

Pr(III)-, Sm(III)-, Gd(III)-, Dy(III)- 거대고리 착물과 보조리간드 간의 화학평형

변 중 철 · 한 충 훈
제주대학교 자연과학대학 화학과

Chemical Equilibrium between Pr(III)-, Sm(III)-, Gd(III)-, and Dy(III)-Macrocyclic Complexes and Auxiliary Ligands

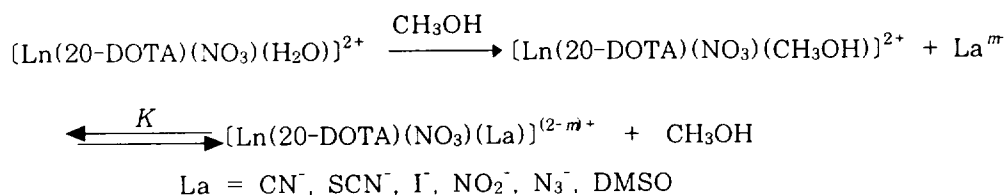
Jong-Chul Byun · Chung-Hun Han
Department of Chemistry, Cheju National University

Abstract

A facile and direct preparative method of 2-hydroxyisophthalaldehydes from 2,6-bis(hydroxymethyl)phenols using activated manganese(IV) oxide is described.

Lanthanide(III) (Ln = Pr³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺) complexes of the 20-membered dioxatetraazamacrocyclic(20-DOTA) are synthesized by the schiff base condensation of 2,6-diformyl-*p*-cresol with 1,2-diaminobenzene 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 · nH₂O have been synthesized in the solid state.

The equilibrium constants for following reaction in CH₃OH



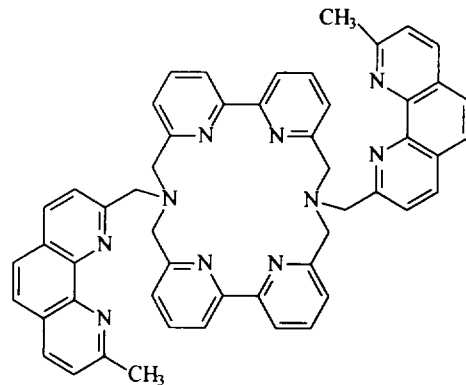
have been determined at ambient temperature by the UV-VIS spectrophotometric method.

I. 서론

현재 란탄족(lanthanides) 거대고리 착물(macrocyclic complex)은 RNA의 촉매 절단(catalytic cleavage)⁽¹⁾, 방사성 면역 치료(radioimmunotherapy)^{(2),(3)}, 방사성 면역 섬광계수법(radioimmunosciintigraphy)^{(4),(5)}, 양전자 방출 단층 사진술(positron emission-tomography)⁽⁶⁾, 방사성 약제(radiopharmaceuticals)⁽⁴⁾, 자기 공명 영상(magnetic resonance imaging)에서 경조 증강제(contrast enhancing agent)^{(7),(8),(9),(10),(11)}, NMR 이동시약(shift reagent)^{(12),(13),(14),(15)}, 단백질과 생체 양이온(biological cation)⁽¹⁶⁾에 대한 NMR 이동 및 완화제(relaxation agent)^{(15),(17)}, 그리고 발광 면역 분석(luminescence immunoassay)에서 발광 표지시약(luminescent label)^{(18),(19),(20)} 등의 연구분야에 활발히 이용되고 있다. 또한, 금속이온의 유효한 킬레이트제(chelator)^{(21),(22),(23),(24)} 및 란탄족 분리^{(25),(26),(27)} 등에 거대고리 활용 방안도 다양하게 연구되고 있다.

Eu³⁺, Tb³⁺ 이온이 발색단(chromophoric group)을 지니고 있는 바구니형 리간드(cage-type ligand)와 화합물을 형성하고 있을 때, 이들은 효율적인 방출체 역할을 한다. 이런 착물에서 금속의 발광은 "antenna effect" — 흡수(리간드)와 방출(금속이온) 성분을 내포하고 있을 때 흡수(absorption)-에너지이동(energy transfer)-방출(emission) 결과에 의한 광변환 과정 —에 의하여 나타난다. 이 과정에서 발광세기에 기여하는 양으로는 첫째 리간드 흡수세기, 둘째 리간드에서 금속으로 에너지 이동(ligand-to-metal energy transfer)의 효율성, 그리고 셋째로 금속의 발광 효율성 등을 생각할 수 있다. 현재까지 연구된 종들 중에 4개의 발색단위를 포함하고 있으면서 가지달린 거대고리 착물이 특수한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 이와 같은

리간드들은 입사광을 대단히 효과적으로 흡수할 뿐만 아니라 금속이온이 용매분자와 상호작용 하는 것을 차폐시켜 주기 때문이다. 물론, 용매분자와 금속이온이 상호작용하게 되면 발광준위에서 비복사 붕괴(nonradiative decay)가 야기된다. 그러나, 이런 착물들 중에서도 몇 가지는 물에서 분해됨으로써 μ -uorimmunoassay(FIA)에서 발광 부전(luminescent label)의 목적으로 란탄족 착물을 이용하는 것은 불합리하다. 2,2'-bipyridine(bpy)를 포함하고 있는 것과 상반되게 1,10-phenanthroline(phen)이 가지로 결합되어 있는 리간드 L_{br.m}(1)의 란탄족 착물은 물에서 분해되지 않는다. 물 및 CH₃OH에서 광물리적 성질(photophysical properties) 연구에

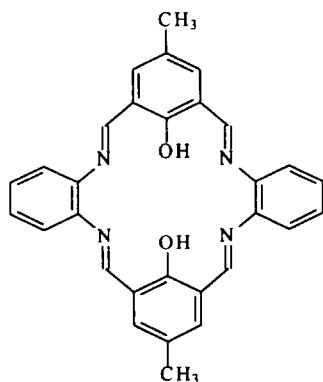


1

의하면, bpy를 바탕으로 한 바구니형 리간드의 경우와는 달리 리간드, L_{br.m}은 CH₃OH에서 보다 물에서 금속이온과 더 용이하게 배위 결합을 한다.⁽²⁸⁾

거대고리 리간드는 란탄족(lanthanides) 및 악티늄족(actinides)과 안정한 착물을 형성하며, 이들 전이금속이온의 배위화학 연구에 이 리간드는 도약대 역할을 하고 있다. 란탄족 전이금속 거대고리 착물 합성은 이들 금속이온의 안정성과 다른 물리화학적 성질(physicochemical

properties)에 미치는 리간드 골격의 구조와 동력학의 영향을 이해하는데 필수적이다. 안정한 란탄족(III) 착물을 형성하는 거대고리 리간드를 구상함으로써 희토류 금속이온(rare earth metal ion)의 배위성질을 심도 있게 연구하고, 이런 착물들에 나타나는 중요한 성질들을 다각도로 이용할 수 있다. 즉, 모든 란탄족(III) 양이온과 안정한 착물을 형성할 수 있는 특성을 가진 거대고리 리간드 고안은 중요한 연구 분야이다. 측면-상단 단위(lateral-head unit)에 방향족 환(aromatic ring)이 결합되어 있는 "대칭성 2+2 거대고리"는 적당한 유연성을 나타낼 뿐만 아니라 지방족 전구체(aliphatic precursor)로부터 유도된 것보다 더 안정한 착물을 형성한다. 예로써 20-membered hexaaza macrocycle, L_{20} (=20-DOTA)(2)은 상대이온(counter ion)과 실험조건에 적당한 조합 하에서 란탄족(III) 양이온과 착물을 형성한다.



