

란탄족(III)-oxaazamacrocyclic 착물 합성 및 성질

변종철, 한충훈*, 문대훈**

Synthesis and Properties of Lanthanide(III)- Oxaazamacrocyclic Complexes

Jong-Chul Byun, Chung-Hun Han*, Dae-Hun Moon**

Abstract

The synthesis of Ln³⁺(=Pr³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺) 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 [Ln(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)](NO₃)₂ · nH₂O 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 9.

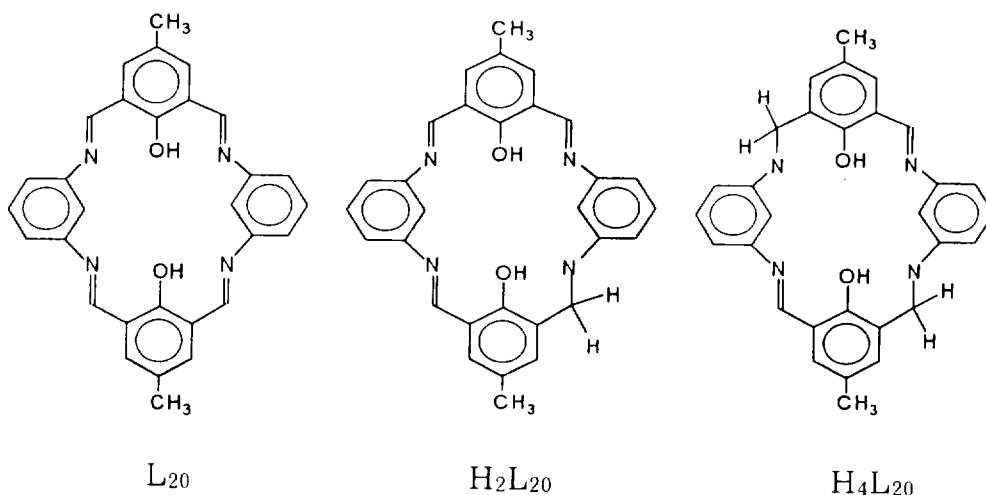
Each lanthanide(III) macrocyclic complex was characterized by elemental analysis, fast atom bombardment mass spectrometry, IR, and NMR spectroscopy.

제주대학교 자연과학대학 화학과
* 제주대학교 대학원 화학과
** 제주대학교 교육대학원 화학과

I. 서 론

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

측면 혹은 상단 단위에 방향족성 환을 포함하고 있는 대칭성 '2+2' 거대고리, L₂₀(= 20-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-oxaazamacrocyclic 착물은 NMR shift reagent, 양전자 방출 단층 사진술 등에 응용되고 있다.^{(2),(3)}



본 연구에서는 lanthanide(III) nitrate hydrate, 2,6-diformyl-4-methylphenol, 그리고 1,2-diaminobenzene의 acetonitrile 용액으로부터 4f 전이금속(Ln³⁺ = Pr, Sm, Gd, Dy)-거대고리 착물을 합성하여 이들의 구조, 특성, 그리고 화학적 거동을 고찰할 것이다.

II. 이 론

1. 란탄족 및 악티늄족 원소의 안정한 산화상태

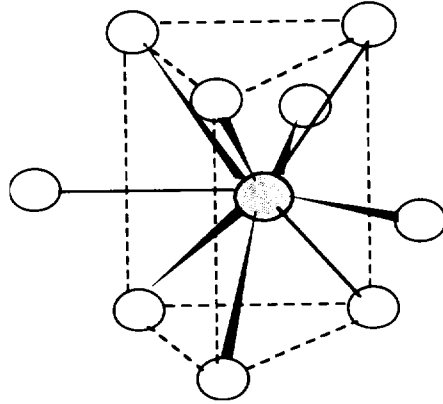
란탄족 원소는 $4f$ 부껍질, 악티늄족 원소는 $5f$ 부껍질에 전자가 부분적으로 충전된다. 이때 nd 및 $(n-1)f$ 궤도함수의 상대적 에너지는 대단히 유사하며, 이들 궤도함수에 전자 점유 상태에 따라 에너지가 민감하게 변하기 때문에 중성원자의 전자배열은 다소의 불규칙성을 나타내지만, +3가 양이온일 경우에는 규칙적인 배열(란탄족 이온 : $4f^n 5d^0 6s^0$, 악티늄족 이온 : $5f^n 6d^0 7s^0$)에 따른다. 란탄족 원소들은 공통적으로 산화상태 +3가를 가지고, 이들의 크기가 현저하게 유사하기 때문에 chromatographic 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.⁽⁴⁾

2. 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(fluoride)에 대해서만 7 이상의 배위수를 가진다. 란탄족 이온과 배위능력이 작은 음이온의 염 수화물에서 일반적인 배위수는 9 이다.

$[M(H_2O)_9]^{3+}$ 이온에서 9개의 물분자는 전형적으로 삼모삼각 프리즘(tricapped trigonal prism)배열을 하고 있다.⁽⁵⁾



용액에서 +3가 란타늄이온의 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. 발광수명(luminescence lifetime) 연구에 의하면 용액에서 Eu^{3+} , Tb^{3+} 이온의 수화상태는 $[Eu(H_2O)_{9.6 \pm 0.5}]^{3+}$, $[Tb(H_2O)_{9.0 \pm 0.5}]^{3+}$ 로 된다.

