

碩士學位論文

란탄족(Ⅲ)-(20-DOТА) 거대고리 착물과  
보조리간드 간의 화학평형

濟州大學校 大學院

化 學 科



1997年 2月

# Chemical Equilibria of Lanthanide(III)-(20-DOTA) Macrocyclic Complexes with Auxiliary Ligands

Chung-Hun Han

(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.

란탄족(Ⅲ)-(20-DOTA) 거대고리 착물과  
보조리간드 간의 화학평형

指導校授 卞鍾轍

韓忠勳

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

1997年 2月

韓忠勳의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 : 김인성 (인성 김)  
委 員 : 韓性彬 (성빈 한)  
委 員 : 卞鍾轍 (종륵 변)

濟州大學校 大學院

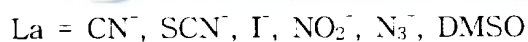
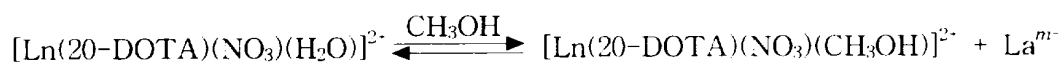
1997年 2月

## 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 = Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>} 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)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · *n*H<sub>2</sub>O have been synthesized in the solid state.

The equilibrium constants for following reaction in CH<sub>3</sub>OH



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

# 목 차

ABSTRACT	i
List of Schemes and Tables	iii
List of Figures	iv
I. 서론	1
II. 이론	
1. Alcohol로부터 aldehyde 및 ketone으로 일반적인 변화과정	4
2. 화학평형	5
3. 열역학적 매개변수(thermodynamic parameter)	8
4. 용액의 이온강도	9
III. 실험	
1. 시약 및 사용기기	11
2. 합성방법	11
1) Manganese(IV) oxide 제조	11
2) 2,6-diformyl- <i>p</i> -cresol(DFPC) 합성	11
3) 란탄족( $\text{Pr}^{3+}$ , $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ )-(20-DOTA) 착물 합성	13
3. 용액제조 및 흡수스펙트럼 측정	17
IV. 결과 및 고찰	
1. 란탄족-(20-DOTA) 거대고리 착물의 전자 흡수스펙트럼	18
2. 란탄족 착물의 배위 기하학적 구조	23
3. 평형상수 계산	24
V. 결론	51
VI. 참고문헌	52

---

## List of Schemes and Tables

Scheme 1. Preparation of 2,6-diformyl-*p*-cresol(DFPC)

Scheme 2. Preparation of  $[\text{Ln}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$

Table 1. Colour of lanthanide( $\text{Ln}^{3+}$ ) ions.

Table 2. Colours of  $\text{Ln}^{2+}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$  and their isoelectronic  $\text{Ln}^{3+}$  counterparts.

Table 3. Some lanthanide complexes.

Table 4. Equilibrium constant for the reaction

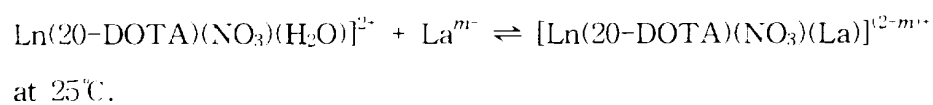


Table 5. Characteristic of auxiliary ligands.



## List of Figures

- Fig. 1 GC/mass spectrum of DFPC.
- Fig. 2 NMR(60Mz/CDCl<sub>3</sub>) spectrum of DFPC.
- Fig. 3 The spectrum of the  $f^2$  Pr<sup>3+</sup>(aq).
- Fig. 4 UV/Vis absorption spectrum of [Pr(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> in methanol.  
(time interval : 6hr.)
- Fig. 5 UV/Vis absorption spectrum of [Sm(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> in methanol.  
(time interval : 6hr.)
- Fig. 6 UV/Vis absorption spectrum of [Gd(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> in methanol.  
(time interval : 6hr.)
- Fig. 7 UV/Vis absorption spectrum of [Dy(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> in methanol.  
(time interval : 6hr.)
- Fig. 8 Spectral changes upon addition of NaCN to [Pr(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>  
(2.9994×10<sup>-5</sup>M) in methanol. NaCN concentration:8.0×10<sup>-5</sup>~5.6×10<sup>-4</sup>M.
- Fig. 9 Spectral changes upon addition of NaN<sub>3</sub> to [Pr(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>  
(2.9994×10<sup>-5</sup>M) in methanol. NaN<sub>3</sub> concentration:8.0×10<sup>-5</sup>~5.6×10<sup>-4</sup>M.
- Fig.10 Spectral changes upon addition of NaI to [Pr(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>  
(2.9994×10<sup>-5</sup>M) in methanol. NaI concentration:1.0×10<sup>-4</sup>~7.0×10<sup>-4</sup>M.
- Fig.11 Spectral changes upon addition of NaNO<sub>2</sub> to [Pr(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>  
(2.9994×10<sup>-5</sup>M) in methanol. NaNO<sub>2</sub> concentration:1.0×10<sup>-3</sup>~7.0×10<sup>-3</sup>M.
- Fig.12 Spectral changes upon addition of NaSCN to [Pr(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>  
(2.9994×10<sup>-5</sup>M) in methanol. NaSCN concentration:1.0×10<sup>-3</sup>~1.4×10<sup>-2</sup>M.
- Fig.13 Spectral changes upon addition of DMSO to [Pr(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>  
(2.9994×10<sup>-5</sup>M) in methanol. DMSO concentration:5.6×10<sup>-2</sup>~6.2×10<sup>-1</sup>M.
- Fig.14 Spectral changes upon addition of NaCN to [Sm(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>

- ( $3.1083 \times 10^{-5}$  M) in methanol. NaCN concentration:  $8.0 \times 10^{-5} \sim 5.6 \times 10^{-4}$  M.
- Fig.15 Spectral changes upon addition of  $\text{NaN}_3$  to  $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$   
( $3.1083 \times 10^{-5}$  M) in methanol.  $\text{NaN}_3$  concentration:  $8.0 \times 10^{-5} \sim 5.6 \times 10^{-4}$  M.
- Fig.16 Spectral changes upon addition of NaI to  $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$   
( $3.1083 \times 10^{-5}$  M) in methanol. NaI concentration:  $1.0 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-4}$  M.
- Fig.17 Spectral changes upon addition of  $\text{NaNO}_2$  to  $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$   
( $3.1083 \times 10^{-5}$  M) in methanol.  $\text{NaNO}_2$  concentration:  $1.0 \times 10^{-3} \sim 7.0 \times 10^{-3}$  M.
- Fig.18 Spectral changes upon addition of NaSCN to  $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$   
( $3.1083 \times 10^{-5}$  M) in methanol. NaSCN concentration:  $1.0 \times 10^{-3} \sim 7.0 \times 10^{-3}$  M.
- Fig.19 Spectral changes upon addition of DMSO to  $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$   
( $3.1083 \times 10^{-5}$  M) in methanol. DMSO concentration:  $5.6 \times 10^{-2} \sim 6.2 \times 10^{-1}$  M.
- Fig.20 Spectral changes upon addition of NaCN to  $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$   
( $2.7094 \times 10^{-5}$  M) in methanol. NaCN concentration:  $8.0 \times 10^{-5} \sim 5.6 \times 10^{-4}$  M.
- Fig.21 Spectral changes upon addition of  $\text{NaN}_3$  to  $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$   
( $2.7094 \times 10^{-5}$  M) in methanol.  $\text{NaN}_3$  concentration:  $8.0 \times 10^{-5} \sim 5.6 \times 10^{-4}$  M.
- Fig.22 Spectral changes upon addition of NaI to  $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$   
( $2.7094 \times 10^{-5}$  M) in methanol. NaI concentration:  $1.0 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-4}$  M.
- Fig.23 Spectral changes upon addition of  $\text{NaNO}_2$  to  $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$   
( $2.7094 \times 10^{-5}$  M) in methanol.  $\text{NaNO}_2$  concentration:  $1.0 \times 10^{-3} \sim 7.0 \times 10^{-3}$  M.
- Fig.24 Spectral changes upon addition of NaSCN to  $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$   
( $2.7094 \times 10^{-5}$  M) in methanol. NaSCN concentration:  $1.0 \times 10^{-3} \sim 7.0 \times 10^{-3}$  M.
- Fig.25 Spectral changes upon addition of DMSO to  $[\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$   
( $2.7094 \times 10^{-5}$  M) in methanol. DMSO concentration:  $5.6 \times 10^{-2} \sim 6.2 \times 10^{-1}$  M.
- Fig.26 Spectral changes upon addition of NaCN to  $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$   
( $2.9633 \times 10^{-5}$  M) in methanol. NaCN concentration:  $8.0 \times 10^{-5} \sim 5.6 \times 10^{-4}$  M.
- Fig.27 Spectral changes upon addition of  $\text{NaN}_3$  to  $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$



- ( $2.9633 \times 10^{-5} \text{M}$ ) in methanol.  $\text{NaN}_3$  concentration:  $8.0 \times 10^{-5} \sim 5.6 \times 10^{-4} \text{M}$ .
- Fig.28 Spectral changes upon addition of NaI to  $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $2.9633 \times 10^{-5} \text{M}$ ) in methanol. NaI concentration:  $1.0 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-4} \text{M}$ .
- Fig.29 Spectral changes upon addition of  $\text{NaNO}_2$  to  $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $2.9633 \times 10^{-5} \text{M}$ ) in methanol.  $\text{NaNO}_2$  concentration:  $1.0 \times 10^{-3} \sim 7.0 \times 10^{-3} \text{M}$ .
- Fig.30 Spectral changes upon addition of NaSCN to  $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $2.9633 \times 10^{-5} \text{M}$ ) in methanol. NaSCN concentration:  $1.0 \times 10^{-3} \sim 7.0 \times 10^{-3} \text{M}$ .
- Fig.31 Spectral changes upon addition of DMSO to  $[\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $2.9633 \times 10^{-5} \text{M}$ ) in methanol. DMSO concentration:  $5.6 \times 10^{-2} \sim 6.2 \times 10^{-1} \text{M}$ .
- Fig.32 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{CN}^-]$  in  $\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.33 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{N}_3^-]$  in  $\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.34 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{I}^-]$  in  $\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.35 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{NO}_2^-]$  in  $\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.36 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{SCN}^-]$  in  $\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.37 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{DMSO}]$  in  $\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.38 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{CN}^-]$  in  $\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.39 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{N}_3^-]$  in  $\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.40 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{I}^-]$  in  $\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.41 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{NO}_2^-]$  in  $\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.42 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{SCN}^-]$  in  $\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.43 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{DMSO}]$  in  $\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.44 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{CN}^-]$  in  $\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.45 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{N}_3^-]$  in  $\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.46 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{I}^-]$  in  $\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.47 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{NO}_2^-]$  in  $\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .

- Fig.48 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{SCN}^-]$  in  $\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.49 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{DMSO}]$  in  $\text{Gd}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.50 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{CN}^-]$  in  $\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.51 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{N}_3^-]$  in  $\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.52 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{I}^-]$  in  $\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.53 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{NO}_2^-]$  in  $\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.54 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{SCN}^-]$  in  $\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .
- Fig.55 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{DMSO}]$  in  $\text{Dy}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ .

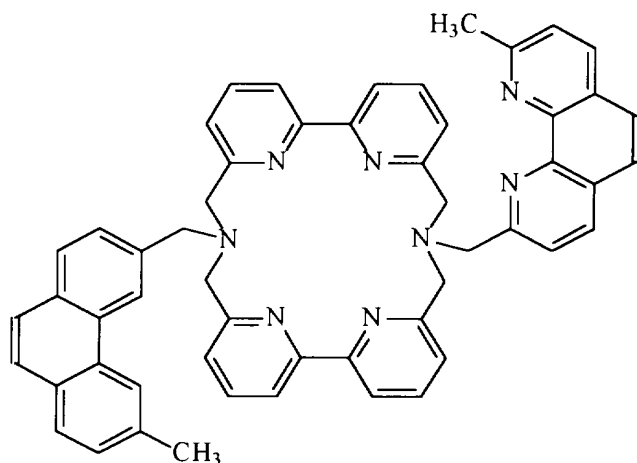


## I. 서 론

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

$\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  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(금속 이온) 성분을 내포하고 있을 때 흡수(absorption)-에너지 이동(energy transfer)-방출(emission) 결과에 의한 광변환 과정 —에 의하여 나타난다. 이 과정에서 발광세기에 기여하는 양으로는 ① 리간드 흡수세기, ② 리간드에서 금속으로 에너지 이동(ligand-to-metal energy transfer) 효율성, 그리고 ③ 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 상호작용 하게 되면 발광준위에서 비복사 붕괴(nonradiative decay)가 야기된다. 그러나, 이런 착물들 중에서도 몇 가지는 물에서 분해됨으로써 fluorimmunoassay(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  $L_{br.m}$ 의 란탄족 착물은 물에서 분해되지 않는다. 물 및



$L_{br.m}$

$CH_3OH$ 에서 광물리적 성질(photophysical properties) 연구에 의하여, bpy를 바탕으로 한 바구니형 리간드의 경우와는 달리 리간드,  $L_{br.m}$ 은  $CH_3OH$ 에서 보다 물에서 금속이온과 더 용이하게 배위결합을 한다.<sup>(28)</sup>

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 리

간드 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 dioxatetraaza macrocycle, L<sub>20</sub>(=20-DOTA)은 상대이온(counter ion)과 실험조건의 적당한 조합 하에서 란탄족(III) 양이온과 착물을 형성한다. 그러나, 이 착물에서 금속이온의 해리에 대한 비활성 정도는 란탄족 계열을 통해 다양하게 변한다.<sup>(29)</sup>

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 주게원자(donor atom)를 함께 지니고 있는 거대고리 리간드(oxaazamacrocyclic ligand)는 polyaza- 혹은 polyoxamacrocyclic보다 란탄족(III) 양이온과 더 안정한 착물을 형성할 것이다. 그래서, 거대고리의 상단 혹은 측면에 방향족을 내포하고 있는 oxaazamacrocyclic는 모든 란탄족(III) 양이온과 배위할 수 있는 다능 리간드계이다.

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 전이 금속(III){Ln = Pr(III), Sm(III), Gd(III), Dy(III)} 20-membered dioxatetraazamacrocyclic(L<sub>20</sub>=20-DOTA) 착물 {[Ln(III)(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}를 합성하여 물성 및 반응성을 조사한다. 이 때 용매로는 CH<sub>3</sub>OH를 이용하여 일핵 란탄족 착물과 다양한 보조리간드(auxiliary ligand ; CN<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, DMSO 등)간의 화학반응 평형을 논의할 것이다.

## II. 이 론

### 1. Alcohol로부터 aldehyde 및 ketone으로 일반적인 변환과정

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

- (1) 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol  $\longrightarrow$  tosylated diol로 변환
- (2) sodium dichromate에 의한 tosylated diformyl compound로 산화
- (3) sulfuric acid 처리 과정

이 방법은 성가시고, 화합물 수율이 낮다.<sup>(30)</sup>

최근에는 Firouzabadi의 합성과정<sup>(31)</sup>이 이용되기도 한다. Condenser를 설치한 용기(100ml)에 alcohol(0.01mole)를 넣은 무수 benzene(30ml) 용액을 제조한다. 여기에 barium manganate(0.05~0.1 mole)를 첨가하고 24시간 환류시킨 후에 생성된 반응 혼합물을 여과한다. 침전물은 dichloromethane으로 5회 정도 세척하며, 이 때 얻은 세척액과 초기 여액을 합하여 증발시킨다. 여기서 얻은 물질은 silica-gel 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 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(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  $MnO_2$ 는 manganese(II) carbonate를 295°C에서 7일 유지함으로써 제조할 수 있었다. 본 실험에서 얻은 이 화합물은 NMR spectrum과 mass spectrum으로 확인하였다.<sup>(31)</sup>

## 2. 화학평형

전이금속착물에 보조리간드(auxiliary ligand) 결합반응의 일반적인 화학식으로써 (1)식을 생각할 수 있다. 이 때 4배위 착물이 5배위 착물로 변환될 때, 화학평형을 고려하면



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

로 표현할 수 있다. 일정한 파장에서 측정된 흡광도 자료를 이용하면 (2)식은 (3)식으로 변환된다. 이 관계식 유도과정은

$$\epsilon_T = K(\epsilon_M - \epsilon_T)[L] + \epsilon_M \quad (3)$$

문헌에서 흔히 찾아 볼 수 있다. (3)식에서  $\epsilon_M$  과  $\epsilon_M$  은 각각 {ML}와 {M} 종의 흡광계수를 나타낸다. 직접 측정되는 흡광계수  $\epsilon_T$  와 흡광도  $A_{obs}$ 의 관계는 (4)식과 같다.

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

(4)식에서  $\ell$ 은 광학거리,  $[M]_T$ 는 M 종의 전농도를 의미한다. M 종의 각 농도와  $\epsilon_T$ ,  $\epsilon_M$  및  $\epsilon_{ML}$  간의 관계는 다음과 같다.

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

그래서, [L]에 따라 측정된  $\epsilon_T$  를 (3)식에 의거하여 도시한 기울기로부터 K를 얻을 수 있다.

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



5배위 종 및 6배위 종이 생성물인 (6)식과 (7)식의 평형상수  $K_1$ 과  $K_2$ 는 각각 (8), (9)식으로 표현할 수 있다.

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

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

M 종의 일정한 파장에서 [L] 변화에 따라 측정된 흡광계수를 이용하면, (8), (9)식의  $K_1$ ,  $K_2$ 와 흡광계수의 상관식이 유도될 수 있다. M 종과 리간드, L의 전체농도를



각각  $[M]_T$ ,  $[L]_T$ 로 놓으면 다음과 같이 된다.

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

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

여기서,  $\beta_n$ 은  $ML_n$  종의 총괄안정도상수이며,  $L$ 과  $ML_n(n \geq 0)$  종이 함유된 용액의 흡광도( $A$ )는 셀의 길이가  $l$ 일 때 (12)식으로 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} A &= l ([M] \sum_{n=1}^N \epsilon_n \beta_n [L]^n + \epsilon_l [L]) \\ &= l ([M]_T \epsilon_T + \epsilon_l [L]) \end{aligned} \quad (12)$$



$A$ 는 리간드 농도( $[L]$ )에 따른 흡광도이며,  $\epsilon_n$ 과  $\epsilon_l$ 는 각각  $ML_n$ 과  $L$ 의 흡광계수를 의미한다. 먼저, (6)식처럼 5배위 착물이 형성될 때 (13)식이 얻어지며,

$$\begin{aligned} \epsilon_T &= \frac{A - l \epsilon_l [L]}{[M]_T l} \\ &= \frac{\epsilon_0 + \epsilon_1 \beta_1 [L]}{1 + \beta_1 [L]} \end{aligned} \quad (13)$$

이 식을 정리하면 원하는 (14)식으로 된다.

$$\frac{1}{\epsilon_T - \epsilon_0} = \frac{1}{K_1(\epsilon_1 - \epsilon_0)} \frac{1}{[L]} + \frac{1}{\epsilon_1 - \epsilon_0} \quad (14)$$

(14)식에서  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_1$ 은 각각 M과 ML 종의 흡광계수를 나타낸다.