2

그러나, 이 착물에서 금속이온의 해리에 대한 비활성 정도는 란탄족 계열을 통해 다양하게 변한다.⁽²⁹⁾

란탄족(III) 양이온 크기는 이 계열의 좌측에서 우측으로 갈수록 감소하기 때문에, 이들의 산 특성도 변화한다. 그러므로, 굳은

(hard)- 및 무른(soft)-염기 성질을 나타내는 질소와 산소 주계원자(donor atom)를 함께 지니고 있는 거대고리 리간드(oxaazamacrocyclic ligand)는 polyaza- 혹은 polyoxa-macrocyclic보다 란탄족(III) 양이온과 더 안정한 착물을 형성할 것이다. 그래서, 거대고리의 상단 혹은 측면에 방향족을 내포하고 있는 oxaazamacrocyclic은 모든 란탄족(III) 양이온과 배위할 수 있는 다능 리간드 체계이다.

본 실험에서는 일핵 및 이핵 란탄족 거대고리 착물 등의 합성에 대단히 중요한 2,6-diformyl-*p*-cresol(DFPC)를 얻기 위해 다양한 방법을 시도하였다. 란탄족 전이금속(III) ($L_n = \text{Pr(III)}, \text{Sm(III)}, \text{Gd(III)}, \text{Dy(III)}$) 20-membered dioxatetraaza macrocycle ($L_{20} = 20\text{-DOTA}$) 착물 ($[L_n(\text{III})(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$)를 합성하여 물성 및 반응성을 조사한다. 이 때 용매로는 CH_3OH 를 이용하여 일핵 란탄족 착물과 다양한 보조리간드(auxiliary ligand : CN^- , N_3^- , SCN^- , NO_2^- , I^- , DMSO 등)간의 화학반응 평형을 논의할 것이다.

II. 이 론

1. alcohol로부터 aldehyde 및 ketone 으로 일반적인 변환과정

2-hydroxyisophthalaldehyde 유도체는 이핵금속착물 및 거대고리 이핵금속착물(macrocylic binuclear metal complex) 연구에 유용한 화합물이다. 초기에 aldehyde류 합성과정은 Ullman's method에 따라 진행되었으며, 이를 3단계로 나누어 고찰할 수 있다.

- (1) 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol
 → tosylated diol로 변환

- (2) tosylated diol $\xrightarrow{\text{sodium dichromate}}$ tosylated diformyl compound로 산화
 (3) sulfuric acid 처리 과정

이 방법은 성가시고, 화합물 수율이 낮다.⁽³⁰⁾

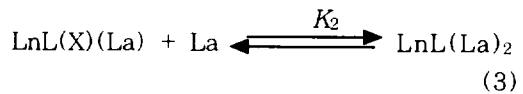
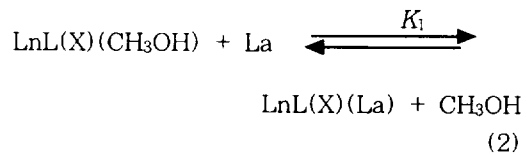
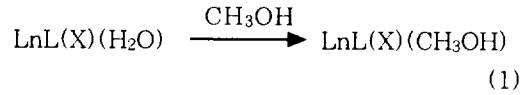
최근에는 Firouzabadi의 합성과정이 이용되기도 한다. Condenser를 설치한 용기(100ml)에 alcohol(0.01mole)의 무수 benzene (30ml) 용액을 제조한다. 여기에 barium manganate (0.05~0.1mole)를 첨가하고 24시간 환류시킨 후에 생성된 반응혼합물을 여과한다. 침전물은 dichloromethane으로 5회 정도 세척하며, 이 때 얻은 세척액과 초기 여액을 합하여 증발시킨다. 여기서 얻은 물질은 silicagel column 상에서 benzene으로 분리·증발하여 순수한 생성물을 회수한다.

또한, Moore는 다음과 같은 방법으로 2,6-diformyl-4-methylphenol를 합성하였다. *p*-cresol(25g)과 hexamethylenetetramine (25g)을 함께 고운 분말로 하여 P₂O₅(114.0g)와 85% phosphoric acid(136.0g) 혼합물에 넣는다. 이 때 온도는 160℃를 유지하면서 격렬하게 교반해야 한다. 완전한 혼합물로 제조한 다음에 얼음물을 이용하여 실온까지 냉각시키고 탈염수(150ml)를 첨가한다. 이를 수증기 증류에 의해 회수하여 진공 건조시킨 후에 IR 및 녹는점(130~132℃)을 문헌치와 비교한다.

본 논문에서는 Taniguchi's method를 수정·보완하여 수행함으로써 고순도의 aldehyde계 화합물을 얻을 수 있었다. 이 경우에 salicyl alcohol를 salicylaldehyde로 산화시킬 때 이용하는 manganese(IV) oxide를 만들기 위하여 많은 노력을 기울여야 했다. 결국, 산화시키는데 필요한 최적 활성화 MnO₂는 manganese(II) carbonate를 295℃에서 7일 유지함으로써 제조할 수 있었다. 본 실험에서 얻은 이 화합물은 NMR spectrum과 mass spectrum으로 확인하였다.⁽³¹⁾

2. 화학평형 및 평형상수

CH₃OH 용액에서 물이 배워진 란탄금속 거대고리 착물의 보조리간드(auxiliary ligand, La) 결합반응은 일반적으로 (1)과 (2)식으로 생각할 수 있다.



이 때 화학평형을 고려하면

$$K_1 = \frac{[\text{LnL(X)(La)}]}{[\text{LnL(X)(CH}_3\text{OH)}][\text{La}]} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[\text{LnL(La)}_2]}{[\text{LnL(X)(La)}][\text{La}]} \quad (5)$$

(4)와 (5)식으로 표현할 수 있다.

일정한 파장에서 흡광도(absorption)을 얻어 (6)식을 이용하면 평형상수 K₁를 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{\epsilon_T - \epsilon_0} = \frac{1}{K_1(\epsilon_1 - \epsilon_0)[\text{La}]} + \frac{1}{\epsilon_1 - \epsilon_0} \quad (6)$$

(6)식에서 ε₀와 ε₁은 각각 LnL(X)(CH₃OH)과 LnL(X)(La) 종의 몰흡광계수이고, ε_T은 보

조리간드의 농도 변화에 따른 착물의 몰흡광 계수이다. 또한 보조리간드의 농도를 더 진하게 할 때 (7)식을 통하여 La가 하나 더 결합한 K_2 를 얻을 수 있다.

$$\frac{(\epsilon_T - \epsilon_0) + (\epsilon_T - \epsilon_1)K_1[La]}{\epsilon_T[La]^2} = K_1K_2\epsilon_2\frac{1}{\epsilon_T} - K_1K_2 \quad (7)$$

(7)식에서 ϵ_2 는 $LnL(La)_2$ 종의 몰흡광계수를 나타낸다.

III. 실험

1. 시약 및 사용기기

본 실험에 이용한 시약은 Aldrich, Merck 혹은 Ficher 제품을 사용하였다. 착물들의 확인·분석을 위한 원소분석, 전자흡수스펙트럼, 질량스펙트럼, 적외선(IR)스펙트럼은 각각 Elementar Analysensysteme GmbH Vario EL, KONTRON UVIKON 860 UV-VIS Spectrophotometer, VG70-VSEQ (VG ANALITICAL, UK), 그리고 FT-IR spectrometer(Bio-Rad FTS60)을 사용하였다. 질량스펙트럼 측정시 FAB condition으로 FAB source와 Matrix은 35keV Cs^+ ion beam과 Glycerol을 사용하였다. DFPC를 확인하기 위하여 HEWLETT PACKARD GC/MSD 5772A와 HITACHI FT-NMR (60MHz / $CDCl_3$)을 이용하였다.

