

碩士學位論文

일핵 란탄족(Ⅲ)-(20-DOTA) 및 동종 이핵
란탄족(Ⅲ)-(30-DOOA) 착물들의 합성과 특성

濟州大學校 大學院

化 學 科



1997年 2月

Synthesis and Characterization of Mononuclear
Ln(III)-(20-DOTA) Complexes and Homobinuclear
Ln(III)-(30-DOOA) Complexes

Goo-Cheol Kim

(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

1997. 2.

일핵 란탄족(Ⅲ)-(20-DOTA) 및 동종 이핵
란탄족(Ⅲ)-(30-DOOA) 착물들의 합성과 특성

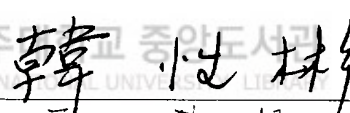

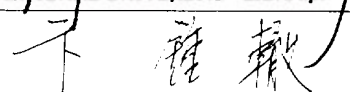

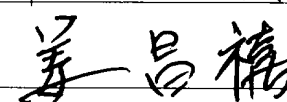

指導校授 卞鍾轍

金九哲

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

1997年 2月

金九哲의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 :  
委 員 :  
委 員 :  

濟州大學校 大學院

1997年 2月

Abstract

The synthesis of Ln^{3+} ($=\text{Pr}^{3+}$, Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+}) complexes with 2,6-diformyl-4-methylphenol and 1,2-diaminobenzene in acetonitrile at ambient temperature was reported. Discrete mononuclear lanthanide(III) complexes of the type $[\text{Ln}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ were obtained in 35 ~ 55% yield as deep brown crystalline compounds. The electronic and steric requirements of the lanthanide(III) ions appear to be resolved by coordination of four nitrogen and two oxygen donors of the macrocycle and to the oxygen donors of a bidentate chelating nitrate ion and to a water molecule. Thus the coordination number of the lanthanide(III) ions is nine.

Treatment of a hot methanolic solution of 2,6-diformyl-*p*-cresol(1mmol), 97% triethylenetetramine(1mmol), and a lanthanide(III) nitrate hydrate(1mmol) yields homodinuclear macrocyclic lanthanide complexes, $\{\text{Pr}_2\text{L}_{bm}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ and $\{\text{Sm}_2\text{L}_{bm}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$.

Eight, nine, or ten coordinate complexes in the series of $\{\text{Pr}_2\text{L}_{bm}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ and $\{\text{Sm}_2\text{L}_{bm}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ were prepared by treatment of the Pr- and Sm-homodinuclear compound with the appropriate auxiliary ligand, SCN^- , CN^- , I^- , Br^- , or N_3^- , etc.,.

Each lanthanide(III) macrocyclic complex was characterized by elemental analysis, fast atom bombardment mass spectrometry, IR, and NMR spectroscopy.

목 차

Abstract	i
List of Schemes and Tables	iv
List of Figures	v
I. 서론	1
II. 이론	4
1. 란탄족 및 악티늄족 원소의 안정한 산화상태	4
2. 란탄족 계열의 흡수스펙트럼	4
3. 전이금속과 내부전이금속 계열의 비교	5
4. 질량스펙트럼	8
1) 이온화 과정	8
2) 동위원소 피이크	9
3) 충돌산물 피이크	9
4) 분자이온의 안정도	9
III. 실험	12
1. 시약 및 사용기기	12
2. 합성방법	12
1) manganese(IV) oxide 제조	12
2) 2,6-diformyl- <i>p</i> -cresol(DFPC) 합성	12
3) 란탄족 금속(Pr^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+})-(20-DOTA) 착물 합성	13
4) 이핵 란탄족(III) 거대고리 착물 $\{\text{Ln}_2\text{L}_{bm}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ln}=\text{Pr}^{3+}$, Sm^{3+} } 합성	14
5) $\{\text{Ln}_2\text{L}_{bm}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ - auxiliary ligand 화합물 합성	15

IV. 결과 및 고찰	17
1. 2,6-diformyl- <i>p</i> -cresol NMR spectrum	17
2. Ln(III)-(20-DOTA) 착물의 FAB mass spectrum	17
3. Ln(III)-(20-DOTA) 착물의 IR spectrum	19
4. Ln(III)-(20-DOTA) 착물의 원소분석	26
5. $\{Ln_2L_{bm}(NO_3)_4 \cdot 2H_2O\}$ - auxiliary ligand 혼합물의 FAB mass spectrum	32
V. 결론	40
VI. 참고문헌	41



List of Schemes and Tables

Scheme 1. Preparation of $\{\text{Ln}_2\text{L}_{tm}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ complexes.

Scheme 2. Preparation of $[\text{Ln}_2\text{L}_{tm}(\text{X})_n]$ complexes.

Table 1. Comparison of transition metal ions and lanthanide ions.

Table 2. Mass numbers and abundances of the naturally occurring isotopes.

Table 3. Characteristic IR absorption(cm^{-1}) of the lanthanide(III)- L_{20} complexes

Table 4. Elemental analyses for the Ln(III)-(20-DOTA) complexes.



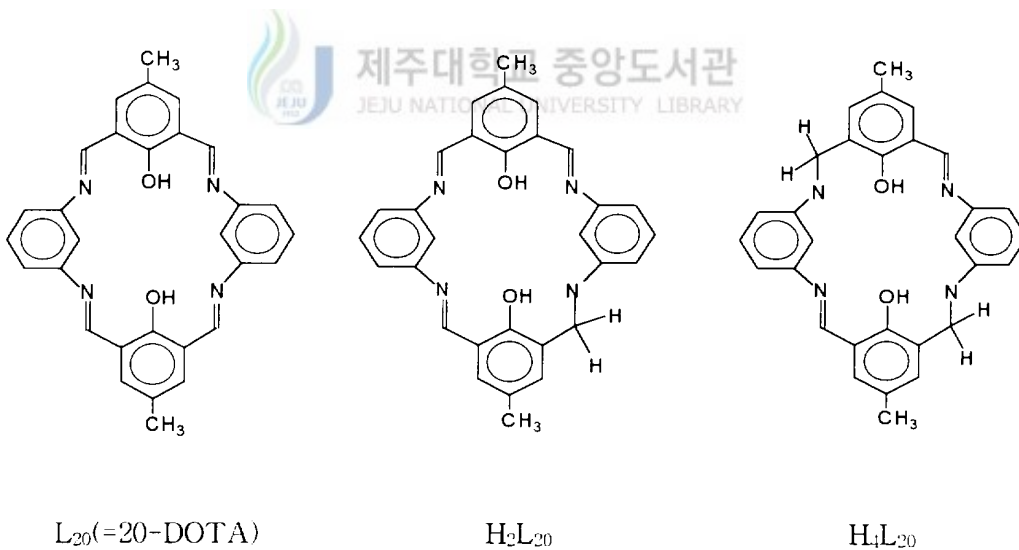
List of Figures

- Fig. 1 Partial molal volumes of hydrated Ln^{3+} . Lines represent suggested nine- and eight-coordination. the hydrated Sm^{3+} and Gd^{3+} ions represent equilibria between the two species.
- Fig. 2 NMR spectrum of 2,6-diformyl-*p*-cresol.
- Fig. 3 FAB mass spectrum of $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- Fig. 4-1 FAB mass spectrum of $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Fig. 4-2 FAB mass spectrum of $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Fig. 5 FAB mass spectrum of $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Fig. 6-1 FAB mass spectrum of $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Fig. 6-2 FAB mass spectrum of $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Fig. 7 IR spectrum of $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- Fig. 8 IR spectrum of $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Fig. 9 IR spectrum of $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Fig.10 IR spectrum of $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Fig.11-1 FAB mass spectrum of $[\text{Pr}_2\text{L}_{bm}(\text{I})_2(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_3]$.
- Fig.11-2 FAB mass spectrum of $[\text{Pr}_2\text{L}_{bm}(\text{I})_2(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_3]$.
- Fig.12-1 FAB mass spectrum of $[\text{Pr}_2\text{L}_{bm}(\text{Br})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]$.
- Fig.12-2 FAB mass spectrum of $[\text{Pr}_2\text{L}_{bm}(\text{Br})_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]$.
- Fig.13 FAB mass spectrum of $[\text{Sm}_2\text{L}_{bm}(\text{SCN})_3(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4]$.

I. 서 론

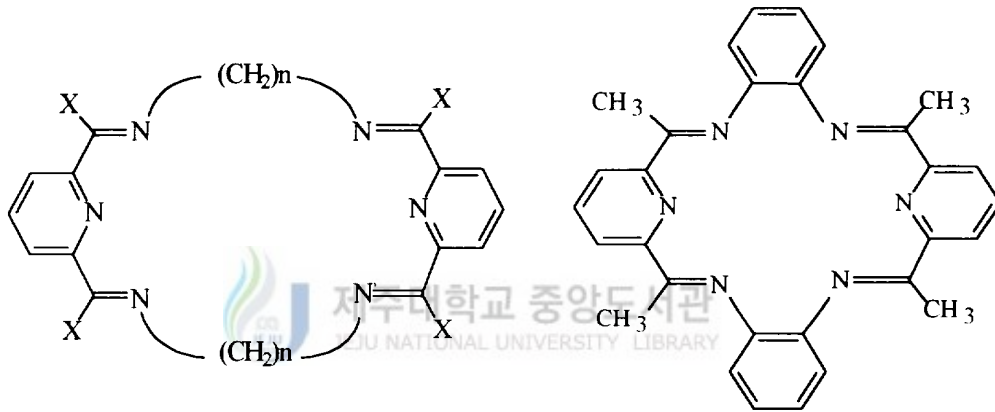
최근에는 특수한 이온과 선택적으로 배위결합할 수 있는 여러가지 리간드 (multidentate ligand) 구상과 합성에 다각도로 노력하고 있다. 즉, 상이한 주게원자 (donor atom)와 공동(cavity)를 가진 평면 혹은 삼차원 리간드들은 금속이온 인지 (recognition), 포착(encapsulation), 이동(transport), 그리고 분리 등 다방면에 적용하고 있다.⁽¹⁾

측면 혹은 상단 단위에 방향족성 환을 포함하고 있는 대칭성 '2+2' 거대고리, $L_{20}(=20\text{-DOTA})$ 는 적당한 유연성을 나타내며, 이것은 지방족 전구체로부터 합성된 거대고리 보다 더 안정한 란탄족(III) 착물을 형성한다. 또한, 질소 및 산소 주게원자를 내포하고 있는 거대고리(oxaazamacrocyclic)는 polyaza-, polyoxamacrocyclic 보다 더 안정한 란탄족(III) 착물을 생성시키기 때문에, 란탄족(III)이온-oxaaza macrocyclic 착물은 NMR shift reagent, 양전자 방출 단층 사진술 등에 응용되고 있다.⁽²⁾⁽³⁾



거대고리 및 거대비고리(macrocycle) 리간드, schiff base⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾, cryptand⁽⁷⁾, crown ether⁽⁸⁾들은 생물학적 측면에서 3d-전이원소들의 금속-금속 이온 상호작용 성질을 이해하는데 중요한 역할을 한다. 거대고리 리간드와 란탄족 양이온(Ln³⁺) 간의 동핵 및 이핵 착물은 희토류 원소(rare earth element)의 계통적 이해와 기술적 응용⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾에 중요한 Ln(III)-Ln(III) 상호작용에 대한 다방면의 정보를 제공한다.

란탄족 양이온과 schiff base 거대고리 간의 상호작용에 대한 연구 결과로부터 pyridine dicarbonyl과 짧은 사슬 일차 diamine으로부터 생성되는 2:2 리간드, L_m[1] ~ L_m[4]의 일핵착물을 합성하게 되었다.⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ 그러나, lanthanide(III) nitrate 존재하에 2,6-diacetylpyridine과 긴 사슬 diamine H₂N-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-NH₂ 간의 축합반응에서는 2:2 리간드, L_m[6]의 착물⁽¹⁰⁾보다는 1:1 리간드, L_m[5]의



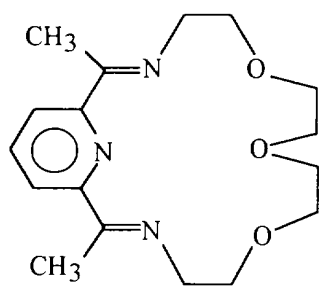
L_m[1] : n=0 ; X=CH₃

L_m[2] : n=2 ; X=CH₃

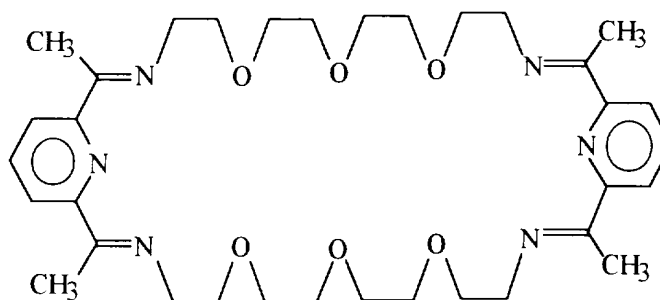
L_m[3] : n=2 ; X=H

L_m[4]

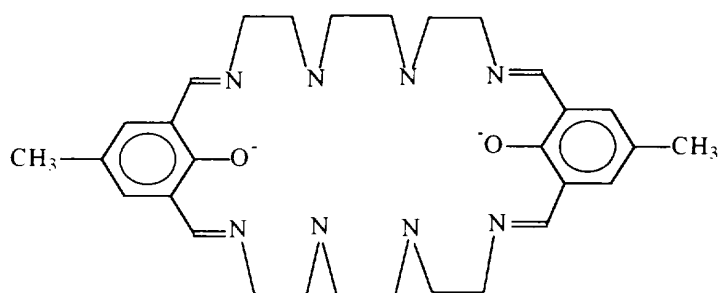
일핵착물이 생성된다⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾. 2,6-diacetylpyridine과 tetraethylenepentamine 간의 축합반응에서도 1:1 schiff base 착물이 형성된다. 2,6-diformyl-*p*-cresol과 triethylenetetramine을 이용한 축합반응에서는 2:2 리간드, L_m[7](=30-DOOA) 화합물인 동종 이핵 혹은 이종 이핵 거대고리 착물을 얻을 수 있다.



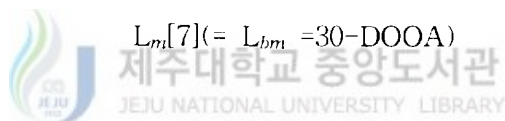
$L_m[5]$



$L_m[6]$



$L_m[7](= L_{bm} = 30\text{-DOOA})$



본 연구에서는 lanthanide(III) nitrate hydrate, 2,6-diformyl-4-methylphenol, 그리고 1,2-diaminobenzene의 acetonitrile 용액으로부터 4f 전이금속($Ln^{3+} = Pr, Sm, Gd, Dy$)-거대고리 착물을 합성한다. 그리고, $\{Pr_2L_{bm}(NO_3)_4 \cdot 2H_2O\}$, $\{Sm_2L_{bm}(NO_3)_4 \cdot 2H_2O\}$ 과 보조리간드 간의 반응으로부터 다양한 화합물을 합성하여, 이들의 구조, 특성, 그리고 화학적 거동을 고찰할 것이다.

