

[Ln([20]DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ (Ln = Pr³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺) 착이온과 두자리 보조리간드(주게원자 ; N 혹은 O) 간의 화학평형

卞鍾轍 · 鄭惠商 · 李南昊 · 韓忠勳 · *李又煥

제주대학교 자연과학대학 화학과, *제주대학교 교육대학원 화학교육전공

Chemical Equilibria of [Ln([20]DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ (Ln = Pr³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺) Complex Ions with N- or O-Containing Bidentate Auxiliary Ligands.

Jong Chul Byun, Duk Sang Jung, Nam Ho Lee, Chung Hun Han, *Woo Hwan Lee

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

*Major in Chemistry Education, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

요약. 2-hydroxy-3-hydroxymethyl-5-methylbenzaldehyde(HHMMB)와 ethylenediamine 혹은 1, 3-diaminopropane의 축합반응에 의해 6-배위 칸막이 리간드, H₄L[A]와 H₄L[B]를 각각 얻은 후에 거대비고리 리간드 착물, Cu(H₂L[A])·H₂O, Cu(H₂L[B])·H₂O, CuFe(L[A])(NO₃)·4H₂O, CuFe(L[B])(NO₃)·4H₂O, [CuGd(H₂L[A])(NO₃)₂(NO₃)·2CH₃OH, [CuGd(H₂L[B])(NO₃)₂(NO₃)·2CH₃OH를 합성하였다. 2, 6-diformyl-*p*-cresol(DFPC)로부터 합성한 Ln-거대고리([20]DOTA)착물, [Ln([20]DOTA)(NO₃)(H₂O)](NO₃)·χH₂O(Ln(III)=Pr, Sm, Gd, Dy)를 methanol 용매에 2일 정도 정치함으로써 [Ln([20]DOTA)(NO₃)(CH₃OH)]²⁺을 얻을 수 있다. 이 lanthanide-[20]DOTA착물에서 배워진 CH₃OH이 주게원자가 N 혹은 O인 두자리 보조리간드, L_a(=o-phenylenediamine, 1, 10-phenanthroline, ethylenediamine, oxalic acid, malonic acid, acetylacetone)에 의해 치환될 때 평형상수(K)를 25°C μ=0.1M NaClO₄에서 분광학적 방법으로 결정하였다. 보조리간드의 pK_a는 o-phenylenediamine < 1, 10-phenanthroline < ethylenediamine, oxalic acid < malonic acid < acetylacetone이며, 이때 평형상수, K는 ethylenediamine < 1, 10-phenanthroline < o-phenylenediamine, acetylacetone < malonic acid < oxalic acid 경향으로 변화하였다.

ABSTRACT. Macroacyclic transition metal complexes such as Cu(H₂L[A])·H₂O, Cu(H₂L[B])·H₂O, CuFe(L[A])(NO₃)·4H₂O, CuFe(L[B])(NO₃)·4H₂O, [CuGd(H₂L[A])(NO₃)₂(NO₃)·2CH₃OH, [CuGd(H₂L[B])(NO₃)₂(NO₃)·2CH₃OH were prepared from the corresponding hexadentate compartmental ligands, H₄L[A] and H₄L[B], which were obtained by the condensation of 2-hydroxy-3-hydroxymethyl-5-methylbenzaldehyde (HHMMB) and ethylenediamine or 1, 3-diaminopropane. Ln-macroacyclic([20]DOTA) complexes, [Ln([20]DOTA)(NO₃)(H₂O)](NO₃)₂·χH₂O(Ln(III)=Pr, Sm, Gd, Dy), which had been synthesized from 2, 6-diformyl-*p*-cresol(DFPC), was placed in methanol for 2 days, and [Ln([20]DOTA)(NO₃)(CH₃OH)]²⁺ was formed. The equilibrium constants (K) for the substitution of coordinated CH₃OH in the Ln-[20]DOTA complexes by various bidentate auxiliary ligands, L_a(=o-phenylenediamine, 1, 10-phenanthroline, ethylenediamine, oxalic acid, malonic acid, acetylacetone)

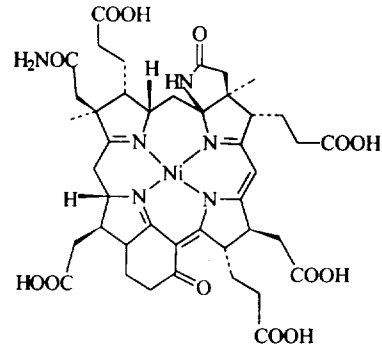
were determined by spectroscopic method at 25°C and 0.1M NaClO₄. The pK_a of auxiliary ligands is in the order of *o*-phenylenediamine < 1, 10-phenanthroline < ethylenediamine, oxalic acid < malonic acid < acetylacetone, however the equilibrium constant(*K*) has shown the trend of ethylenediamine < 1, 10-phenanthroline < *o*-phenylenediamine, acetylacetone < malonic acid < oxalic acid.