2. 합성방법

1) manganese(IV) oxide 제조

2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol 산화에 필요한 최적 활성화 MnO_2 제조는

manganese(II) carbonate를 전기로(295°C)에서 1주일간 가열함으로써 가능하다.

2) 2,6-diformyl-*p*-cresol(DFPC) 합성

300ml chloroform에 manganese(IV) oxide (80g)와 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methyl-phenol을 부유상태로 만든 후 실온에서 휘젓는다. 이 혼합물을 3시간 정도 교반하면 phenol은 녹으며, 4일간 계속 저어 준 다음에 여과하여 얻은 침전물을 chloroform으로 철저하게 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 silicagel column을 통하여 chloroform : ethyl acetate(10 : 1) 혼합용매로 분리하여 휘발시키면 고순도 생성물을 얻을 수 있다.

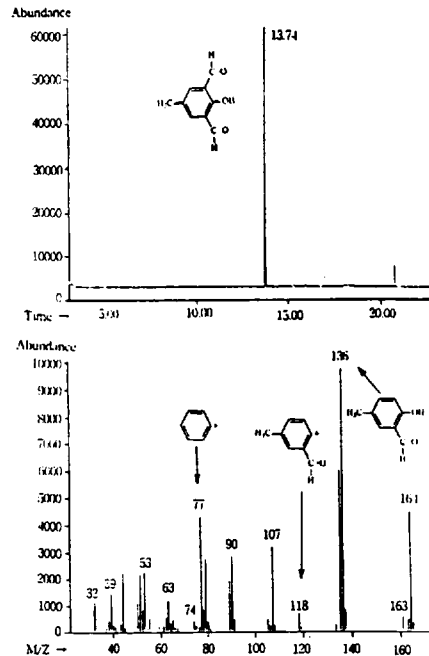


Fig. 1 GC/MSD spectrum of DFPC sample.

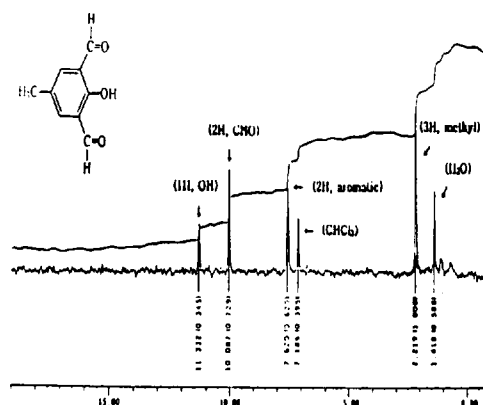


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ (60Mz/ CDCl_3) spectrum of DFPC sample.

GC/mass(Fig. 1) : M/Z 164, 136, 118, 107, 90, 77. $^1\text{H-NMR}$ (Fig. 2) : δ 11.332(1H, OH), δ 10.087(2H, CHO), δ 7.620(2H, aromatic), δ 2.219(3H, methyl)

3) $[\text{PrL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 합성
DFPC(1mmol) acetonitrile(35ml)용액과 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5mmol) acetonitrile(15ml) 용액을 혼합한 것에 1,2-diaminobenzene(1mmol) acetonitrile(25ml) 용액을 첨가한다. 이 혼합용액을 저으면, 용액 색깔의 변화(노란색 \rightarrow 등자색 \rightarrow 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 CaCl_2 을 넣은 vacuum desiccator에 건조·보관하면서 화학반응에 이용한다(Scheme).

Anal. Found : C, 42.34; H, 3.46; N, 11.26 Cal. : C, 43.15; H, 3.38; N, 11.73. FT-IR(Fig. 3) : 3,417.9(b,s; ν (OH), macrocycle), 2,924.1(w; ν (CH), macrocycle),

1,629.8(sp,vs; ν (C=N), macrocycle), 1,545.0(sp,s; ν (C=C), macrocycle), 999.1(w; ν (C-O), macrocycle), 1,483.3(sp,s; ν (N=O), coordinated nitrate), 1,290.4(sp,s; ν_a (NO_2), coordinated nitrate), 1,030(sp,w; ν_s (NO_2), coordinated nitrate), 815.9(sp,w; ν (NO), coordinated nitrate), 1,384.9(sp,vs; ionic nitrate), 496(w; ρ_r (OH), lattice water), 536.2(w; ρ_w (OH), coordinated water), 470.6(w; ρ_r (OH), coordinated water). FAB-Mass : m/z 1085($\text{Pr}(\text{L}_{20})_2^+$), m/z 690($\text{PrL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^+$), m/z 611(PrL_{20}), m/z 475($(\text{L}_{20} + \text{nH})^+$)

4) $[\text{SmL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 합성
 $[\text{PrL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 합성법과 유사하게 수행한다.

Anal. Found : C, 42.99; H, 3.47; N, 11.58 Cal. : C, 42.69; H, 3.34; N, 11.61. FT-IR : 3,415.9(b,s; ν (OH), macrocycle), 2,924.1(w; ν (CH), macrocycle), 1,629.8(sp,vs; ν (C=N), macrocycle), 1,546.9(sp,s; ν (C=C), macrocycle), 999.1(w; ν (C-O), macrocycle), 1,483.3(sp,s; ν (N=O), coordinated nitrate), 1,292.3(sp,s; ν_a (NO_2), coordinated nitrate), 1,031(sp,w; ν_s (NO_2), coordinated nitrate), 815.9(sp,w; ν (NO), coordinated nitrate), 1,384.9(sp,vs; ionic nitrate), 496(w; ρ_r (OH), lattice water), 536.2(w; ρ_w (OH), coordinated water), 472.6(w; ρ_r (OH), coordinated water). FAB-Mass(Fig. 4) : m/z 1095($\text{Sm}(\text{L}_{20})_2^+$), m/z 703($\text{SmL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^+$), m/z 624(SmL_{20}), m/z 475($(\text{L}_{20} + \text{nH})^+$)

5) $[\text{GdL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 합성
 $[\text{PrL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 합성법과 유사하게 실시한다.

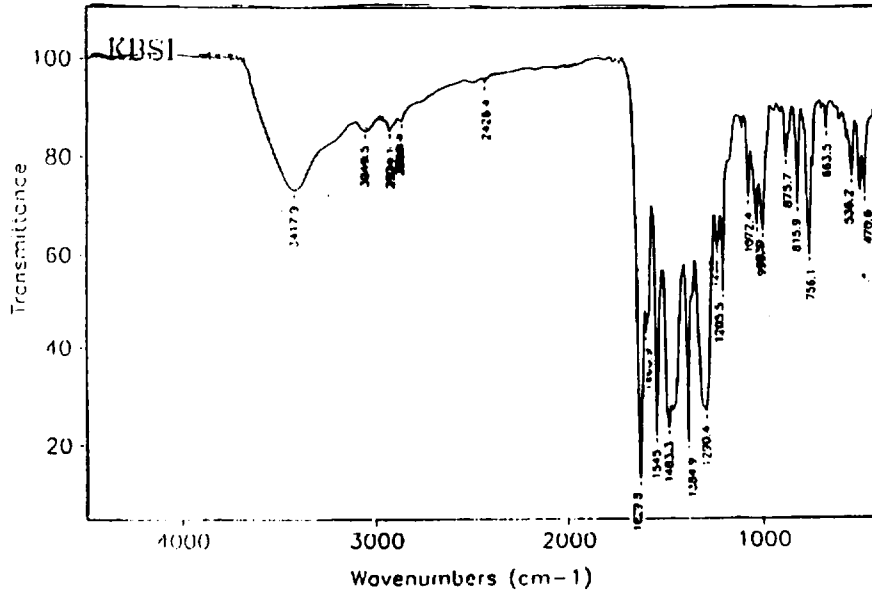


Fig.3 FT-IR spectrum(KBr) of the $[PrL_{20}(NO_3)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ sample.