II. 이 론

1. 란탄족 및 악티늄족 원소의 안정한 산화상태

란탄족 원소는 $4f$ 부껍질, 악티늄족 원소는 $5f$ 부껍질에 전자가 부분적으로 충전된다. 이때 nd 및 $(n-1)f$ 궤도함수의 상대적 에너지는 대단히 유사하며, 이들 궤도함수에 전자 점유 상태에 따라 에너지가 민감하게 변하기 때문에 중성원자의 전자 배열은 다소의 불규칙성을 나타내지만, +3가 양이온일 경우에는 규칙적인 배열(란탄족 이온 ; $4f^n 5d^0 6s^0$, 악티늄족 이온 ; $5f^n 6d^0 7s^0$)에 따른다. 란탄족 원소들은 공통적으로 산화상태 +3가를 가지고, 이들의 크기가 현저하게 유사하기 때문에 chromatographic method가 발전되기 전에는 란탄족 원소들을 분리하는 것이 난해하였다. 이들은 안정한 +3가 양이온을 형성하려는 경향성을 지니고 있지만, 전이금속 Cr, Co와 유사한 성질을 나타내지 않는다. 자유 란탄족 금속들의 큰 반응성 견지에서는 대부분의 전이금속보다 알칼리 또는 알칼리토금속과 닮은 점이 많다.¹⁷⁾

2. 란탄족 계열의 흡수스펙트럼

란탄족 +3가 양이온의 흡수스펙트럼은 전이금속의 $d-d$ 전이처럼 $f-f$ 전이의 결과이다. 그렇지만 $d-d$ 전이의 결과와 달리 리간드 진동(ligand vibration)에 의한 흡수띠 폭의 확장은 최소로 된다. 이 사실은 란탄족 계열의 $4f$ 궤도함수가 원자내부에 파묻혀 있기 때문이다. 그래서, 란탄족 양이온의 흡수스펙트럼은 전형적으로 날카롭게 표현된다.

+3가 악티늄족 이온의 흡수스펙트럼은 다음처럼 나누어 고찰할 수 있다.

(1) 란탄족 이온의 스펙트럼과 유사한 Am^{3+} 과 중악티늄족(heavier actinides) 이온.

(2) 란탄족 이온의 것과 유사한 점이 있지만 전이금속 이온의 스펙트럼처럼 넓은 폭을 나타내는 Pu^{3+} 과 경악티늄족(lighter actinides) 이온.

경악티늄족 원소에서는 $5f$ 궤도함수가 노출되어 있어 리간드와 금속 궤도함수간의 상호작용이 크고 진동 영향(vibrational effect)으로부터 흡수스펙트럼의 폭은 넓게 나타난다. 핵전하가 증가하면, $5f$ 궤도함수는 란탄족 계열의 $4f$ 궤도함수에 더 유사하게 거동하고, 중악티늄족 이온의 스펙트럼은 란탄족 계열의 것과 상당히 흡사하게 나타난다.

3. 전이금속과 내부전이금속 계열의 비교

란탄족은 전형적인 굳은산(hard acid) 역할을 하기 때문에 F 및 O 주계 리간드와 우선적으로 결합한다. 물이 존재할 때 N, S, halogen(F 제외) 주계 원자를 지니고 있는 착물은 안정하지 않다. $4f$ 궤도함수와 강하게 상호작용 하는 분위기가 형성되지 않으면 리간드장 안정화에너지(LFSE)는 최소가 된다. LFSE가 무시되면 총괄안정도가 감소하지만 기하구조와 배위수(C.N.)의 유연성 측면에서 란탄족 착물은 상당한 응용 가치가 있다. 이는 팔면체 착물이 삼각기둥(trigonal prism) 혹은 뒤틀린 사각기둥(square antiprism) 기하구조로 변화되더라도 LFSE 손실이 내재하지 않기 때문이다. 더구나, 이와 같은 착물들은 용액에서 치환성이 큰 부류에 속한다(Table 1).

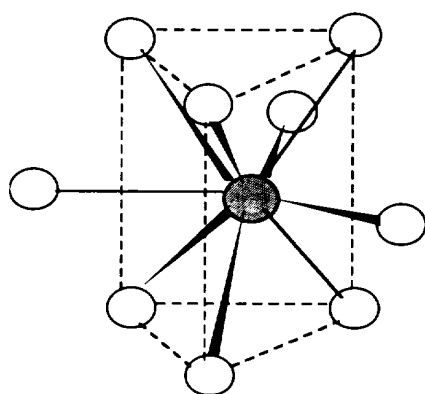
La의 경우에 LaI_3 를 제외하고 배위수는 모든 할로겐화물(halide)에 대해 9 이다. 그런데, Lu의 경우는 불화물(flouride)에 대해서만 7 이상의 배위수를 가진다. 란탄족 이온과 배위능력이 작은 음이온 사이 염 수화물에서 일반적인 배위수는 9 이다. $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ 이온에서 9개의 물분자는 전형적으로 삼모삼각 프리즘(tricapped trig-

Table 1. Comparison of transition metal ions and lanthanide ions.

	Lanthanide ions	First series transition metal ions
Metal orbitals	4f	3d
Ionic radii	106-85pm(1.06-0.85 Å)	75-60pm(0.75-0.6 Å)
Common coordination numbers	6, 7, 8, 9	4, 6
Typical coordination polyhedra	Trigonal prism, square antiprism, dodecahedron	Square plane, tetrahedron, octahedron
Bonding	Little metal-ligand orbital interaction	Strong metal-ligand orbital interaction
Bond direction	Little preference in bond direction	Strong preference in bond direction
Bond strengths	Bond strengths correlate with electronegativity, decreasing in the order: F ⁻ , OH ⁻ , H ₂ O, NO ₃ ⁻ , Cl ⁻	Bond strengths determined by orbital interaction, normally decreasing in following order: CN ⁻ , NH ₃ , H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻
Solution complexes	Ionic; rapid ligand exchange	Often covalent; covalent complexes may exchange slowly

onal prism)배열을 하고 있다.⁽¹⁸⁾

용액에서 +3가 란탄족이온의 수화정도는 이들의 부분몰부피(partial molal volume) 자료로부터 살펴 볼 수 있다. 중심금속의 크기가 작아지면, 부분몰부피는 리간드의 복잡성이 심할 때까지 감소한다. 즉, Sm의 경우에 물분자는 배위권으로부터 추출되며, 다시 감소하기 전까지(예 : Tb) 몰부피는 일시적으로 증가한다. 발광



수명(luminescence lifetime) 연구에 의하면 용액에서 Eu^{3+} , Tb^{3+} 이온의 수화상태는 $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_{9.6 \pm 0.5}]^{3+}$, $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_{9.0 \pm 0.5}]^{3+}$ 로 된다.

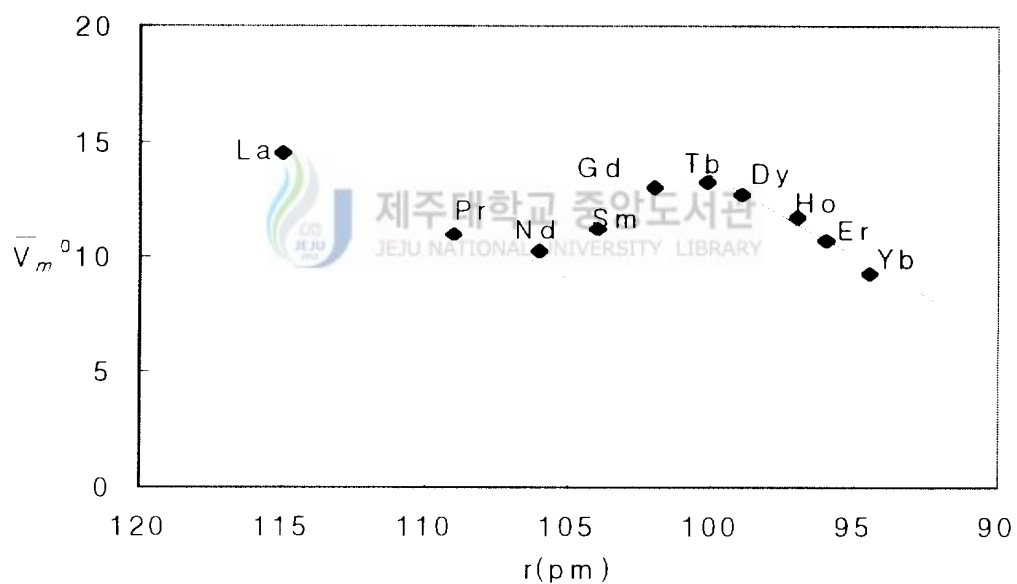


Fig. 1 Partial molal volumes of hydrated Ln^{3+} . Lines represent suggested nine- and eight-coordination. The hydrated Sm^{3+} and Gd^{3+} ions represent equilibria between the two species.

4. 질량스펙트럼

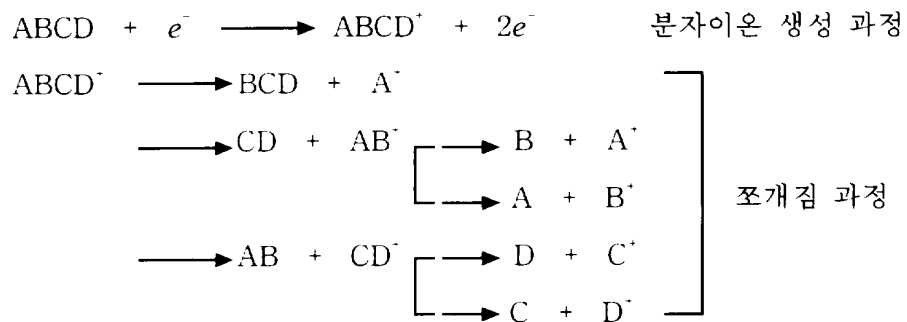
비교적 간단한 화합물이라도 질량스펙트럼은 높이가 다른 피이크로 나타난다. 스펙트럼의 미세한 형태는 분자 자체의 성질과 이온화전위, 시료압력, 그리고 기기 종류에 의존한다.

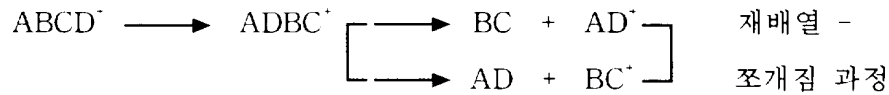
1) 이온화 과정

질량스펙트럼이 나타나는데 필요한 최소한의 전자살(electron-beam) 에너지는 각 화합물에 따라 다르다. 이것이 이온화 과정을 일으키는데 필요한 에너지에 해당한다.



M은 분자이며 M⁺는 분자성 이온(molecular ion) 또는 어미 이온(parent ion)이라고 하며, 이는 원래 화합물의 분자량에 해당하는 질량을 갖는다. 전자살 에너지가 조금만 증가하면 이온을 생성시킬 수 있는 충돌의 확률이 크게 증가하기 때문에 분자이온의 수는 크게 늘어난다. 전자살 에너지가 더 증가하면 센 충돌을 일으켜 결합의 절단과 함께 재배열 등이 수반되어 원래 분자보다 작은 질량 또는 더 큰 질량을 가진 입자로 된다. 이런 과정을 가상적인 분자 ABCD로 표현하면 다음과 같다.





큰 분자의 경우에는 많은 수의 상이한 양이온이 생성된다. 그 분포상태는 먼저 생긴 이온의 안정성과 분자에 충격을 주는 전자살 에너지에 의존한다. 이 때 중성조각은 라디칼로 존재하며, 이들은 검출기에 나타나지 않는다.

2) 동위원소 피이크

Table 2.는 란탄족 및 몇 가지 원소의 자연동위원소 존재비를 정리한 것이다. 이런 원소가 존재하기 때문에 분자이온 피이크가 한 질량단위 다른 위치에서 확인된다.

3) 충돌산물 피이크

이온과 분자 충돌이 있는 경우에는 분자성이온 피이크보다 질량수가 큰 피이크가 관찰된다. 보통의 시료압력에서 이와 같은 형태의 중요한 반응은 수소원자를 어떤 이온에 이동시켜 주는 것이다. 양성자 이동과정은 이차반응이고 생성물의 양은 반응물 농도에 크게 영향을 받는다. 이런 형태의 M + 1 피이크는 다른 것보다 시료의 압력이 증가함에 따라 빠른 속도로 커진다.

4) 분자이온의 안정도

일정한 조건에서 분자이온 피이크의 세기는 이온화된 입자의 안정도에 달려있다. 입자가 수집관에 도착하여 검출되려면 적어도 입자의 수명이 10^{-5} sec 정도는 되어

Table 2. Mass numbers and abundances of the naturally occurring isotopes.

element	mass number	relative abundance	element	mass number	relative abundance
Iodine	127	100.000		154	2.230
Barium	130	0.101		155	15.100
	132	0.097		156	20.600
	134	2.420		157	15.700
	135	6.590		158	24.500
	136	7.810		160	21.600
	137	11.320	Terbium	159	100.000
	138	71.660	Dysprosium	156	0.052
Lanthanum	138	0.089		158	0.090
	139	99.911		160	2.294
Cerium	136	0.193		161	18.880
	138	0.250		162	25.530
	140	88.480		163	24.970
	142	11.070		164	28.180
Praseodymium	141	100.000	Holmium	165	100.000
Neodymium	142	27.110	Erbium	162	0.136
	143	12.170		164	1.560
	144	23.850		166	33.410
	145	8.530		167	22.940
	146	17.220		168	27.070
	148	5.730		170	14.88
	150	5.620	Thulium	169	100.000
Samarium	144	3.150	Ytterbium	168	0.135
	147	15.090		170	3.030
	148	11.350		171	14.310
	149	13.960		172	21.820
	150	7.470		173	16.135
	152	26.550		174	31.840
	154	22.430		176	12.730
Europium	151	47.820	Lutetium	175	97.410
	153	52.180		176	2.590
Gadolinium	152	0.205			

물에 따라 상이하다. 일반적으로 분자이온은 전자 1개를 용이하게 잃을 수 있는 π -전자를 지니고 있는 경우에 안정하다. 고리구조 화합물은 결합이 안정하고, 2개로 절단이 어렵기 때문에 큰 어미이온의 붕우리를 나타낸다. 일반적으로 분자이온의 안정도는 방향족, conjugated olefin, 지방족 고리 화합물, 황화물, *n*-탄화수소화물, mercaptan, ketone, amine, ester, carboxylic acid, 가지 달린 탄화수소화물, 그리고 alcohol 순서로 감소한다.

III. 실험

1. 시약 및 사용기기

Manganese(II) carbonate, 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol, 1,2-diaminobenzene, lanthanide(III) nitrate hexahydrate, 그리고 triethylenetetramine 등은 Aldrich 혹은 Fischer 제품을 사용하였다. 란탄족 착물을 확인하기 위한 원소분석은 Elementar Analysensysteme GmbH, Vario EL, 전자흡수스펙트럼은 KONTRON UVIKON 860 UV-VIS spectrophotometer, 질량(mass) 스펙트럼은 FAB mass spectrometer(VG70-VSEQ; VG ANALYTICAL, UK), 그리고 적외선(IR) 스펙트럼은 FT-IR spectrometer(Bio-Rad FTS60)을 사용하였다.

2. 합성방법

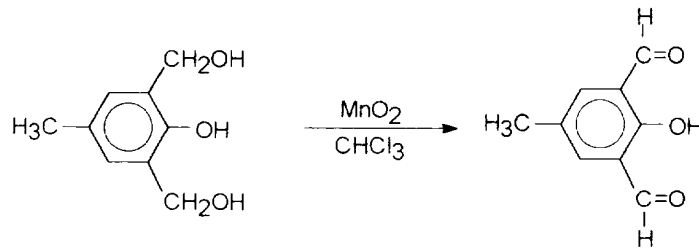


1) manganese(IV) oxide 제조

높은 수율로 salicyl alcohol를 salicyl aldehyde로 산화시키는데 필요한 최적 활성화 MnO₂ 제조는 manganese(II) carbonate를 전기로(295℃)에서 1주일간 가열함으로써 가능하다.