서론

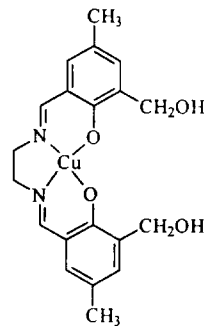
CO₂고정 및 이용에 대한 관심 때문에 nickel-porphyrin, hydroporphyrin, 그리고 F430의 모형 및 CO₂ 환원 촉매로서 14-원 tetraazamacrocyclic 착물의 환원 화학이 최근에 다양하게 연구되고 있다.¹⁻³ F430은 nickel(II)hydrocorphin으로서 methyl coenzyme M reductase의 보결원자단(prosthetic group)이다. 이 환원효소(reductase)는 methanogenic bacteria에서 carbon dioxide가 methane으로 환원될 때 최종단계에서 S-methyl coenzyme M을 coenzyme M과 methane으로 환원성 질단에 촉매역할을 한다. nickel(I)의 관여는 F430에 의한 methane생성과 nickel tetraazamacrocyclic 착물에 의한 CO₂환원에 의해 제안되었다.^{4,5}

nickel tetraazamacrocyclic 착물은 CO₂의 전기화학적 및 광화학적 환원에 의해 CO가 생성될 때 촉매 작용을 한다. Beley 등은 CO₂를 CO로 전기화학적 환원시에 [Ni(cyclam)]²⁺가 효과적이면서 선택적인 촉매라는 것을 밝혔다. 그런데, [Ni(cyclam)-CO]⁺, [cyclam-COOH]²⁺ 착물은 전기화학적 CO₂ 환원의 중간체로서 관심의 대상이 되고 있지만 아직 특성화는 되지 못했다. 반면에 Ni(I) 거대고리 착물과 이들의 CO 첨가생성물은 합성되고, 이들에 대한 전자흡수, ESR, IR spectrum 특성은 규명되었다.^{6,7} 그러나, Ni(I) 착물의 결정구조에 관한 보고는 미미하다.

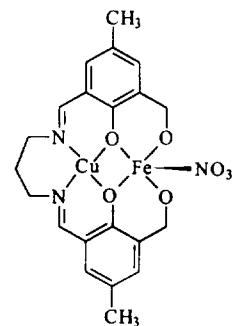
이와같은 거대고리 착물에서 처럼 porphyrin의 물리화학적 성질과 전기화학적 거동도 집중적으로 연구되어 왔다.⁸ 또한 porphycene과 metalloporphycene에 대한 전기화학적 특성도 몇 가지 언급되고 있지만⁹ 촉상 배위능력에 대해서는 거의 서술된 바가 없다. N-MeIm, CO와 같은 Lewis염기에 대한 Fe-porphyrin의 반응성은 다방면으로 연구되고 있다.^{10,11} 게다가 CO₂의 전기화학적 환원시에 음전위가 커지기 때문에 이 과전위를 감소시킬 수 있는 촉매를 찾기 위해 상당한 노력을



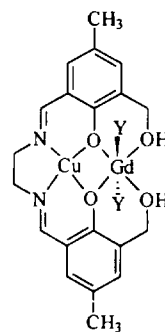
F430



Cu(H₂L[A])·H₂O



CuFe(L[B])(NO₃)·4H₂O



[CuGd(H₂L[A])(NO₃)₂](NO₃)·2CH₃OH

(Y = NO₃⁻, bidentate O donor ligand)

기술이 고 있다. 이와 관련하여 tetraazamacrocycle, bipyridine, 그리고 phthalocyanine 및 tetraphenylporphyrin 과 같은 tetrapyrrolic macrocycle의 전이금속 착물은 훌륭한 촉매로 작용할 수 있음이 밝혀졌다.¹²