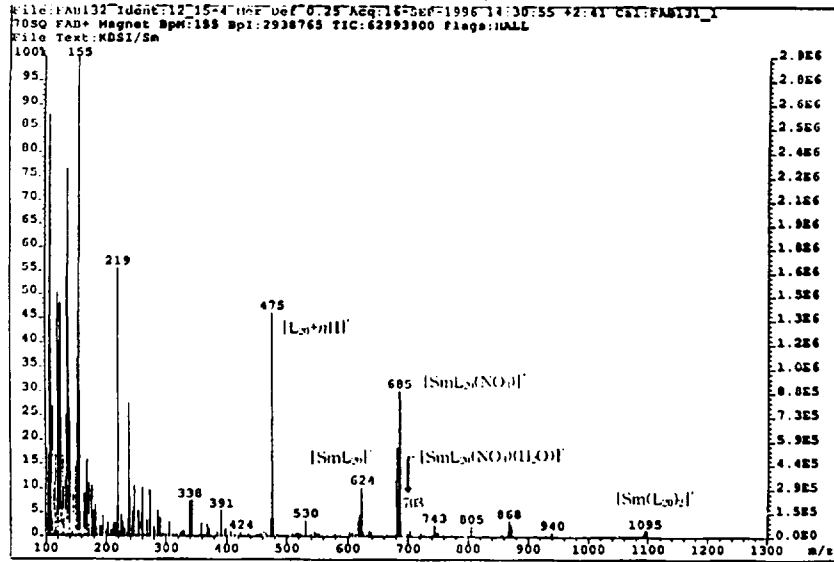
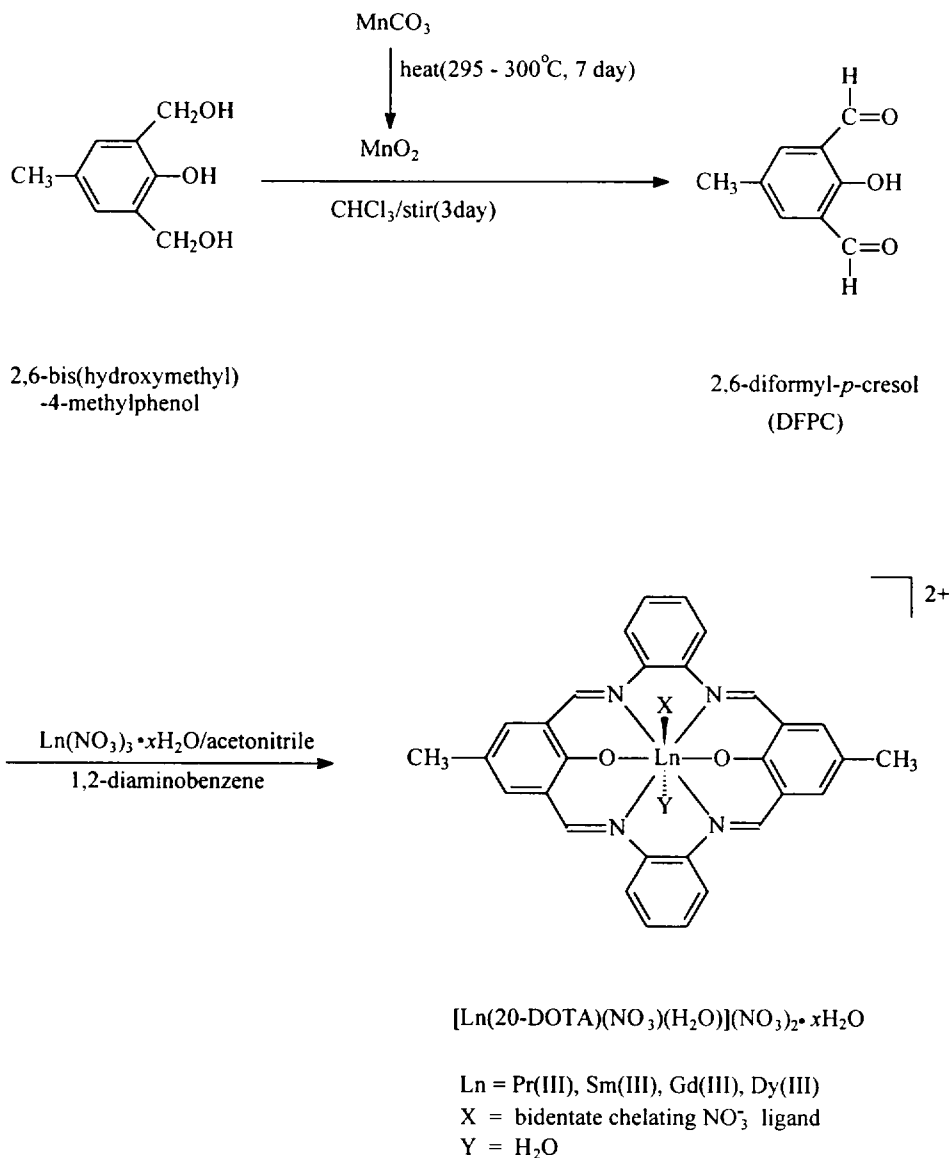


Fig. 4 FAB-Mass spectrum of the $[SmL_{20}(NO_3)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot H_2O$ sample.

Scheme. Preparation of the $[\text{Ln}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.



Anal. Found : C, 42.91; H, 3.79; N, 11.32
 Cal. : C, 42.30; H, 3.31; N, 11.51.
FT-IR : 3,408.2(*b.s*: ν (OH), macrocycle),
 2,924.1(*w*: ν (CH), macrocycle), 1,629.8

(*sp,vs*: ν (C=N), macrocycle), 1,546.9(*sp, s*: ν (C=C), macrocycle), 999.1(*w*: ν (C-O), macrocycle), 1485.2(*sp,s*: ν (N=O), coordinated nitrate), 1,292.3(*sp,s*: ν_a (NO_2),

coordinated nitrate), 1,031(*sp, w: ν_s*(NO₂), coordinated nitrate), 815.9(*sp, w: ν*(NO), coordinated nitrate), 1,384.9(*sp, vs: ionic nitrate*), 496(*w: ρ_r*(OH), lattice water), 538.1(*w: ρ_w*(OH), coordinated water), 472.6(*w: ρ_r*(OH), coordinated water).
FAB-Mass : *m/z* 1102(Gd(L₂₀)₂⁺), *m/z* 709(GdL₂₀(NO₃)(H₂O)⁺), *m/z* 630(GdL₂₀), *m/z* 475((L₂₀+nH)⁺)

6) [DyL₂₀(NO₃)(H₂O)](NO₃)₂ · H₂O 합성
 [PrL₂₀(NO₃)(H₂O)](NO₃)₂ · 2H₂O 합성법
 과 비슷하게 수행한다.