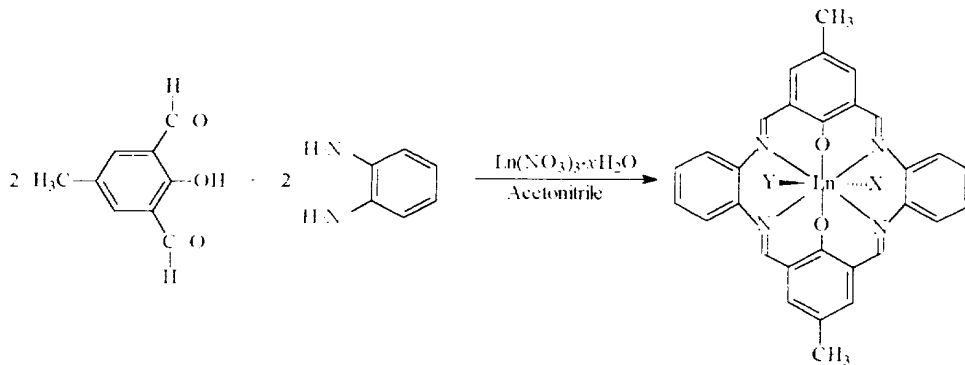
2) 2,6-diformyl-*p*-cresol(DFPC) 합성

300ml chloroform에 manganese(IV) oxide(80g)와 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol를 부유상태로 만든 후 실온에서 3시간 정도 교반하면 phenol은 녹는다. 이 혼합물을 4일간 계속 천천히 저어 준 다음에 여과하여 얻은 침전물을 chloroform으로 철저히 세정한다. 이 때 chloroform를 매번 200ml로 3회 이상 실시한다. 최초 여액(filtrate)과 3회 이상의 세척액(washings)을 합하여 휘발시키면 연한 노란색 고체가 용이하게 생성된다. 이것을 silica-gel column을 통하여 chloroform : ethyl acetate(10 : 1) 혼합용매로 분리하여 건조시키면 고순도 생성물을 얻을 수 있다.⁽¹⁰⁾



3) 란타늄족 금속(Pr^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+})-(20-DOFA) 착물 합성

2,6-diformyl-4-methylphenol의 acetonitrile용액(1mmol/35ml), lanthanide(III) nitrate hexahydrate의 acetonitrile 용액(0.5mmol/15ml), 그리고 1,2-diaminobenzene의 acetonitrile 용액(1mmol/25ml)을 천천히 교반하면서 혼합한다. 이 혼합용액을 계

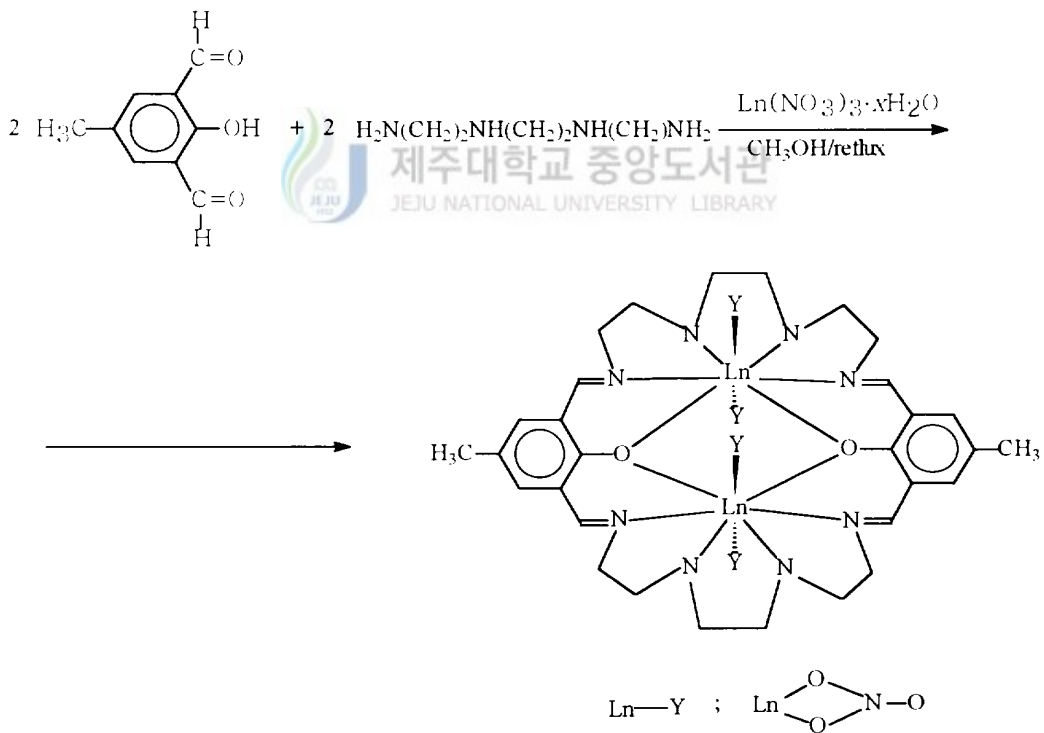


(X= H_2O , Y=bidentate chelating NO_3^- ligand)

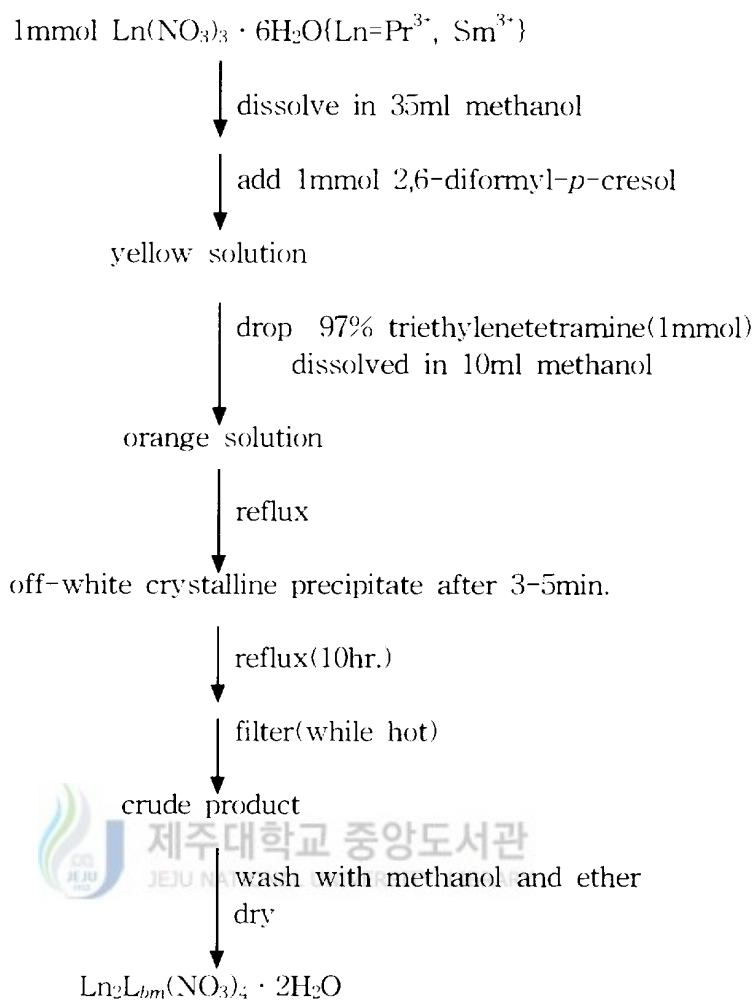
속 저어 주면 용액 색깔의 변화(노란색 → 등자색 → 진한 붉은색)가 관찰되며, 30 분 이내에 짙은 갈색 결정이 용기 기벽에 석출되기 시작한다. 이 상태에서 6시간 정도 더 교반시킨 후에 고체 생성물을 분리하고, acetonitrile과 chloroform으로 3회 이상 세척하여 건조 시킨다.⁽²¹⁾

4) 이핵 란탄족(III) 거대고리 착물($\text{Ln}_2\text{L}_{bm}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ln}=\text{Pr}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) 합성

Lanthanide($\text{Pr}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) nitrate(1mmol)의 methanol(35ml) 용액에 2,6-diformyl-*p*-cresol (1mmol, 0.164g)을 첨가하고 환류될 때까지 가열한다. 여기에 97% triethylenetetramine (1mmol, 0.151g)의 methanol(10ml) 용액을 적가할 때 생성되는 적황색 용액을 환류시킨다. 3~5분 이내에 박편의 황색을 띤 흰빛 결정성 침전물이 형성되기 시작한다.⁽²²⁾ 환류를 10시간 정도 더 실시한 다음 뜨거운 상태에서 여과하여 methanol과 ether로 세정하고 건조시킨다(Scheme 1).



Scheme 1. Preparation of $\{Ln_2L_{bm}(NO_3)_4 \cdot 2H_2O\}$ complexes.

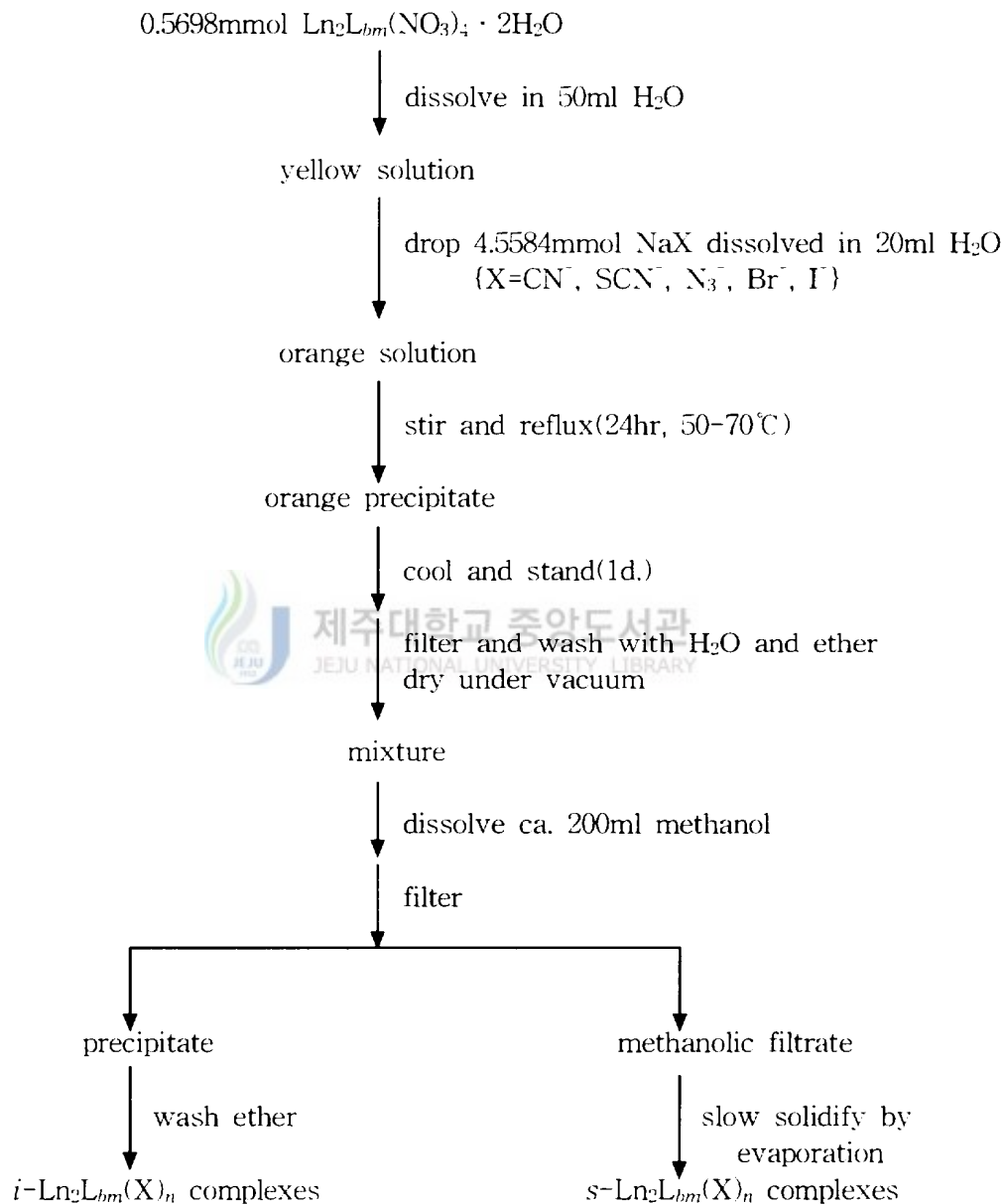


5) $\{Ln_2L_{bm}(NO_3)_4 \cdot 2H_2O\}$ - auxiliary ligand 화합물 합성

0.5698mmol $Ln_2L_{bm}(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 을 50ml H_2O 에 녹힌 용액에 NaX 수용액 (4.5584mmol NaX/20ml H_2O)을 적가한다. 이런 식으로 얻은 적황색 용액을 50°C에서 12시간 교반한 후에 계속 환류(12시간)시킨다. 이것을 실온에 1일 정도 방치한 다음에 침전물을 여과하고 H_2O 와 ether로 세척한다. 여기서 얻은 혼합물을 약 200ml methanol에 첨가하고 30분 정도 저어 준 다음 methanol 용매에 가용성 및

불용성 화합물을 분리한다. 가용성 화합물(여액)을 천천히 휘발시켜 얻은 침전물과 불용성 화합물을 각각 ether로 세정한다. 이와 같이 분리한 생성물은 분석 등에 활용하기 위하여 진공하에서 건조시킨다(Scheme 2).

Scheme 2. Preparation of $[Ln_2L_{bm}(X)_n]$ complexes.



IV. 결과 및 고찰

1. 2,6-diformyl-*p*-cresol NMR spectrum

CDCl₃에서 2,6-diformyl-*p*-cresol(DFPC)의 NMR spectrum은 다양한 분석자료와 잘 일치하였다(Fig. 2).