그러나, 거대고리 착물, 특히 중심금속이 란탄족 원소일 때 이들의 특성에 대해 심도있게 논의된 자료가 없다. 더구나, 이들과 두자리 보조리간드 간의 반응성에 관하여 보고한 결과는 전혀 없다. 본 연구에서는 란탄족 거대고리 착물을 합성하여, 이들과 두자리 리간드간의 화학평형에 대해 언급할 것이다. 란탄족 금속(III)이온의 크기는 란탄계열을 따라 감소하기 때문에 그들의 산의 성질도 변하게 된다. 그래서, 염기의 굳기(hardness)가 다소 다른 특성을 나타내는 질소와 산소 주계를 가진 oxaza-거대고리가 polyaza- 혹은 polyoxa-거대고리보다 란탄족(III)이온과 더욱 안전한 착물을 형성할 것이다. 본 실험에 이용한 것으로 방향족성 상단과 측면을 가지고 있는 oxaza-거대고리는 란탄족(III)이온과 배위할 수 있는 리간드계(N₄O₂ 주계 거대고리)이다.

이 연구에서는 J. C. Byun 등이 이전에 합성한 것처럼¹³ HHMMB로부터 H₄L[A], H₄L[B]를 얻어 6배위 거대비고리 리간드(hexadentate macrocyclic ligand)착물, Cu(H₂L[A])·H₂O, Cu(H₂L[B])·H₂O, CuFe(L[A])(NO₃)·4H₂O, CuFe(L[B])(NO₃)·4H₂O, [CuGd(H₂L[A])(NO₃)₂](NO₃)·2CH₃OH, [CuGd(H₂L[B])(NO₃)₂](NO₃)·2CH₃OH들을 합성한다. 또한, DFPC를 이용하여 Ln(III)[20]DOTA착물을 얻어 이들 착물과 몇 가지 두자리 리간드 간의 화학평형상수를 결정·분석한다.

실험 및 방법

시약 및 기기. 2, 6-diformyl-*p*-cresol, 칸막이 거대비고리(H₄L[A], H₄L[B]), 20원 dioxo-tetraaza 거대고리의 란탄족(III)착물 등 합성에 사용한 2, 6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol, manganese(II) carbonate, CHCl₃, 1, 2-diaminobenzene, methanol, acetonitrile, Ln(NO₃)₃·*x*H₂O(Ln=Pr³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺) 등은 Aldrich 또는 Sigma사의 특급시약을 이

용하였다. Ln(III)-[20]DOTA착물과 두자리 보조리간드(주계 원자 : N, O)간의 평형상수 측정을 위한 용액 제조시에 이용한 시약은 *o*-phenylenediamine, 1, 10-phenanthroline, ethylenediamine, oxalic acid, malonic acid, acetylacetone, NaClO₄ 등으로 Aldrich, Merk 혹은 Fisher 사의 특급 제품이었다. 합성한 물질의 확인을 위한 원소분석 및 IR, NMR spectrum은 기초과학연구원연구소에 보유하고 있는 Elemental Analyzer (Carlo Erba), FT-IR spectrometer(bio-Rad FTS60), 그리고 500MHz-NMR spectrometer(AMX 500, Bruker)로부터 각각 얻었다. 열분석, GC/Mass, 전기전도도 측정은 Thermogravimetric Analyzer (TGA 2050, TA Instruments), Hewlett Packard GC/MSD 5772A와 ORION model 162로 수행하였다. 평형상수 계산에 필요한 자료는 KONTRON UVIKON 860 UV-VIS Spectrophotometer로 측정하였다.

전구체 합성. 거대비고리와 이의 일핵, 이핵금속착물 및 N₂O₄계 거대고리착물을 합성할 때 전구체로 이용되는 HHMMB와 DFPC는 J. C. Byun 법으로 얻었다.¹³

착물합성

Cu(H₂L[A]) 혹은 Cu(H₂L[B]) 합성

H₄L[A] 혹은 H₄L[B] 1mmol의 methanol용액(50mL)에 1mmol copper(II)acetate를 첨가하고 4시간 정도 환류시킨 용액을 절반 정도 증발시킨다. 이때 얻은 침전물을 여과하고, 차가운 methanol로 세척하여 진공에서 건조시킨다.

Cu(H₂L[A])·H₂O. Anal. Calc. Cu(C₂₀H₂₂N₂O₄)·H₂O : C, 55.10 ; H, 5.51 ; N, 6.43. Found : C, 54.85 ; H, 5.66 ; N, 6.18.

Cu(H₂L[B])·H₂O. Anal. Calc. Cu(C₂₁H₂₄N₂O₄)·H₂O : C, 56.06 ; H, 5.78 ; N, 6.23. Found : C, 56.08 ; H, 5.76 ; N, 6.17.