또한, (12)식을 이용하면 6배위 종이 생성되는 (7)식의 평형상수도 구할 수 있다. (12)식으로부터 유도된 (15)식을 변형시키면 평형상수  $K_2$ 를 구할 수 있는 (16)식으로 표현된다.

$$\epsilon_T = \frac{A - \ell \epsilon_1 [L]}{[M]_T \ell} = \frac{\epsilon_0 + \epsilon_1 \beta_1 [L] + \epsilon_2 \beta_2 [L]^2}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2} \quad (15)$$

$$\frac{(\epsilon_T - \epsilon_0) + (\epsilon_T - \epsilon_1)K_1[L]}{\epsilon_T [L]^2} = K_1 K_2 \epsilon_2 \frac{1}{\epsilon_T} - K_1 K_2 \quad (16)$$

(16)식에서  $\epsilon_2$ 는  $ML_2$  종의 흡광계수를 의미한다. 평형상수  $K_1$ 은 (14)식에 따라  $(\epsilon_T - \epsilon_0)^{-1}$  vs.  $[L]^{-1}$ 을 도시하여 구할 수 있다. 그리고,  $K_1$ 을 이용하면 6배위 종의  $K_2$ 는 (16)식에 의거하여  $\{(\epsilon_T - \epsilon_0) + (\epsilon_T - \epsilon_1)K_1[L]\} / \epsilon_T [L]^2$  vs.  $\epsilon_T^{-1}$  도시 결과로부터 얻을 수 있다.

### 3. 열역학적 매개변수(thermodynamic parameter)

반응의 평형상수는 온도에 의존하기 때문에, 온도 변화( $T$ )에 따른 평형상수( $K$ )로부터 열역학적 파라미터( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G^0$ )를 구할 수 있다. 이들의 관계식은 다음과 같으며,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (17)$$

$$\Delta H^0 - T \Delta S^0 = -RT \ln K \quad (18)$$

$$\ln K = \left(-\frac{\Delta H^0}{R}\right) \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (19)$$

$R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 로서 기체상수이다.  $\ln K$  vs.  $T^{-1}$  도식 결과의 기울기 및 절편으로부터 반응엔탈피( $\Delta H^0$ )와 반응엔트로피( $\Delta S^0$ )를 얻을 수 있다.

#### 4. 용액의 이온강도

평형상수는 반응물과 생성물의 활동도( $a$ ) 함수이지만,



$$K = \frac{a_{ML}}{a_M a_L} = \frac{[ML]}{[M][L]} \frac{\gamma_{ML}}{\gamma_M \gamma_L} \quad (20)$$

활동도계수( $\gamma$ ) 계산은 어렵다. 활동도계수는 용액의 이온강도에 의존하지만 무한히 묽은 용액일 경우에는  $\gamma = 1$ 이기 때문에, 농도와 활동도는 동일하다.  $\gamma = 1$ 인 묽은 용액에서 평형을 연구하는 것이 바람직하지만, 실제적으로는 불가능하다. 일반적으로,  $\gamma$  은 알려져 있지 않고, 평형상수는 자주 이온강도에 의존하기 때문에 적어도 기지의 일정한 이온강도를 유지하는 것은 설득력 있는 반응조건이다. 특히, 음이

온성 리간드를 포함하는 반응에서 평형상수 값은 용액의 이온강도에 따라 변화할 것이다. 금속착물 생성반응의 평형연구에서 평형상수는 M, L 종의 다양한 농도를 포함하고 있는 용액의 흡광도 측정으로부터 계산될 수 있다. 이와 같이 농도변화가 일어나면 용액의 이온강도와 활동도계수가 변화되므로 평형상수  $K$ 가 변한다. 이온강도를 일정하게 유지하기 위해서는 M, L 등과 직접적으로 상호작용하지 않는 이온성염( $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ , tetraethylammonium perchlorate; TEAP)을 용액에 과량 첨가해야 된다. 이 때  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ , TEAP 등을 이온강도 조절염으로 사용하는 이유는 M에 대한  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  이온의 저친화도(low affinity) 때문이다. 본 실험에서는  $\text{NaClO}_4$ 를 이용할 것이다.

과량의  $\text{KNO}_3$ 을 첨가함으로써 이온강도가 일정하게 유지되지만, M, L, ML의  $\gamma$  은 미지의 값— $\gamma_{\text{ML}}/\gamma_{\text{M}}\gamma_{\text{L}}$  의 비는 미지의 상수 —이다. 즉,  $K$ 는 [M], [L], [ML]만으로 계산되므로, 이 값을 농도상수(concentration constant)라고 한다. 그래서, 이 상수는 실험을 수행할 때 결정한 이온강도에서만 유효하다. 화학적 문헌에 보고된 대부분의 안정도상수는 실제로 농도상수이다.



### III. 실험

#### 1. 시약 및 사용기기

본 실험에 이용한 시약은 Aldrich, Merck 혹은 Fisher 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<sup>+</sup> ion beam과 Glycerol을 사용하였다. DFPC를 확인하기 위하여 HEWLETT PACKARD GC/MSD 5772A와 HITACHI FT-NMR(60MHz /CDCl<sub>3</sub>)을 이용하였다.

#### 2. 합성방법



##### 1) manganese(IV) oxide 제조

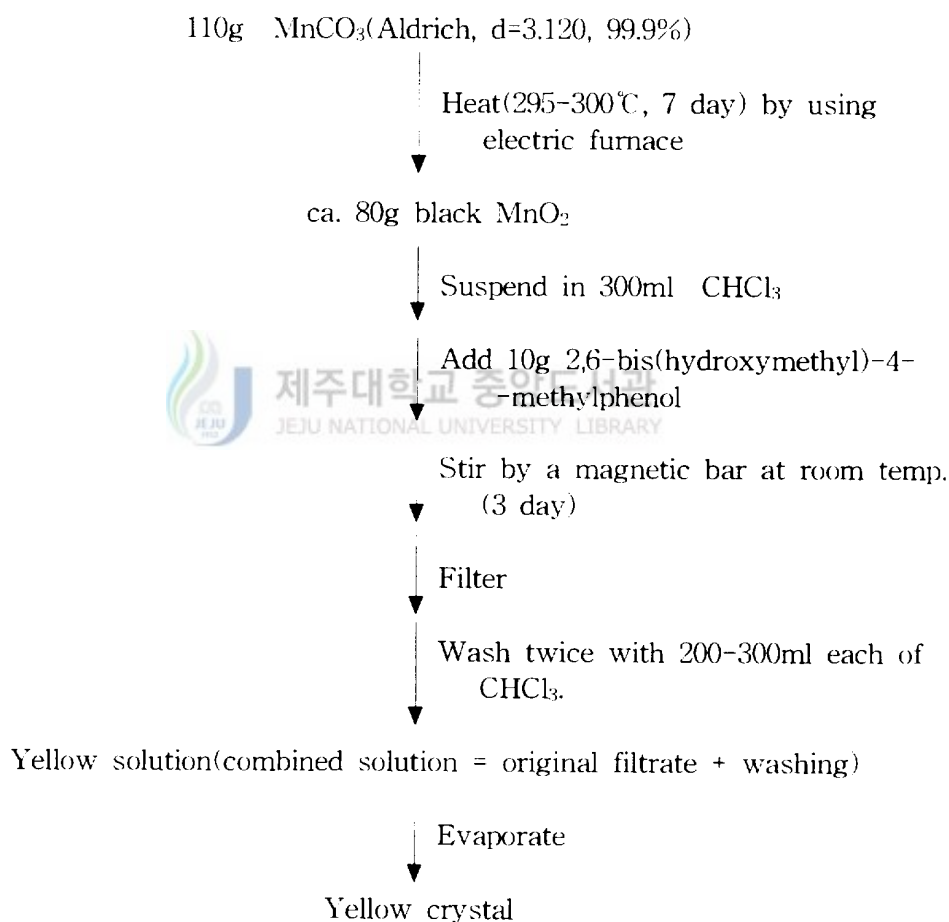
2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol 산화에 필요한 최적 활성화 MnO<sub>2</sub> 제조는 manganese(II) carbonate를 전기로(295℃)에서 1주일간 가열함으로써 가능하다.

##### 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 휘젓는다. 이 혼합물을 3시간 정도 교반하면 phenol은 녹으며, 4일간 계속 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 휘발시키면 고순도 생성물을 얻을 수 있다. 이 생성물을 GC/mass (Fig. 1) 및 NMR(Fig. 2) spectrum으로부터 확인 하였다.

Scheme 1. Preparation of 2,6-Diformyl-*p*-cresol(DFPC)

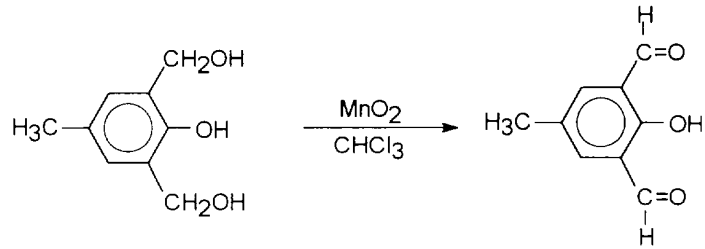


Separate with column  
(eluent ; CHCl<sub>3</sub> : ethyl acetate=10 : 1)

▼  
1st. eluate

Evaporate

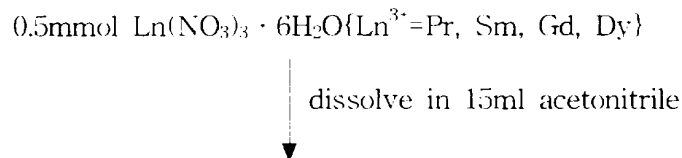
▼  
DFPC



### 3) 란탄족(Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>)-(20-DOTA) 착물 합성

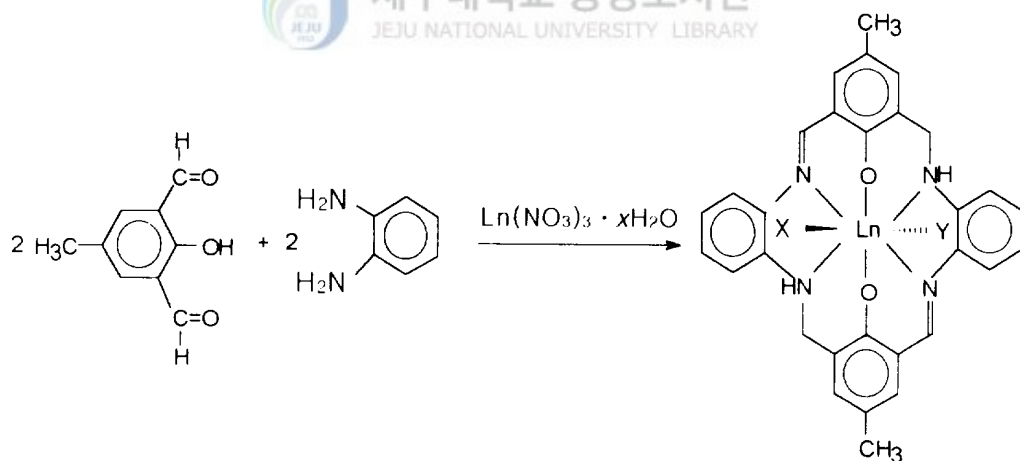
DFPC(1mmol)의 acetonitrile(35ml)과 lanthanide(III) nitrate hydrate(0.5mmol)의 acetonitrile(15ml) 용액에 1,2-diaminobenzene(1mmol)의 acetonitrile(25ml) 용액을 첨가한다. 이 혼합용액을 저으면, 용액 색깔의 변화(노란색 → 등자색 → 진한 붉은색)가 관찰되며 30분 이내에 짙은 갈색 결정이 용기 기벽에 석출되기 시작한다. 6시간 정도 더 용액을 교반시킨 후에 고체 생성물을 분리하여 acetonitrile과 chloroform으로 3회 이상 되풀이 세척한다. 이 생성물은 CaCl<sub>2</sub>을 넣은 vacuum desiccator에 건조·보관하면서 화학반응에 이용한다.

Scheme 2. Preparation of [Ln(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



add 1mmol 2,6-diformyl-4-methylphenol  
 ▼  
 yellow solution  
 ↓  
 drop 1mmol 1,2-diaminobenzene  
 dissolved in 25ml acetonitrile  
 ▼  
 yellow solution  
 Stir continuously  
 {color change(yellow → light purple →  
 ▼ dark red)}  
 dark brown crystal  
 ↓ filter  
 ▼ crude precipitate  
 wash with acetonitrile and chloroform  
 over 3 times  
 ▼  
 dry in vacuum desiccator

[Ln(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 제주대학교 중앙도서관  
 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY



(X=H<sub>2</sub>O, Y=bidentate chelating NO<sub>3</sub> ligand)



### 3. 용액제조 및 흡수스펙트럼 측정

$[ML_m(NO_3)(H_2O)]^{2+}$  착이온에서  $H_2O$ 와 보조리간드(auxiliary ligand ;  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $N_3^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_2^-$ , DMSO) 간의 치환반응에서 흡수스펙트럼 측정을 위한 착물의 농도는

$$[PrL_m(NO_3)(H_2O)]^{2+} = 2.9994 \times 10^{-5}M$$

$$[SmL_m(NO_3)(H_2O)]^{2+} = 3.1083 \times 10^{-5}M$$

$$[GdL_m(NO_3)(H_2O)]^{2+} = 2.7094 \times 10^{-5}M$$

$$[DyL_m(NO_3)(H_2O)]^{2+} = 2.9633 \times 10^{-5}M$$

이었으며, 보조리간드의 농도는

$$[CN^-] = 0.8 \times 10^{-4} \sim 5.6 \times 10^{-4}M$$

$$[N_3^-] = 0.8 \times 10^{-4} \sim 5.6 \times 10^{-4}M$$

$$[I^-] = 1.0 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-4}M$$

$$[NO_2^-] = 1.0 \times 10^{-3} \sim 7.0 \times 10^{-3}M$$

$$[SCN^-] = 1.0 \times 10^{-3} \sim 1.4 \times 10^{-2}M$$

$$[DMSO] = 5.6 \times 10^{-2} \sim 6.16 \times 10^{-1}M$$

범위의 것을 취하였다. 이런 methanol용액 제조시 이온강도(ionic strength,  $\mu$ )는  $NaClO_4$ 로  $\mu = 0.1$ 이 되도록 하였다. 란탄족(III) 이온은 전형적 굳은 산(hard acid)이므로, 이들은 F, O가 주게원자인 리간드와 우선적으로 결합할 것이라는 사실과 거대고리 리간드의 입체적 인자를 고려하면 치환반응의 용매로는  $H_2O$ 보다 methanol이 더 타당할 것이다. 화학평형에 필요한 자료(흡광도) 측정은 KONTRON UVICON 860 spectrophotometer를 이용하였다.

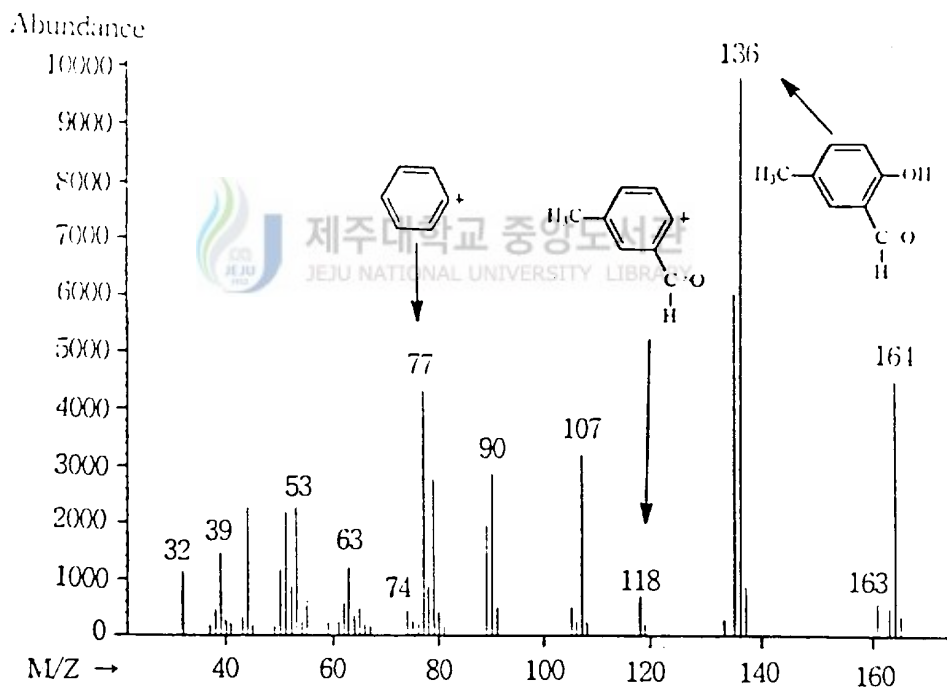
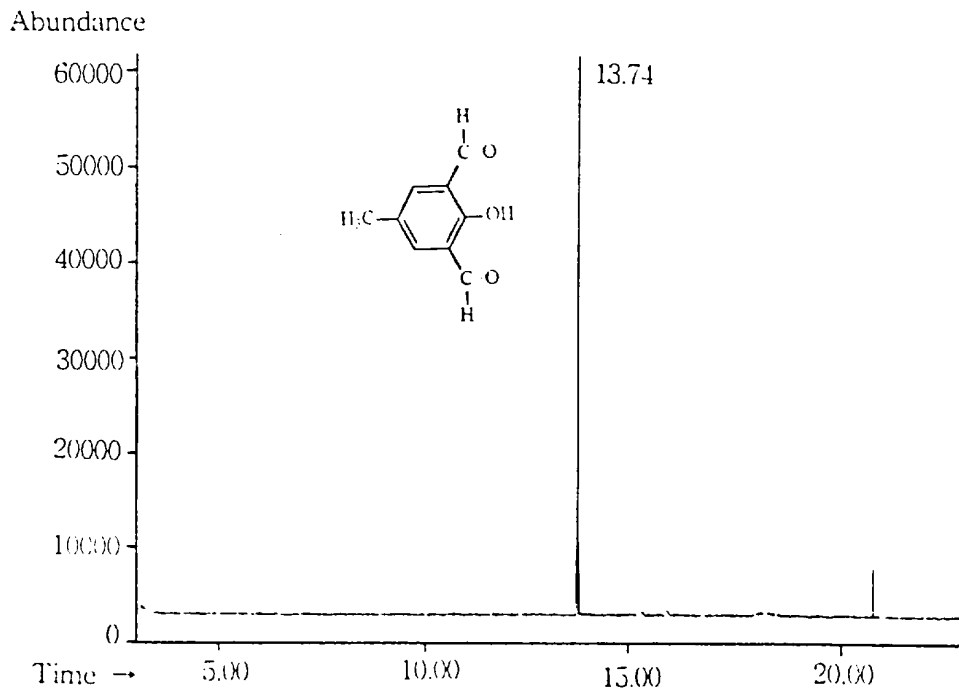


Fig. 1 GC/mass spectrum of DFPC.