Anal. Found : C, 43.38; H, 3.71; N, 11.51
 Cal. : C, 42.04; H, 3.29; N, 11.44. **FT-IR** :
 3,404.4(*b, s: ν*(OH), macrocycle), 2,926.0(*w: ν*(CH), macrocycle), 1,629.8(*sp, vs: ν*(C=N), macrocycle), 1,548.8(*sp, s: ν*(C=C), macrocycle), 999.1(*w: ν*(C-O), macrocycle), 1,485.2(*sp, s: ν*(N=O), coordinated nitrate), 1,294.2(*sp, s: ν_a*(NO₂), coordinated nitrate), 1,031(*sp, w: ν_s*(NO₂), coordinated nitrate), 815.9(*sp, w: ν*(NO), coordinated nitrate), 1,380.4(*sp, vs: ionic nitrate*), 496(*w: ρ_r*(OH), lattice water), 538.1(*w: ρ_w*(OH), coordinated water), 472.6(*w: ρ_r*(OH), coordinated water).
FAB-Mass : *m/z* 1108(Dy(L₂₀)₂⁺), *m/z* 713(DyL₂₀(NO₃)(H₂O)⁺), *m/z* 634(DyL₂₀), *m/z* 475((L₂₀+nH)⁺)

3. 용액제조 및 흡수스펙트럼 측정

[ML₂₀(NO₃)(H₂O)](NO₃)₂ · xH₂O(M=Pr, Sm, Gd, Dy; x=1,2)에서 H₂O와 보조리간드(auxiliary ligand : CN⁻, SCN⁻, N₃⁻, I⁻, NO₂⁻, DMSO) 간의 치환반응에서 흡수스펙트럼 측정을 위한 착물용액은 methanol을 용매로 사용하여 2.9994~3.1083 × 10⁻⁵M 범위의 농도로 조제하였다. 이런

methanol용액 제조시 이온강도(ionic strength, μ)는 NaClO₄로 $\mu = 0.1$ 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 치환반응의 용매로는 H₂O보다 methanol이 더 타당할 것이다. 그래서, 화학평형상수는 착물의 methanol 용액에서 전자흡수스펙트럼으로부터 자료를 얻어 (5), (6)식을 이용하여 계산하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 란탄족-(20-DOTA) 거대고리 착물의 전자 흡수스펙트럼

+3가 란탄족 이온은 고체상태 및 수용액에서 고유의 색깔을 띠고 있다. 이들의 색깔은 홀 *f*-전자 수에 의존한다. *fⁿ* 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. 란탄족계열 화합물의 색깔은 특별한 파장의 광이 가시선 영역에서 흡수되기 때문에 나타나는데, 이 때 결정장 분리(crystal field splitting)보다 스핀-궤도 짝지움(spin-orbital coupling)이 더 중요하다. Lu³⁺ 이온을 제외한 란탄족 이온은 스펙트럼의 가시선 혹은 근-자외선을 흡수하며, 이때 *f-f* 전이에 의해 색깔이 발현된다. 이 전이는 Laporte 금지이지만, 선택규칙의 완화에 의해 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 리간

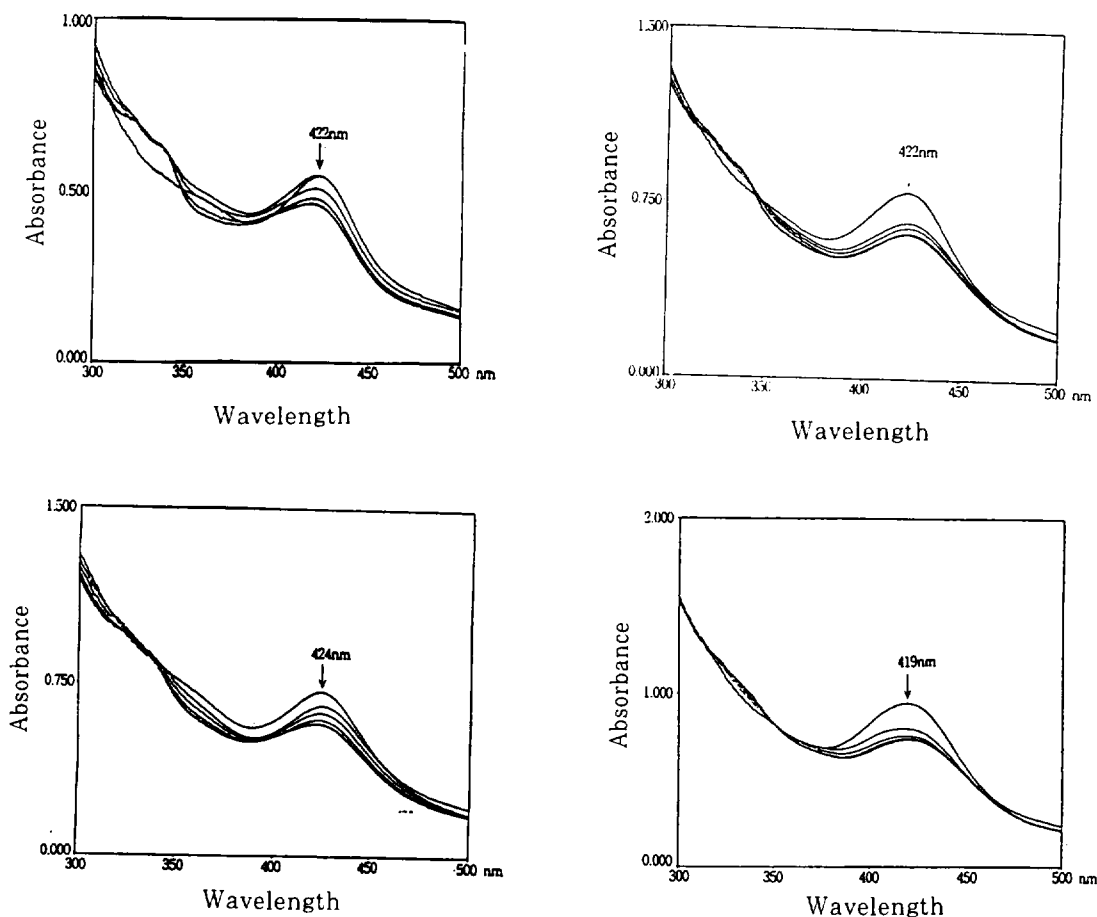


Fig. 5. UV/Vis absorption spectra of Lanthanide(III)-(20-DOTA) complexes in methanol : (a) $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (c) $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (d) $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Time interval : 6hr.).

드에 대해 별로 변하지 않는다. 또한, 이 때는 보통 날카롭게 표현되므로, 란탄족 원소는 기기의 파장 검정(wavelength calibration)에 이용된다. 란탄족 원소인 경우는 $4f \rightarrow 5d$ 전이도 가능하며, 이 때는 피크의 폭이 넓게 됨과 동시에 위치가 리간드의 성질에 의하여 영향을 받는다.