CuFe(L[A])(NO₃) 혹은 CuFe(L[B])(NO₃) 합성

착물 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}[\text{A}])$ 및 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}[\text{B}])$ 합성 과정과 유사하며, copper(II) acetate를 첨가하여 1시간 정도 환류시킨 용액에 1mmol iron(III) nitrate hexahydrate를 천천히 넣고 4시간 정도 더 교반·가열한다.

$\text{CuFe}(\text{L}[\text{A}])(\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Anal. Calc. $\text{CuFe}(\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$: C, 39.67 : H, 4.84 : N, 6.94. Found : C, 39.57 : H, 4.48 : N, 6.86. $\lambda = 36.69 \text{ cm}^2 \cdot \text{ohm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{DMSO})$

$\text{CuFe}(\text{L}[\text{B}])(\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Anal. Calc. $\text{CuFe}(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$: C, 40.68 : H, 4.84 : N, 6.78. Found : C, 39.44 : H, 4.72 : N, 6.47. $\lambda = 49.36 \text{ cm}^2 \cdot \text{ohm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{DMSO})$

[CuGd(H₂L[A](NO₃)₂)(NO₃)₂]₂(NO₃)₂ 혹은 [CuGd(H₂L[B](NO₃)₂)(NO₃)₂]₂(NO₃)₂ 합성

H₄L[A] 혹은 H₄L[B] 1mmol의 methanol 용액(50ml)에 1mmol copper(II) acetate를 첨가하고 1시간 정도 환류시킨 혼합물에 Gd(NO₃)₃ · 6H₂O 1mmol의 methanol 용액(50ml)을 천천히 넣고 4시간 정도 더 교반·가열한다. 이 용액을 2/3가량 증발시킨 다음 diethyl ether(50ml)를 천천히 넣어 침전물을 얻는다. 침전물을 여과하고, chloroform과 diethyl ether로 세척하여 진공에서 건조시킨다.

$[\text{CuGd}(\text{H}_2\text{L}[\text{A}])(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. Anal. Calc. $\text{CuGd}(\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{OH})_2$: C, 32.01 : H, 3.64 : N, 8.49. Found : C, 31.97 : H, 3.50 : N, 8.65. $\lambda = 138.67 \text{ cm}^2 \cdot \text{ohm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{methanol})$

$[\text{CuGd}(\text{H}_2\text{L}[\text{B}])(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. Anal. Calc. $\text{CuGd}(\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{OH})_2$: C, 34.77 : H, 3.71 : N, 8.11. Found : C, 34.88 : H, 3.97 : N, 8.17. $\lambda = 141.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{ohm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{methanol})$

[Ln([20]DOTA)(NO₃)(H₂O)](NO₃)₂ · xH₂O 합성

J. C. Byun 법과 같이 DFPC와 Ln(NO₃)₃ · 6H₂O의 acetonitrile 용액에 1, 2-diaminobenzene을 첨가하여 교반시킴으로써 합성할 수 있었다.¹³

용액제조 및 평형상수 측정

$[\text{Ln}([\text{20}]\text{DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 을 methanol에 수일 정치함으로써 얻어지는 $[\text{Ln}([\text{20}]\text{DOTA})(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}$ 착이온과 주게 원자가 질소 혹은 산소인 두자리 보조리간드(auxiliary ligand) 간의 화학반응에서 평형상수 계산에 필요한 자료는 분광광도계로 적당한 파장에서 측정하였다. 이 때 흡수스펙트럼 측정을 위한 착물 $[\text{Ln}([\text{20}]\text{DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 의 농도는 $\sim 10^{-5}\text{M}$ 이었으며, 보조 리간드의 농도($[\text{L}_m^m]$)는

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

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

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

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

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

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

범위의 것을 취하였다. 이와 같은 methanol용액 제조시 이온장도(μ)는 0.1M이 되도록 NaClO₄로 조절하였다.