2. Ln(III)-(20-DOTA) 착물의 FAB mass spectrum

란탄족(Ln = Pr³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺)-(20-DOTA) 거대고리 착물의 질량스펙트럼은 분자성이온(molecular ion) [Ln(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)]⁺에 해당하는 피크를 포함하고 있다. 분자성이온은 고리외 리간드(exocyclic ligand)를 잃고 [Ln(20-DOTA)(NO₃)]⁺과 [Ln(20-DOTA)(H₂O)]⁺ 토막을 형성한다. 또한, 이들 토막은 고리외 리간드를 상실하고 [Ln(20-DOTA)]⁺ 종으로 된 후에 금속 이탈반응(demetallation)에 의해 [20-DOTA + nH]⁺가 형성된다. 분자성 이온으로부터 nitrate ion이 제거될 때는 질량수 63의 감소가 관찰된다. 금속을 함유하고 있는 개개의 종에는 금속의 다양한 동위원소들 때문에 한 조의 피크가 존재한다. 예로써, samarium 착물, [Sm(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)](NO₃)₂의 FAB mass spectrum에는 ¹⁵²Sm 동위원소의 분자성이온 [Sm(20-DOTA)(NO₃)]⁺에 해당하는 피크가 m/z 685에 나타난다. m/z 624에서는 [Sm(20-DOTA)]⁺ 종에 해당하는 피크가 존재한다. 또한, [20-DOTA]⁺ 종에 해당하는 것은 m/z 475로부터 확인할 수 있다. 이 사실은 FAB 조건에서 [Ln(20-DOTA)]⁺의 금속이탈반응에 의해 tetraimine, triimine

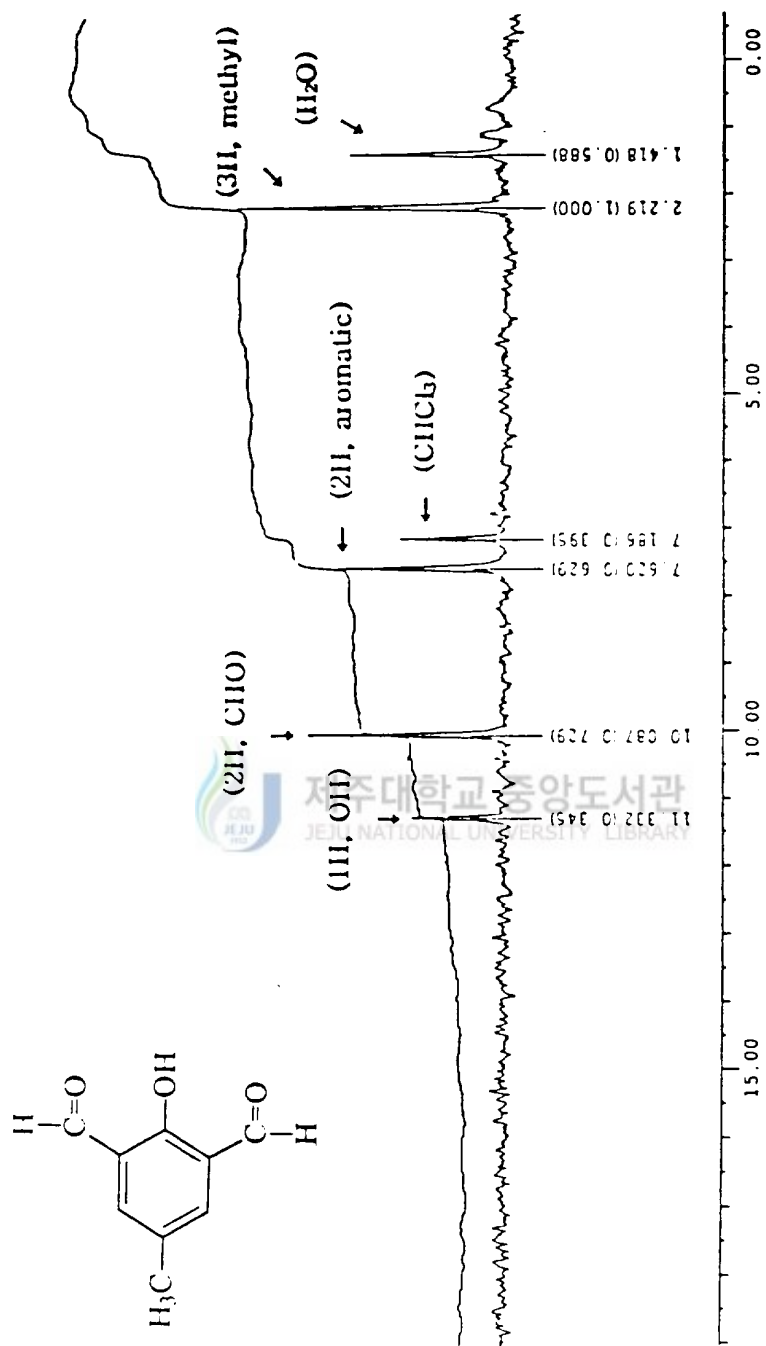
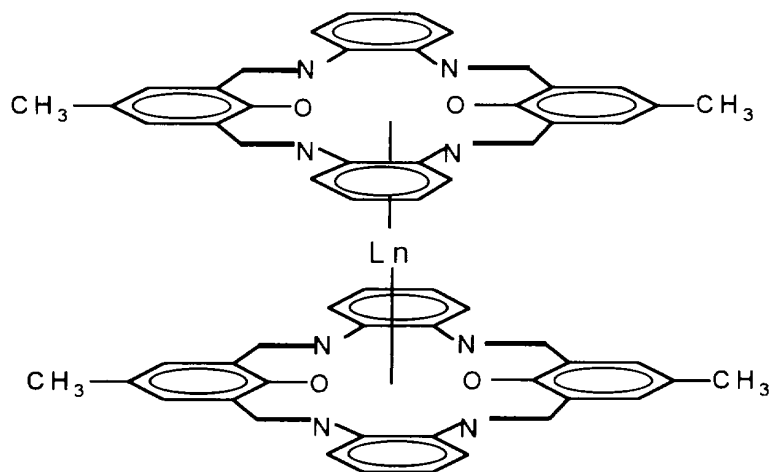


Fig. 2 NMR(60MHz CDCl₃) spectrum of D-FPC.

-amine 거대고리가 형성됨을 알 수 있다. $[\text{Ln}(\text{20-DOTA})_2]^-$ 형 샌드위치꼴 착물 (sandwich-like complex)에 해당하는 피이크는 Pr^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} 이온의 경우에 각각 m/z 1085, m/z 1095, m/z 1102, m/z 1108에서 나타난다. 이와 같은 샌드위치꼴 착물은 FAB 토막반응과정 동안에 형성된다.¹¹⁾



3. Ln(III)-(20-DOTA) 착물의 IR 스펙트럼



착물의 IR 스펙트럼은 리간드 골격의 특성인 흡수띠를 포함하고 있다. $2,919\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 diimine-diamine macrocycle(H_4L_m)의 $\nu(\text{OH})$ 흡수가 L_{20} (=20-DOTA)의 모든 착물의 경우는 $3,410\text{cm}^{-1}$ 부근에서 관찰된다. 착물에서 L_{20} 의 $\nu(\text{OH})$ 진동에너지가 더 큰 것은 OH 양성자가 수소결합에 관여하지 않음을 암시한다. 이 흡수띠의 폭이 H_4L_{20} 의 것과 비교할 때 넓은 것은 배위된 L_{20} 의 $\nu(\text{OH})$ 진동과 배위 수(coordinated water) 혹은 결정 수(lattice water) 진동 간의 상호작용에 기인할

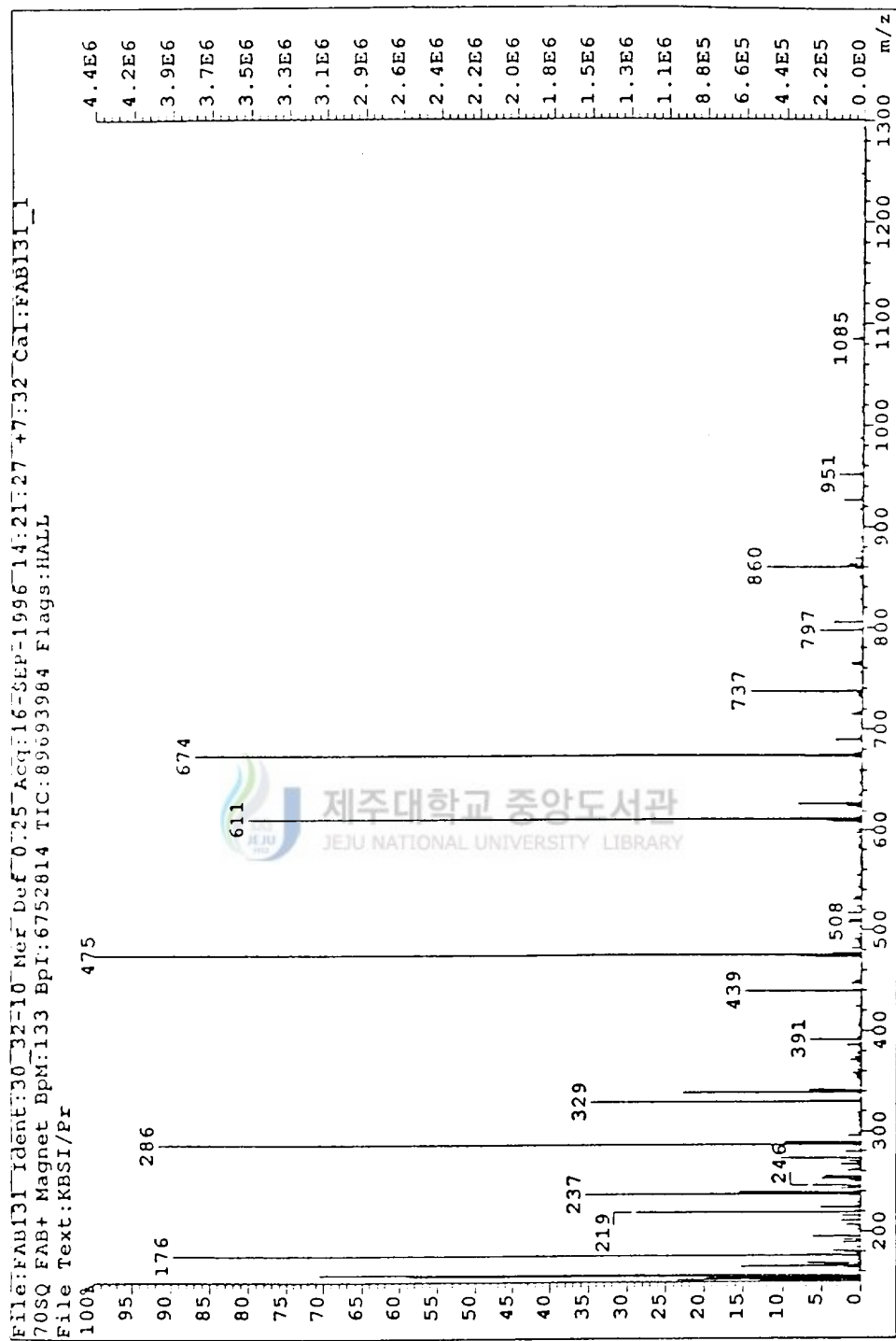


Fig. 3 FAB mass spectrum of $[PrC_{20}\text{-DOTA}(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

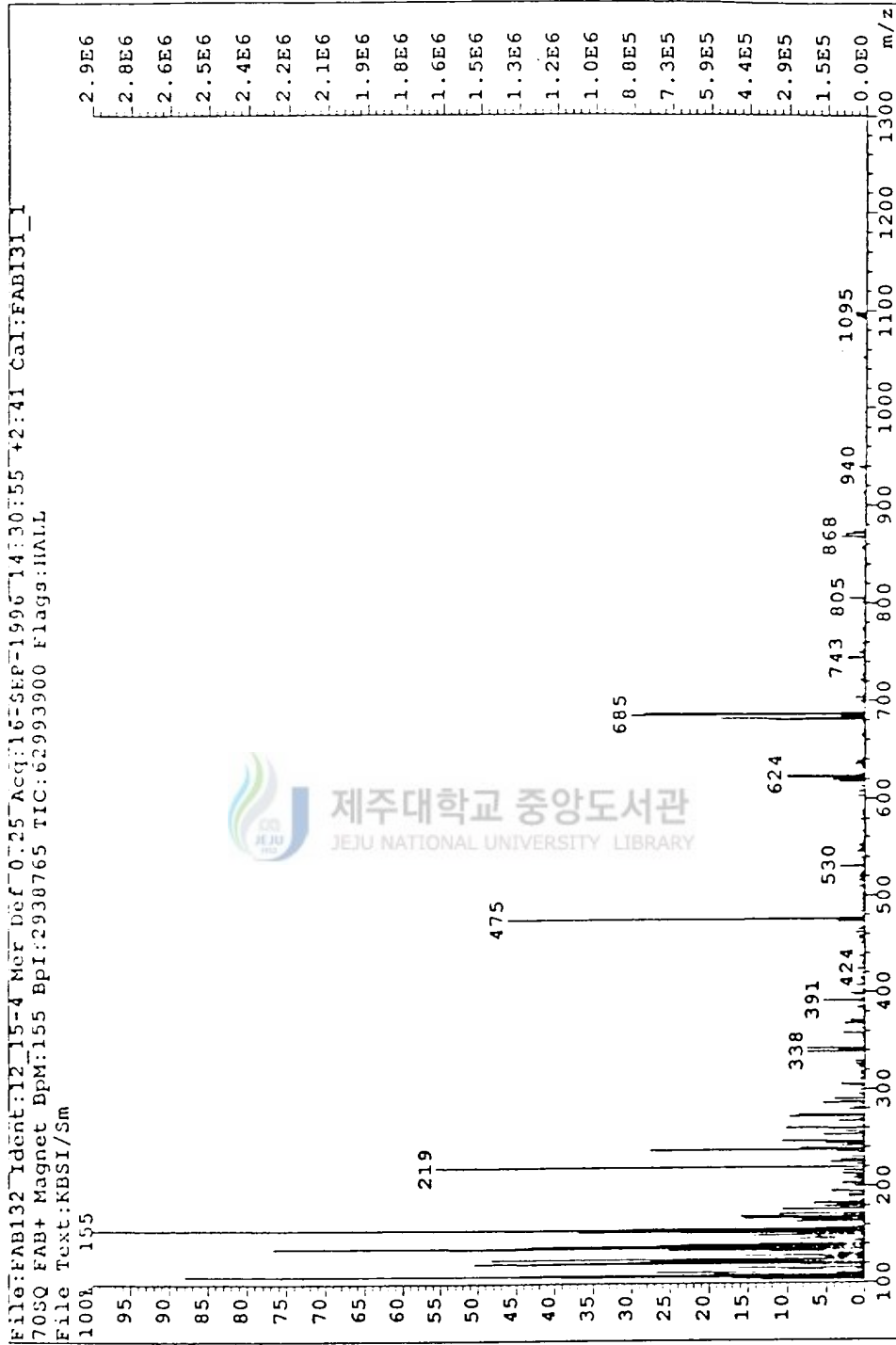


Fig. 4-1 FAB mass spectrum of $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

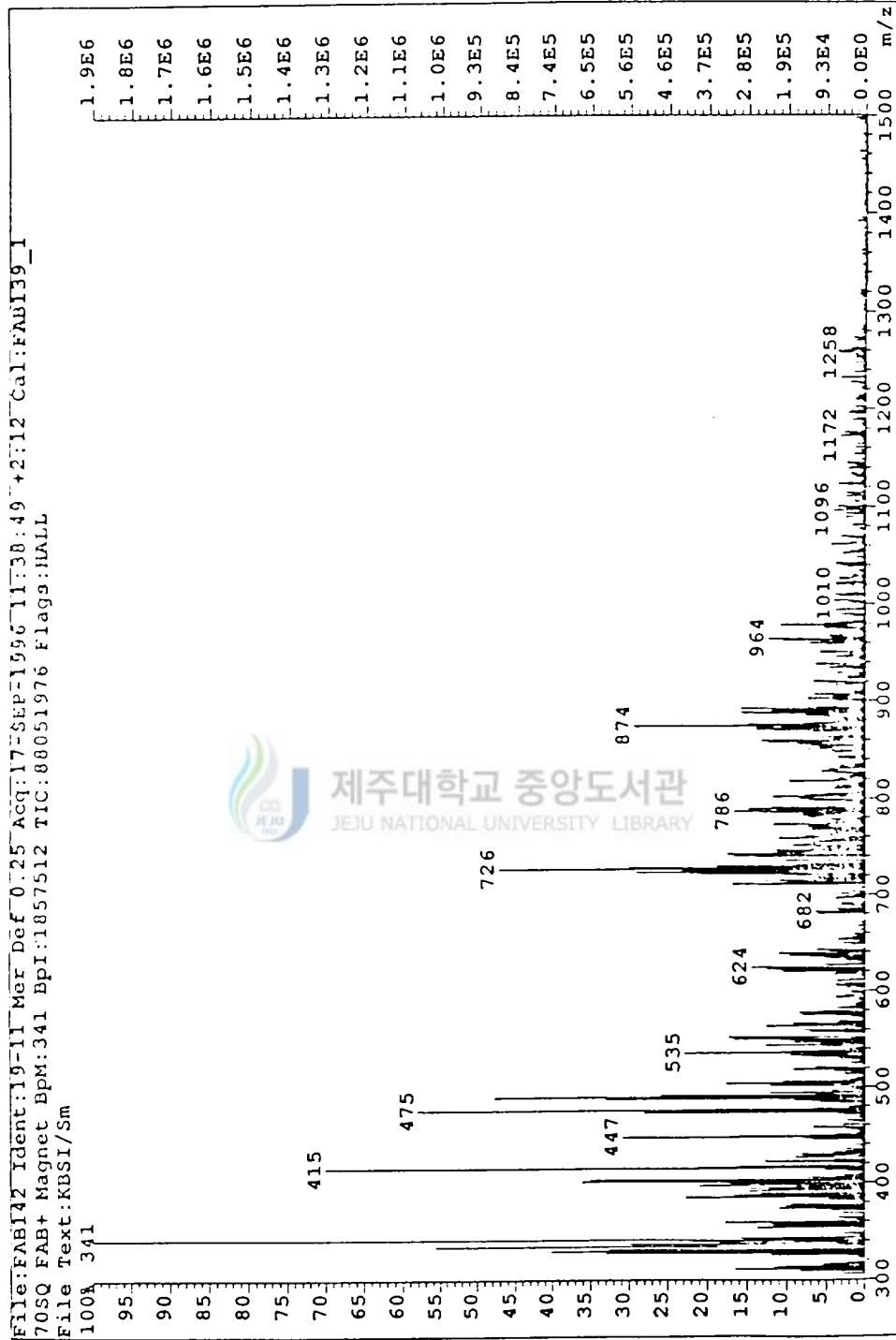


Fig. 4-2 FAB mass spectrum of $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