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. DFPC를 확인하기 위하여 HEWLETT PACKARD Co.의 GC/MSD 5772A와 HITACHI

FT-NMR-1200(60MHz/CDCl₃)을 사용하였고, 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.

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

2. 합성방법

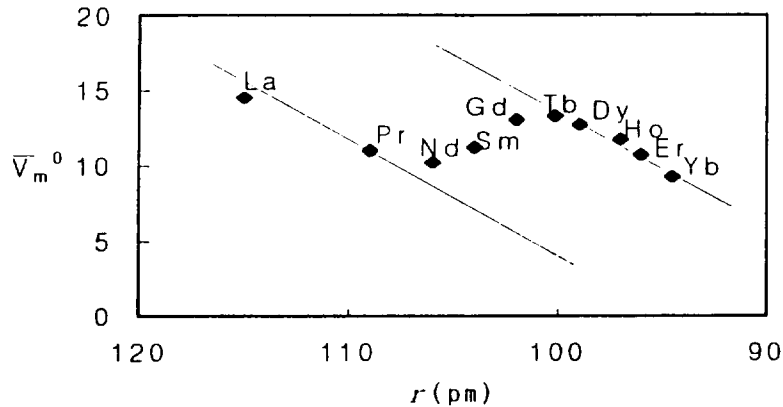


Fig. 1 Partial molal volumes of hydrated Ln^{3+} species. Lines represent suggested nine- and eight-coordination. The hydrated Sm^{3+} and Gd^{3+} ions represent equilibria between the two species.

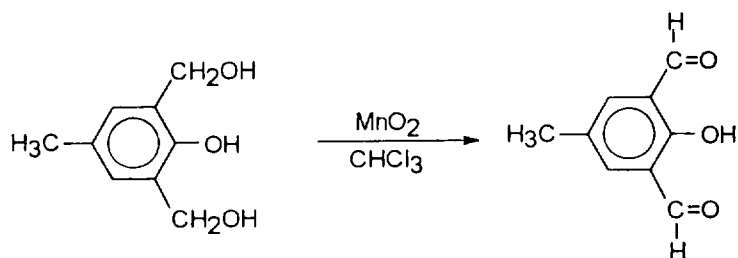
1) manganese(IV) oxide 제조

높은 수율로 salicyl alcohol를 salicyl aldehyde로 산화시키는데 필요한 최적 활성화 MnO_2 제조는 manganese(II) carbonate를 전기로(295°C)에서 1주일간 가열함으로써 가능하다.

2) 2,6-diformyl-*p*-cresol(DFPC) 합성

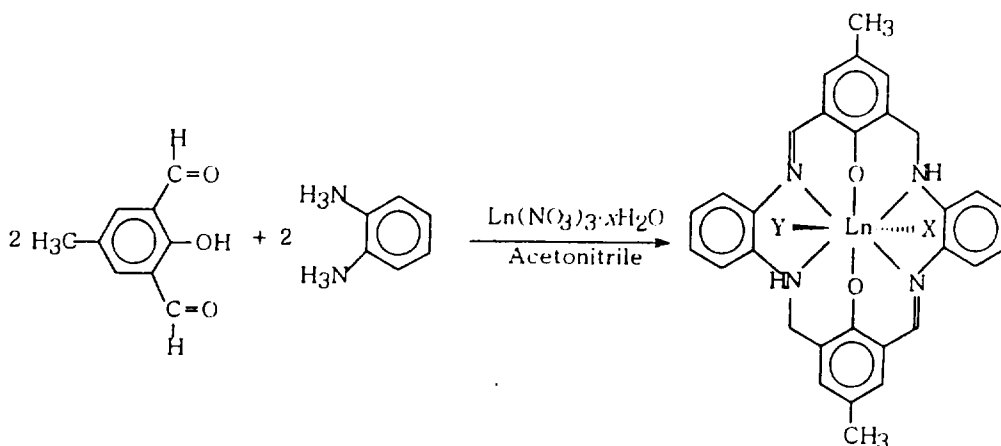
300ml chloroform에 manganese(IV) oxide(80g)와 2,6-bis (hydroxymethyl)-4-methylphenol를 부유상태로 만든 후 실온에서 3시간 정도 교반하면 phenol은 녹는다. 이 혼합물을 4일간 계속 천천히 저어 준 다음에 여과하여 얻은 침전물을 chloroform으로 철저히 세정한다. 이 때 chloroform를 매 번 200ml로 3회 이상 실시한다. 최초 여액(filtrate)과 3회 이상의 세척액(washings)을 합하여 휘발시키면 연한 노란색 고체가 용이하게 생성된다. 이것을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

생성물을 얻을 수 있다.⁽⁶⁾

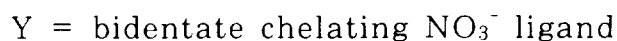
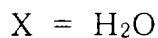


3) 란탄족 금속(Pr^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+})-(20-DOTA) 착물 합성