결과 및 고찰

비고리 리간드 착물 합성 및 특성

칸막이 혹은 다핵 형성(polynucleating) 리간드(N₂O₄ 배위면)는 다양한 금속이온과 착물을 형성한다. 이 착물들은 단일 또는 혼합 산화물(M₂O₃, M¹M²O₃형 등 산화물)과 같은 새로운 물질을 합성하는데 유용한 전구체로 고려되고 있다.¹⁴ 본 실험에서는 Byun법¹³에서 보고한 H₄L[A]과 H₄L[B]를 이용하여 몇 가지 일핵 및 이핵 거대비고리 착물을 합성하였다. 이들 착물에 대한 원소분석, IR spectrum, 열무게 분석(TGA), 전기전도도 측정 결과를 조합하면 일핵착물인 경우에는 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}[\text{A}]) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}[\text{B}]) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 이고, 이핵착물로서 중심금속이 제1전이금속 이온일 때 $[\text{CuFe}(\text{L}[\text{A}])(\text{NO}_3)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuFe}(\text{L}[\text{B}])(\text{NO}_3)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 이고, 이중 이핵이어서 중심금속이 제1전이금속과 란타늄계열 금속이온일 때는 $[\text{CuGd}(\text{H}_2\text{L}[\text{A}])(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{CuGd}(\text{H}_2\text{L}[\text{B}])(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 화학식으로 표현할 수 있다. 이때 CuFe계 착물의 물전도도, λ (DMSO, 25°C)

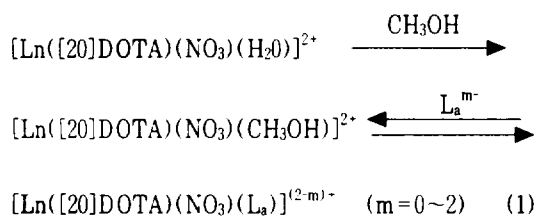
Table 1. Infrared Spectral Data(cm⁻¹, KBr Disk) for the Macroacyclic Ligands and their Complexes.

Compounds	macroacyclic ligand			coordinated nitrate		
	$\bar{\nu}_{\text{CH}}$	$\bar{\nu}_{\text{C=N}}$	$\bar{\nu}_{\text{C-O}}$			
H ₄ L[A] · 1/2H ₂ O	2918.3(s,b)	2860.3(s,b)	1631.8(vs,sp)	-	-	-
H ₄ L[B] · 1/2H ₂ O	2937.6(s,b)	2860.4(s,b)	1633.7(vs,sp)	-	-	-
[Cu(H ₂ L[A])] · H ₂ O	2916.4(s,b)	2856.6(s,b)	1629.8(vs,sp)	1548.8(vs,sp)	-	-
[Cu(H ₂ L[B])] · H ₂ O	2918.3(m,b)	2856.6(m,b)	1622.1(vs,sp)	1552.7(vs,sp)	-	-
[CuFe(L[A])(NO ₃) · 4H ₂ O	2924.1(m,b)	2856.6(m,b)	1633.7(s,sp)	1564.3(s,sp)	1456.3(m,sp)	1384.9(vs,sp) 1282.9(m,sp)
[CuFe(L[B])(NO ₃) · 4H ₂ O	2924.1(m,b)	2856.6(w,b)	1622.1(s,sp)	1572.0(s,sp)	1464.0(m,sp)	1384.9(vs,sp) 1319.3(m,sp)

= 37~50 cm² · ohm⁻¹ · mol⁻¹ 정도의 값이므로 이들은 비전해질에 해당한다. 그러나, CuGd계의 경우에는 λ(CH₃OH, 25°C) = 137~142 cm² · ohm⁻¹ · mol⁻¹ 정도의 값으로 1:1 전해질임을 알 수 있다. 이들 이종 이핵착물에서 보조리간드에 상당하는 nitrate(NO₃⁻)는 제1전이금속에 대해서는 한자리 리간드(주계원자 : N), 란타늄 계열원소(예: Pr, Sm, Gd, Dy)에는 두자리 리간드(주계원자 : O)로 작용한다. 그래서 Gd(III)이온의 배위수는 8일 것이다.^{16,17} 거대비고리와 이들 착물의 IR 흡수자료를 살펴보면(Table 1), 이들의 $\bar{\nu}_{\text{C-N}} \approx 1,622 \sim 1,633\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난다. 거대비고리 착물의 경우에 $\bar{\nu}_{\text{C-O}} \approx 1,548 \sim 1,572\text{cm}^{-1}$, 이핵 거대비고리 착물에서 배워된 nitrate(NO₃⁻)의 흡수는 1.282 ~ 1.464cm⁻¹에서 관찰할 수 있다.

lanthanide-[20]DOTA 착물과 보조리간드 간의 평형상수

식(1)의 화학평형상수(K)를 계산하기 위하여 [Ln([20]DOTA)(NO₃)(CH₃OH)]²⁺에 주계원자가 N 혹은 O인 두자리 리간드를 첨가할 때 흡수스펙트럼 변화를 관찰해야 된다(Fig. 1, 2).