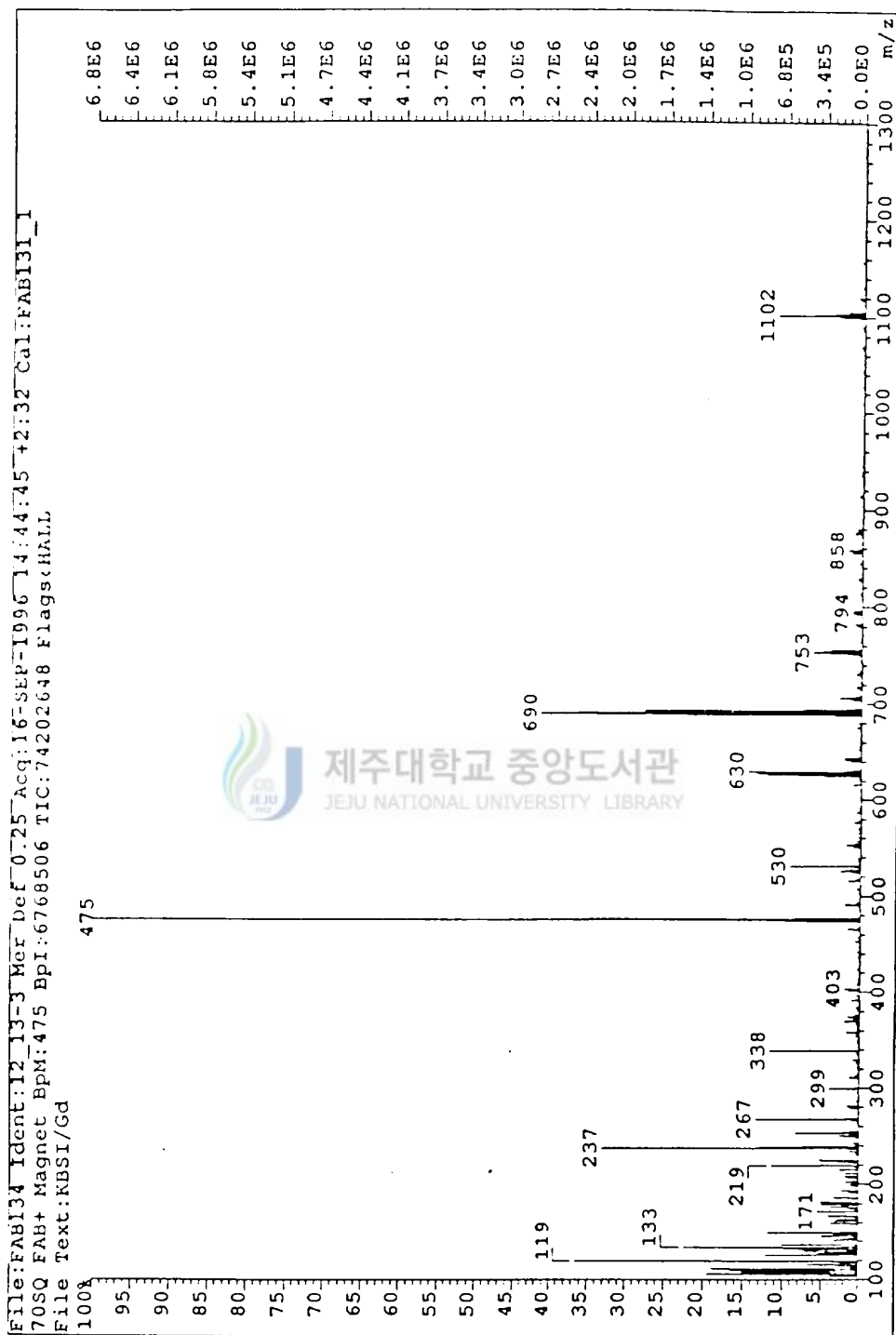


Fig. 5 FAB mass spectrum of $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

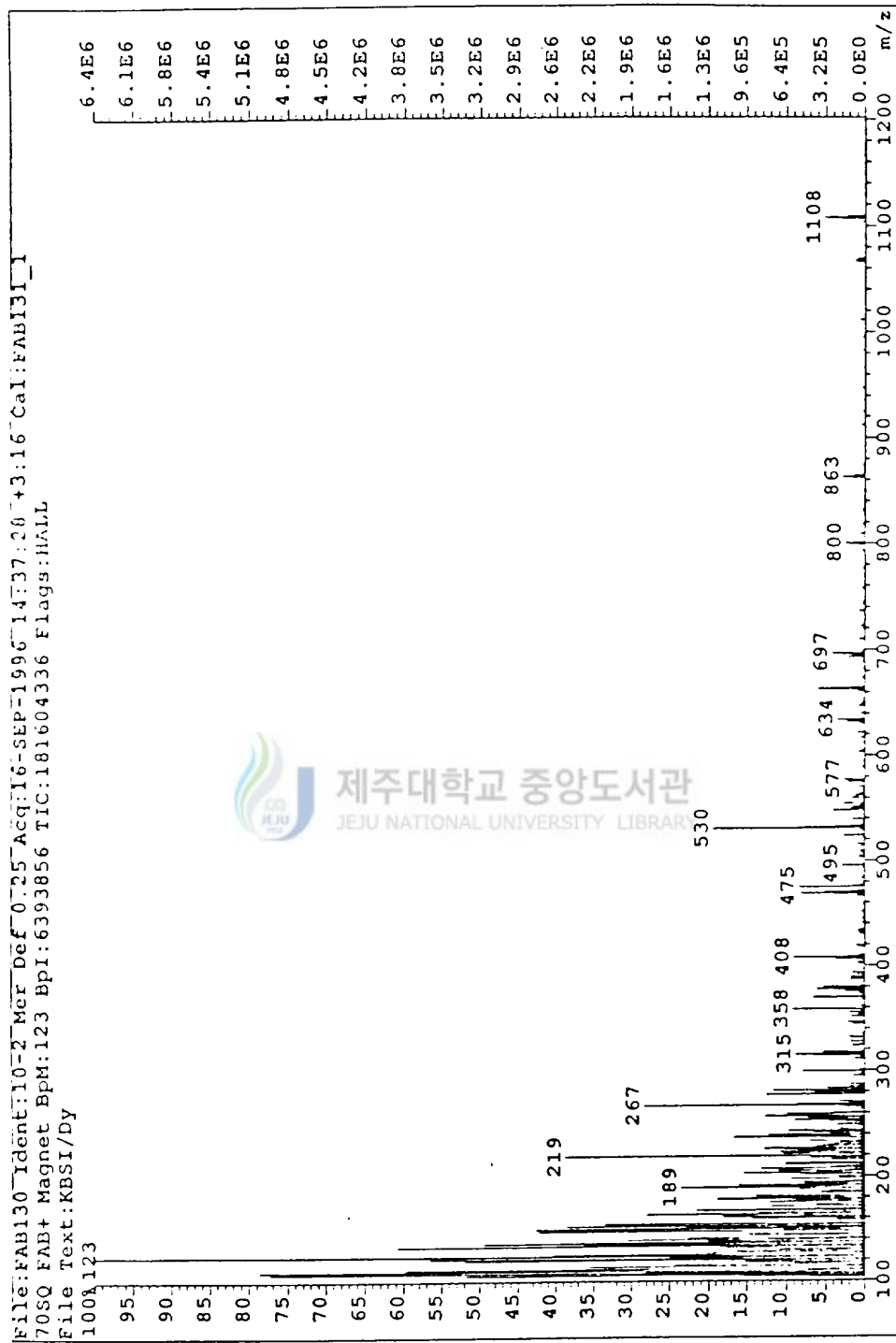


Fig. 6-1 FAB mass spectrum of $[Dy(20-DOTA)(NO_3)_2] \cdot H_2O$.

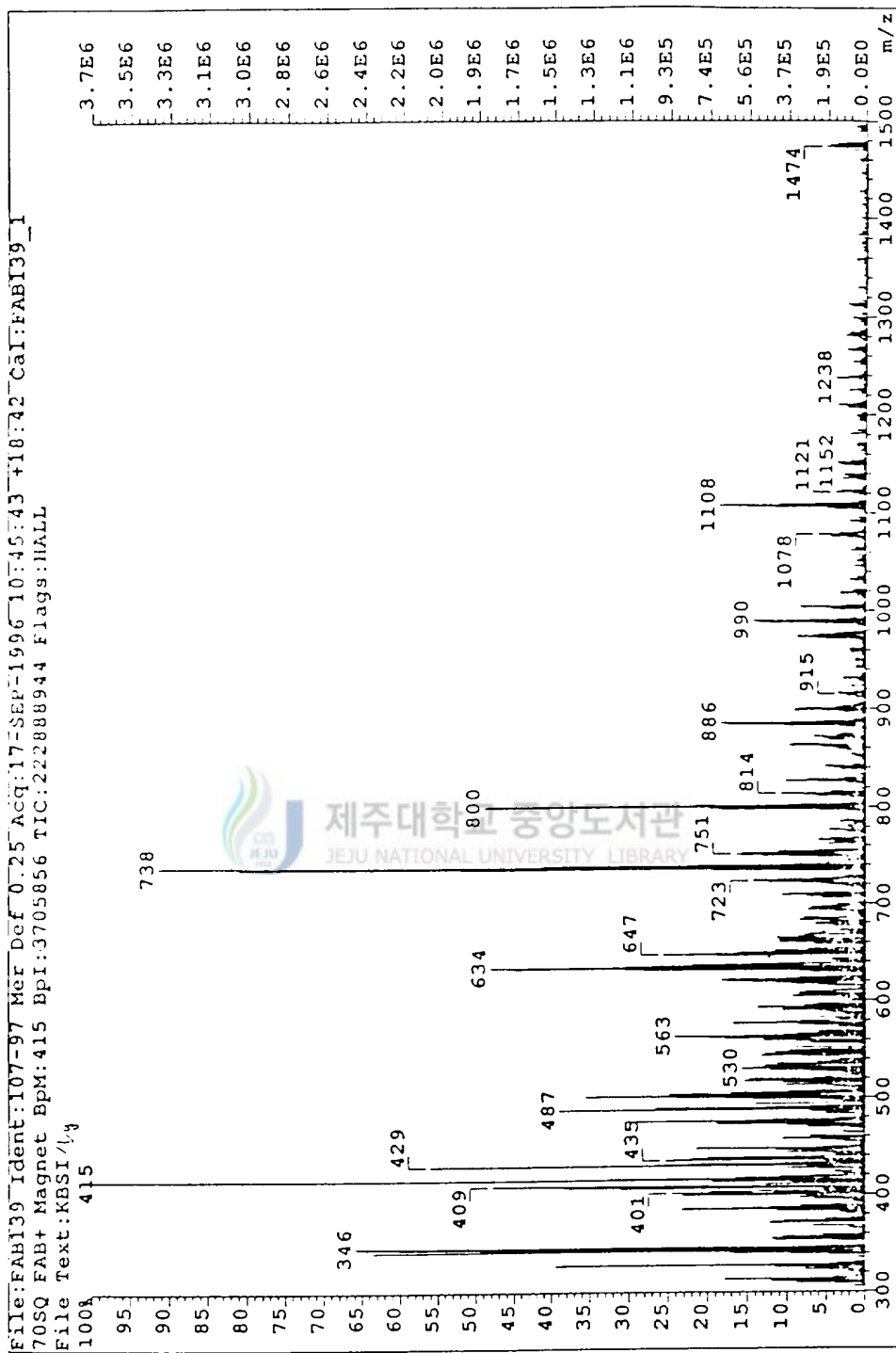
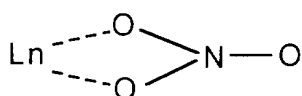


Fig. 6-2 FAB mass spectrum of $[Dy(20-DOTA)(NO_3)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot H_2O$.

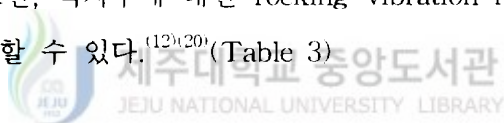
것이다. Ln^{3+} 착물의 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 는 $1,629\text{cm}^{-1}$ 에서 강하고 날카로운 흡수띠로 발현된다.

H_4L_{20} 거대고리 리간드의 것과 비교할 때 $\text{Ln}^{3+}\text{-L}_{20}$ 에서 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 진동은 더 낮은 에너지 쪽으로 이동할 것이다.

착물의 IR 스펙트럼 상에서 $\nu(\text{N}=\text{O})$, $\nu_a(\text{NO}_2)$, $\nu_s(\text{NO}_2)$, $\nu(\text{NO})$ 에 해당하는 흡수띠는 각각 $1,483\sim 1,485\text{cm}^{-1}$, $1,290\sim 1,294\text{cm}^{-1}$, $1,031\sim 1,036\text{cm}^{-1}$, 815cm^{-1} 에서 인지할 수 있다. 큰 파수에서 관찰할 수 있는 흡수띠 간에 분리 정도($\sim 200\text{cm}^{-1}$) nitrate의 산소전자와 Ln^{3+} 간에 강한 상호작용 및 NO_3^- 의 두자리 리간드(bidentate



ligand) 배위결합 역할을 알 수 있다. $1,384\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수띠는 외부배위권(counter anion)에 존재하는 이온성 NO_3^- 의 특성에 상당한다. 날카롭지만 약한 흡수띠($471, 538\text{cm}^{-1}$)는 배위 수(coordinated water)의 진동에 있어 rocking mode와 wagging mode에 기인한다. 또한, 격자수에 대한 rocking vibration mode에 상응하는 흡수띠는 496cm^{-1} 에서 확인할 수 있다.⁽¹²⁾⁽²⁰⁾ (Table 3)



4. Ln(III)-(20-DOTA) 착물의 원소분석

원소분석, 그리고 적외선 스펙트럼 결과로부터 화학식을 결정하여 Table 4에 정리하였다.