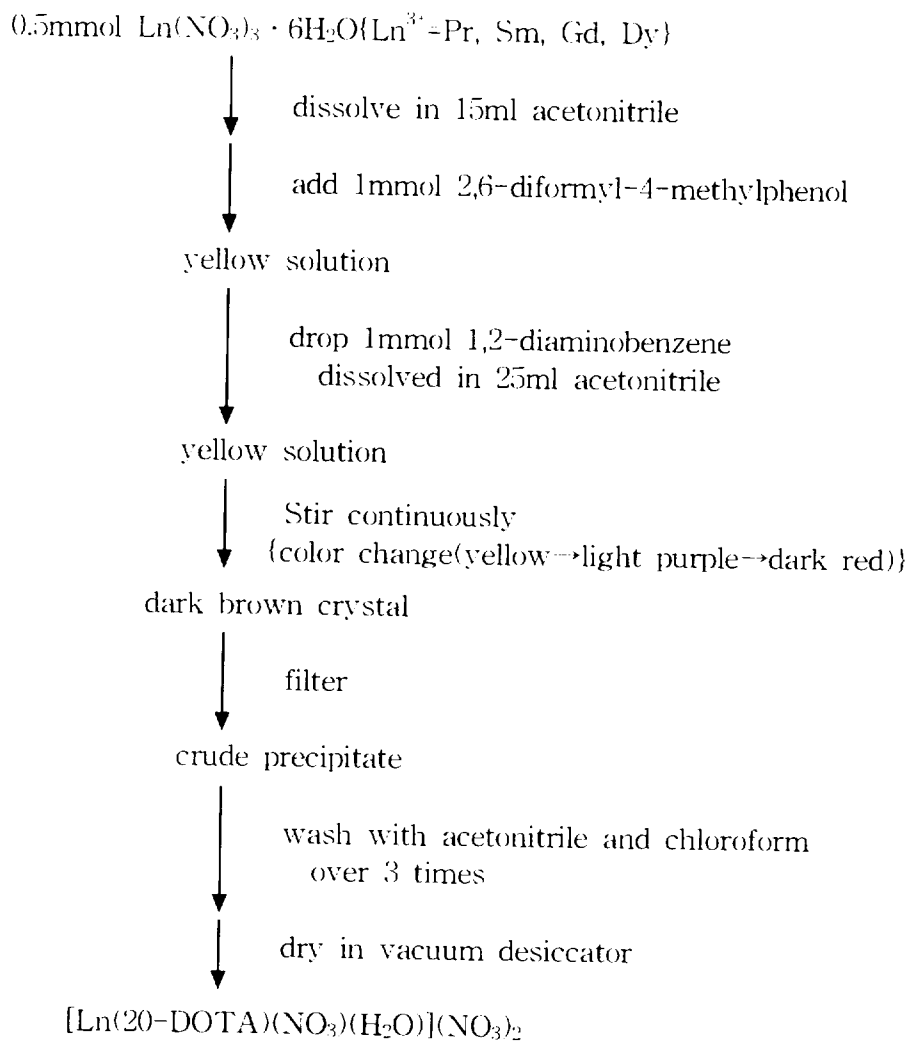
2,6-diformyl-4-methylphenol의 acetonitrile 용액(1mmol/35ml), lanthanide (III)nitrates hexahydrates의 acetonitrile 용액(0.5mmol/15ml), 그리고 1,2-diaminobenzene의 acetonitrile 용액(1mmol/25ml)을 천천히 교반하면서 혼합한다. 이 혼합용액을 계속 저어 주면 용액 색깔의 변화(노란색 → 등자색 → 진한 붉은색)가 관찰되며, 30분 이내에 짙은 갈색 결정이 용기 기벽에 석출되기 시작한다. 이 상태에서 6시간 정도 더 교반시킨 후에 고체 생성물을 분리하고,



acetonitrile과 chloroform으로 3회 이상 세척하여 건조 시킨다.



1 Scheme 1. Preparation of $[\text{Ln}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$



IV. 결과 및 고찰

1. 2,6-diformyl-*p*-cresol NMR and GC/mass spectrum

활성화 MnO_2 를 이용하여 합성한 DFPC를 silica-gel column을 통하여 Chloroform : ethyl acetate(10:1) 혼합용매로 분리·휘발시켜 얻은 고순도 생성물을 NMR(Fig. 2) 및 GC/mass(Fig. 3) spectrum으로부터 확인한 결과에 의하면 문헌치와 잘 일치한다.