이 화학반응의 평형상수는 [Ln([20]DOTA)(NO₃)(CH₃OH)]²⁺ 중의 일정한 파장에서 [L_a^{m-}]의 변화에 따라 측정된 흡광계수를 이용하면 (1)식의 K와 흡광계수의 상관식(2)을 얻을 수 있다. 이 식의 유도과정과 이용 방법은 다른 문헌에 정리되어있다.¹³ 이 식에서 ε₀, ε₁는 각각

$$\frac{1}{\epsilon_T - \epsilon_0} = \frac{1}{K(\epsilon_1 - \epsilon_0)} \frac{1}{[L_a^{m-}]} + \frac{1}{\epsilon_1 - \epsilon_0} \quad (2)$$

[Ln([20]DOTA)(NO₃)(CH₃OH)]²⁺과 [Ln([20]DOTA)(NO₃)(L_a)]^{(2-m)+} 중의 흡광계수를 나

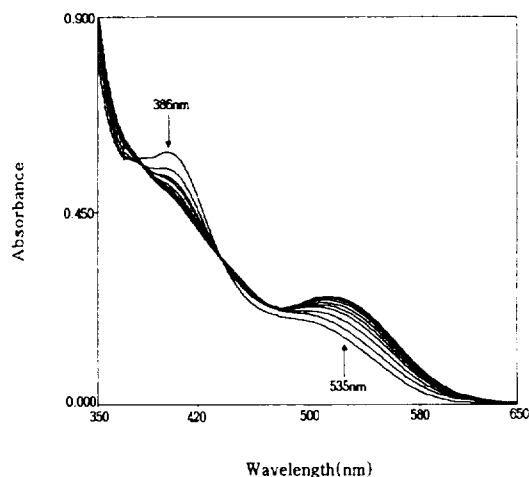


Fig. 1. Spectral changes upon addition of malonic acid to [Gd([20]DOTA)(NO₃)(CH₃OH)]²⁺ in methanol at μ = 0.1M NaClO₄.

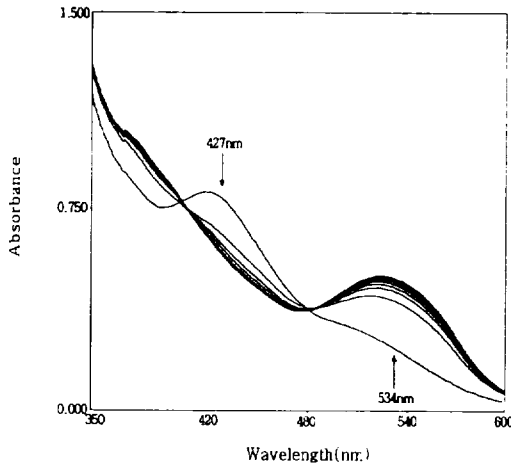


Fig. 2. Spectral changes upon addition of oxalic acid to $[Dy([20]DOTA)(NO_3)(CH_3OH)]^{2+}$ in methanol at $\mu = 0.1M NaClO_4$.

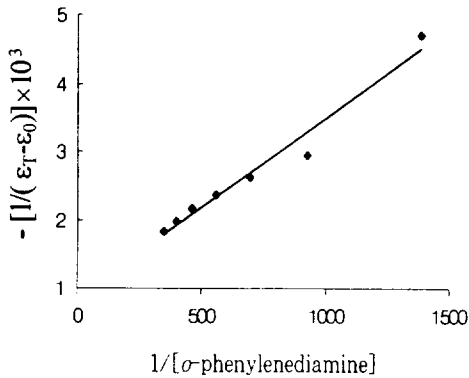


Fig. 3. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[o\text{-phenylenediamine}]$ in reaction of Pr^{3+} complex with $o\text{-phenylenediamine}$.

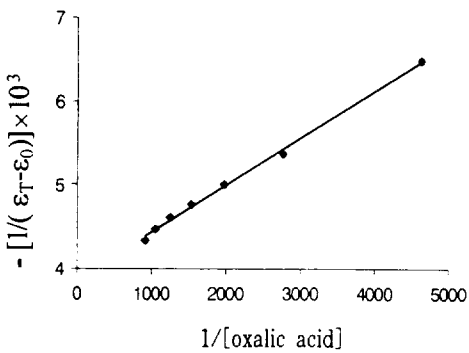


Fig. 4. Plot of $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$ vs. $1/[oxalic\ acid]$ in reaction of Dy^{3+} complex with oxalic acid.