5. $\{\text{Ln}_2\text{L}_{20}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ - auxiliary ligand 화합물의 FAB mass spectrum

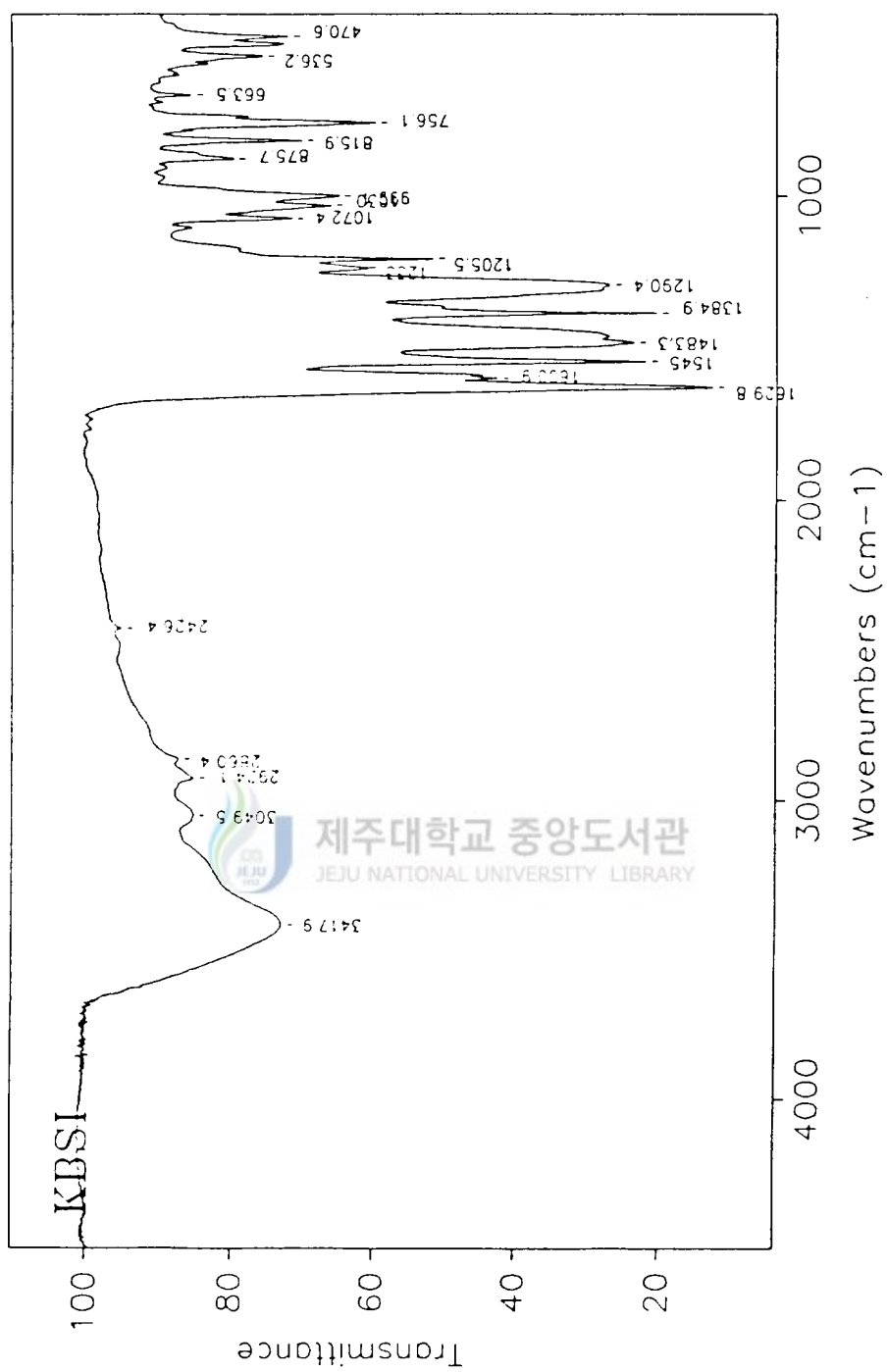


Fig. 7 IR spectrum of $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

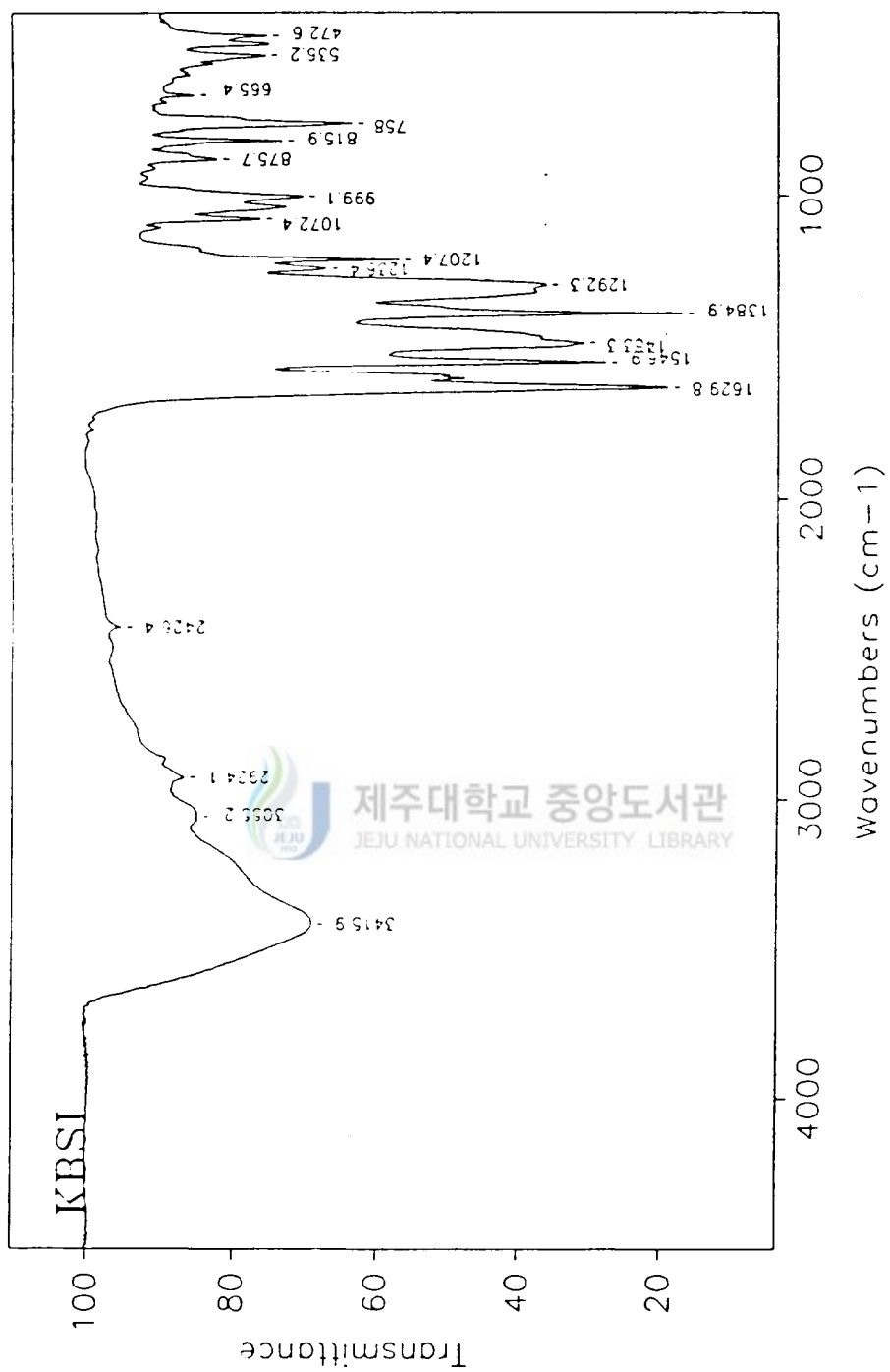


Fig. 8 IR spectrum of $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

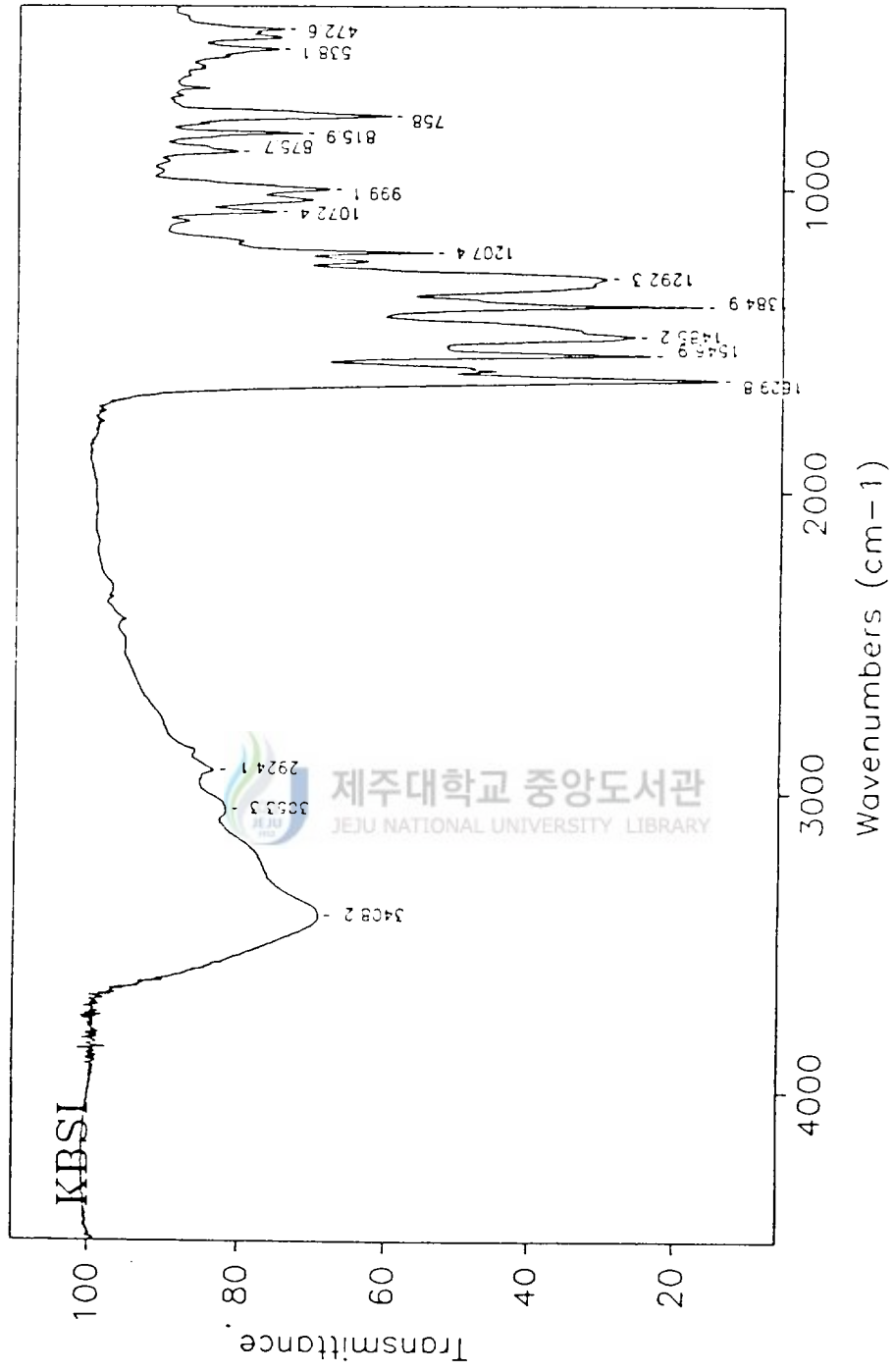


Fig. 9 IR spectrum of $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

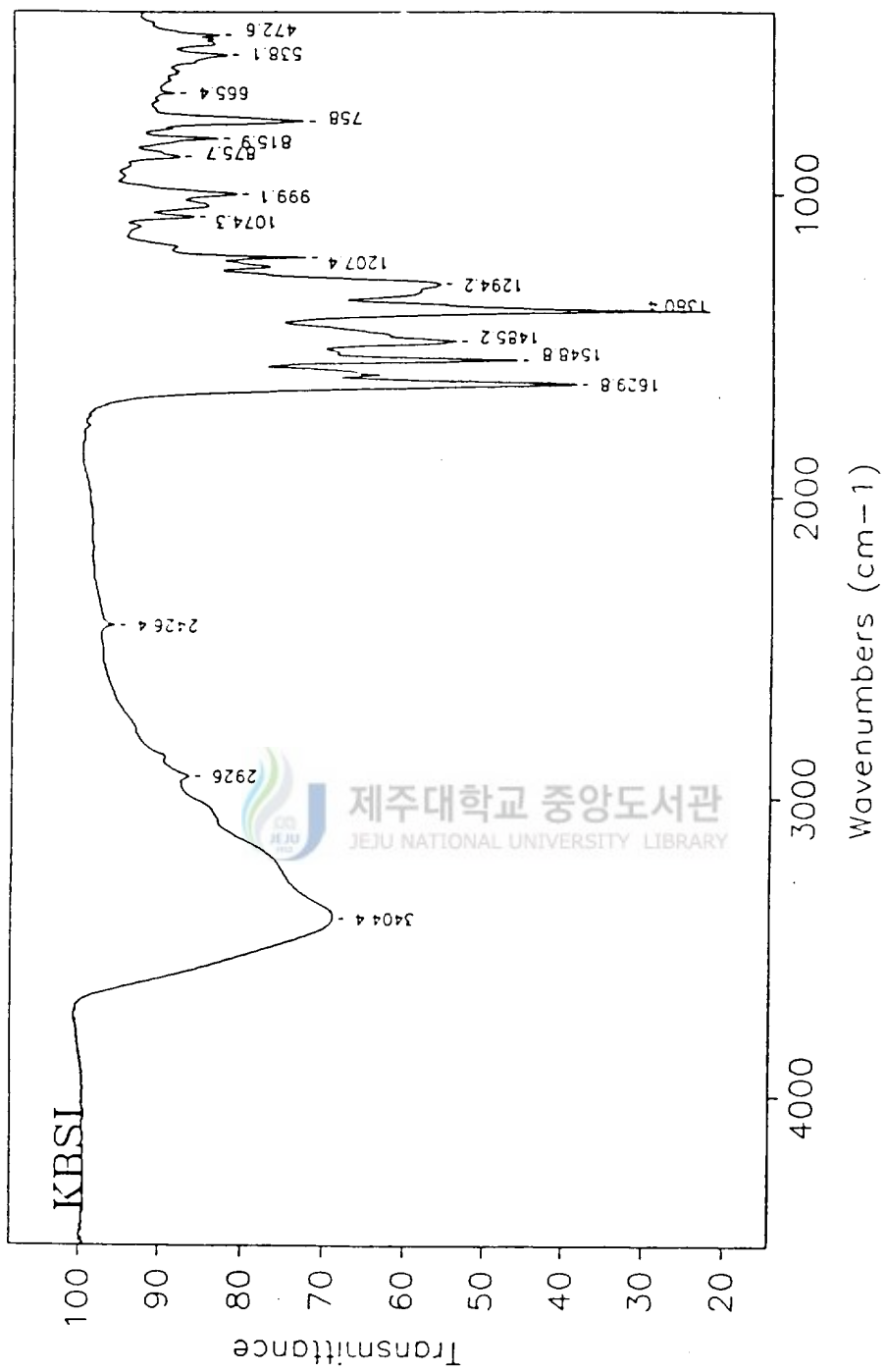


Fig.10 IR spectrum of $[Dy(20-DOTA)(NO_3)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot H_2O$.