Ce^{3+} , Yb^{3+} 이온은 가시선 영역을 흡수하지 않기 때문에, 이들은 무색이다. 그러나, 이

것들은 $4f \rightarrow 5d$ 전이에 의해 UV 영역을 강하게 흡수한다. $\Delta l=1$ 일 때는 허용전이이므로, 금지 $f-f$ 전이보다 더 강한 흡수를 일으킨다. 또한, 란탄족 착물에도 리간드로부터 급속으로 원자 이동에 의한 전하이동 스펙트럼(charge-transfer spectrum)이 가능하다. Ce^{4+} 용액의 짙은 노란 색은 $f-f$ 스펙트럼보다는 전하이동에 의해 발생한 것이다.⁽³²⁾

본 연구에 이용한 란탄족(III)-(20-DOTA)

착물의 흡수스펙트럼은 $f-f$ 전이보다는 $f-d$ 전이에 기인할 것으로 생각할 수 있다(Fig 5). 또한, Gd^{3+} 이온의 색깔이 무색이지만, 란탄족(III)-(20-DOTA) 착물의 모든 용액 색깔이 짙게 나타난 것(혈적색)은 리간드로부터 금속으로 전하이동에 의한 전하이동전이(charge-transfer transition)와 관련이 있을 것이다.

자유리간드, H_4L_{20} 은 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ 전이에 기인하는 것으로 265, 349, 374nm에서 흡수를 일으킨다. 용액 제조 직후에 Pr^{3+} , Sm^{3+} 거대고리 착물의 흡수띠는 280, 360, 420nm, Gd^{3+} , Dy^{3+} 착물의 경우는 280, 420nm에서 관찰할 수 있다. 4종의 착물에서 전하이동전이에 의한 것은 238nm 부근에서 나타나는 shoulder이다.

Pr^{3+} 착물의 CH_3OH 용액을 2일간 방치한 후의 스펙트럼에서는 320, 338, 400nm에서 흡수띠가 인지되었다. 즉, 360nm에 흡수띠는 사라지고 320, 338nm에서는 새로운 띠가 나타난다. 다른 착물에서도 유사한 경향의 변화가 관찰된다. 이 결과는 $[Ln(20-DOTA)(NO_3)(H_2O)]^{2+}$ 에서 물분자가 천천히 methanol에 의해 치환됨을 알 수 있다. 4종의 착물의 methanol 용액을 3주일 정도 방치한 후에도 금속이온의 해리는 일어나지 않았다.

2. 란탄족 착물의 배위 기하학적 구조

란탄족 이온, Ln^{3+} 은 높은 전하를 띠고 있어 착물 생성이 유리하지만 전이원소($Cr^{3+} = 0.65 \text{ \AA}$, $Fe^{3+} = 0.55 \text{ \AA}$; 저스핀)와 비교하면 이들이 더 크기(0.86~1.03 \text{ \AA}) 때문에 Ln^{3+} 은 용이하게 착물을 형성시키지는 못한다. 물이 amine보다 더 강한 배위능력을 지니고 있기 때문에 수용액에서 amine 착물 형성은 어렵다. 그러나, 비수용매(nonaqueous solvent)에서는 amine 착물 생성이 가능하다. Ln^{3+} 이온이 CO , CN^- , 그리고, 유기금속기(organometallic group)와 안정한 착물을 형성하는 경우가 드물다.

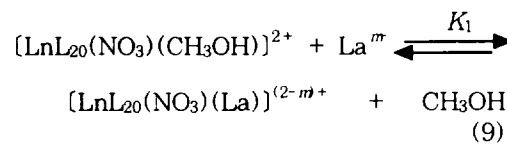
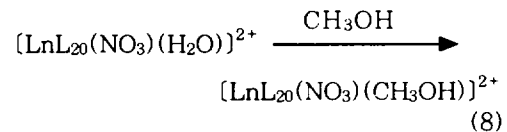
이런 사실은 4f-궤도함수가 효과적으로 차폐되어 있어 이 함수가 π -역결합(π -back bonding)에 관여할 수 없기 때문이다.

전이원소와 달리 란탄족원소의 가장 일반적인 배위수는 7, 8, 9이며, 이들 착물은 다양한 입체 화학적할 수 없기 때문이다. 성질을 나타낸다. 란탄족 원소의 배위수가 10, 12인 경우는 chelating ligand, NO_3^- , SO_4^{2-} 등이 결합할 때 존재한다.⁽³³⁾

본 실험에 이용한 착물, $[Ln(20-DOTA)(NO_3)(H_2O)](NO_3)_2$ 은 9배위 기하구조를 가진다. 주계원자가 산소인 한 자리 리간드 착물은 chelating ligand 착물보다 안정성이 감소함으로써 수용액에서 해리될려는 경향이 있다. $[Ln(20-DOTA)(NO_3)(H_2O)]^{2+}$ methanol 용액도 보조리간드에 의한 H_2O 의 치환반응을 고려할 수 있다.

3. 평형상수 계산

CH_3OH 용액에서 란탄족금속(III)-(20-DOTA) 거대고리 착물의 보조리간드(auxiliary ligand) 결합반응은 (1), (2)식으로부터 (8), (9)식으로 생각할 수 있다.



이 때 화학평형을 고려하면

$$K_1 = \frac{[LnL_{20}(NO_3)(La)]^{(2-m)+}}{[LnL_{20}(NO_3)(CH_3OH)]^{2+}[La^{m-}]} \quad (10)$$

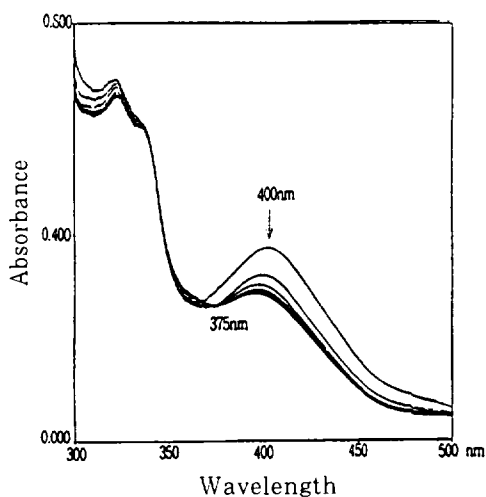


Fig. 6 Spectral changes upon addition of N_3^- to Pr complex in methanol. Complex concentration = $2.9994 \times 10^{-5}\text{M}$. $\mu = 0.1(\text{NaClO}_4)$

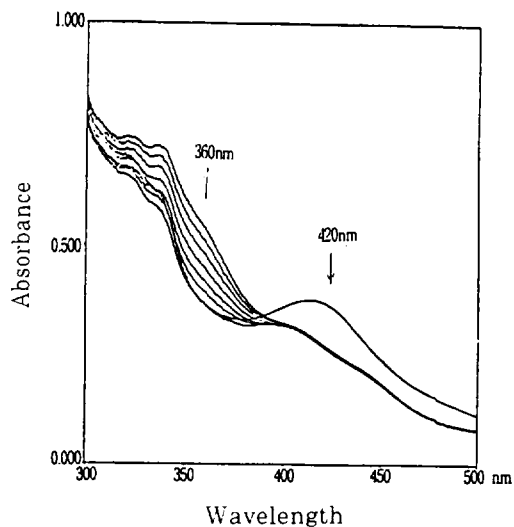


Fig. 8 Spectral changes upon addition of NO_2^- to Gd complex in methanol. Complex concentration = $2.7094 \times 10^{-5}\text{M}$. $\mu = 0.1(\text{NaClO}_4)$