타낸다. 이때 평형상수 K 는 $(\epsilon_T - \epsilon_0)^{-1}$ vs. $[L_a^m]^{-1}$ 도시 결과의 기울기로부터 얻을 수 있다(Fig. 3, 4).

또한, 보조리간드가 두자리 리간드일 때 이에 대한 양성자 첨가반응상수(protonation constant)를 이용하여 평형상수를 구할 수도 있다. 이 E. J. Billo법은 평형상수와 함께 $\ln(A - A_\infty)$ vs. time로부터 속도상수를 얻을려고 할 때 유용한 것이다.¹⁵ 이 경우에 평형상수는 $[Ln([20]DOTA)(NO_3)(CH_3OH)]^{2+}$ (=Ln-20m)에 L_a^m 용액을 첨가한 후 평형상태에 도달했을 때 흡광도(A_∞)와 (1)식의 K 간에 상관식(3)으로부터 계산할 수 있다.

$$K = \frac{[Ln-20m]_T - A_\infty/\epsilon}{(A_\infty/\epsilon)([L_a^m]_T - [Ln-20m]_T + A_\infty/\epsilon)(\alpha)} \quad (3)$$

$$\alpha = 1 + K_1^H[H^+] + K_1^H K_2^H[H^+]^2$$

착물과 L_a^m 종의 전체 농도와 흡광도(A_∞)는 식(4~6)처럼 나타낼 수 있다. 그리고, ethylenediamine인 경우를 예로들면 $\log K_1^H = 10.0$, $\log K_2^H = 7.0$ 이다.

$$[Ln-20m]_T = [Ln-20m] + [Ln-20m(L_a)] \quad (4)$$

$$[L_a]_T = [L_a] + [[Ln-20m(L_a)] \quad (5)$$

$$A_\infty = \epsilon l [Ln-20m] \quad (6)$$

식(3)을 이용하여 얻은 다른 몇 가지 착물과 두자리 리간드 간의 평형상수(Table 2)¹⁵를 본 실험의 결과와 비교하는 것도 의미가 있을 것이다. 실험오차 범위내에서 각 착물에 대한 보조리간드의 평형상수는 동일하다. 그러나, aquonickel(II)이온일 경우는 carboxylate보다 주계원자가 N일 때 결합상수가 훨씬 더 크다. 또한, 착물을 형성하고 있는 리간드 종류(H_2O , en, trien, [14]aneN₄)에 따라 상수의 크기가 달라지는 것으로 보아 혼합 리간드 착물이 형성되었음을 알 수 있다. 이와 같이 본 연구에 이용한 란탄족-DOTA착물의 경우에도 두자리 보조리간드가 중심 금속(Ln(III)=Pr, Sm, Gd, Dy)과 배위결합을 하고 있음을 알 수 있다.

$[Ln([20]DOTA)(NO_3)(CH_3OH)]^{2+}$ 와 주계원자가 N인 두자리 리간드간의 화학평형 결과는 Table 3과

[Ln([20]DOTA)(NO₃)(H₂O)]²⁺ (Ln = Pr³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺) 착이온과 두자리 보조리간드(주계원자 : N 혹은 O) 간의 화학평형

Table 2. Equilibrium constants for binding of bidentate ligands to nickel(II) centers en : ethylenediamine, ox²⁻ : oxalate, Gly⁻ : glycinate, trien : H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH₂ [14]aneN₄ : 1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane

Reaction	logK
[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺ + en	7.6
[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺ + Gly ⁻	5.9
[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺ + ox ²⁻	5.3
[Ni(en) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺ + en	4.3
[Ni(trien)(H ₂ O) ₂] ²⁺ + en	5.3
[Ni([14]aneN ₄)(H ₂ O) ₂] ²⁺ + en	2.56±0.05
[Ni([14]aneN ₄)(H ₂ O) ₂] ²⁺ + ox ²⁻	2.6±0.2
[cis-Ni([14]aneN ₄)(H ₂ O) ₂] ²⁺ + en	4.2
[cis-Ni([14]aneN ₄)(H ₂ O) ₂] ²⁺ + ox ²⁻	4.2

Table 3. Equilibrium constants for the reaction [Ln([20]DOTA)(NO₃)(CH₃OH)]²⁺ + L_a ⇌ [Ln([20]DOTA)(NO₃)(L_a)]²⁺ at 25°C (Ln(III) = Pr, Sm, Gd, Dy).