Table 3. Characteristic IR absorption(cm^{-1}) of the lanthanide(III) L_{20} complexes.

complex	macrocycle			
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$
$[\text{PrL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,417.9(<i>b,s</i>)	2,924.1(<i>w</i>)	1,629.8(<i>sp,vs</i>)	1,545.0(<i>sp,s</i>) 999.1(<i>w</i>)
$[\text{SmL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,415.9(<i>b,s</i>)	2,924.1(<i>w</i>)	1,629.8(<i>sp,vs</i>)	1,546.9(<i>sp,s</i>) 999.1(<i>w</i>)
$[\text{GdL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,408.2(<i>b,s</i>)	2,924.1(<i>w</i>)	1,629.8(<i>sp,vs</i>)	1,546.9(<i>sp,s</i>) 999.1(<i>w</i>)
$[\text{DyL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,404.4(<i>b,s</i>)	2,926.0(<i>w</i>)	1,629.8(<i>sp,vs</i>)	1,548.8(<i>sp,s</i>) 999.1(<i>w</i>)

complex	coordinated nitrate		
	$\nu(\text{N}=\text{O})$	$\nu_a(\text{NO}_2)$	$\nu_s(\text{NO}_2)$
$[\text{PrL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,483.3(<i>sp,s</i>)	1,290.4(<i>sp,s</i>)	1,030(<i>sp,w</i>) 815.9(<i>sp,w</i>)
$[\text{SmL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,483.3(<i>sp,s</i>)	1,292.3(<i>sp,s</i>)	1,031(<i>sp,w</i>) 815.9(<i>sp,w</i>)
$[\text{GdL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,485.2(<i>sp,s</i>)	1,292.3(<i>sp,s</i>)	1,031(<i>sp,w</i>) 815.9(<i>sp,w</i>)
$[\text{DyL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,485.2(<i>sp,s</i>)	1,294.2(<i>sp,s</i>)	1,031(<i>sp,w</i>) 815.9(<i>sp,w</i>)

complex	ionic nitrate		lattice water		coordinated water	
	$\rho_t(\text{OH})$	$\rho_w(\text{OH})$	$\rho_t(\text{OH})$	$\rho_w(\text{OH})$	$\rho_t(\text{OH})$	$\rho_w(\text{OH})$
$[\text{PrL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,384.9(<i>sp,vs</i>)	496(<i>w</i>)	496(<i>w</i>)	536.2(<i>w</i>)	470.6(<i>w</i>)	470.6(<i>w</i>)
$[\text{SmL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,384.9(<i>sp,vs</i>)	496(<i>w</i>)	496(<i>w</i>)	536.2(<i>w</i>)	472.6(<i>w</i>)	472.6(<i>w</i>)
$[\text{GdL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,384.9(<i>sp,vs</i>)	496(<i>w</i>)	496(<i>w</i>)	538.1(<i>w</i>)	472.6(<i>w</i>)	472.6(<i>w</i>)
$[\text{DyL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,380.4(<i>sp,vs</i>)	496(<i>w</i>)	496(<i>w</i>)	538.1(<i>w</i>)	472.6(<i>w</i>)	472.6(<i>w</i>)

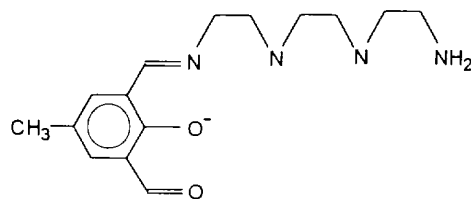
ν : abbreviation ; *sp* sharp, *s*=strong, *w*=weak, *b*-broad, *vs*=very strong

Table 4. Elemental analyses for the Ln(III)-(20-DOTA) complexes
(L₂₀=20-DOTA).

compound (molecular formula)	observed(%)			calculated(%)		
	C	H	N	C	H	N
[PrL ₂₀ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	42.34	3.46	11.26	43.15	3.38	11.73
[SmL ₂₀ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ · H ₂ O	42.99	3.47	11.58	42.69	3.34	11.61
[GdL ₂₀ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ · H ₂ O	42.91	3.79	11.32	42.30	3.31	11.51
[DyL ₂₀ (NO ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ · H ₂ O	43.38	3.71	11.51	42.04	3.29	11.44

FAB mass spectrum의 음이온형(negative ion mode) 화합물 측정에서는 안정한 스펙트럼을 얻을 수 없지만, 양이온형(positive ion mode)의 경우에는 흥미로운 결과를 분석·정리 할 수 있다. 상당한 정도로 착물의 분해가 일어나지만 유사분자성 이온(pseudomolecular ion)를 관찰할 수 있다.

예상되는 {Pr₂L_{bm}(I)₂(NO₃)(CH₃O)(CH₃OH)₃} 화합물의 mass spectra를 살펴보면 어미 이온은 m/z=1281에서 확인할 수 있다. 이 화합물에서 리간드 NO₃⁻은 bidentate로 작용함으로 각 금속이온의 배위수는 10 일 것으로 예측할 수 있다. 또한, 원소분석 결과(C:32.44%, N:9.28%, H:4.43%)와 합성한 화합물의 계산치(C:32.10%, N:9.91%, H:4.41%)를 비교·검토하면, 예측분석과 잘 일치함을 알 수 있다. 토막이온으로 {Pr₂L_{bm}(CH₃OH)₃(NO₃)}, {Pr₂L_{bm}(CH₃OH)}, {Pr₂L_{bm}}에 해당하는 피이크가 m/z=993, 860, 833에서 나타남을 알 수 있다. 거대고리 리간드 L_{bm}과 이의 1/2 토막에 해당하는 것은 m/z=555, 288에서 점검할 수 있다. Pr₂O₂⁻ 등 oxo cluster는 m/z=316 부근에서 검토할 수 있다.

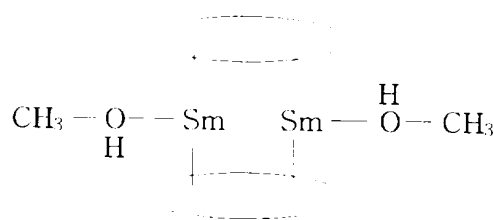


본 실험에서 의도한 화합물, $\text{Pr}_2\text{L}_{bm}(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Br})_3(\text{NO}_3)$ 의 mass spectrum에서 분자성이온의 피이크는 $m/z=1,215$ 로부터 확인할 수 있으며, 이 착물의 원소분석 결과(C:30.95%, N:9.41%, H:4.50%)와 계산치(C:31.76%, N:10.4%, H:4.3%)를 비교하면 상당히 잘 일치함을 알 수 있다. double sandwich-like structure 가 FAB mass spectrum 조건에서 존재함은 $m/z=1,373, 1,409$ 로부터 인지할 수 있다.



이 화합물에서도 L_{bm}^- 및 이의 1/2 토막이온의 피이크가 $m/z=545, 288$ 에서 관찰할 수 있다. oxo cluster PrO^- , Pr_2O_2^+ , Pr_2O_3^- 중에 상응하는 피이크는 $m/z=157, 316, 332$ 에서 확인할 수 있다.

$(\text{Sm}_2\text{L}_{bm}(\text{SCN})_2(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2)$ 화합물인 경우에는 분자성 이온 피이크를 $m/z=1,171$ 에서 관찰할 수 있으며, $\{\text{Sm}_2\text{L}_{bm}(\text{SCN})_2(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})\}^+$, $\{\text{Sm}_2\text{L}_{bm}(\text{SCN})\}^+$ 조각은 $m/z=1,066, 903$ 에서 확인할 수 있다. 양성자화 거대고리 리간드 (protonated ligand), $\{\text{H}_3\text{L}_{bm}\}^+$ 에 상응하는 피이크는 $m/z=549$ 에 나타나며, FAB mass spectrum 조건에서 흥미로운 sandwich-like complex $\{(\text{L}_{bm}\text{Sm}_2\text{L}_{bm})(\text{CH}_3\text{OH})_2\}^+$ 존재를 $m/z=1,468$ 로부터 인지할 수 있다. $m/z=288$ 에서는 거대고리 리간드(L_{bm})의 1/2토막에 상응하는 것이 나타난다.



이 화합물의 경우에 $\text{Sm}_2-\text{L}_{bm}$ 혹은 $\text{Sm}-\text{L}_{bm}$ 착물에서 Sm의 동위원소 존재비

(natural isotopes : $^{144}\text{Sm}=3.15\%$, $^{147}\text{Sm}=15.09\%$, $^{148}\text{Sm}=11.35\%$, $^{149}\text{Sm}=13.96\%$, $^{150}\text{Sm}=7.47\%$, $^{152}\text{Sm}=26.55\%$, $^{154}\text{Sm}=22.43\%$) 및 양성자화 리간드($\text{H}_3\text{L}_{bm}^-$) 때문에 피이크 무리(cluster)가 형성된다. 이 스펙트럼에서 나타난 한가지 특성으로는 다양한 oxo cluster로서 SmO^+ , Sm_2O_2^+ , Sm_3O_4^+ 등이 $m/z=171, 338, 526$ 에서 인지할 수 있다.

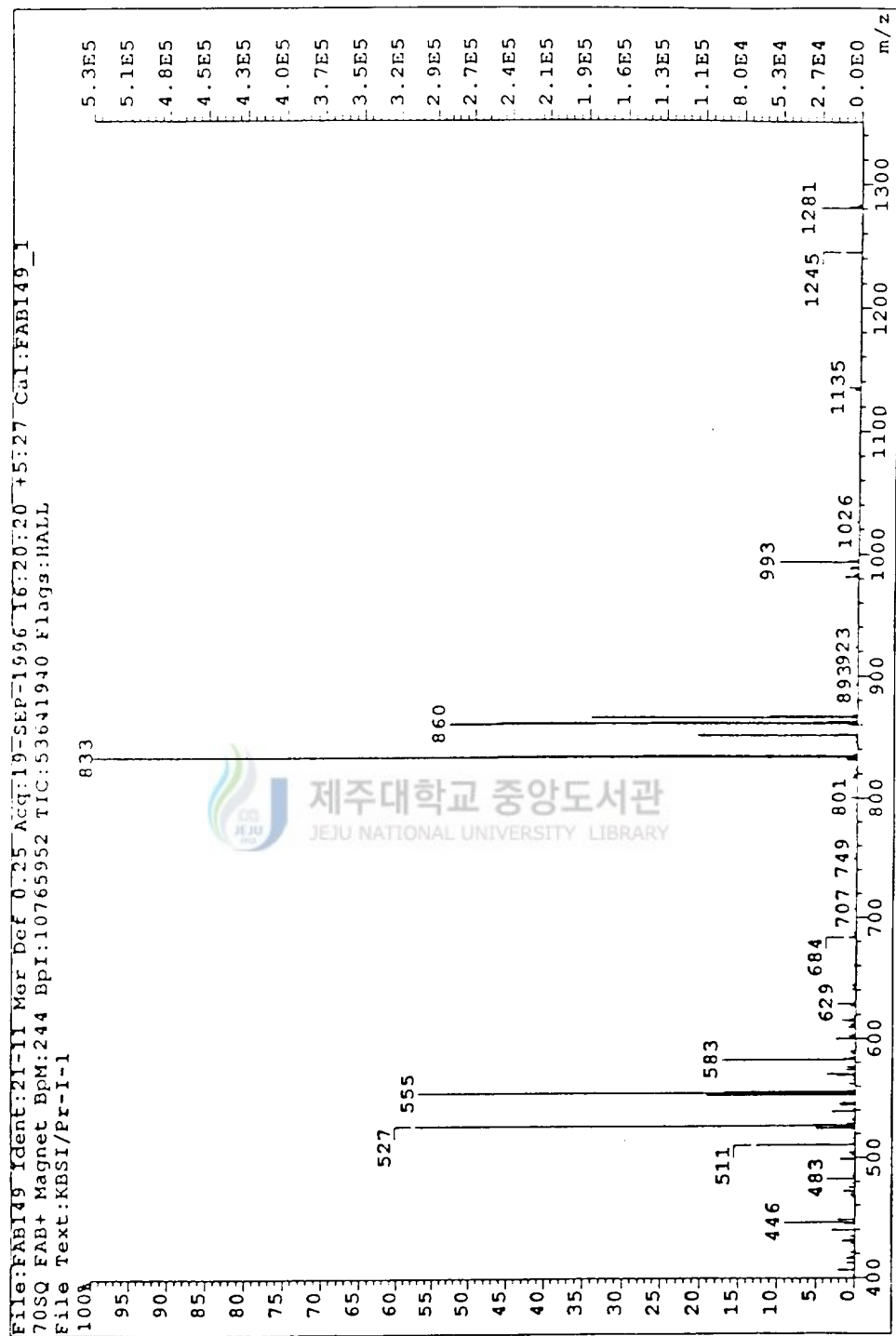


Fig.11-1 FAB mass spectrum of $[\text{Pr}_2\text{L}_m(\text{D})_2(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}(\text{OH}))_4]$.

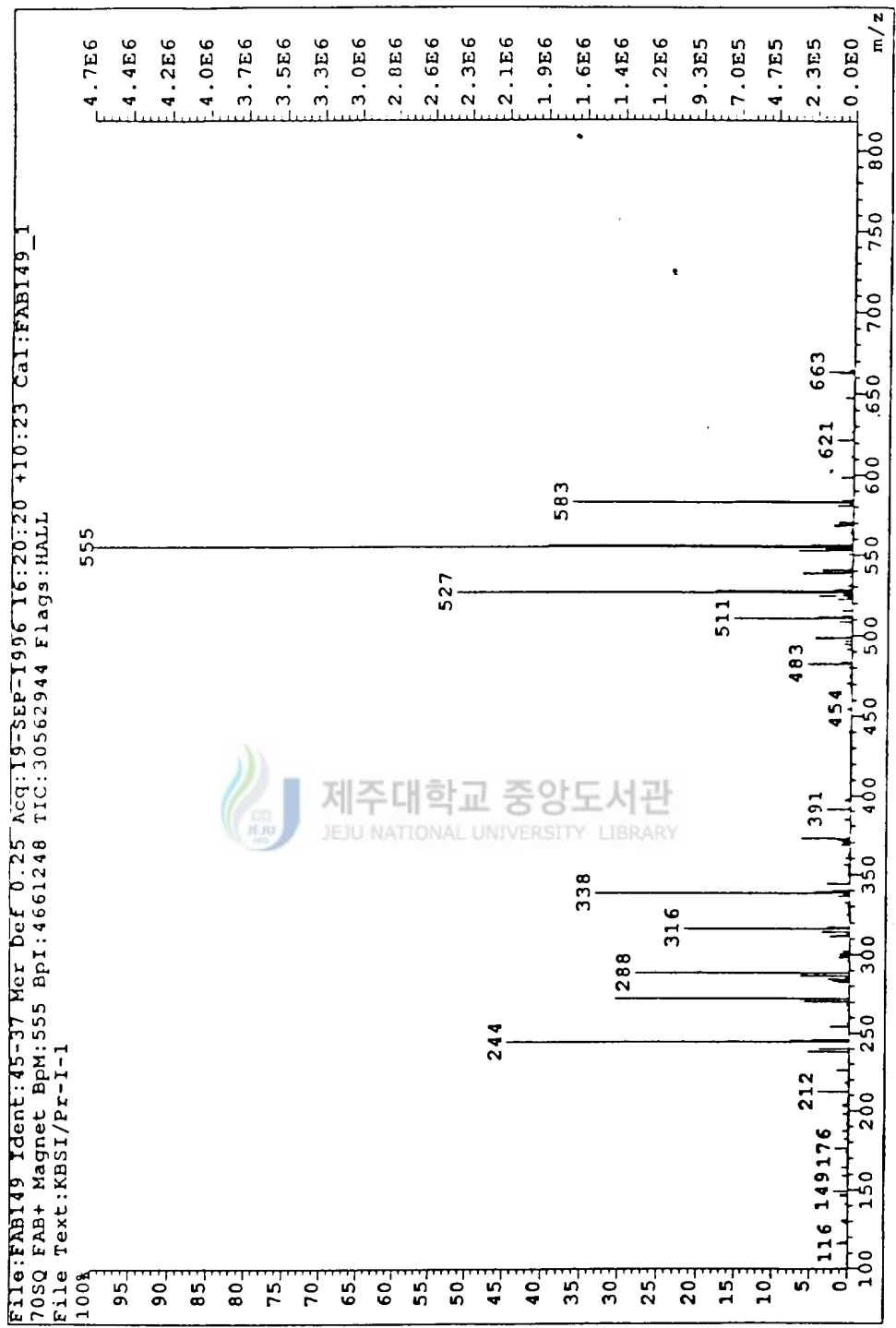


Fig.11-2 FAB mass spectrum of $[\text{Pr}_2\text{L}_m(\text{D})_2(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_2\text{OH})_3]$.