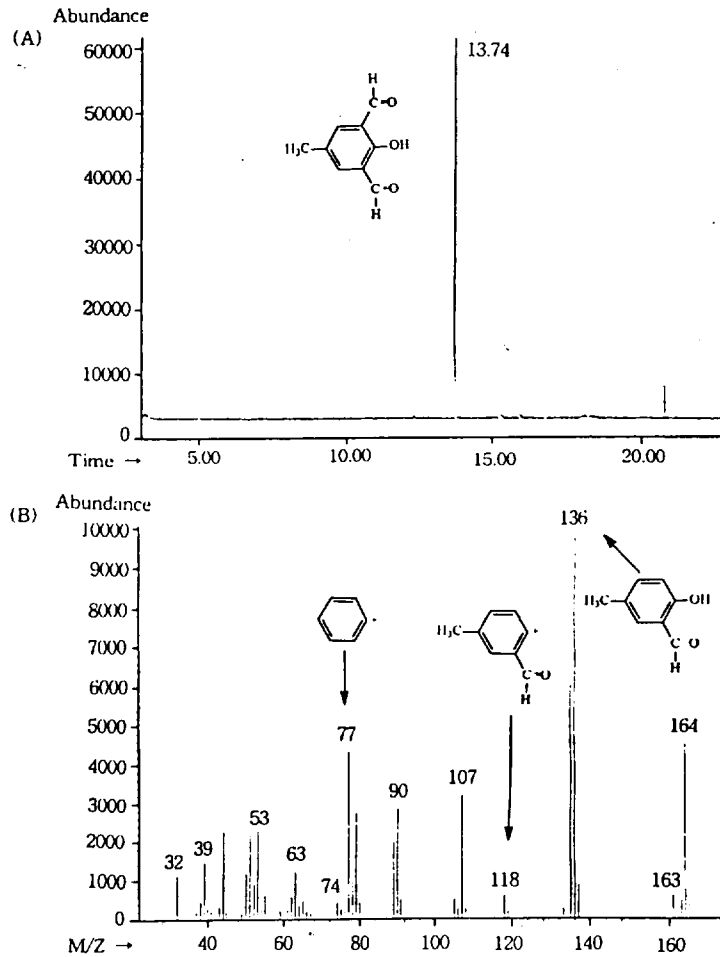


Fig. 2 GC(A) and Mass(B) spectrum of DFPC.

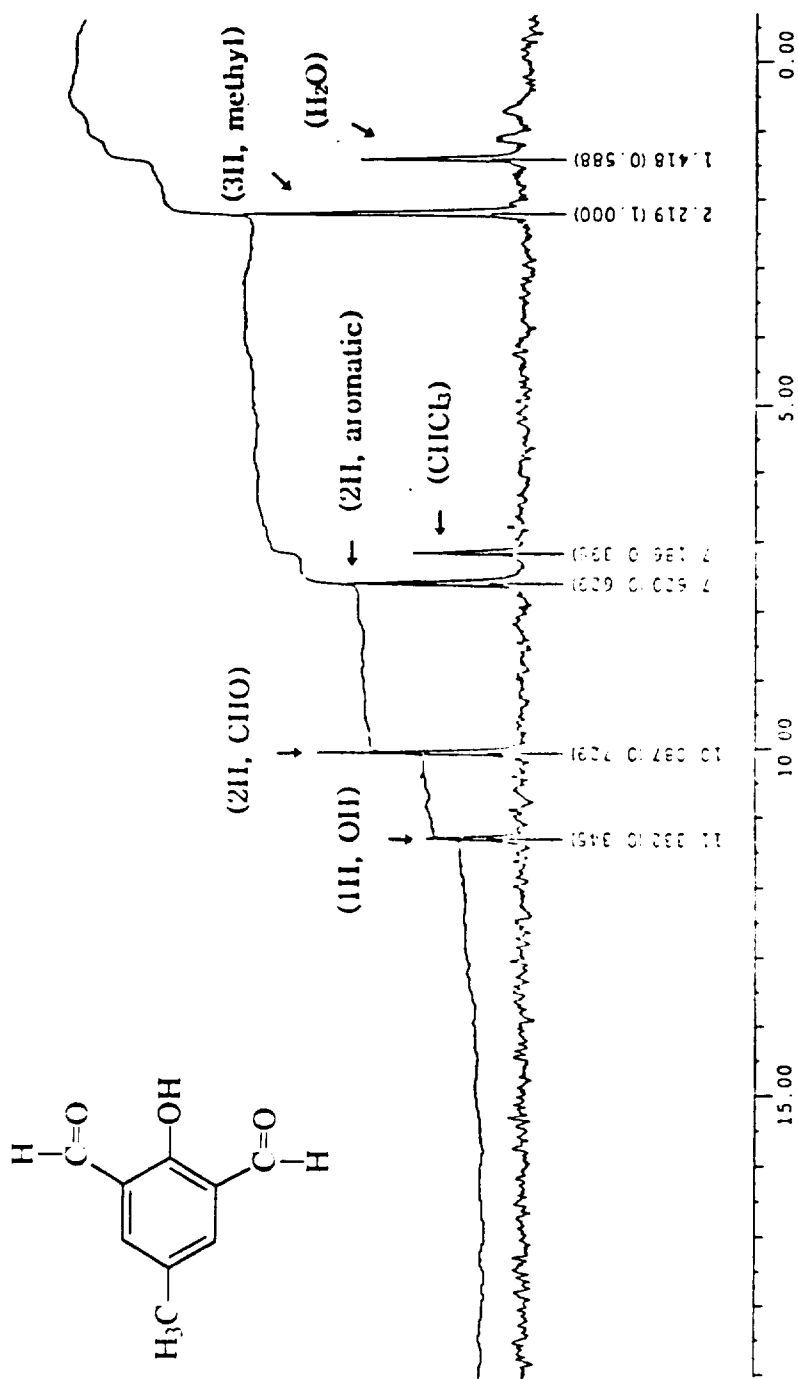
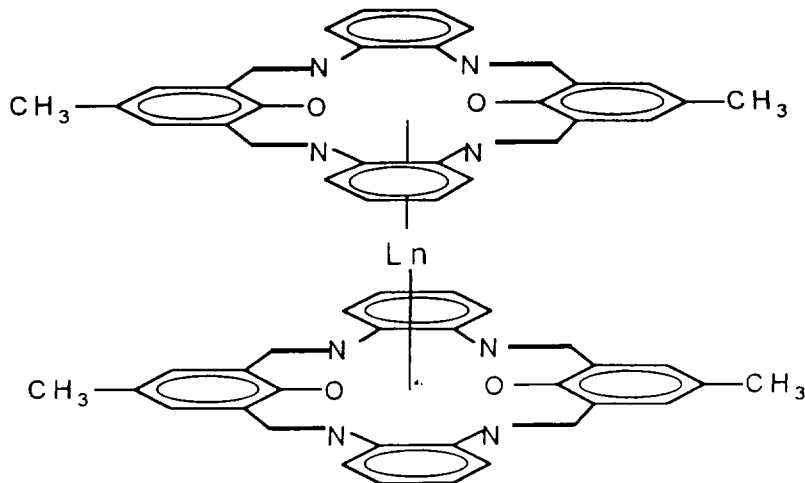


