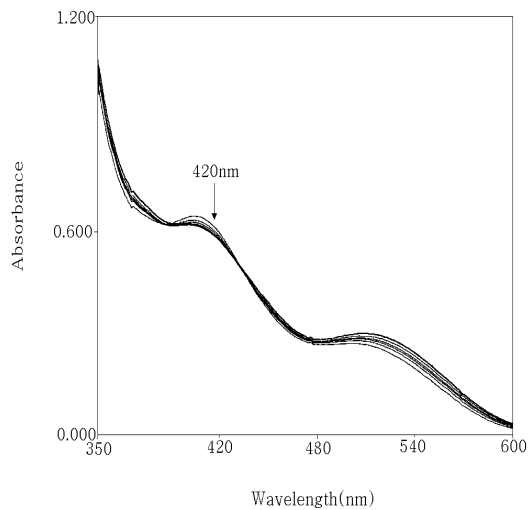


Figure 61. Spectral changes upon addition of acetylacetone to $[\text{Dy}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ in methanol at $\mu=0.1$.

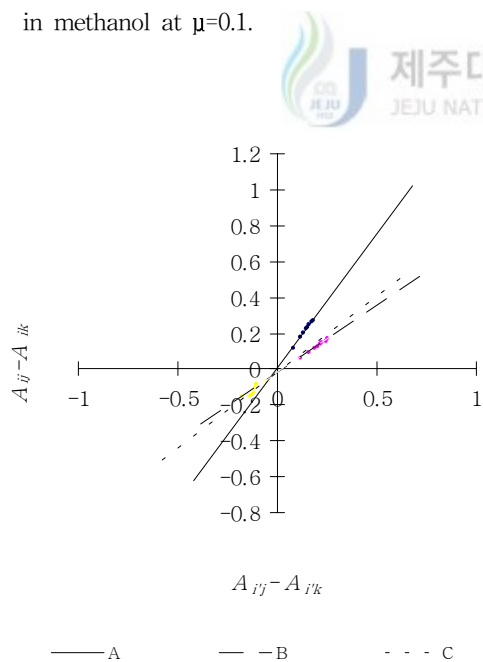
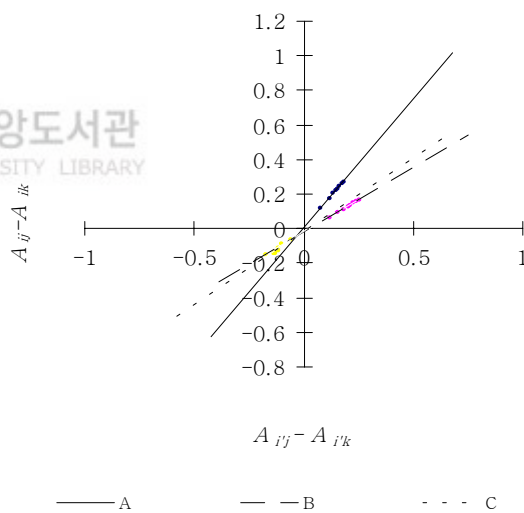


Figure 63. Analysis of absorbance data for the reaction of *p*-chlorobenzoic acid with Pr complex. A: $i=394, i'=404\text{nm}$; B: $i=415, i'=425\text{nm}$; C: $i=519, i'=530\text{nm}$.



the reaction of 4-bromophenol with Sm complex.
 A : $i=386, i'=398\text{nm}$; B : $i=409, i'=420\text{nm}$; C :
 $i=518, i'=540\text{nm}$.

Figure 62. Analysis of absorbance data for the reaction of malonic acid with Pr complex.
 A : $i=400, i'=405\text{nm}$; B : $i=418, i'=430\text{nm}$; C :
 $i=519, i'=532\text{nm}$.