Auxiliary Ligand	pK _a ¹	pK _a ²	K(log K)			
			Pr	Sm	Gd	Dy
o-phenylenediamine	2.00	4.47	182.22(2.26)	440.82(2.64)	215.25(2.33)	846.15(2.93)
1,10-phenanthroline	4.86	-	45.20(1.66)	13.78(1.14)	36.00(1.56)	120.83(2.08)
ethylenediamine	7.52	10.65	21.10(1.32)	2.78(0.44)	3.55(0.55)	2.31(0.36)

Table 4. Equilibrium constants for the reaction [Ln([20]DOTA)(NO₃)(CH₃OH)]²⁺ + L_a^m ⇌ [Ln([20]DOTA)(NO₃)(L_a)]^{(2-m)+} at 25°C (Ln(III) = Pr, Sm, Gd, Dy).

Auxiliary Ligand	pK _a ¹	pK _a ²	K(log K)			
			Pr	Sm	Gd	Dy
oxalic acid	1.27	4.27	5993.74(3.78)	248.58(2.41)	169.62(2.23)	1031.67(3.01)
malonic acid	2.83	5.70	17.97(1.25)	7.53(0.88)	26.50(1.42)	11.59(1.06)
acetylacetone	8.95	-	0.00127(-2.89)	0.00825(-2.08)	0.000175(-3.76)	0.000291(-3.54)

같다. 이들 결과는 pK_a와 관계가 있지만, o-phenylenediamine의 경우는 phenyl기가 활성화기(activating group)로 작용하면서 입체적 장애가 1, 10-phenanthroline보다 적기 때문에 평형상수가 가장 클 것이다. 보조리간드가 1, 10-phenanthroline인 경우 입체장애가 크게 작용할 수 있지만 ethylenediamine보다 더 안정한 착물을 형성한다. 이처럼 phenanthroline 착물의 안정성이 더욱 큰 것은 금속과 보조리간드의 낮은 에너지를 가지고 있는 π* 궤도함수 간의 π 결합

과 관계가 있을 것이다. 물론, 이와같은 안정성은 dipyriddy 착물 등에서도 관찰될 수 있다.

란탄족 착물과 주계원자가 O인 두자리 리간드 간의 화학평형 결과는 Table 4에 정리되어 있다. 이 결과들은 보조리간드의 pK_a값과 입체적 장애 영향이 크게 작용하고 있음을 알 수 있다. 또한, 보조리간드의 전하를 살펴볼 때 결합의 안정성에는 정전기적 상호작용도 관계하고 있음을 알 수 있다. 그래서, 착물의 중심금속과 5원환을 형성하면서 -2전하를 가지는

oxalic acid인 경우에 안정성이 가장 큰 착물이 형성됨을 알 수 있다.

참고문헌

1. Won, H. ; Olson, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 2178.
2. Fujihira, M. ; Suga, K. *J. Electroanal. Chem.* 1990, 292, 199.
3. Balazs, G. B. ; Anson, F. C. *J. Electroanal. Chem.* 1993, 361, 149.
4. Holliger, C. ; Pierik, A. J. ; Hagen, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 5651.
5. Keller, W. ; Kraky, C. ; Juan, B. *Helv. Chim. Acta.* 1991, 74, 697.
6. Craig, C. A. ; Speer, L. O. ; Otros, J. W. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 7957.
7. Balazs, G. B. ; Anson, F. C. *J. Electroanal. Chem.* 1992, 322, 325.
8. Guillard, R. ; Lecomte, C. ; Kadish, K. M. *Structure and Bonding* ; Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, 1987, Vol. 64.
9. Bernard, C. ; Gisselbrecht, J. P. ; Gross, M. *Inorg. Chem.* 1994, 33, 2393.
10. Geiger, D. K. ; Kass, L. T. *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 337.
11. Balducci, G. ; Lexa, D. *Inorg. Chem.* 1994, 33, 1972.
12. Bruce, M. R. M. ; Megehee, E. ; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* 1992, 31, 4864.
13. Byun, J. C. ; Park, Y. C. *J. Kor. Chem. Soc.* 1999, 43, 257.
14. Guerriero, P. ; Marigo, A. ; Zannetti, R. *Inorg. Chim. Acta.* 1990, 171, 103.
15. Karen, D. M. ; Kahwa, I. A. *Inorg. Chem.* 1994, 33, 1382.
16. Suresh Kumar, D. ; Alexander, V. *Inorg. Chim. Acta.* 1995, 238, 63.
17. Billo, E. J. *Inorg. Chem.* 1984, 23, 2223