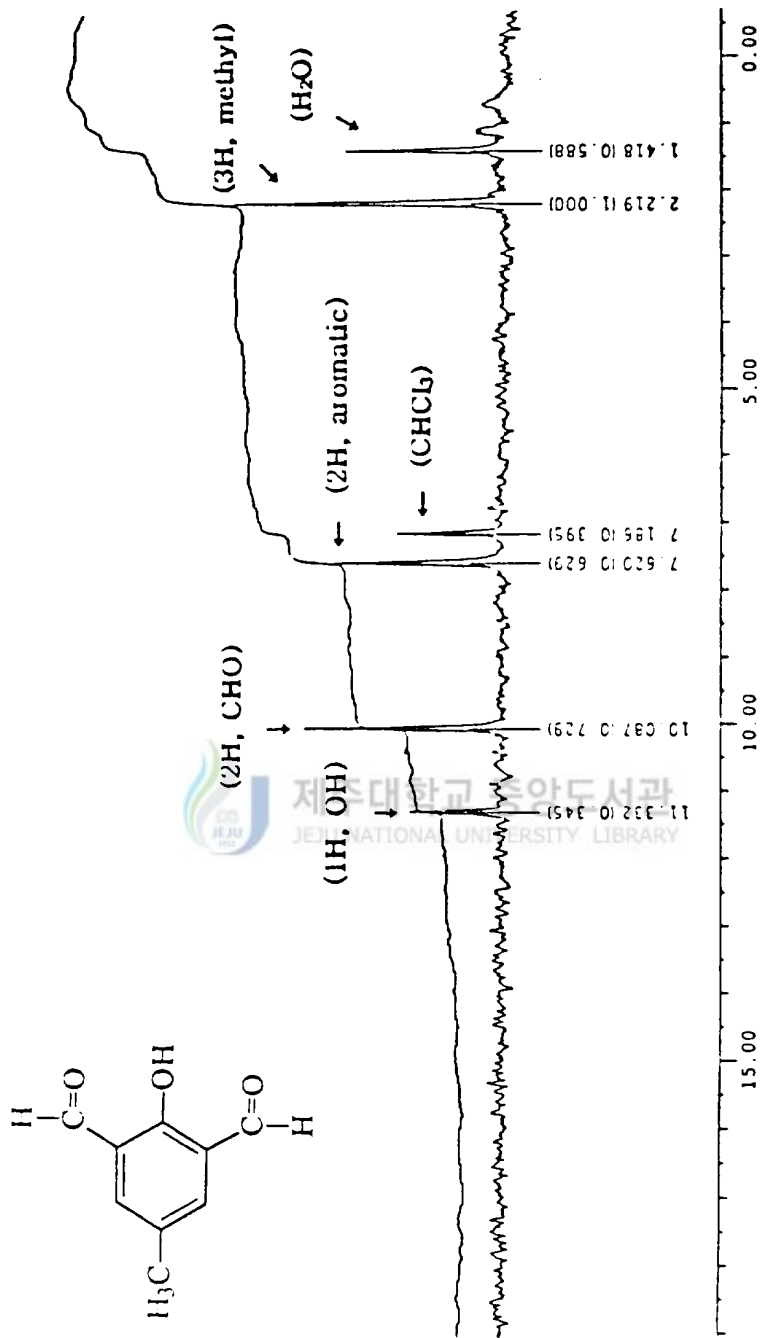


Fig. 2 NMR(60MHz/CDCl<sub>3</sub>) spectrum of DFPC.

## IV. 결 과 및 고 찰

### 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.  $(n)f$  전자를 가지고 있는 원소는  $(14-n)$  전자를 지니고 있는 것과 같은 색깔을 나타낸다. 그러나, 원자가상태(valency state)가 상이한 원소로서 동전자 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.  $\text{Lu}^{3+}$  이온을 제외한 란탄족 이온은 스펙트럼의 가시선 혹은 근-자외선을 흡

Table 1. Colour of lanthanide( $\text{Ln}^{3+}$ ) ions.

$\text{Ln}^{3+}$ Ions	Number of 4f electron	Colour	$\text{Ln}^{3+}$ Ions	Number of 4f electron	Colour
$\text{La}^{3+}$	0	Colourless	$\text{Lu}^{3+}$	14	Colourless
$\text{Ce}^{3+}$	1	Colourless	$\text{Yb}^{3+}$	13	Colourless
$\text{Pr}^{3+}$	2	Green	$\text{Ym}^{3+}$	12	Pale green
$\text{Nd}^{3+}$	3	Lilac	$\text{Er}^{3+}$	11	Pink
$\text{Pm}^{3+}$	4	Pink	$\text{Ho}^{3+}$	10	Pale yellow
$\text{Sm}^{3+}$	5	Yellow	$\text{Dy}^{3+}$	9	Yellow
$\text{Eu}^{3+}$	6	Pale Pink	$\text{Tb}^{3+}$	8	Pale pink
$\text{Gd}^{3+}$	7	Colourless	$\text{Gd}^{3+}$	7	Colourless

Table 2. Colours of  $\text{Ln}^{4+}$ ,  $\text{Ln}^{2+}$  and their isoelectronic  $\text{Ln}^{3+}$  counterparts.

	Electronic configuration	Isoelectronic $M^{3+}$
$\text{Ce}^{4+}$ Orange-red	$4f^0$	$\text{La}^{3+}$ Colourless
$\text{Sm}^{2+}$ Blood-red	$4f^6$	$\text{Eu}^{3+}$ Pale pink
$\text{Eu}^{2+}$ Pale greenish yellow	$4f^7$	$\text{Gd}^{3+}$ Colourless
$\text{Yb}^{2+}$ Yellow	$4f^{14}$	$\text{Lu}^{3+}$ Colourless

수하며, 이때  $f$ - $f$ 전이에 의해 색깔이 발현된다. 이 전이는 Laporte 금지이지만, 선택 규칙의 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 리간드에 대해 별로 변하지 않는다. 또한, 이 띠는 보통 날카롭게 표현되므로,

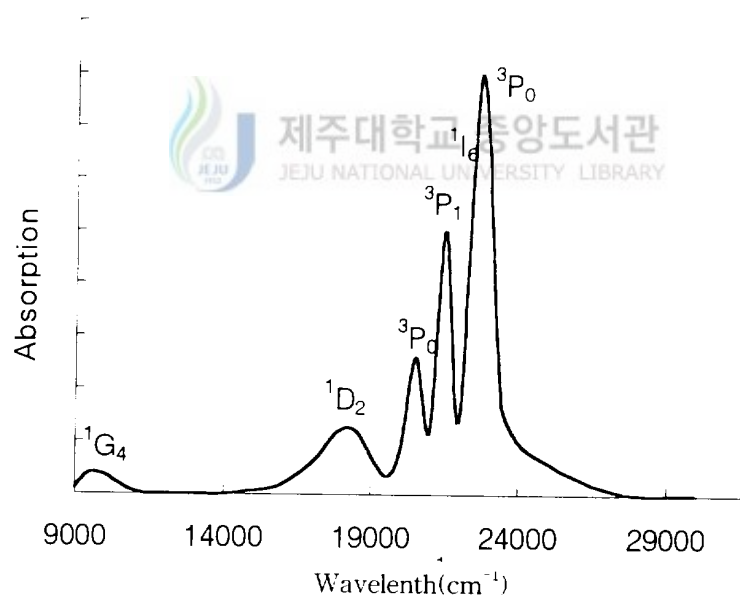


Fig. 3 The spectrum of the  $f^2 \text{Pr}^{3+}(aq)$ .

란탄족 원소는 기기의 파장 검정(wavelength calibration)에 이용된다(Fig.2). 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, 이것들은  $4f \rightarrow 5d$  전이에 의해 UV 영역을 강하게 흡수한다.  $\Delta l=1$  일 때는 허용전이이므로, 금지  $f-f$  전이보다 더 강한 흡수를 일으킨다. 또한, 란탄족 착물에도 리간드로부터 금속으로 원자 이동에 의한 전하이동 스펙트럼(charge transfer spectrum)이 가능하다.  $Ce^{3+}$  용액의 짙은 노란 색은  $f-f$  스펙트럼보다는 전하이동에 의해 발생한 것이다.<sup>(32)</sup>

본 연구에 이용한 란탄족(III)-(20-DOTA) 착물의 흡수스펙트럼은  $f-f$  전이보다는  $f-d$  전이에 기인할 것으로 생각할 수 있다(Fig 4-7). 또한,  $Gd^{3+}$  이온의 색깔이 무색이지만(Table 1), 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 후 스펙트럼에서는 320, 338, 400nm에서 흡수띠가 인지된다. 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.

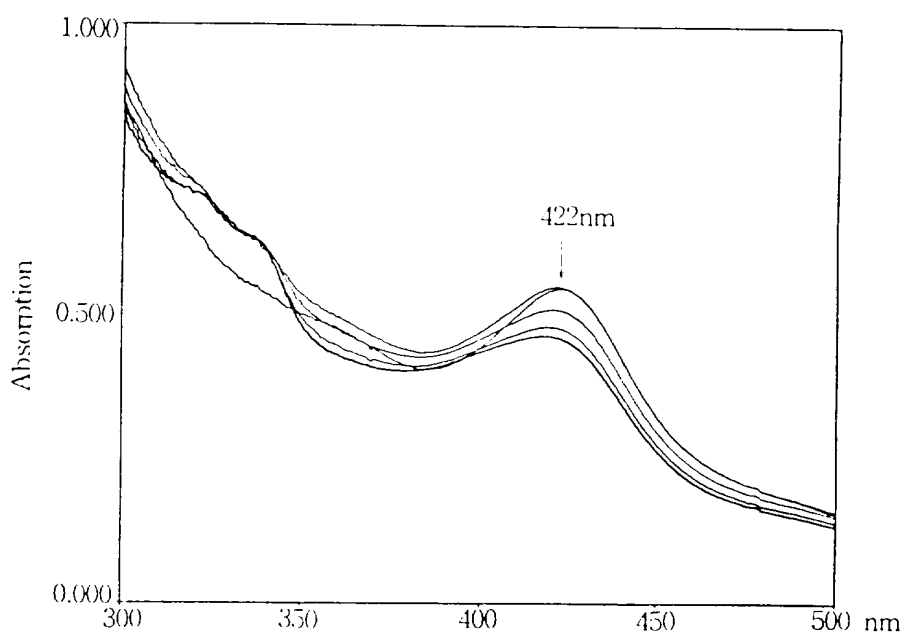


Fig. 4 UV-Vis absorption spectrum of  $[\text{Pr}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  in methanol.  
(time interval : 6hr.)

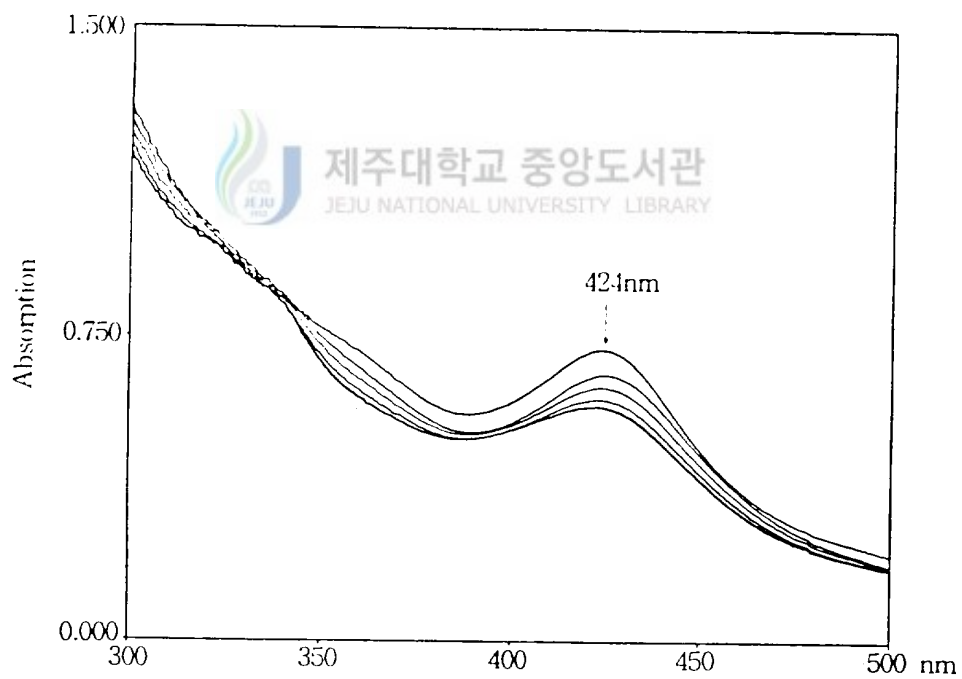


Fig. 5 UV/Vis absorption spectrum of  $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  in methanol.  
(time interval : 6hr.)

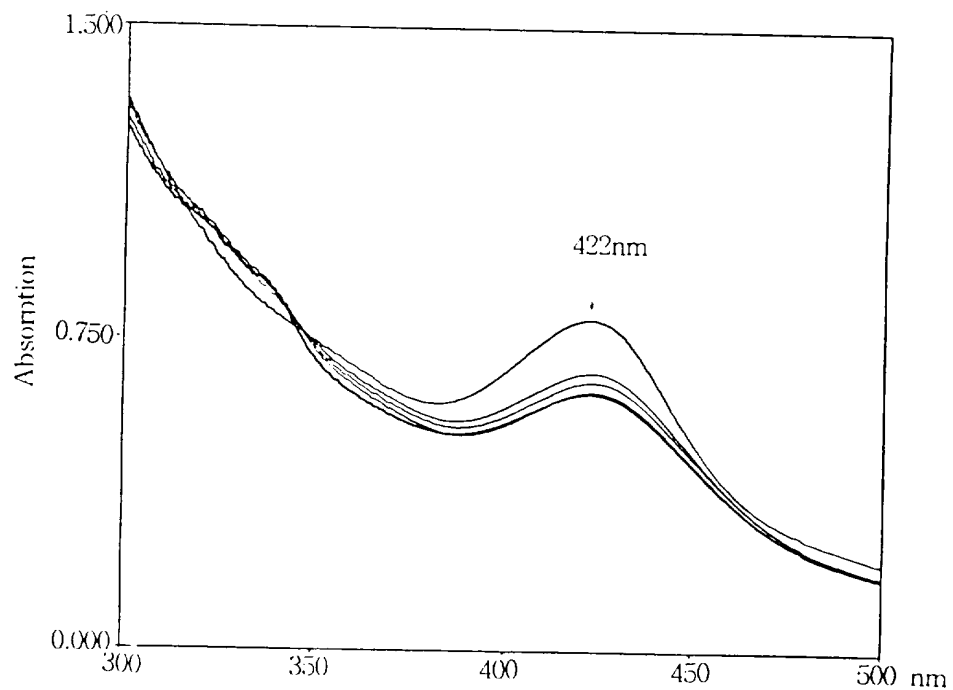


Fig. 6 UV/Vis absorption spectrum of  $[Gd(20-DOTA)(NO_3)(H_2O)]^{2+}$  in methanol.  
(time interval : 6hr.)

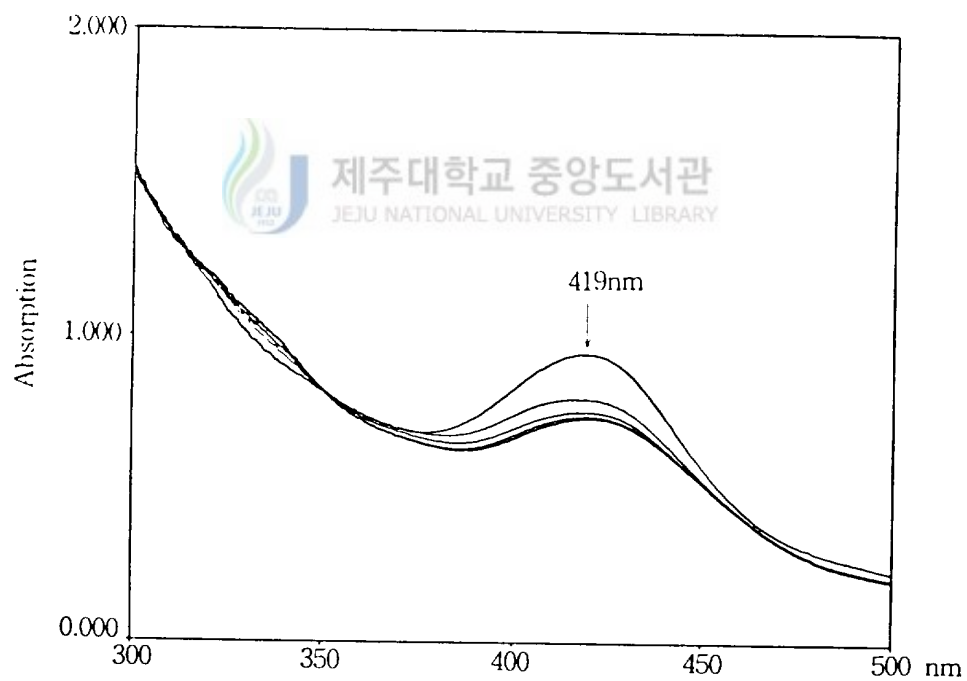


Fig. 7 UV/Vis absorption spectrum of  $[Dy(20-DOTA)(NO_3)(H_2O)]^{2+}$  in methanol.  
(time interval : 6hr.)



## 2. 란탄족 착물의 배위 기하학적 구조

란탄족 이온,  $\text{Ln}^{3+}$ 은 높은 전하를 띠고 있어 착물 생성이 유리하지만 전이원소 ( $\text{Cr}^{3+}=0.65\text{\AA}$ ,  $\text{Fe}^{3+}=0.55\text{\AA}$ ; 저스핀)와 비교하면 이 이온들이 더 크기( $1.03\sim 0.86\text{\AA}$ ) 때문에  $\text{Ln}^{3+}$ 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.  $\text{Ln}^{3+}$  이온이  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$ , 그리고, 유기금속기(organometallic group)와 안정한 착물을 형성하는 경우가 드물다. 이런 사실은 4f-궤도함수가 효과적으로 차폐되어 있어 이 궤도함수가  $\pi$ -역결합( $\pi$ -back bonding)에 관여할 수 없기 때문이다.

전이원소와 달리, 란탄족원소의 가장 일반적인 배위수는 7, 8, 9이며, 이들 착물은 다양한 입체 화학적 성질을 나타낸다. 란탄족 원소의 배위수가 10, 12인 경우는 chelating ligand,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  등이 결합할 때 존재한다.<sup>(33)</sup>

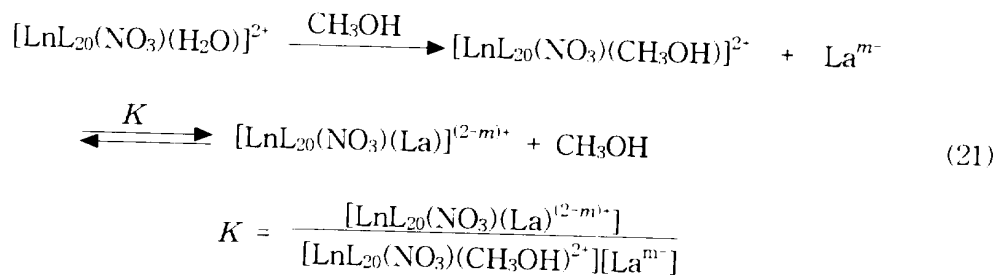
Table 3. Some lanthanide complexes.