Fig. 3 NMR(60MHz/CDCl₃) spectrum of DFPC.

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 상당하는 피이크를 포함하고 있다. 분자성이온은 고리의 리간드(exocyclic ligand)를 잃고 [Ln(20-DOTA)(NO₃)]⁺과 [Ln(20-DOTA)(H₂O)]⁺ 토막을 형성한다. 또한, 이들 토막은 고리의 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(Fig. 4 - Fig. 7). 금속을 함유하고 있는 개개의 종에는 금속의 다양한 동위원소들 때문에 한 조의 피이크가 존재한다. 예로써, samarium 착물, [Sm(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)](NO₃)₂의 FAB mass spectrum에는 ¹⁵²Sm 동위원소의 [Sm(20-DOTA)(NO₃)]⁺ 종에 상당하는 피이크가 m/z 685에 나타난다. m/z 624에서는 [Sm(20-DOTA)]⁺ 종에 상당하는 피이크가 존재한다. 또한, [20-DOTA]⁺ 종에 해당하는 것은 m/z 475로부터 확인할 수 있다. 이 사실은 FAB 조건에서 [Ln(20-DOTA)]⁺의 금속이탈반응에 의해 tetraimine, triimineamine 거대고리가 형성됨을 알 수 있다. [Ln(20-DOTA)₂]⁺형 샌드위치꼴 착물(sandwich-like complex)에 상당하는 피이크는 Pr³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺ 이온의 경우에 각각 m/z 1085, m/z 1095, m/z 1102, m/z 1108에서 나타난다. 이와 같은 샌드위치꼴 착물은 FAB 토막반응과정 동안에 형성된다.⁽⁷⁾



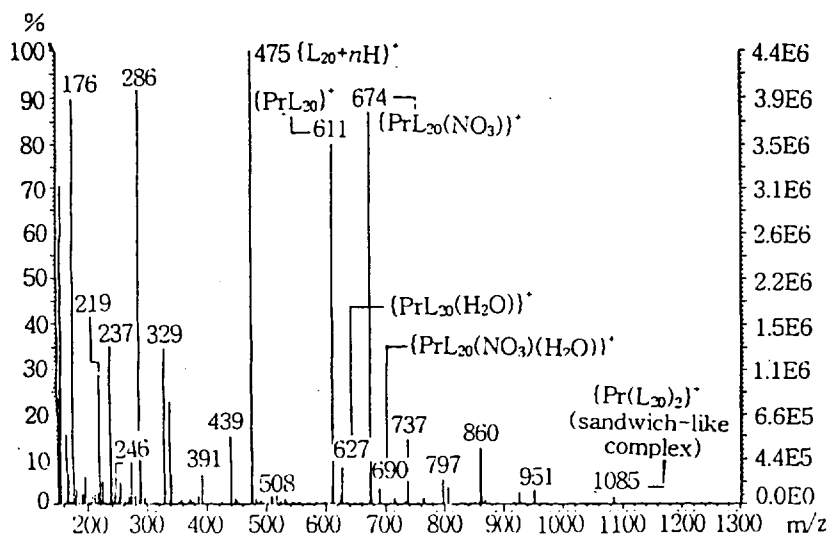


Fig. 4 Fast atom bombardment mass spectrum of the $[PrL_{20}(NO_3)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ sample.

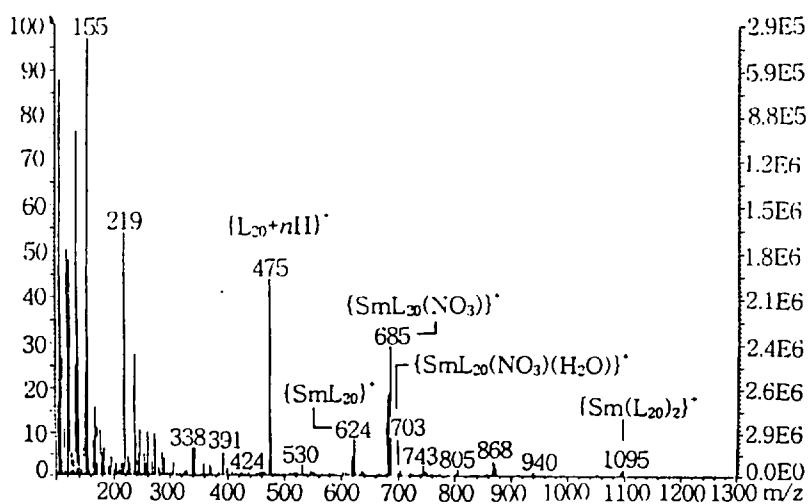


Fig. 5 Fast atom bombardment mass spectrum of the $[SmL_{20}(NO_3)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot H_2O$ sample.