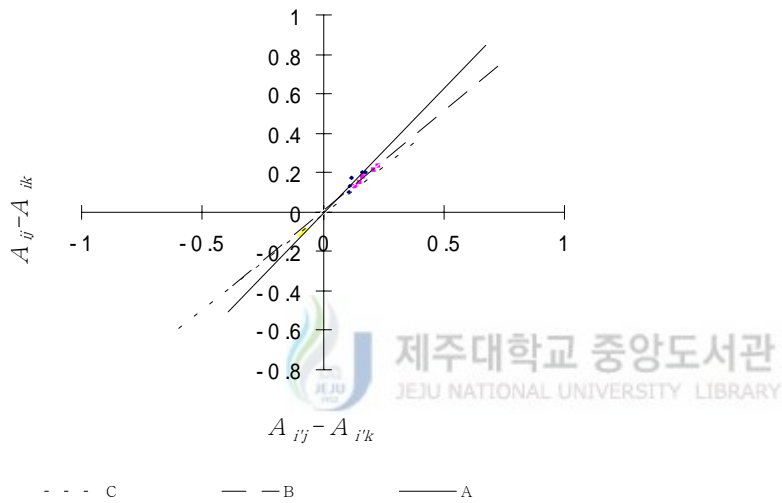


Figure 64. Analysis of absorbance data for

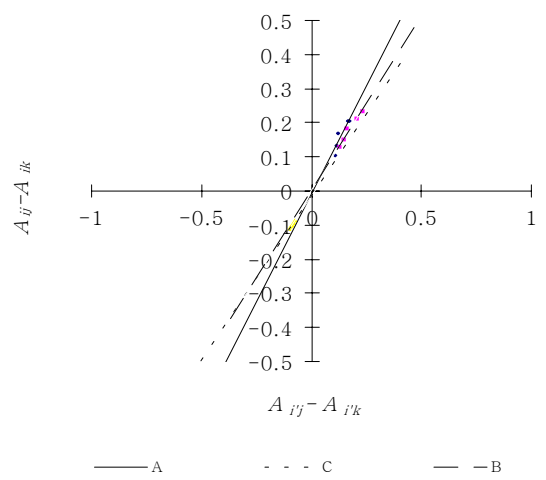
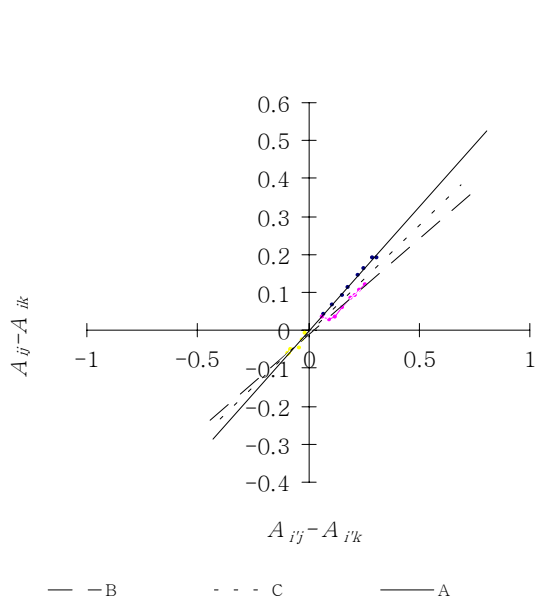


Figure 67. Analysis of absorbance data for the reaction of imidazole with Gd complex. A : $i=372, i'=374\text{nm}$; B : $i=380, i'=386\text{nm}$; C : $i=390, i'=394\text{nm}$.

Figure 65. Analysis of absorbance data for the reaction of oxalic acid with Sm complex. A : $i=391, i'=400\text{nm}$; B : $i=407, i'=420\text{nm}$; C : $i=516, i'=540\text{nm}$.

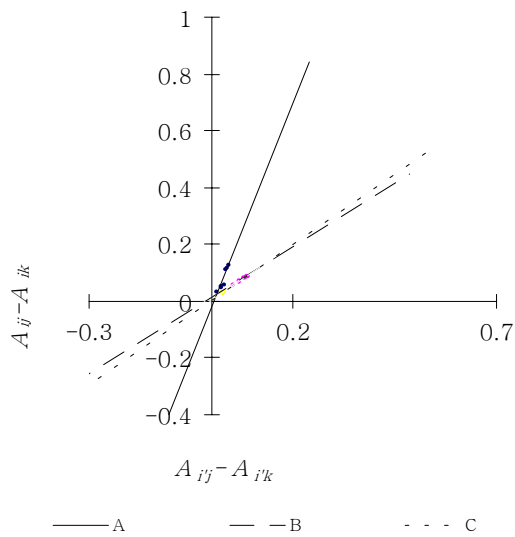
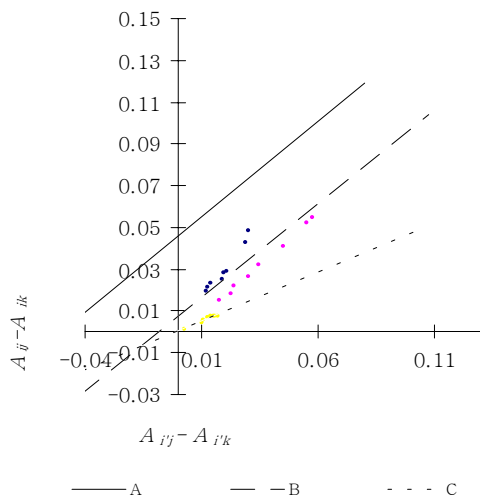