Coordination number	Complex	Shape
4	$[\text{Lu}(2,6\text{-dimethylphenyl})_4]^-$	Tetrahedral
6	$[\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$	Octahedral
6	$[\text{Er}(\text{NCS})_6]$	Octahedral
7	$[\text{Y}(\text{acetylacetonate})_3\text{H}_2\text{O}]$	Mono-capped trigonal prism
8	$[\text{La}(\text{acetylacetonate})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	Square antiprism
8	$[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{acetylacetonate})_4]$	Square antiprism
8	$[\text{Eu}(\text{acetylacetonate})_3(\text{phenanthroline})]$	Square antiprism
8	$[\text{Ho}(\text{tropolonate})_4]^-$	Dodecahedral
9	$[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	Tri-capped trigonal prism
10	$[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_4(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$	Complex
12	$[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$	Icosahedral (each $\text{NO}_3^-$ is bidentate)

본 실험에 이용한 착물,  $[\text{Ln}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ 은 9배위 기하구조를 가진다. 주게원자가 산소인 한 자리 리간드 착물은 chelating ligand 착물보다 안정성이 감소함으로써 수용액에서 해리될려는 경향성이 있다.  $[\text{Ln}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 의 methanol 용액도 보조리간드에 의한  $\text{H}_2\text{O}$ 의 치환반응을 고려할 수 있다.

### 3. 평형상수 계산

반응식 (21)의 평형상수는



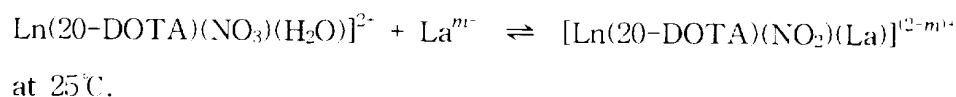
(14)식으로부터 계산할 수 있다. (14)식에서  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_1$ 는 각각  $[\text{LnL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{LnL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{La})]^{(2-m)+}$  이온종의 몰흡광계수를 나타낸다.  $[\text{LnL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}$ 를 일정하게 유지하고,  $[\text{La}^{m-}]$ 를 변화시킴으로써  $\epsilon_T$ 를 얻을 수 있다. 이 값을 이용하면,  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{La}^{m-}]$  도식 결과의 선형 기울기로부터  $K$ 를 계산할 수 있다.

$$\epsilon_T = \frac{A - \ell \epsilon_L[\text{L}]}{[\text{Ln}^{3+}]_T \ell} \quad (22)$$

이때,  $[\text{Ln}^{3+}]_T = [\text{LnL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+} + [\text{LnL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{La})]^{(2-m)+}$ 가 성립한다.

착물,  $[\text{PrL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ,  $[\text{SmL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ,  $[\text{GdL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , 그리고  $[\text{DyL}_{20}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 과 보조리간드( $\text{N}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{DMSO}$ )간의 평형상수는 (14)식으로부터 계산하여 [Table 4]에 정리하였다. 이 때 평형상수 계산에 이용

Table 4. Equilibrium constants for the reaction



Complexes	Auxiliary ligands					
	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	DMSO
[Pr(20-DOTA)(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	14,529 (400nm)	4,340 (490nm)	6,723 (400nm)	3,577 (410nm)	381 (400nm)	2 (400nm)
[Sm(20-DOTA)(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	19,454 (402nm)	2,620 (490nm)	2,350 (402nm)	853 (490nm)	203 (400nm)	2 (395nm)
[Gd(20-DOTA)(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	16,967 (400nm)	6,934 (440nm)	1,358 (400nm)	2,563 (490nm)	462 (417nm)	4 (417nm)
[Dy(20-DOTA)(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	11,213 (450nm)	5,926 (430nm)	1,004 (400nm)	950 (400nm)	102 (410nm)	6 (425nm)

한 각 착물의 흡수스펙트럼은 Fig. 8~13{[Pr(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O}, Fig. 14~19{[Sm(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O}, Fig. 20~25{Gd(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O}, 그리고 Fig. 26~31{Dy(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O}이며, 보조리간드 종류에 따라 흡광도 자료는 상이한 파장에서 얻었다. 이와같은 방법으로 얻은 자료는 (14)식의 도시 결과(Fig. 32~55)의 기울기와 절편으로부터 평형상수를 계산할 수 있다.

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 알칼리

토 금속과 더 닮은 경향을 지니고 있다. 이와같은 측면에서 보조리간드의 양성자 친화도 변화 경향으로부터 착물에 대한 이들의 반응성을 고찰할 수 있다. 이때 보조리간드의 반지름과 HSAB concept(Table 5)를 동시에 고려하는 것이 유익할 것이다.<sup>(34)</sup>

Table 5. Characteristic of auxiliary ligands.

Ligand	Gas phase proton affinity (KJ/mole)	Radius	HSAB concept
$N_3^-$	1439	181	B. B
$CN^-$	1469	177	B. B
I <sup>-</sup>	1315	206	S. B
$NO_2^-$	1421	178	B. B
$SCN^-$		199	S. B
DMSO	884		

☆ B. B : Bordline Base, S. B : Soft Base



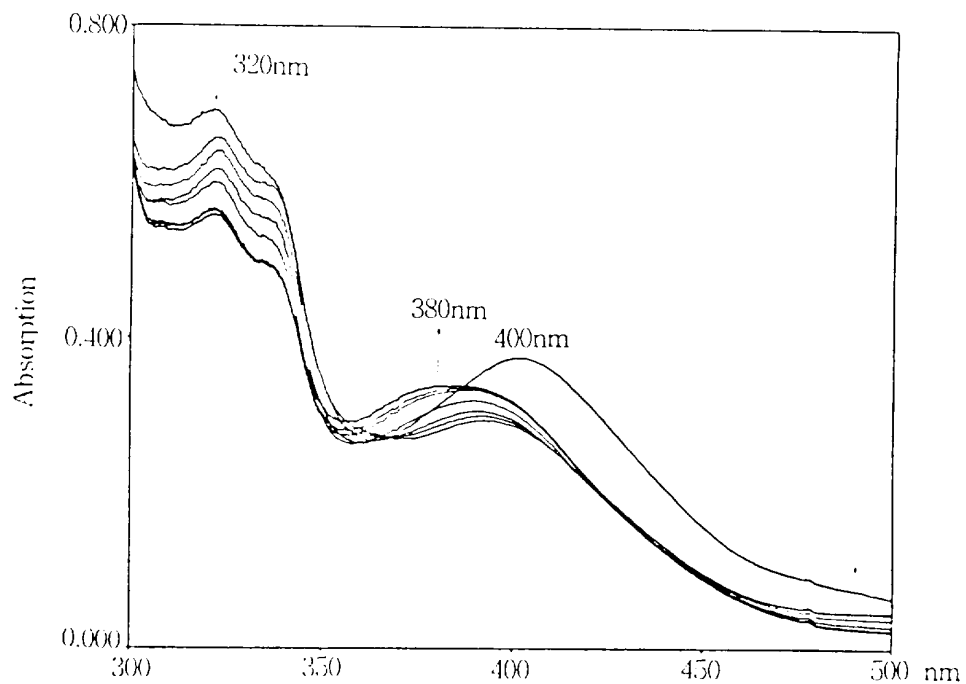


Fig. 8 Spectral changes upon addition of NaCN to  $[\text{Pr}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $2.9994 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol. NaCN concentration:  $8.0 \times 10^{-5} \sim 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

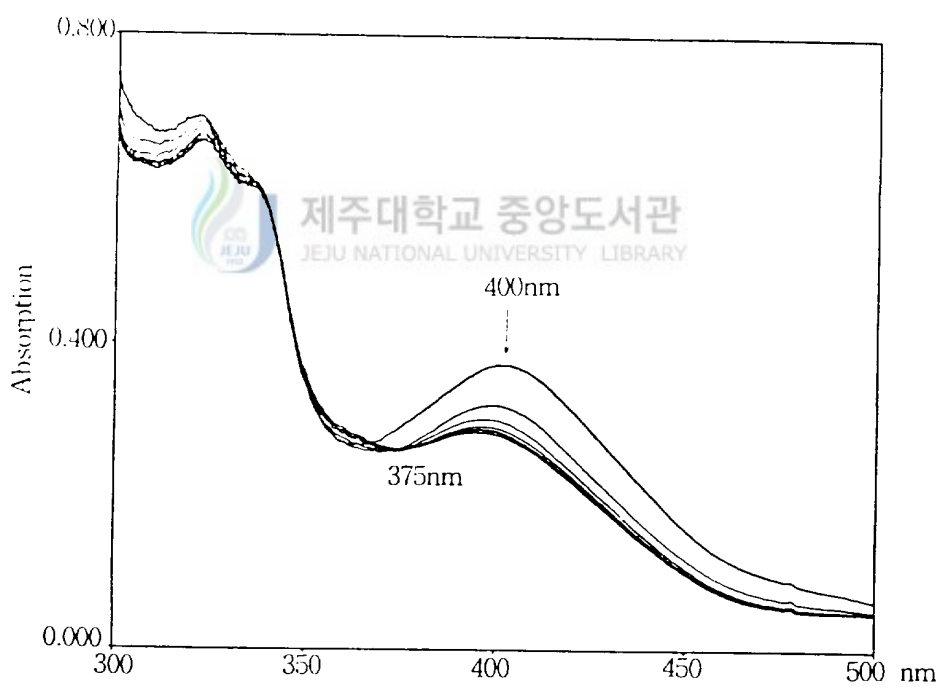


Fig. 9 Spectral changes upon addition of  $\text{NaN}_3$  to  $[\text{Pr}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $2.9994 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol.  $\text{NaN}_3$  concentration:  $8.0 \times 10^{-5} \sim 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

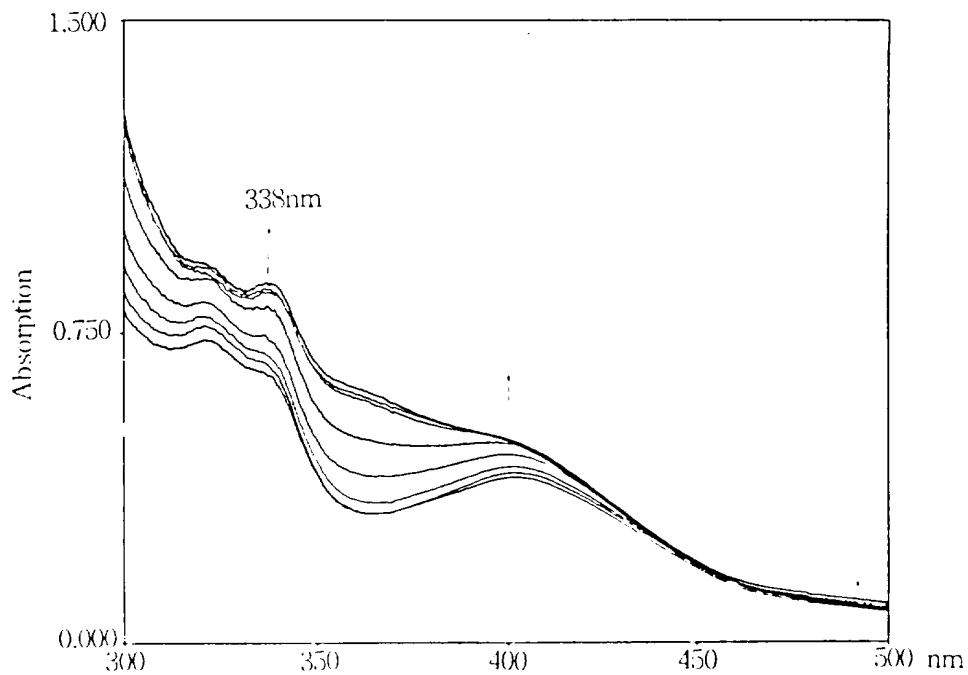


Fig.10 Spectral changes upon addition of NaI to  $[\text{Pr}(20\text{-DO3A})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $2.9994 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol. NaI concentration:  $1.0 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

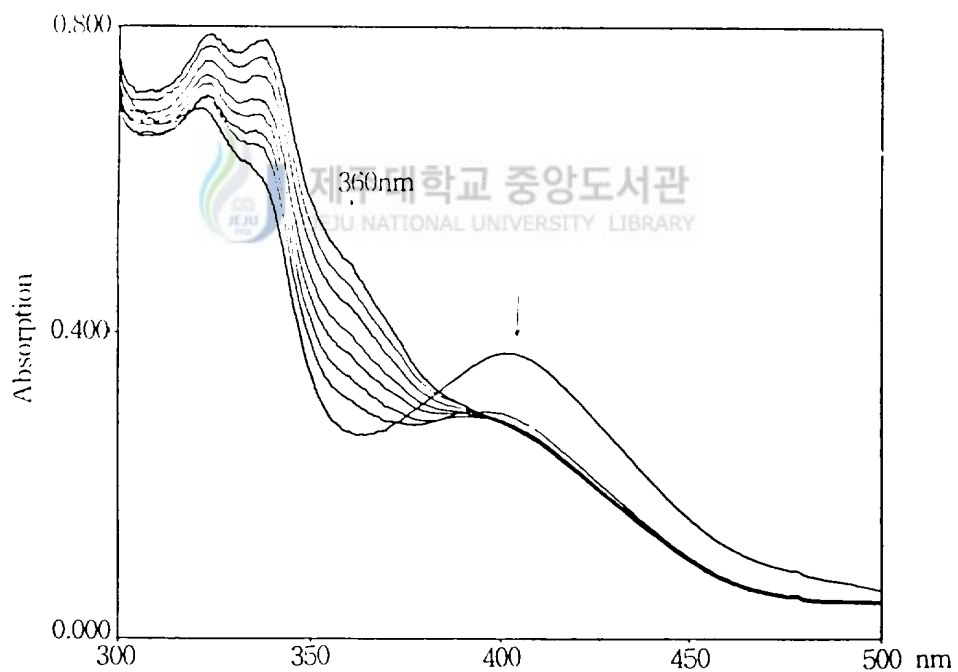


Fig.11 Spectral changes upon addition of  $\text{NaNO}_2$  to  $[\text{Pr}(20\text{-DO3A})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $2.9994 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol.  $\text{NaNO}_2$  concentration:  $1.0 \times 10^{-3} \sim 7.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

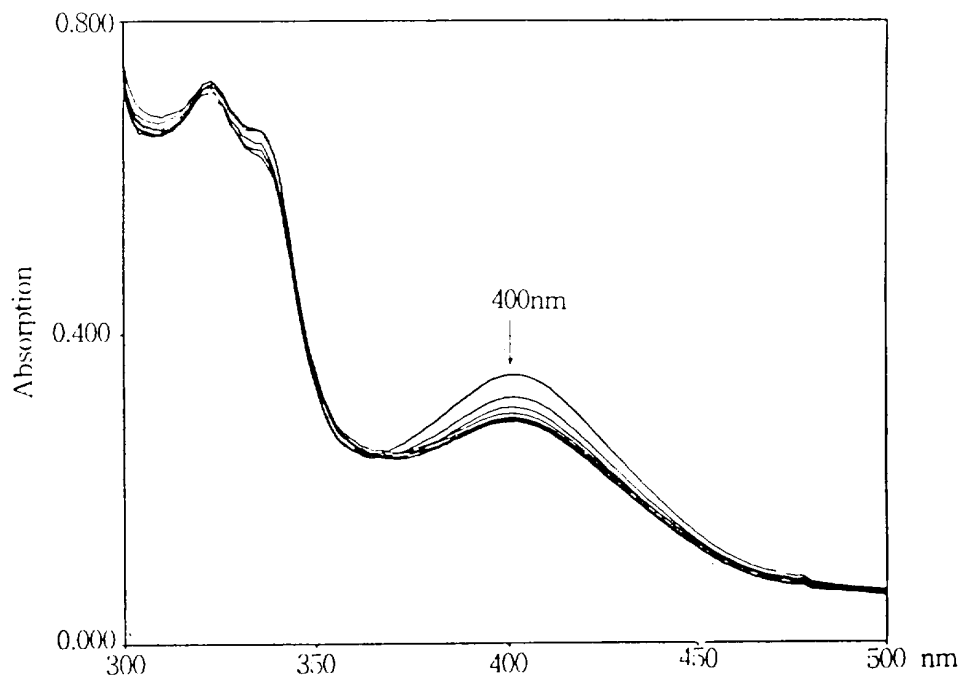


Fig.12 Spectral changes upon addition of NaSCN to  $[\text{Pr}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $2.9991 \times 10^{-5} \text{M}$ ) in methanol. NaSCN concentration:  $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.4 \times 10^{-2} \text{M}$ .

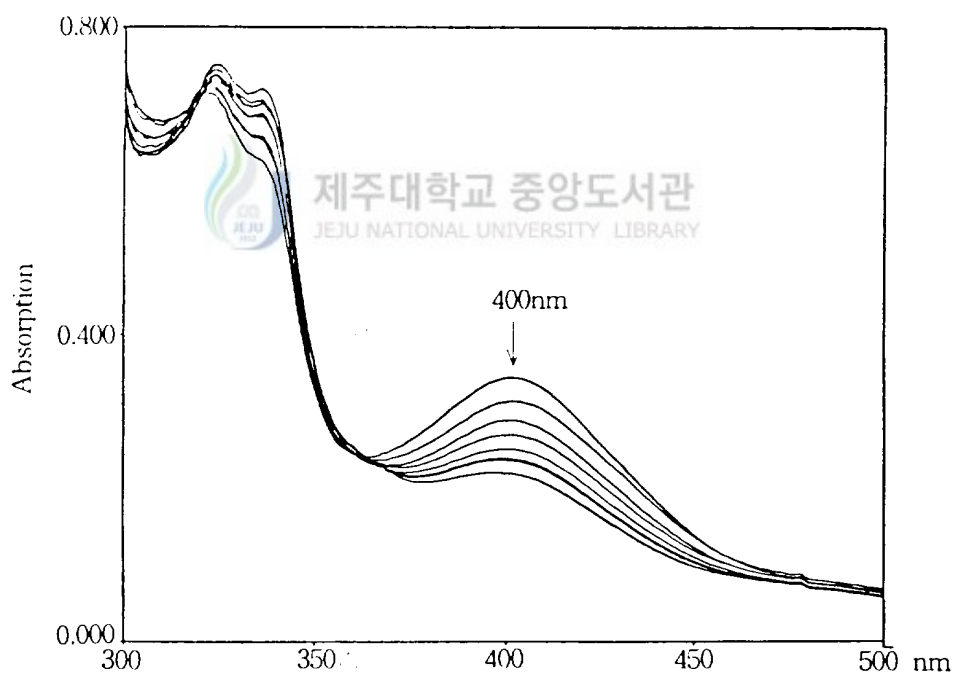


Fig.13 Spectral changes upon addition of DMSO to  $[\text{Pr}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $2.9994 \times 10^{-5} \text{M}$ ) in methanol. DMSO concentration:  $5.6 \times 10^{-2} \sim 6.2 \times 10^{-1} \text{M}$ .