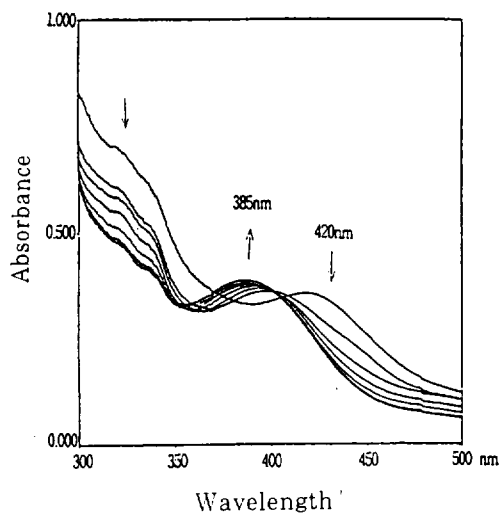


Fig. 7 Spectral changes upon addition of CN^- to Gd complex in methanol. Complex concentration = $2.7094 \times 10^{-5}\text{M}$. $\mu = 0.1(\text{NaClO}_4)$

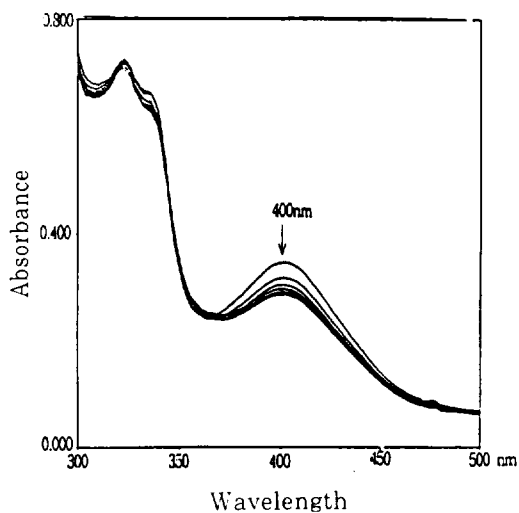


Fig. 9 Spectral changes upon addition of SCN^- to Pr complex in methanol. Complex concentration = $2.9994 \times 10^{-5}\text{M}$. $\mu = 0.1(\text{NaClO}_4)$

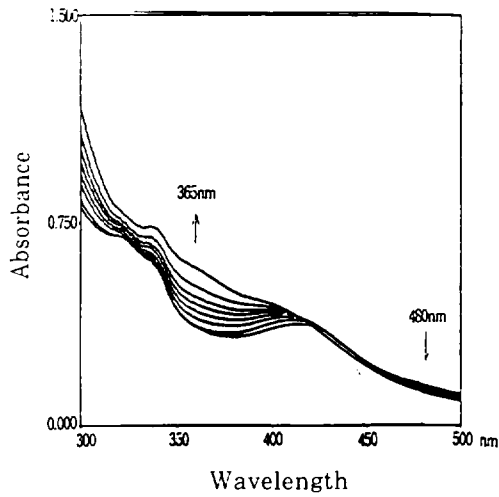


Fig. 10 Spectral changes upon addition of I^- to Gd complex in methanol. Complex concentration = $2.7094 \times 10^{-5} M$. $\mu = 0.1 (NaClO_4)$

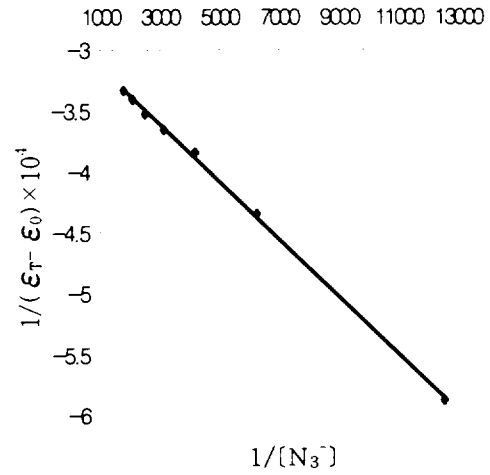


Fig. 12 Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[N_3^-]$ in $[Pr(20\text{-DOTA})(NO_3)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

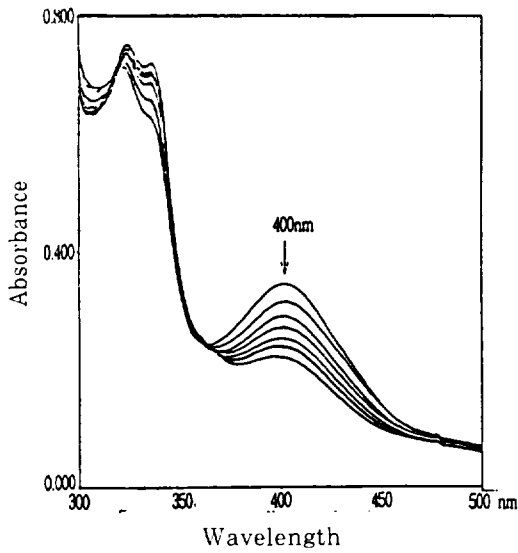


Fig. 11 Spectral changes upon addition of DMSO to Pr complex in methanol. Complex concentration = $2.9994 \times 10^{-5} M$. $\mu = 0.1 (NaClO_4)$

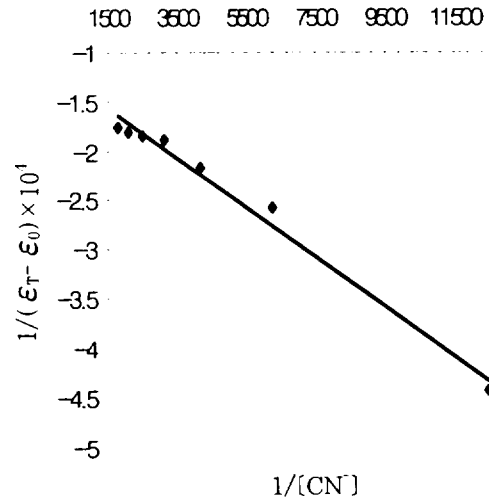


Fig. 13 Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[CN^-]$ in $[Gd(20\text{-DOTA})(NO_3)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot H_2O$.

Table 1. Equilibrium constants for reaction of $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with auxiliary ligands at 25°C.

auxiliary ligands	λ (nm)	K_1
N ₃	400	14.529
CN	490	4.340
I	400	6.723
NO ₂	410	3.577
SCN	400	318
DMSO	400	2

Table 2. Equilibrium constants for reaction of $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with auxiliary ligands at 25°C.

auxiliary ligands	λ (nm)	K_1
N ₃	402	19.454
CN	490	2.620
I	402	2.350
NO ₂	490	853
SCN	400	203
DMSO	395	2

(10)으로 표현할 수 있으며, 이 경우에 (3) 식과 같은 화학평형은 관찰되지 않았다. 이는 chelating ligand, NO₃⁻가 강하게 결합되어 있어 치환반응이 난이하기 때문일 것이다.

일정한 파장에서 흡광도(absorbance)을 얻어 (6)식을 이용하면 평형상수 K_1 를 얻을 수 있다. $[\text{LnL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})^{2+}]$ 를 일정하게 유지하고, $[\text{La}^m]$ 를 변화시킴으로써 ϵ_T 를 얻을 수 있다. 이 값을 이용하면, $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{La}^m]$ 도식 결과의 선형 기울기로부터 K_1 를 계산할 수 있다.