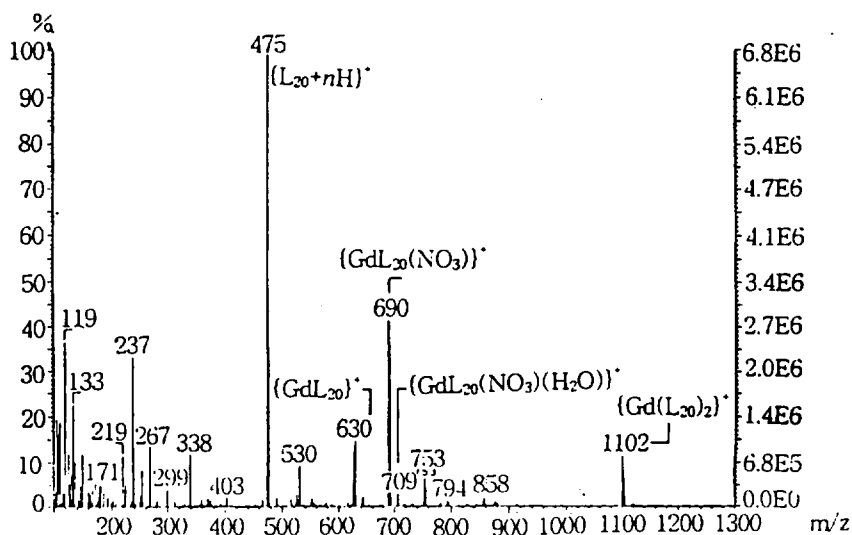


Fig. 6 Fast atom bombardment mass spectrum of the $[GdL_{20}(NO_3)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot H_2O$ sample.

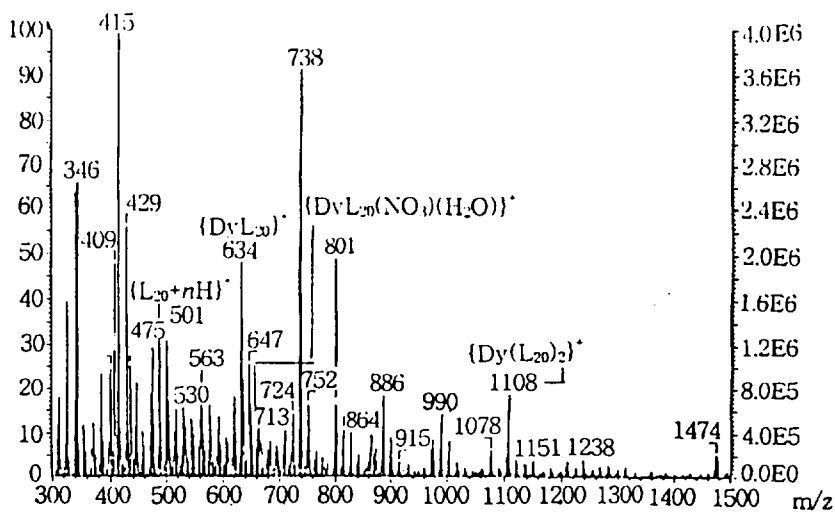
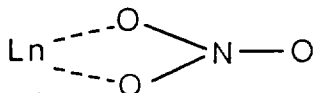


Fig. 7 Fast atom bombardment mass spectrum of the $[DyL_{20}(NO_3)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot H_2O$ sample.

3. Ln^{3+} -(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 배워진 L_{20} 의 $\nu(\text{OH})$ 진동과 배워수(coordinated water) 혹은 결정수(lattice water) 진동 간의 상호작용에 기인할 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 Ln^{3+} - L_{20} 에서 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 진동은 더 낮은 에너지 쪽으로 이동할 것이다(Fig 8 - Fig. 11).

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($\sim 200\text{cm}^{-1}$)로부터 nitrate의 산소원자와 Ln^{3+} 간에 강한 상호작용 및 NO_3^- 의 두자리 리간드



(bidentate ligand) 배워결합 역할을 알 수 있다. $1,384\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수띠는 외부 배워권(counter anion)에 존재하는 이온성 NO_3^- 의 특성에 상당한다. 날카롭지만 약한 흡수띠($471, 538\text{cm}^{-1}$)는 배워 수의 진동에 있어 rocking mode와 wagging mode에 기인한다. 또한, 격자수에 대한 rocking vibration mode에 상응하는 흡수띠는 496cm^{-1} 에서 확인할 수 있다(Table 2).^{(8),(9)}