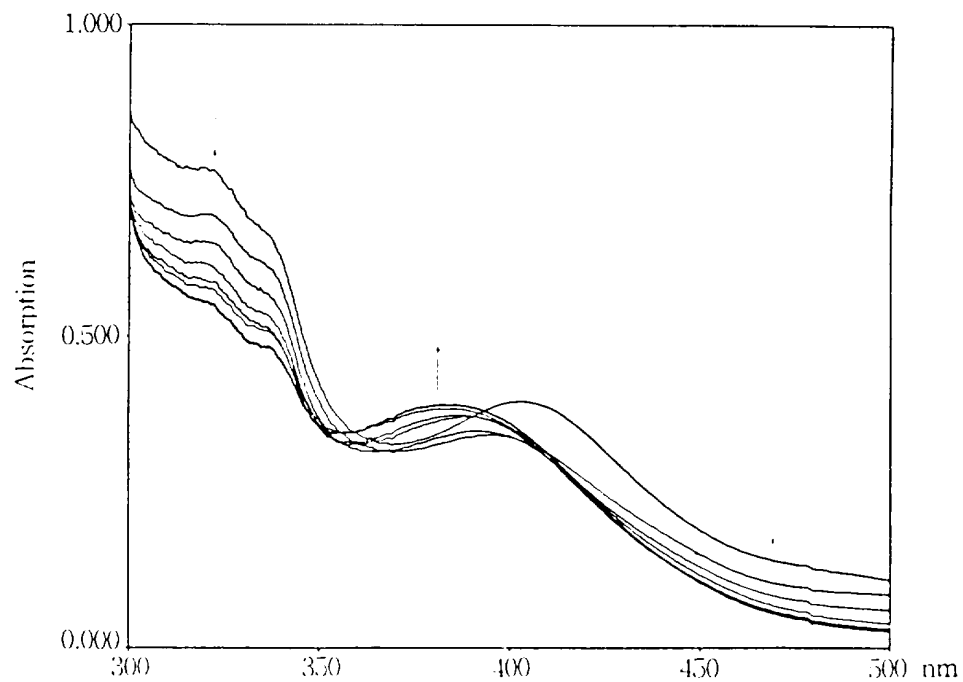


Fig.14 Spectral changes upon addition of NaCN to  $[\text{Sm}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $3.1083 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol. NaCN concentration:  $8.0 \times 10^{-5} \sim 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

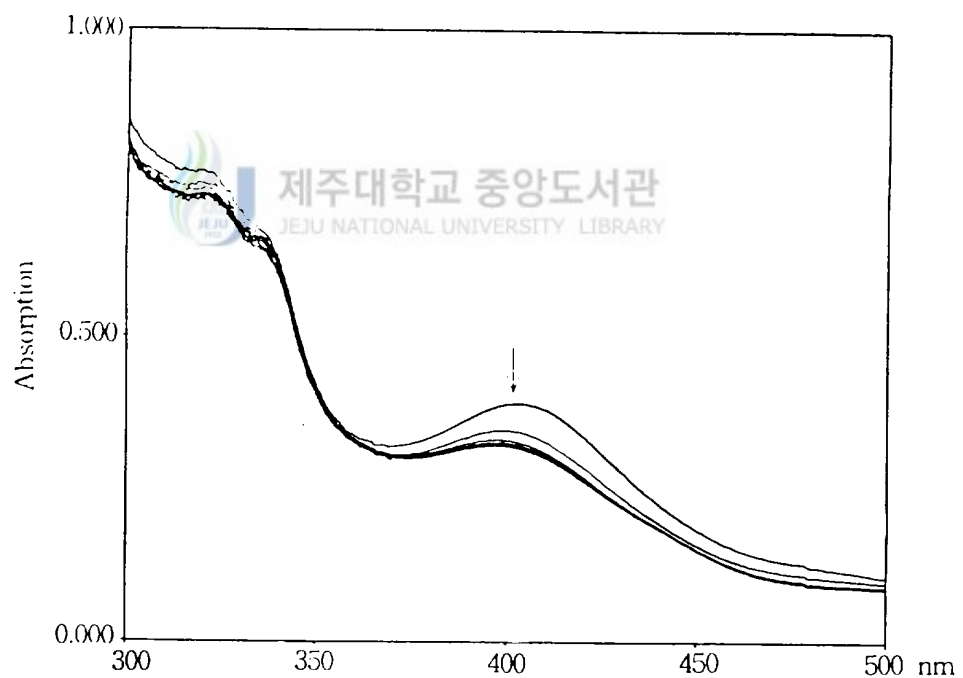


Fig.15 Spectral changes upon addition of  $\text{NaN}_3$  to  $[\text{Sm}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $3.1083 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol.  $\text{NaN}_3$  concentration:  $8.0 \times 10^{-5} \sim 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ .



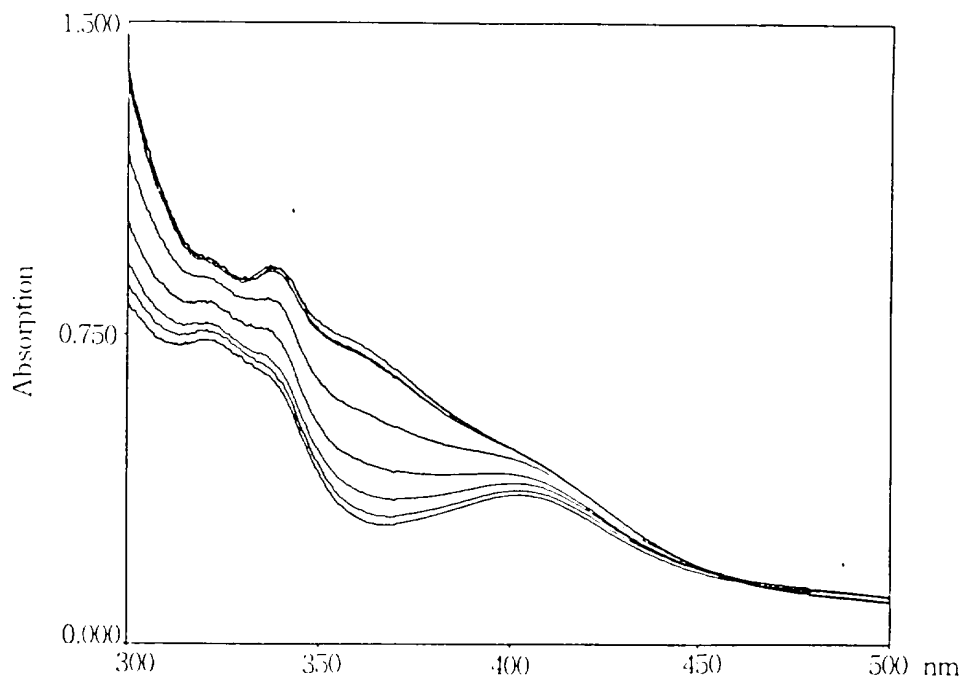


Fig.16 Spectral changes upon addition of NaI to  $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $3.1083 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol. NaI concentration:  $1.0 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

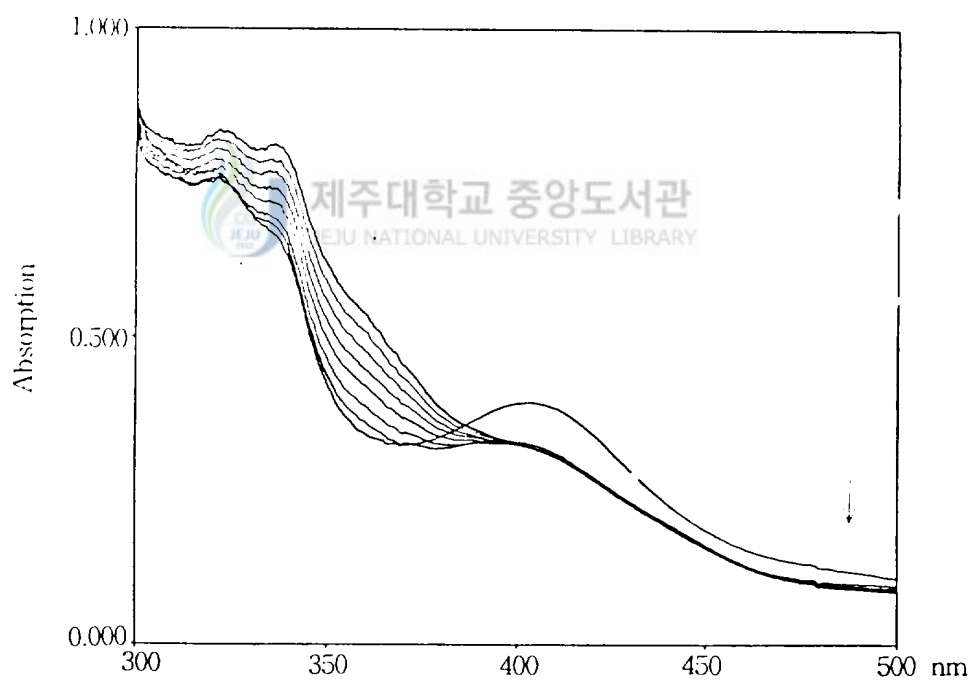


Fig.17 Spectral changes upon addition of  $\text{NaNO}_2$  to  $[\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $3.1083 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol.  $\text{NaNO}_2$  concentration:  $1.0 \times 10^{-3} \sim 7.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

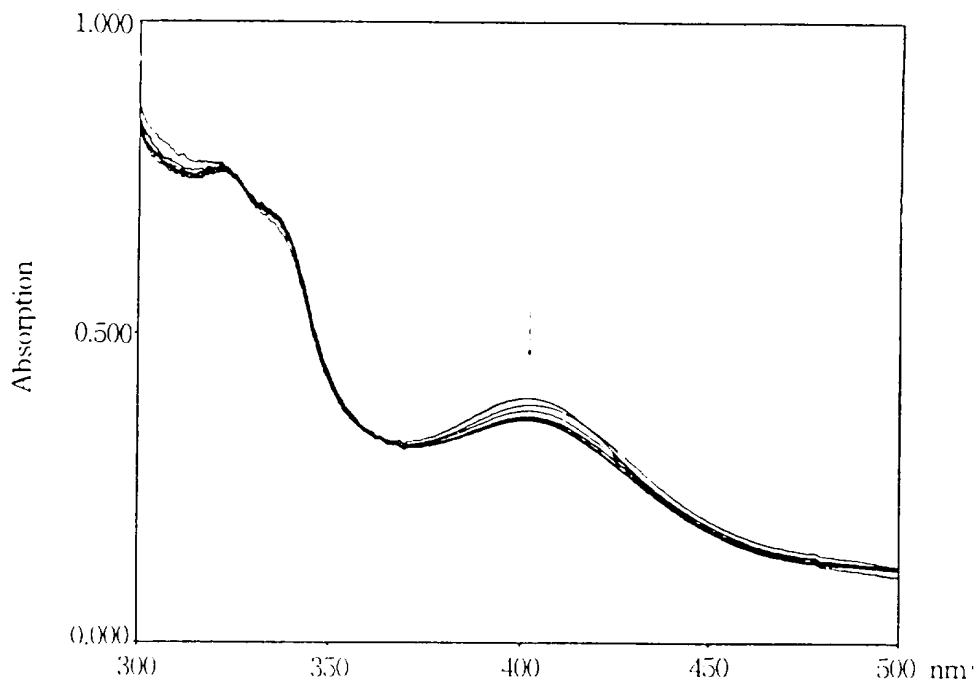


Fig.18 Spectral changes upon addition of NaSCN to  $[\text{Sm}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $3.1083 \times 10^{-5} \text{M}$ ) in methanol. NaSCN concentration:  $1.0 \times 10^{-3} \sim 7.0 \times 10^{-3} \text{M}$ .

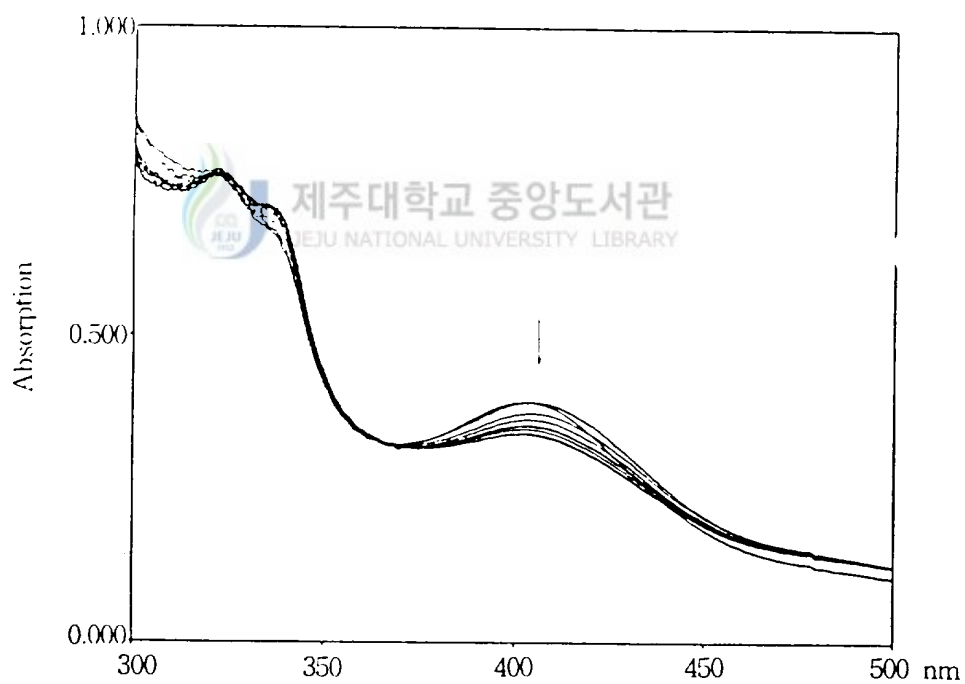


Fig.19 Spectral changes upon addition of DMSO to  $[\text{Sm}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $3.1083 \times 10^{-5} \text{M}$ ) in methanol. DMSO concentration:  $5.6 \times 10^{-2} \sim 6.2 \times 10^{-1} \text{M}$ .

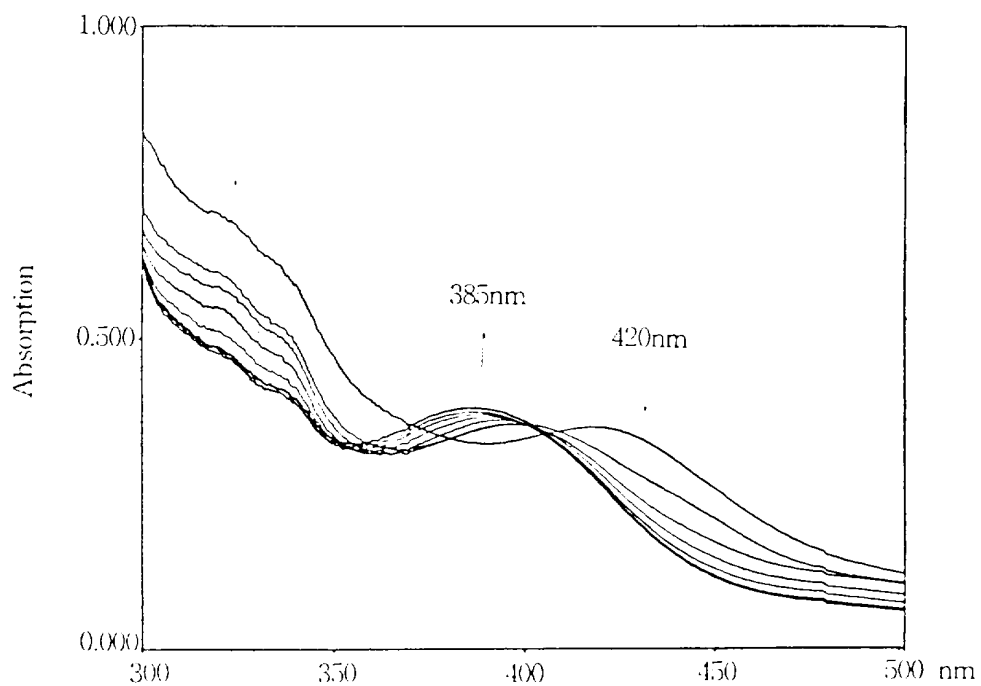


Fig.20 Spectral changes upon addition of NaCN to  $[\text{Gd}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  ( $2.7094 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol. NaCN concentration:  $8.0 \times 10^{-5} \sim 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

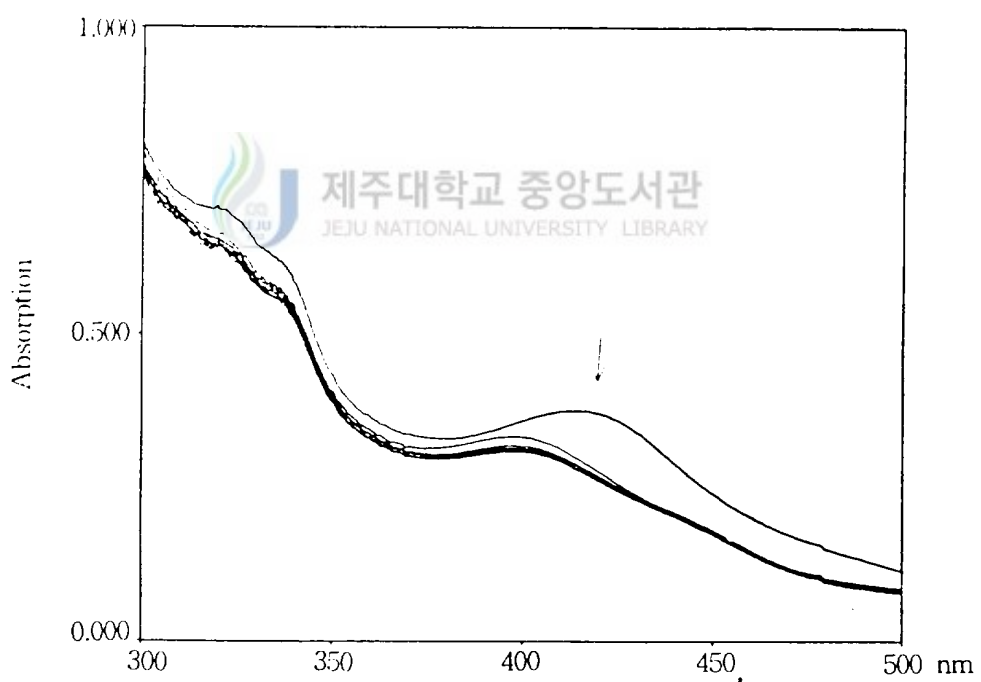


Fig.21 Spectral changes upon addition of  $\text{NaN}_3$  to  $[\text{Gd}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  ( $2.7094 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol.  $\text{NaN}_3$  concentration:  $8.0 \times 10^{-5} \sim 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