Figure 68. Analysis of absorbance data for the reaction of pyridine with Dy complex. A : $i=385, i'=390\text{nm}$; B : $i=396, i'=400\text{nm}$; C : $i=406, i'=413\text{nm}$.

Figure 66. Analysis of absorbance data for the reaction of ethylenediamine with Gd complex. A : $i=376, i'=380\text{nm}$; B : $i=384, i'=387\text{nm}$; C : $i=509, i'=523\text{nm}$.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

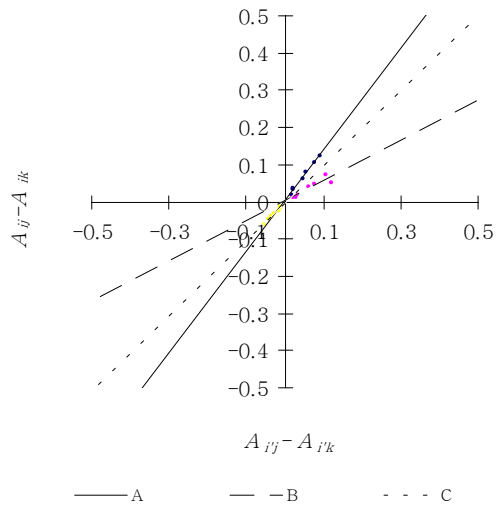
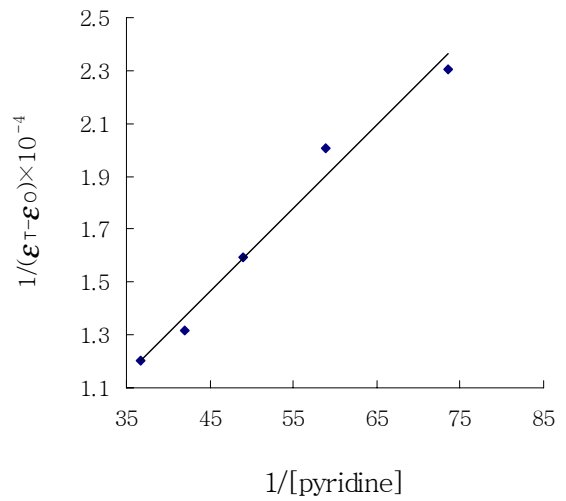


Figure 69. Analysis of absorbance data for the reaction of *o*-phenylenediamine with Dy complex. A: $i=385$, $i'=390\text{nm}$; B: $i=396$, $i'=400\text{nm}$; C: $i=406$, $i'=413\text{nm}$.

Figure 71. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{pyridine}]$ in reaction of Pr complex with



pyridine.

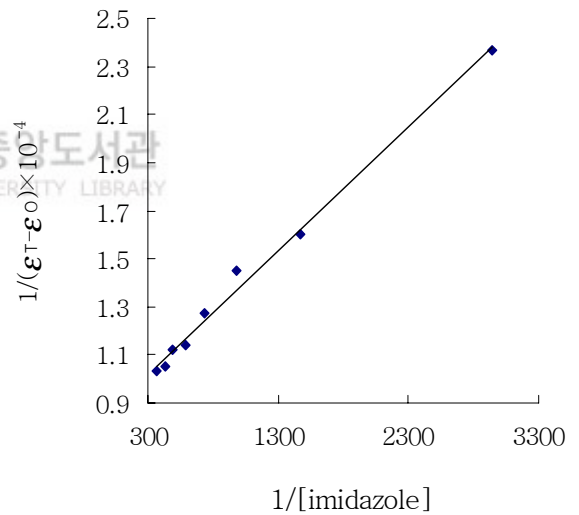


Figure 70. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{imidazole}]$ in reaction of Pr complex with imidazole.

Figure 72. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{triethylamine}]$ in reaction of Pr complex with triethylamine.