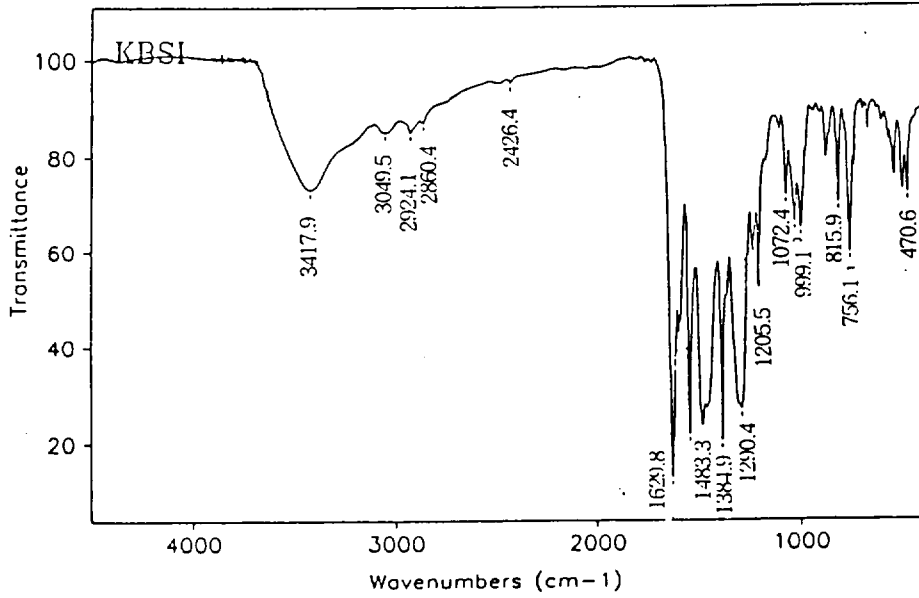


Fig. 8 Infrared spectrum(KBr disk) of $[\text{PrL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

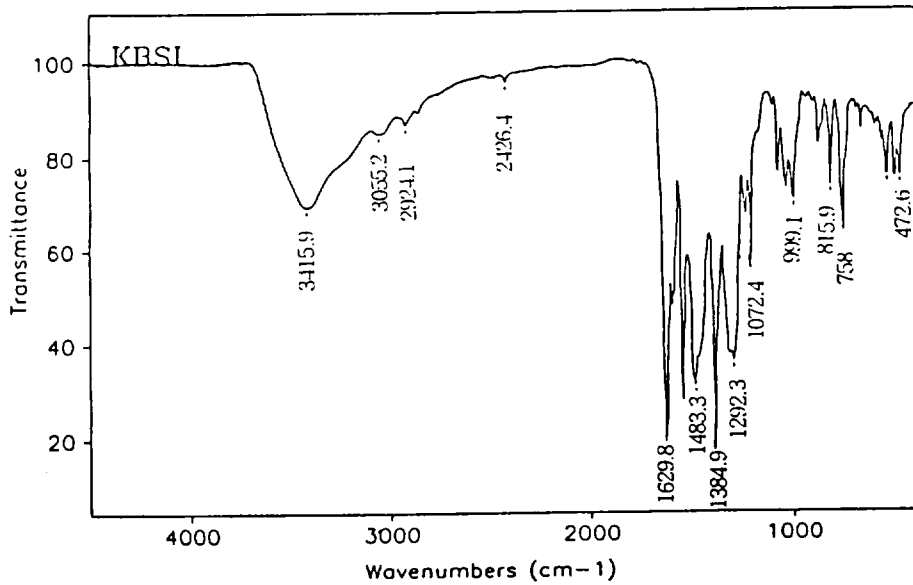


Fig. 9 Infrared spectrum(KBr disk) of $[\text{SmL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

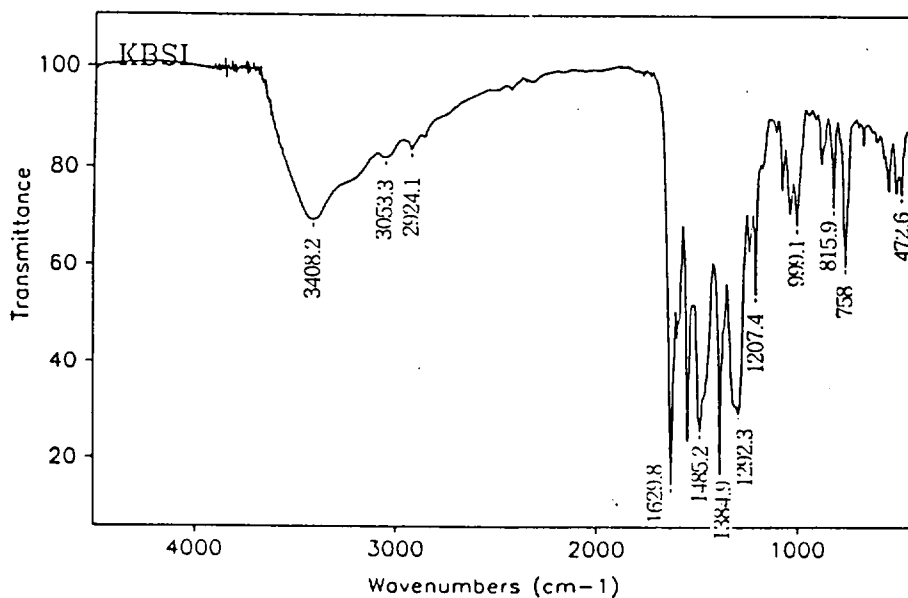


Fig. 10 Infrared spectrum(KBr disk) of $[\text{GdL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