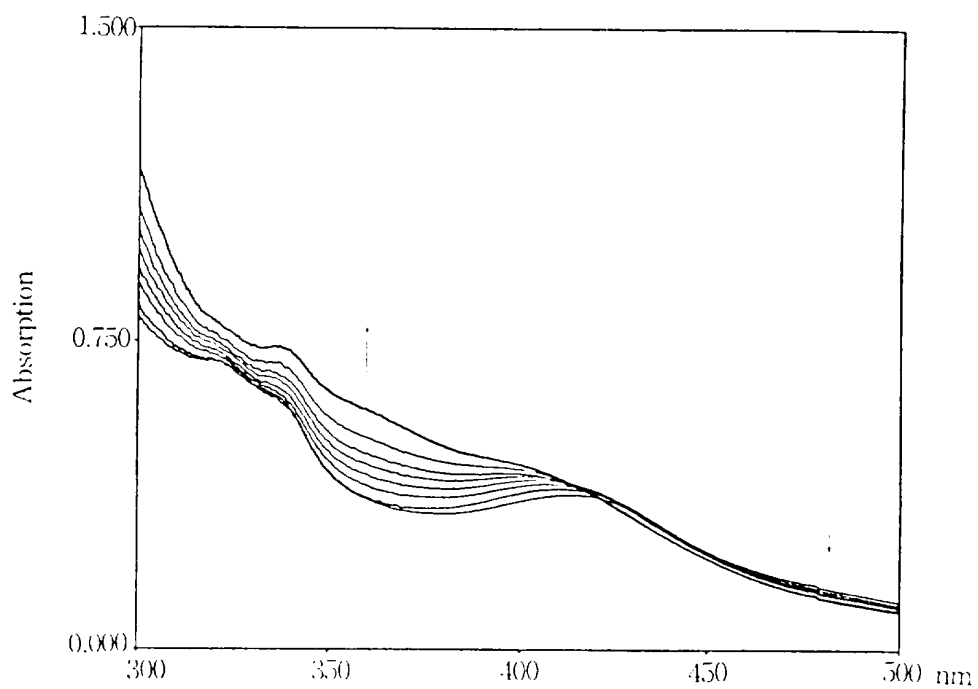


Fig.22 Spectral changes upon addition of NaI to  $[\text{Gd}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $2.7094 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol. NaI concentration:  $1.0 \times 10^{-3} \sim 7.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

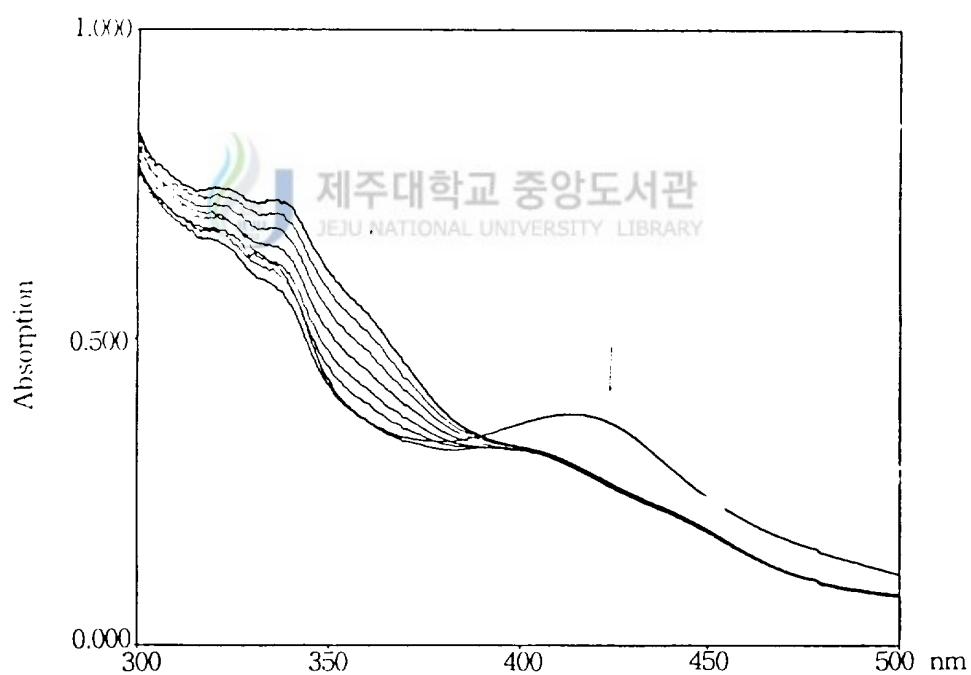


Fig.23 Spectral changes upon addition of  $\text{NaNO}_2$  to  $[\text{Gd}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $2.7094 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol.  $\text{NaNO}_2$  concentration:  $1.0 \times 10^{-3} \sim 7.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

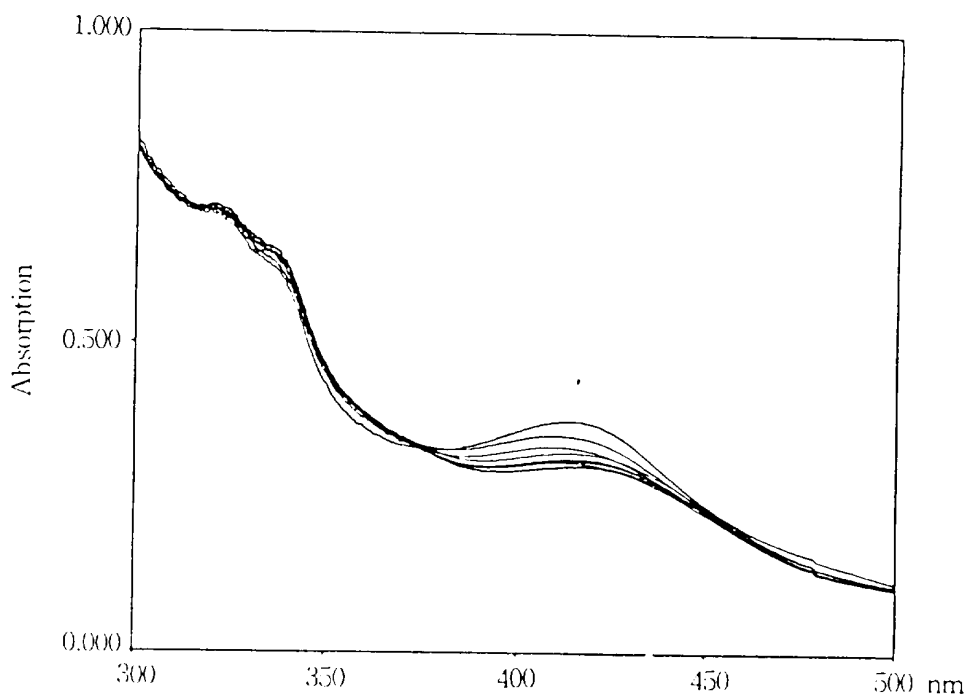


Fig.24 Spectral changes upon addition of NaSCN to  $[\text{Gd}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $2.7094 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol. NaSCN concentration:  $1.0 \times 10^{-3} \sim 7.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ .

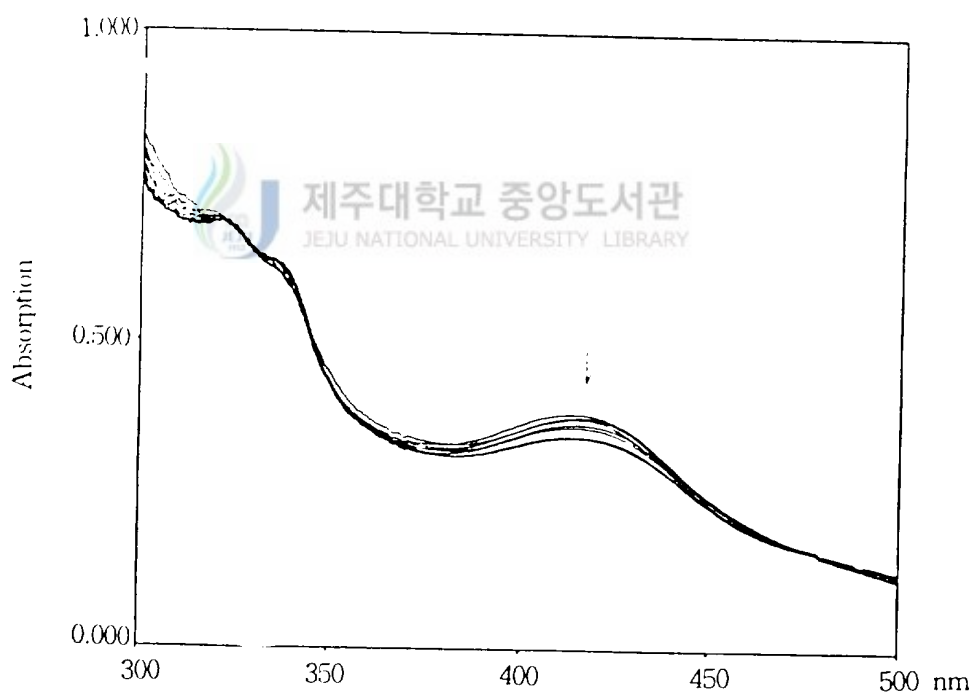


Fig.25 Spectral changes upon addition of DMSO to  $[\text{Gd}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $2.7094 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol. DMSO concentration:  $5.6 \times 10^{-2} \sim 6.2 \times 10^{-1} \text{ M}$ .

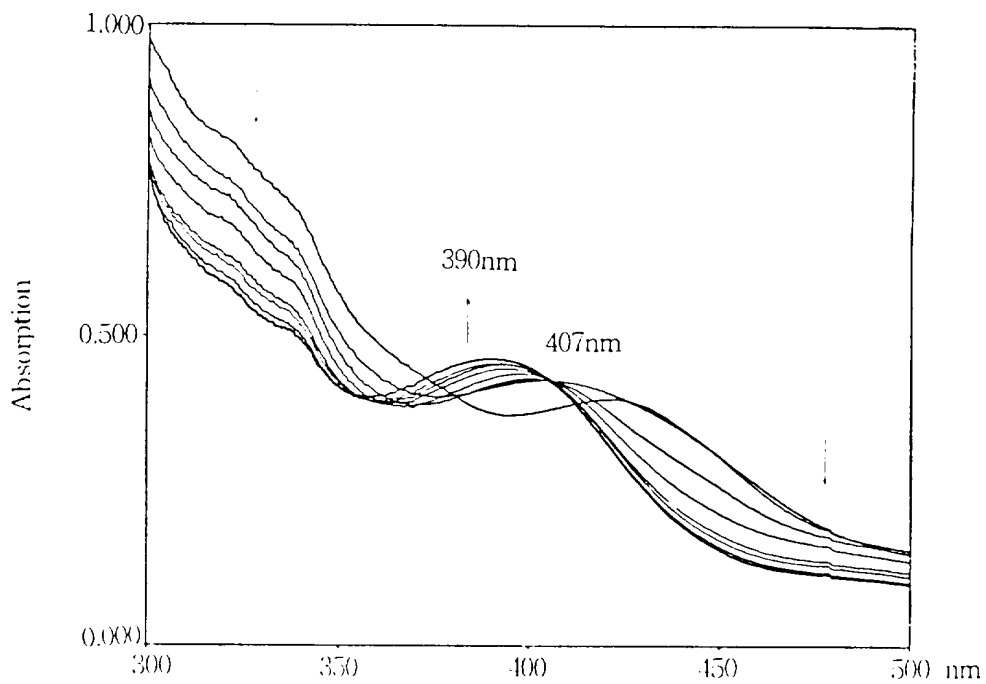


Fig.26 Spectral changes upon addition of NaCN to  $[\text{Dy}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $2.9633 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol. NaCN concentration:  $8.0 \times 10^{-5} \sim 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

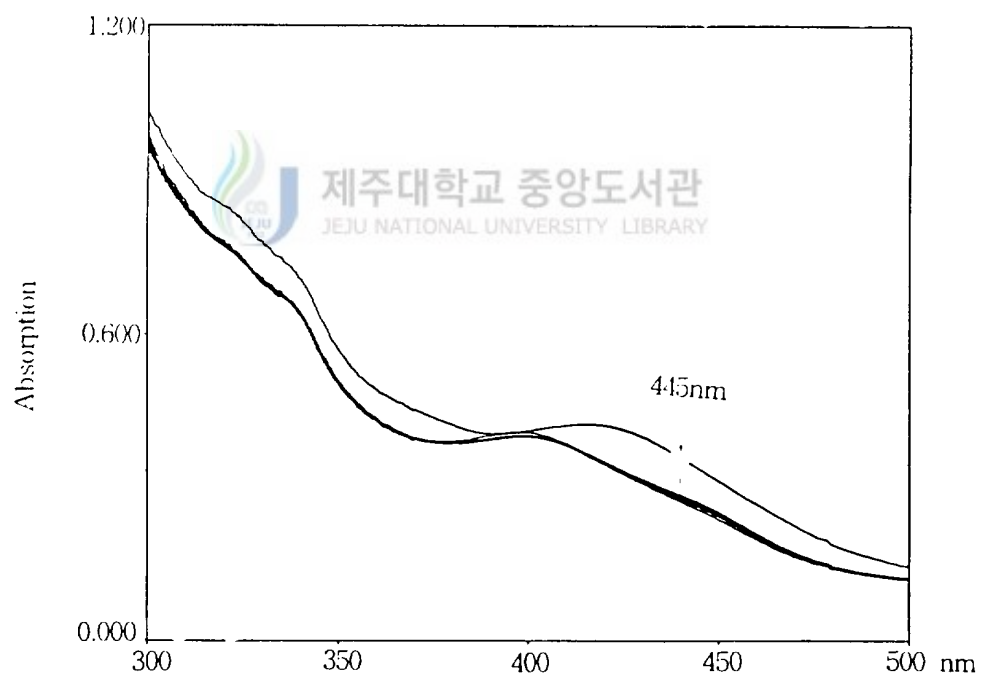


Fig.27 Spectral changes upon addition of  $\text{NaN}_3$  to  $[\text{Dy}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $2.9633 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol.  $\text{NaN}_3$  concentration:  $8.0 \times 10^{-5} \sim 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

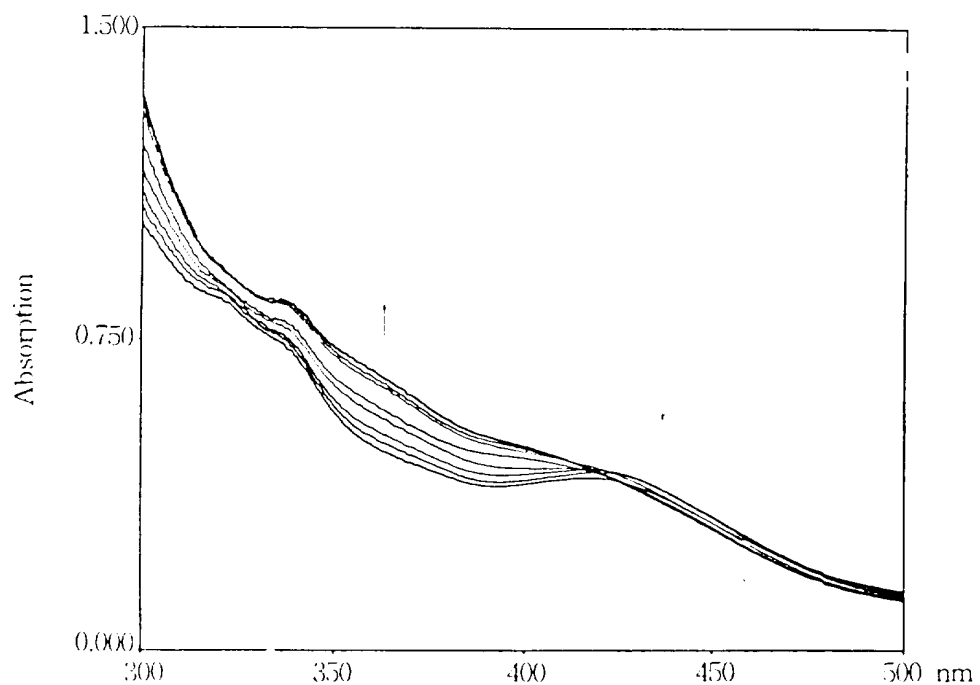


Fig.28 Spectral changes upon addition of NaI to  $[\text{Dy}(\text{20-DOHA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  ( $2.9633 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol. NaI concentration:  $1.0 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

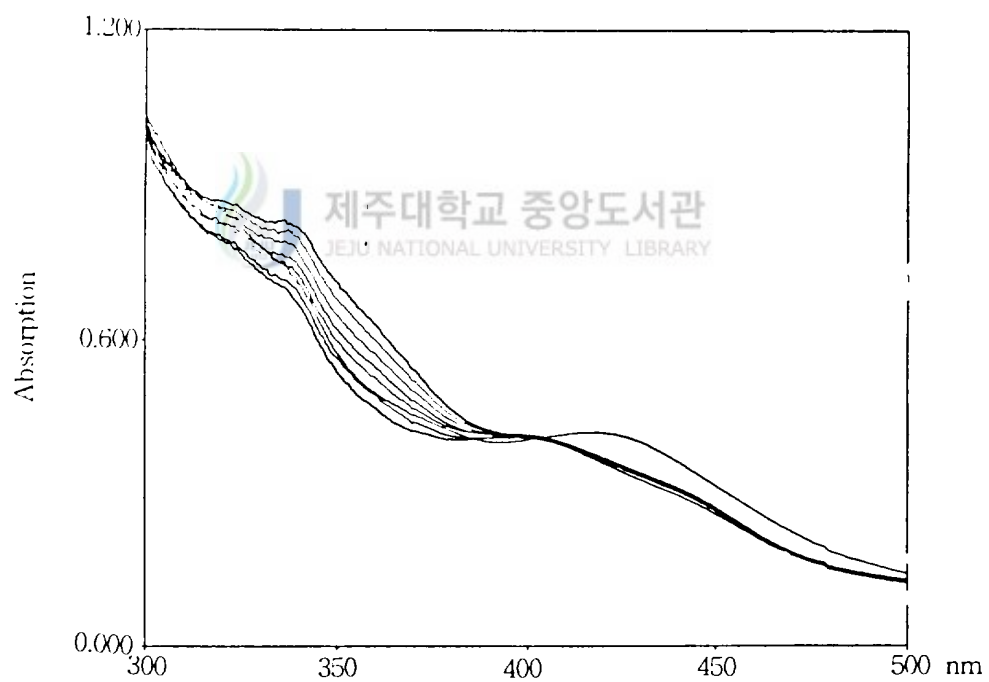


Fig.29 Spectral changes upon addition of  $\text{NaNO}_2$  to  $[\text{Dy}(\text{20-DOHA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  ( $2.9633 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol.  $\text{NaNO}_2$  concentration:  $1.0 \times 10^{-3} \sim 7.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