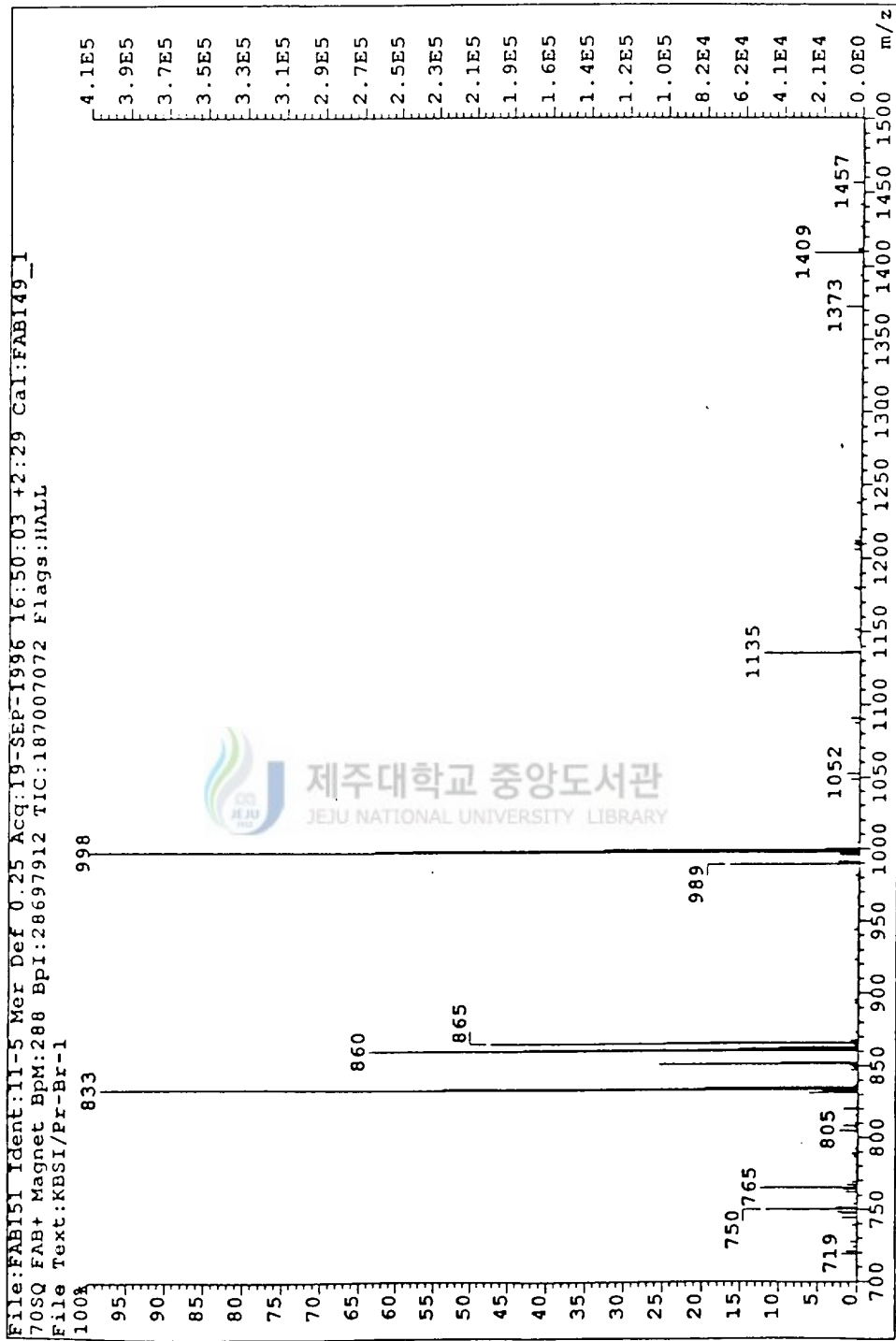


Fig.12-1 FAB mass spectrum of $[\text{Pr}_3\text{L}_{bm}(\text{Br})_3(\text{C}_{13}\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]$.

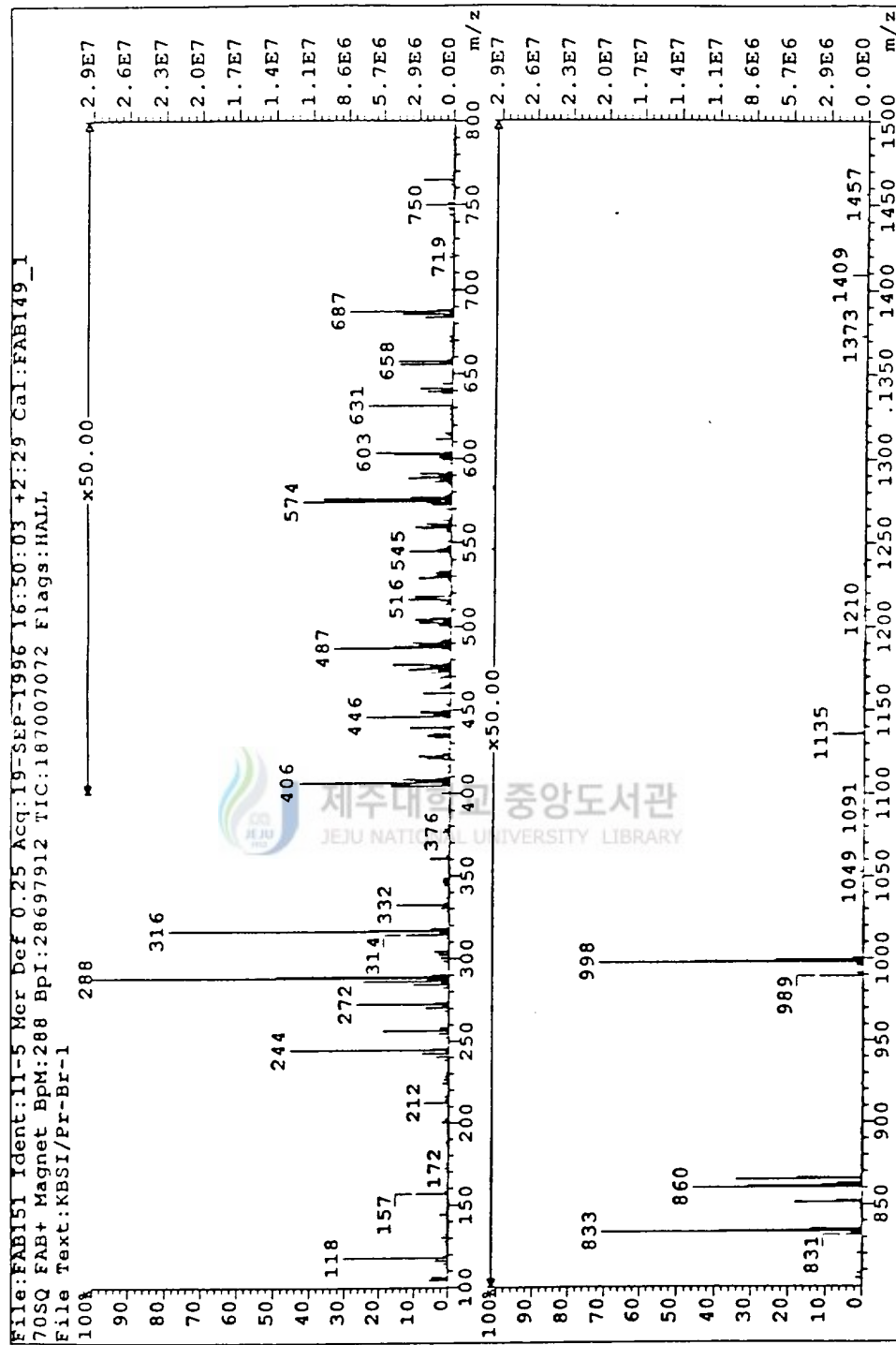


Fig.12-2 FAB mass spectrum of $[\text{Pr}_2\text{L}_{6m}(\text{Br})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]$.

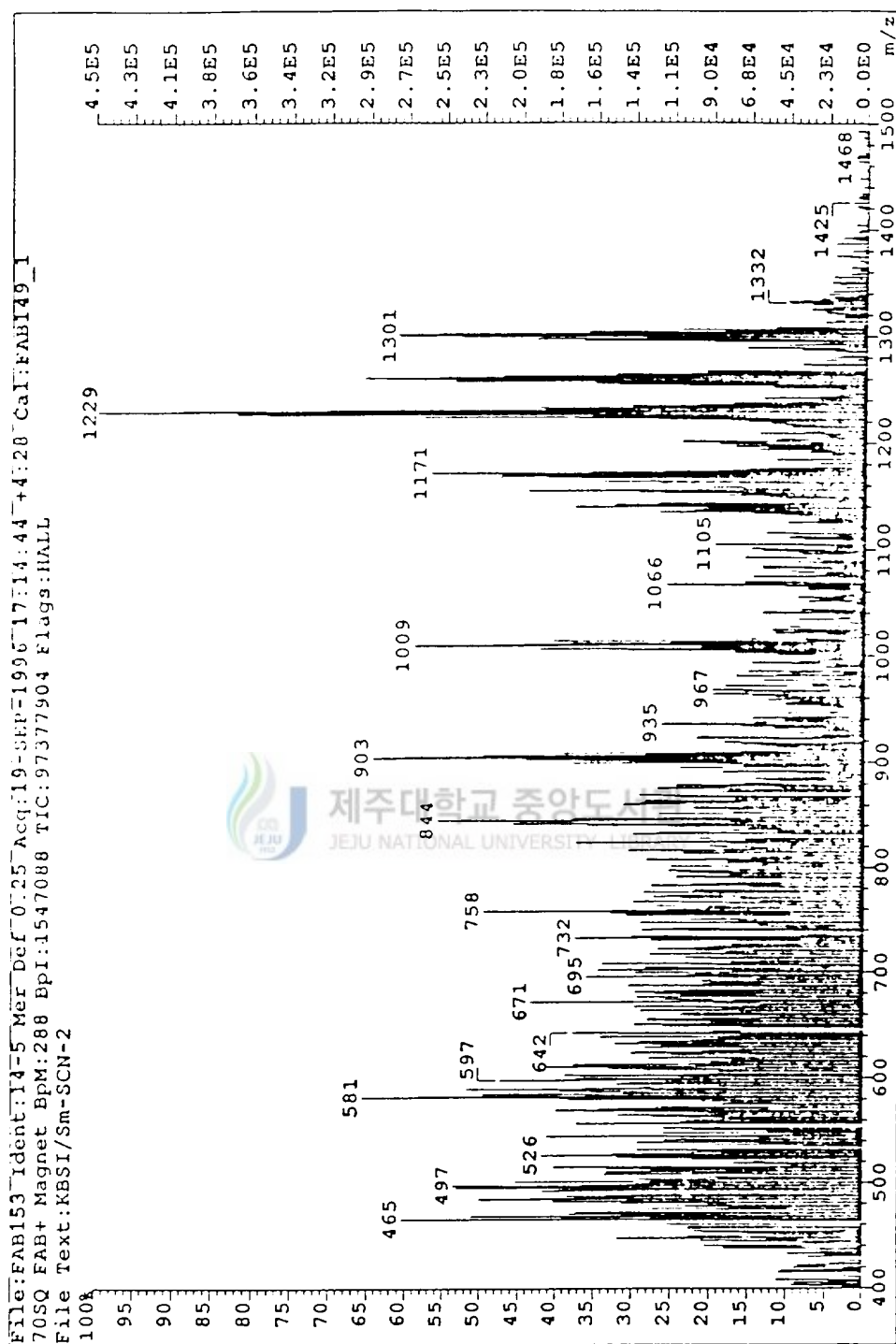


Fig.13 FAB mass spectrum of $[\text{Sm}_2\text{L}_{bm}(\text{SCN})_4(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_2\text{OH})_4]$.

V. 결 론

manganese(III) carbonate로부터 제조한 최적 활성화 MnO_2 와 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol을 300ml chloroform에서 현탁액으로 만들어 4일간 천천히 교반함으로써 2,6-diformyl-*p*-cresol(DFPC)를 합성하였다.

실온에서 2,6-diformyl-*p*-cresol과 1,2-diaminobenzene의 acetonitrile용액으로부터 Ln^{3+} (= Pr^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+}) 거대고리 착물을 합성하였다. 이들 개개의 일핵 란탄족(III) 착물, $[Ln(20-DOTA)(NO_3)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot nH_2O$ 들은 짙은 갈색 결정 화합물이었다. 이때 거대고리의 질소 주계원자 4개와 산소 주계원자 2개, bidentate chelating nitrate ion의 산소원자, 그리고 물분자가 Ln^{3+} 이온에 결합함으로써 배위 수는 9가 되어 중심금속 이온의 전자적 및 입체적 조건을 만족시킬 수 있다.

2,6-diformyl-*p*-cresol(1mmol), 97% triethylenetetramine(1mmol), 그리고 lanthanide(III) nitrate hydrate(1mmol)를 뜨거운 methanolic solution에서 처리하여 동종 이핵 란탄족 거대고리 착물인 $Pr_2(30-DOOA)(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 와 $Sm_2(30-DOOA)(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 를 얻었다.

$Pr_2(30-DOOA)(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 와 $Sm_2(30-DOOA)(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 착물과 다양한 보조 리간드(CN^- , SCN^- , I^- , Br^- , N_3^-)의 수용액을 50°C에서 12시간 교반한 후에 환류(12시간)시킨다. 이런 방법으로 얻은 혼합물을 methanol 용매에 가용성 및 불용성 화합물로 분리하였으며, 이들은 8~10 배위 착물임을 확인할 수 있었다.

VI. 참고 문헌

1. K. D. Matthews, and D. J. Williams, **1994**, *Inorg. Chem.*, 33, 1382-1387
2. A. Aguiari, **1992**, *Inorg. Chim. Acta*, 202, 157-171
3. K. K. Nanda, L. K. Tompson, and K. Nag, **1994**, *Inorg. Chem.*, 33, 1188-1193
4. S. M. Nelson, **1980**, *J. Pure Appl. Chem.*, 52, 2461
5. D. E. Fenton, *Adv.* **1983**, *Inorg. Bioinorg. Mech.*, 2, 187
6. S. K. Mandal and K. Nag, **1984**, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2141
7. I. A. Kahwa, and J. Selbin, **1987**, *Inorg. Chim. Acta*, 126, 227-232
8. V. K. Majestic and G. R. Newkome, **1982**, *Top. Curr. Chem.*, 106, 79
9. J. M. Lehn, **1980**, *J. Pure Appl. Chem.*, 52, 2441
10. A. M. Arif, C. J. Gray, F. A. Hart and M. B. Hursthouse, **1985**, *Inorg. Chim. Acta.*, 109, 179
11. S. Liu, S. J. Rettig, and C. Orvig, **1992**, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 6081-6087
12. R. Guilard, L. Courthaudon, and K. M. Kadish, **1991**, *Inorg. Chem.*, 30, 16-27
13. W. Radecka-Paryzek, **1981**, *Inorg. Chim. Acta.*, 52, 261
14. J. D. J. Baker-Dicks, C. J. Gray, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, and B. C. Schoop, **1979**, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 774
15. W. Radecka-Paryzek, **1980**, *Inorg. Chim. Acta.*, 45, L147
16. A. Seminara, S. Giuffrida, A. Musumeci and I. Fragala, **1984**, *Inorg. Chim. Acta.*, 95, 201
17. K. K. Abid and D. E. Fenton, **1985**, *Inorg. Chim. Acta.*, 109, L5
18. K. D. Matthews, and I. A. Kahwa, **1992**, *Phys. Chem.*, 96, 7021-7027

-
19. S. Taniguchi, **1984**, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *57*, 2683-2684
 20. L. M. Berreau, V. G. Young, and L. K. Woo, **1995**, *Inorg. Chem.*, *34*, 3485-3490
 21. D. S. Kumar and V. Alexander, **1995**, *Inorg. Chim. Acta*, *238*, 63-71
 22. I. A. Kahwa, J. Selbin, and R. A. Laine, **1986**, *Inorg. Chim. Acta*, *118*, 179-185