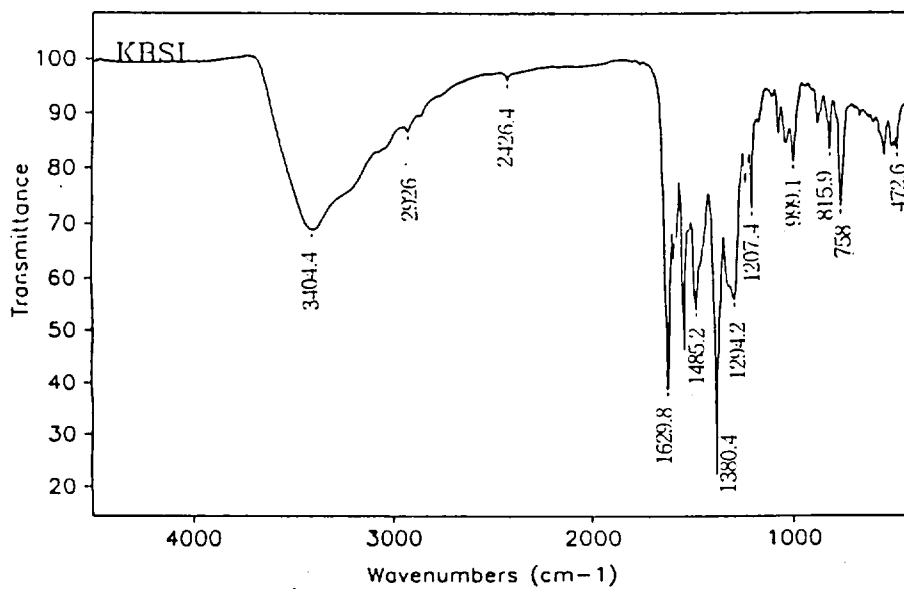


Fig. 11 Infrared spectrum(KBr disk) of $[\text{DyL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Table 2. Characteristic IR absorption(cm^{-1}) of the lanthanide(III)-L20 complexes

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

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

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

☆ abbreviation ; *sp*=sharp, *s*=strong, *w*=weak, *b*=broad, *vs*=very strong

4. Ln(III)-(20-DOTA) 착물의 원소분석

원소분석, 질량 스펙트럼 해석, 그리고 적외선 스펙트럼 결과로부터 화학식을 결정하여 Table 3에 정리하였다.

Table 3. 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

V. 결 론

Manganese(III) carbonate로부터 제조한 최적 활성화 MnO₂와 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 acetonitrile 용액으로부터 Ln³⁺ (= Pr³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺) 거대고리 착물을 합성하였다. 이들 개개의 일핵 란탄족(III) 착물, [Ln(20-DOTA)(NO₃)(H₂O)](NO₃)₂ · nH₂O들은 짙은 갈색 결정 화합물 이었다. 이때 거대고리의 질소 주계원자 4개와 산소 주계원자 2개, bidentate chelating nitrate ion의 산소원자, 그리고 물분자가 Ln³⁺ 이온에 결합함으로써 배위수는 9가 되어 중심금속 이온의 전자적 및 입체적 조건을 만족시킬 수 있다.

VI. 참고 문헌

1. K. D. Matthews, and D. J. Williams, 1994, Preparation, Structure, and Luminescence of Dinuclear Lanthanide Complexes of a Novel Imine-Amine Phenolate Macrocyclic., *Inorg. Chem.*, 33, 1382-1387
2. A. Aguiari, 1992, Macrocyclic and Macroacyclic Compartmental Schiff Bases : Synthesis, Characterization, X-ray Structure and Interaction with Metal ions., *Inorg. Chim. Acta*, 202, 157-171
3. K. K. Nanda, L. K. Tompson, and K. Nag, 1994, Magneto-Structural Correlations in Macrocyclic Dinickel(II) Complexes : Tuning of Spin Exchange by Varying Stereochemistry and Auxiliary Ligands., *Inorg. Chem.*, 33, 1188-1193
4. I. A. Kahwa, and J. Selbin, 1987, Synthesis, Crystal and Molecular Structure of Light Lanthanide Complexes with a New 1:1 Open Phenolic Schiff Base Acetal., *Inorg. Chim. Acta*, 126, 227-232
5. K. D. Matthews, and I. A. Kahwa, 1992, Luminescence Dynamics and ^{13}C -NMR Characteristics of Dinuclear Complexes Exhibiting Coupled Lanthanide(III) Cation Pairs., *Phys. Chem.*, 96, 7021-7027
6. S. Taniguchi, 1984, Oxidation of 2,6-Bis(hydroxymethyl)phenols to 2-Hydroxyisophthalaldehydes by MnO_2 ., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 2683-2684
7. S. Liu, S. J. Rettig, and C. Orvig, 1992, Synthesis and Characterization of Lanthanide $[\text{Ln}(\text{L})_2]$ Complexes of N_4O_3 Amine Phenol Ligands with Phenolate Oxygen Bridges., *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 6081-6087
8. R. Guillard, L. Courthaudon, and K. M. Kadish, 1991, Metalloporphyrins Containing σ -Bonded Nitrogen Axial Ligands., *Inorg. Chem.*, 30, 16-27
9. L. M. Berreau, V. G. Young, and L. K. Woo, 1995, Synthesis, Characterization, and Reactivity of Sulido- and Selenidomolybdenum(IV) Porphyrin Complexes., *Inorg. Chem.*, 34, 3485-3490