착물, $[\text{PrL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{SmL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{GdL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 그리고 $[\text{DyL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 과 보조리간드(N₃⁻,

Table 3. Equilibrium constants for reaction of $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with auxiliary ligands at 25°C.

auxiliary ligands	λ (nm)	K_1
N ₃	400	16.967
CN	440	6.934
I	400	1.358
NO ₂	490	2.563
SCN	417	462
DMSO	417	4

Table 4. Equilibrium constants for reaction of $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with auxiliary ligands at 25°C.

auxiliary ligands	λ (nm)	K_1
N ₃	450	11.213
CN	430	5.926
I	400	1.004
NO ₂	400	950
SCN	410	102
DMSO	425	6

CN⁻, I⁻, NO₂⁻, SCN⁻, DMSO)간의 흡수스펙트럼은 Fig. 6~11과 같이 얻을 수 있고, 보조리간드 종류에 따라 흡광도 자료는 상이한 파장에서 얻었다. 이와같은 방법으로 얻은 자료는 (6)식에서 $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[\text{La}^m]$ 도식 결과(Fig. 12~13)인 기울기와 절편으로부터 평형상수를 계산할 수 있다(Table 1~4).

란탄족(III)-거대고리 착물에 대한 보조리간드의 반응성은 기체상에서 보조리간드의 양성자 친화도(proton affinity) 변화 경향과 유사하다. 란탄족의 +3 산화상태가 안정하지만, Cr, Co와 같은 전이금속과 성질이 유사하지 않다. 즉, 자유 란탄족금속의 반응성이 더 크기 때문에, 이들은 대부분의 전이금속보다 알칼리 혹은 알칼리토 금속과 더 닮은 경향을 지니고 있다. 이와같은 측면에서 보조리간드의 양성자 친화도

변화 경향으로부터 착물에 대한 이들의 반응성을 고찰할 수 있다. 이때 보조리간드의 반지름과 HSAB concept를 동시에 고려하는 것이 유익할 것이다.¹³¹⁾

V. 결 론

최적 활성화 상태인 manganese(IV) oxide를 사용하여 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methyl-phenol로부터 2,6-diformyl-*p*-cresol (DFPC)를 합성하고, 이를 NMR 및 GC/mass spectrum 자료로부터 확인하였다.

화학평형에 이용한 란탄족(III)-(20-DOTA) 착물은 실온에서 lanthanide(III) nitrate hydrate 존재하에 DFPC와 1,2-diaminobenzene의 schiff base 축합반응으로부터 합성하였다.

이런식으로 합성한 [Pr(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)](NO₃)₂ · 2H₂O, [Sm(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)](NO₃)₂ · H₂O, [Gd(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)](NO₃)₂ · H₂O, 그리고 [Dy(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)](NO₃)₂ · H₂O 착물과 여러 가지 보조리간드(N₃⁻, CN⁻, I⁻, NO₂⁻, SCN⁻, DMSO) 간의 화학평형상수를 계산하였다. 이때 용액의 온도는 25°C, NaClO₄로 조절된 용액의 이온 강도는 0.1로 일정하게 하였다.

란탄족 착물과 보조리간드 간의 화학평형상수 변화 경향은 보조리간드의 양성자 친화도, 반지름, 그리고 HSAB concept 등으로 고찰할 수 있다.

VI. 참 고 문 헌

- Morrow J. R., Buttrey L. A., Shelton V. M. and Berback K. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 1903
- Meares C. F. and Wensel, T. G. *Acc. Chem. Res.*, 1984, 17, 202
- Parker D., Morphy I. R., Karl Janowski and Jonathan Cox., *Pure Appl. Chem.*, 1989, 61, 1637
- Koizumi M., Endo K., Kunimatsu M., Sakahara H., Nakashima T., Kawamura Y., Watanabe Y., Ohmomo Y., Arano Y., Yokoyama A. and Torizuka K., *Immunol. Methods*, 1987, 104, 93
- Alvarez V. L., Wen M. L., Lee C., Lopes A. D., Rodwell J. D. and McKearn T. J., *Nucl. Med. Biol.*, 1986, 13, 347
- Raicle M. E., *Adv. Chem. Ser.* 1981, 197, 419
- Lauffer R. B., *Chem. Rev.*, 1987, 87, 901
- Tweedle M. F., *Lanthanide Probes in Life, Chemical, and Earth Sciences*; Bunzli J. C. G., Choppin G. R., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1989; Chapter 5.
- Kumar K. and Tweedle M. F., *Pure Appl. Chem.* 1993, 65, 515
- Morris P. G., *Nuclear Magnetic Resonance Imaging in Medicine and Biology*; Clarendon Press: Oxford, England, 1986
- Young S. W., *Magnetic Resonance Imaging: Basic Principles*; Reven Press: New York, 1988; pp 1-282
- Sink R. M., Buster D. C. and Sherry A. D., *Inorg. Chem.* 1990, 29, 3645
- Ramasamy R., Mota de Freitas D., Jones W., Wezeman F., Labotka R. and Gerald C. F. G. C., *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 3979
- Reuben J. and Elgavish G. A. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*;

- Gschneider K. A., Jr. Eyring L., Eds.: North Holland: Amsterdam, 1979: Vol. 4. Chapter 38
15. Sherry A. D. and Gerald C. F. G. C., *Lanthanide Probes in Life, Chemical, and Earth Science*: Bunzli J. C. G., Choppin G. R., Eds.: Elsevier: New York, 1989: Chapter 4
 16. Dick L. R., Gerald C. F. G. C., Sherry A. D., Gray, C. W. and Gray D. M. *Biochemistry*, 1989, 28, 7896
 17. Buster D. C., Castro M. M. C. A., Gerald C. F. G. C., Malloy C. R., Sherry A. D. and Siemers T. C., *Magn. Reson. Med.*, 1990, 15, 25
 18. Bunzli J. C. G., *Lanthanide Probes in Life, Medical, and Environmental Sciences*: Choppin G. R., Bunzli J. C. G., Eds.: Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1989: Chapter 7
 19. Evans C. H., *Biochemistry of the Lanthanides*: Plenum Press: New York, 1990
 20. Marshall N. J., Dakubu S., Jackson T. and Ekins, R. P., *Monoclonal Antibodies and Developments in Immunoassay*: Albertini A., Ekins R., Eds.: Elsevier/North-Holland Biomedical Press: Amsterdam, 1981: p 101
 21. Ensor D. D., Pruett D. J., *Sep. Sci. Technol.*, 1988, 23, 1345
 22. Ally H. F., Khalifa S. M., Navratil J. D. and Saba, M. T. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1985, 3, 623
 23. Mathur J. L., Khopkar P. K., *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1988, 6, 111
 24. Chang C. A., Chang P. H., Manchanda V. K. and Kasprzyk, S. P., *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 3786
 25. Izatt R. M., Bradshaw J. S., Neilsen S. A., Lamb, J. D., Christensen, J. J. and Sen D., *Chem. Rev.*, 1985, 85, 271
 26. Lehn J. M., *Science*, 1985, 227, 849
 27. Bradshaw J. S., Krakowiak K. E., Tarbet B. J., Bruening R. L., Biernat J. F., Bochenska M., Izatt R. M. and Christensen, J. J., *Pure Appl. Chem.*, 1989, 61, 1619
 28. F. Ihringer, *Inorg. Chim. Acta*, 1996, 246, 195
 29. C. Piguet and E. Moret, *Helv. Chim. Acta*, 1992, 75, 1697
 30. H. Wada and N. Mastsumoto, *Inorg. Chim. Acta*, 1996, 246, 13
 31. V. Alexander, *Inorg. Chim. Acta*, 1996, 249, 93
 32. K. Kumar and M. F. Tweedle, *Pure Appl. Chem.*, 1993, 65, 515
 33. F. Benetollo, *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 1345
 34. J. S. Bradshaw and J. J. Christensen, *Pure Appl. Chem.*, 1989, 61, 1619