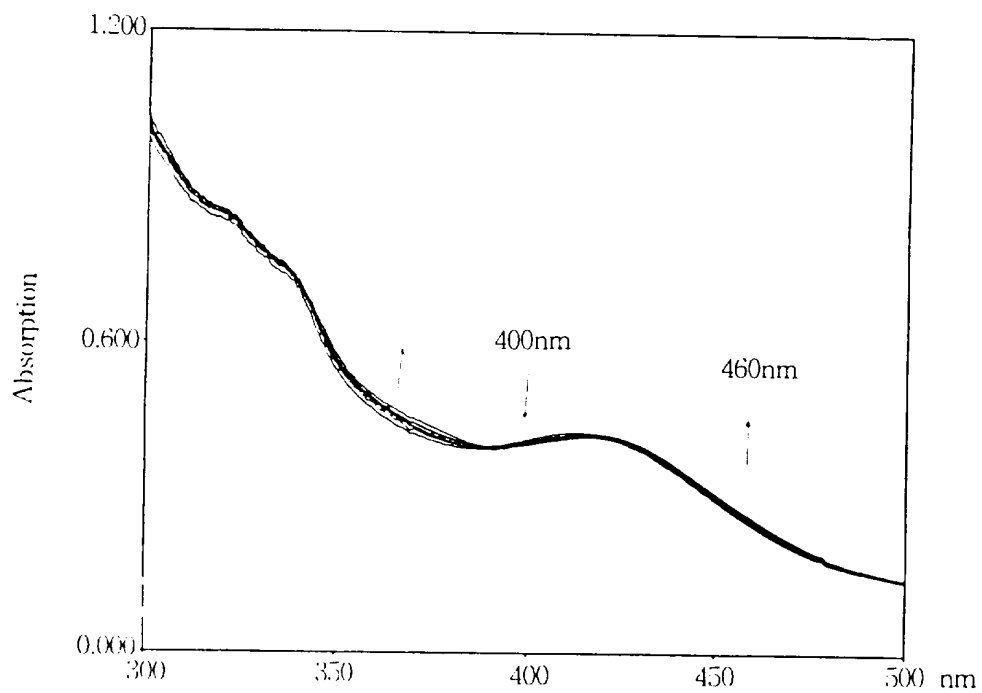


Fig.30 Spectral changes upon addition of NaSCN to  $[\text{Dy}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $2.9633 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol. NaSCN concentration:  $1.0 \times 10^{-3} \sim 7.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

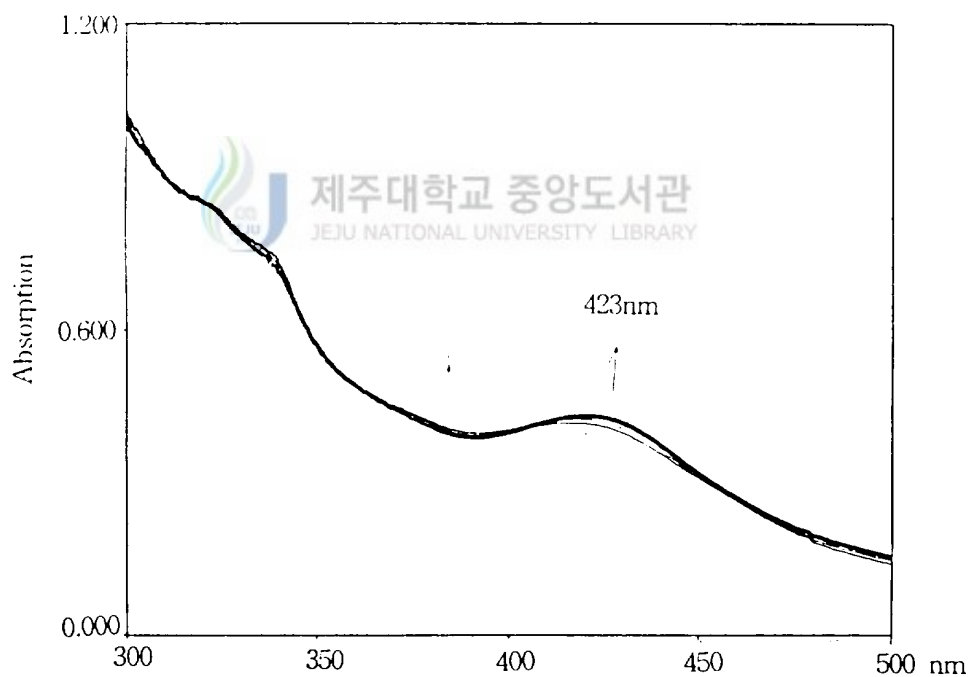


Fig.31 Spectral changes upon addition of DMSO to  $[\text{Dy}(\text{20-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $2.9633 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in methanol. DMSO concentration:  $5.6 \times 10^{-2} \sim 6.2 \times 10^{-1} \text{ M}$ .



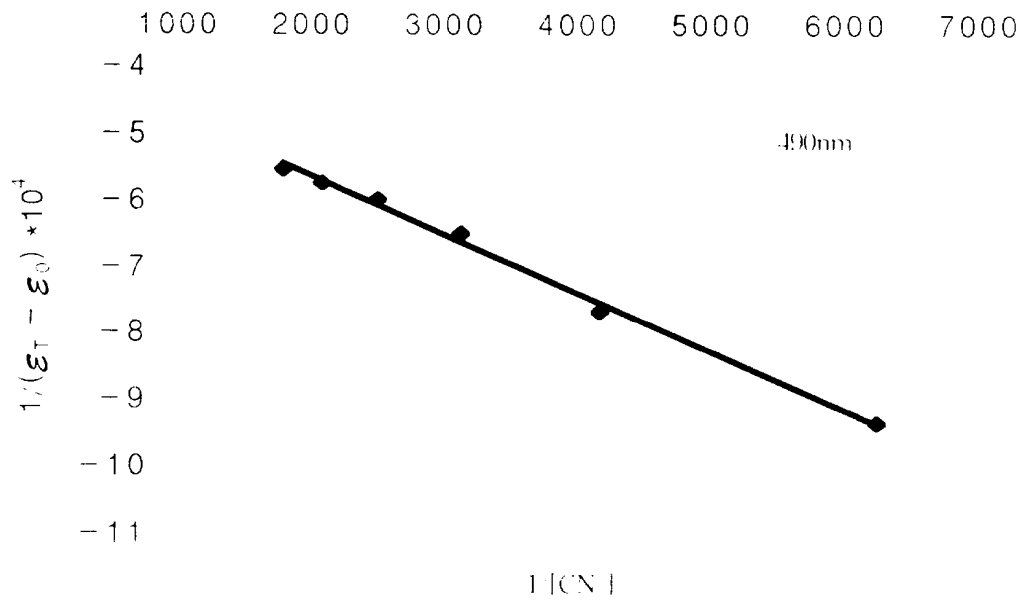


Fig. 32 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[CN^-]$  in  $Pr(20-DOFA)(NO_3)(H_2O)^{2+}$ .

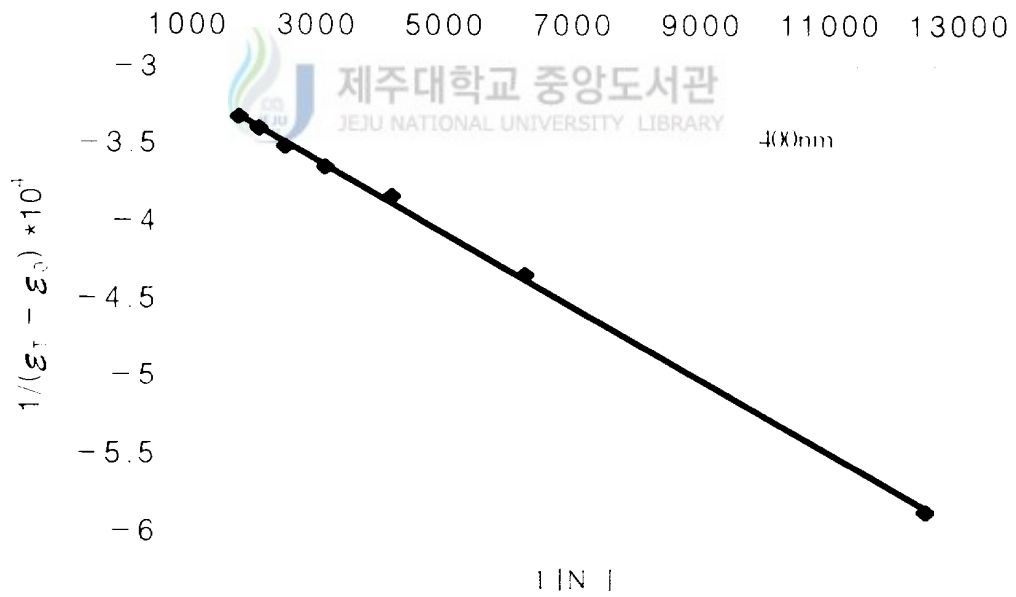


Fig. 33 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[N_3^-]$  in  $Pr(20-DOFA)(NO_3)(H_2O)^{2+}$ .

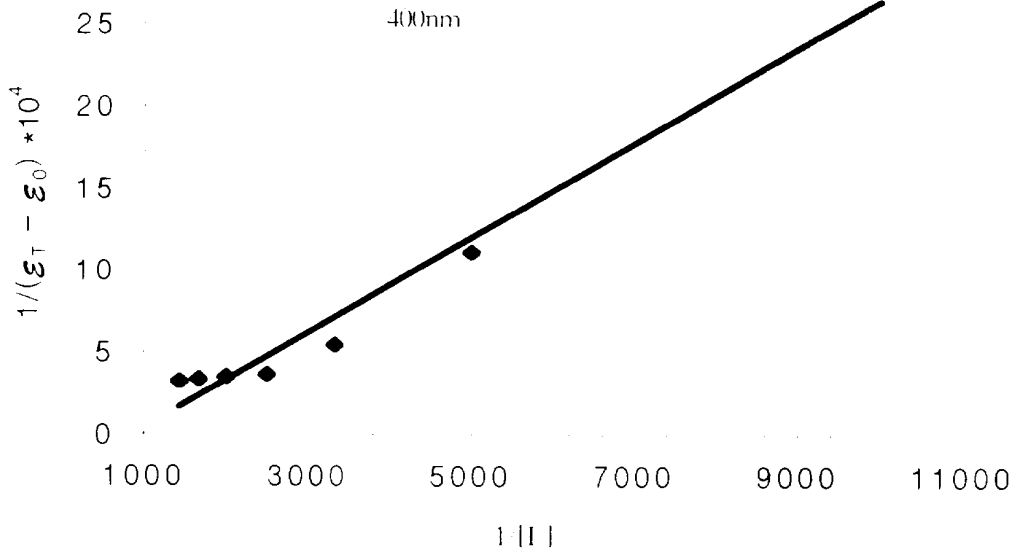


Fig. 31 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/|I|$  in  $\text{Pr}(20\text{-DOFA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ .

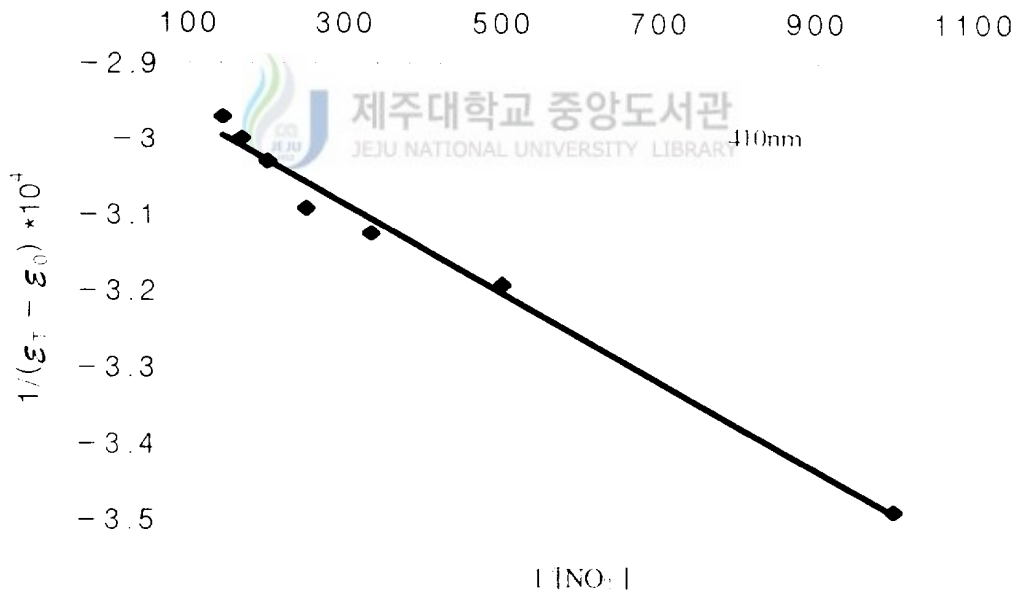


Fig. 35 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/|\text{NO}_3|$  in  $\text{Pr}(20\text{-DOFA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ .

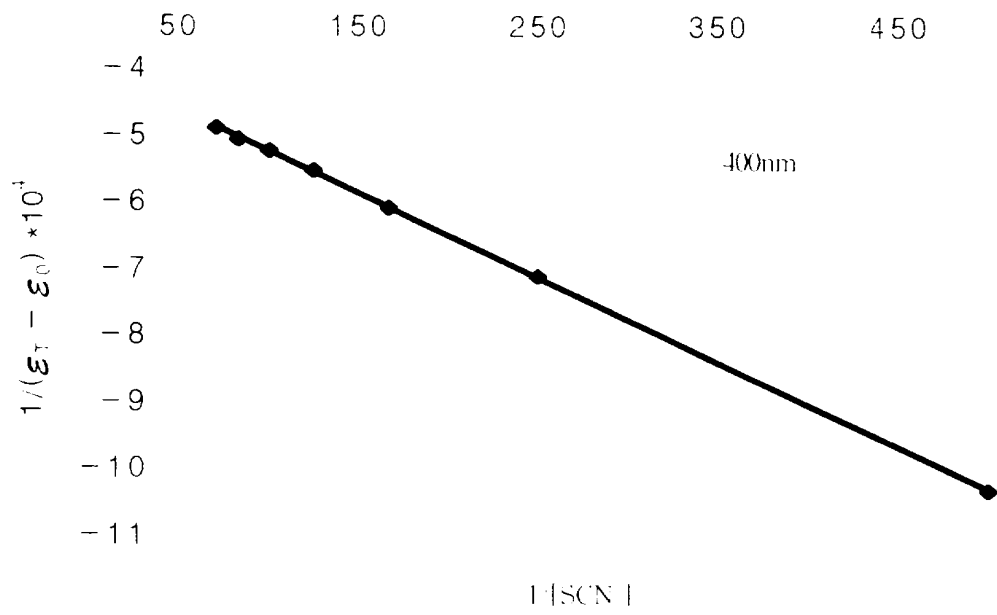


Fig. 36 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $[SCN^-]$  in  $Pr(20-DOFA)(NO_3)(H_2O)_2$ .

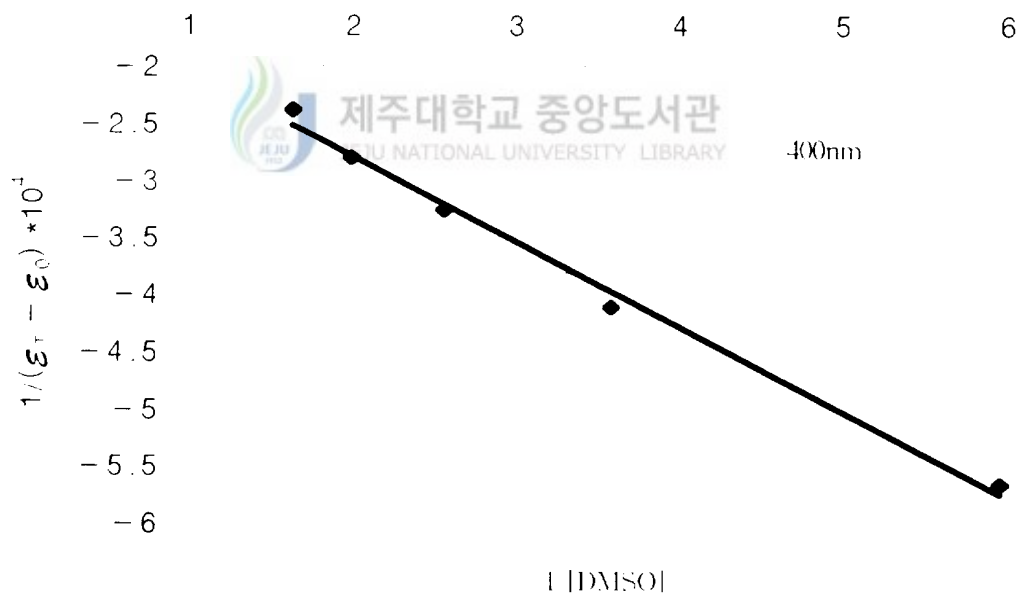


Fig. 37 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $[DMSO]$  in  $Pr(20-DOFA)(NO_3)(H_2O)_2$ .

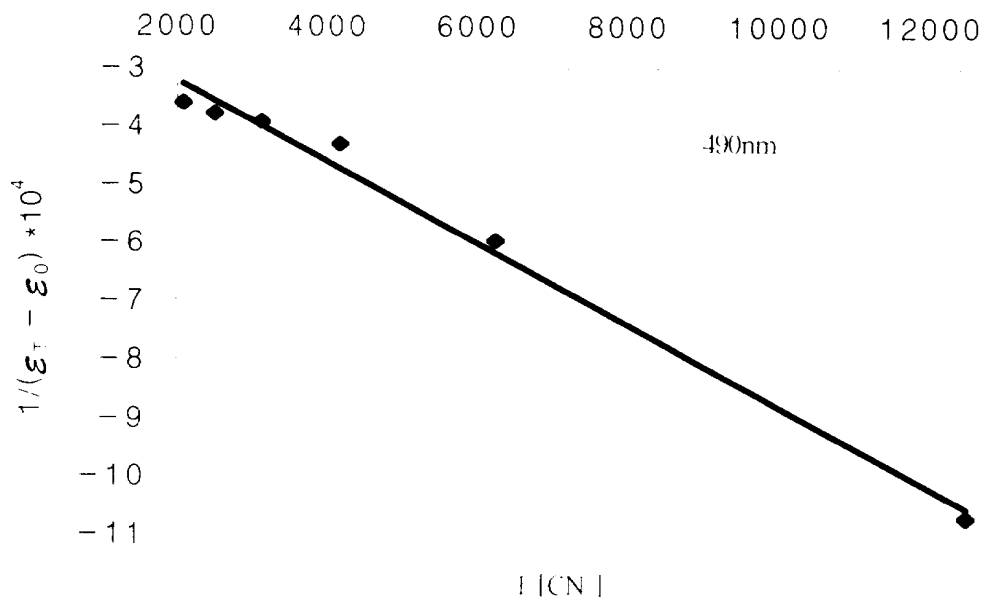


Fig. 38 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $|CN|$  in  $\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ .

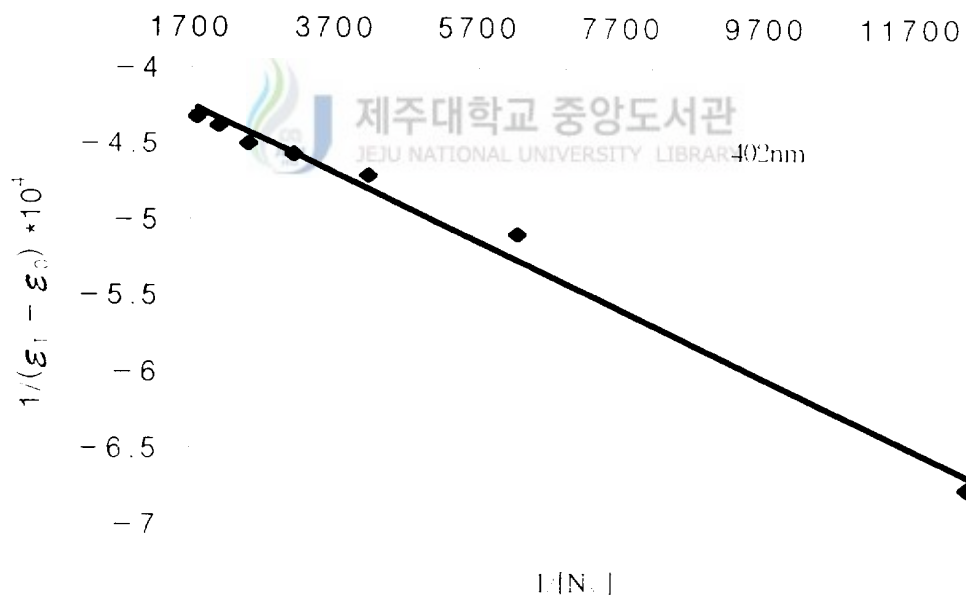


Fig. 39 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $|N_3|$  in  $\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ .

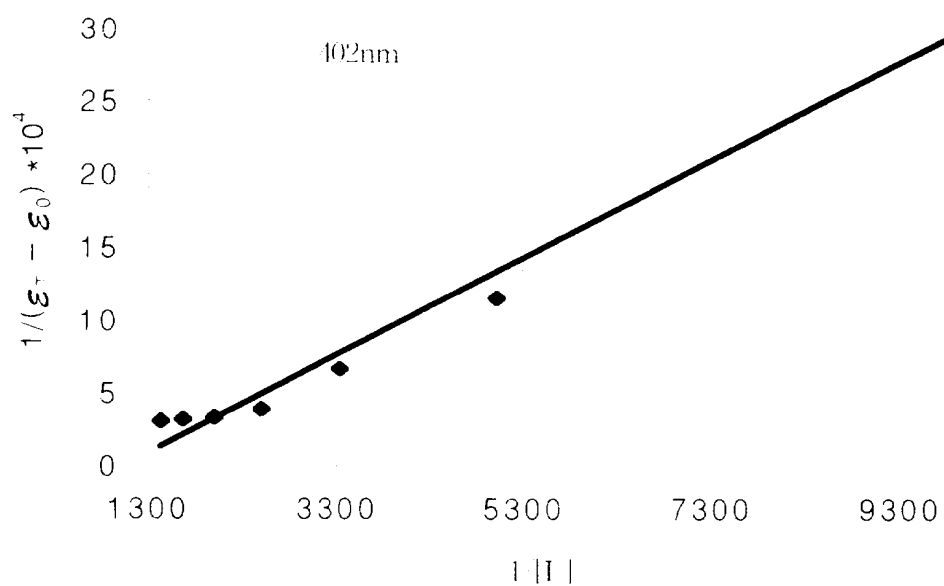


Fig. 10 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[H^+]$  in  $\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_7$ .

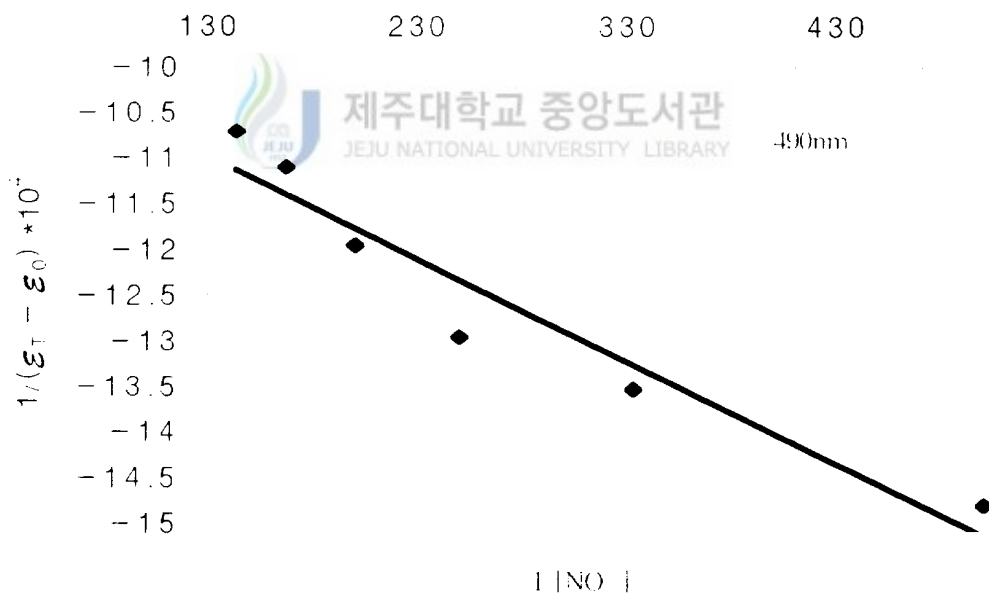


Fig. 11 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{NO}_3^-]$  in  $\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_7$ .

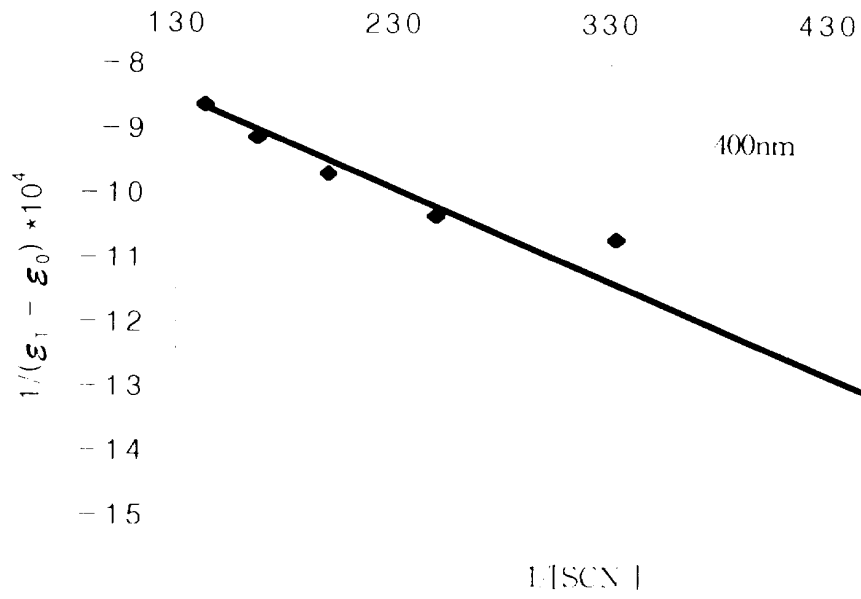


Fig. 12 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{SCN}^-]$  in  $\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^2$ .

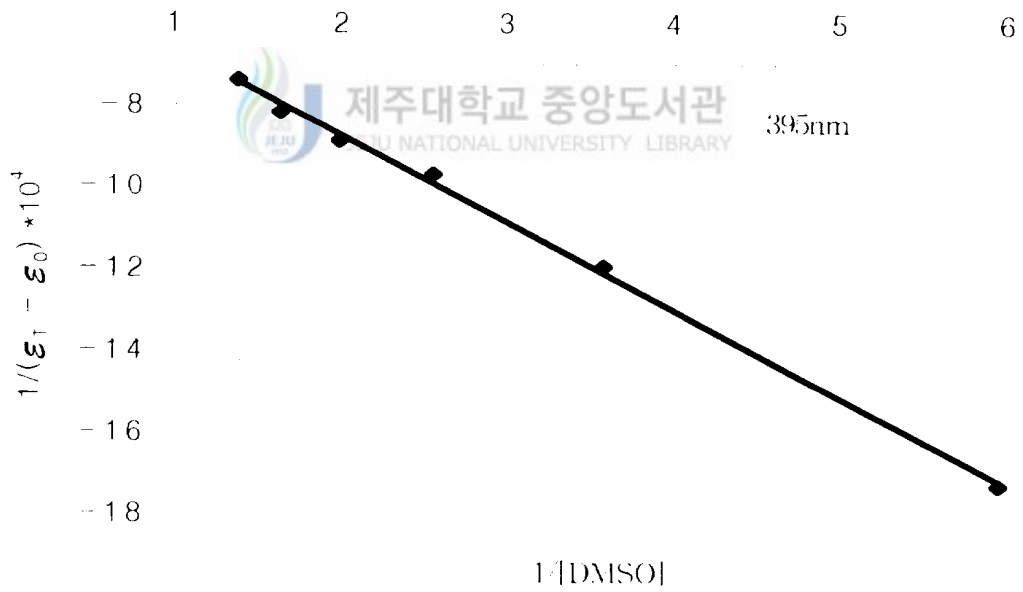


Fig. 13 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{DMSO}]$  in  $\text{Sm}(20\text{-DOTA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})^2$ .

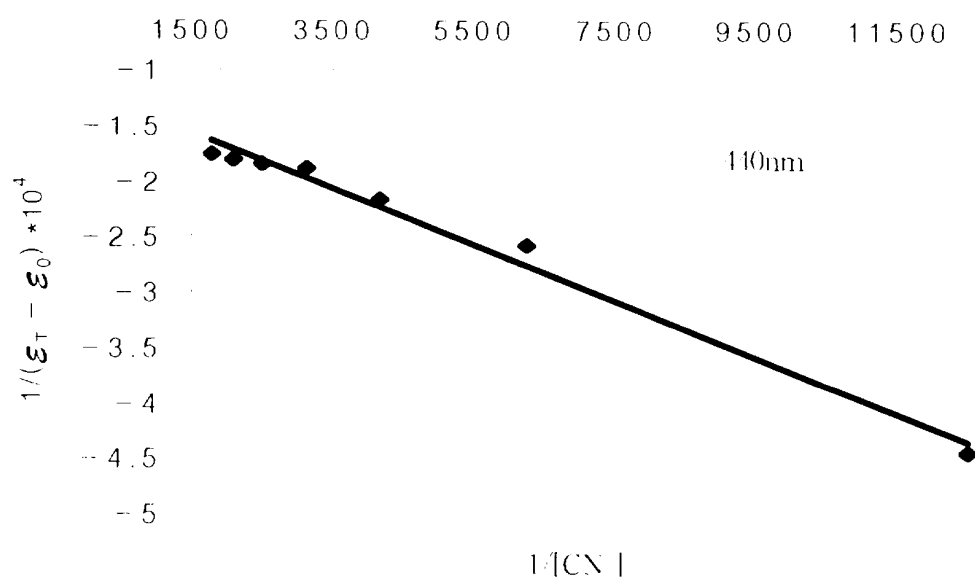


Fig. 14 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[CN^-]$  in  $Gd(20\text{-DOTA})(NO_3)(H_2O)^2$ .

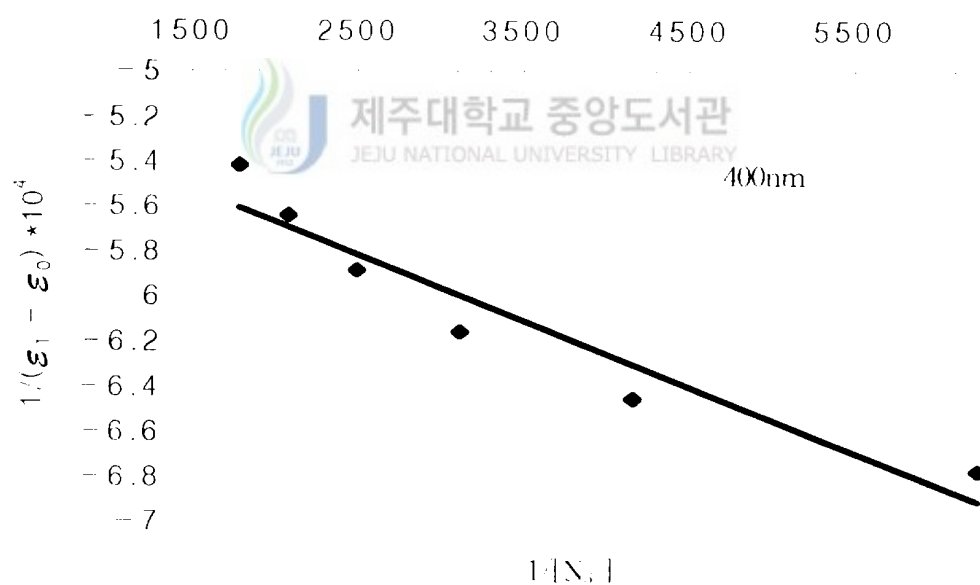


Fig. 15 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[N_3^-]$  in  $Gd(20\text{-DOTA})(NO_3)(H_2O)^2$ .

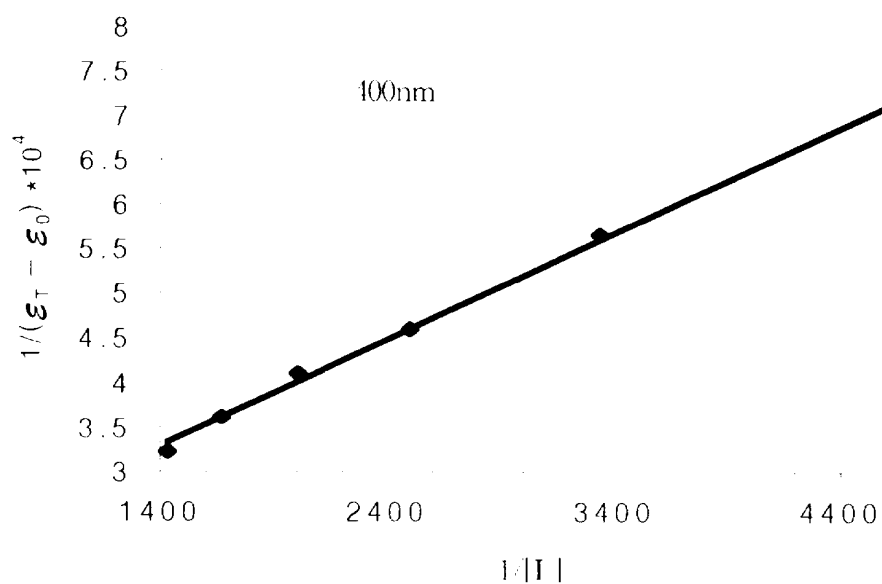


Fig. 16 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/|I|$  in  $Gd(20-DOFA)(NO_3)(H_2O)^2$ .

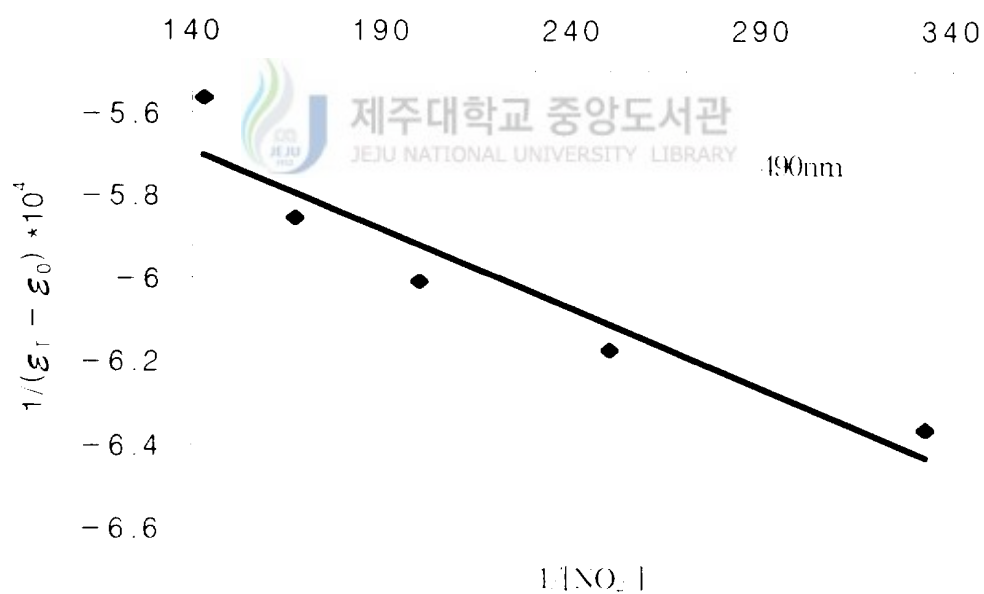


Fig. 17 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[NO_2]$  in  $Gd(20-DOFA)(NO_3)(H_2O)^2$ .



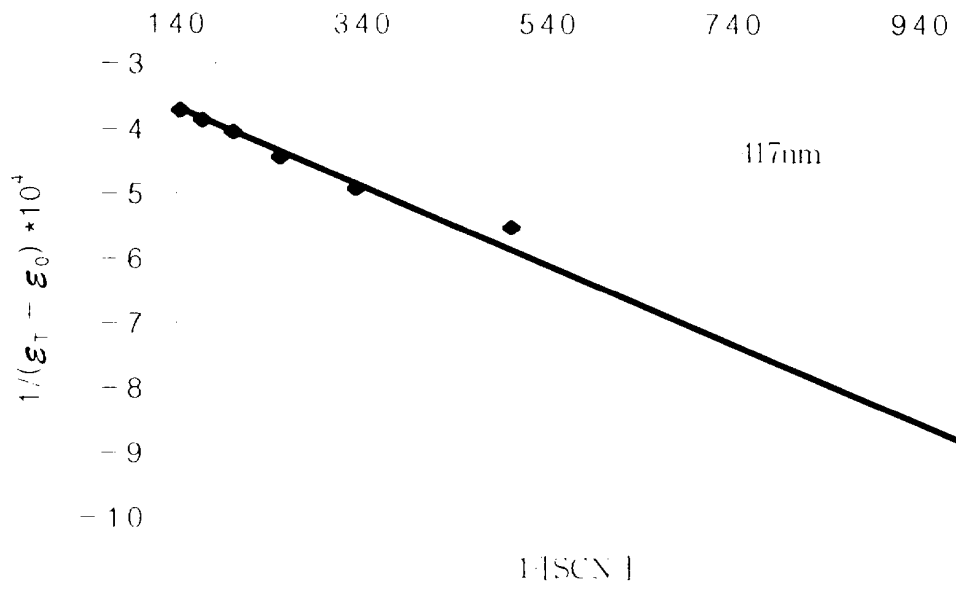


Fig. 18 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[SCN^-]$  in  $Gd(20-DOFA)(NO_3)(H_2O)^2$ .

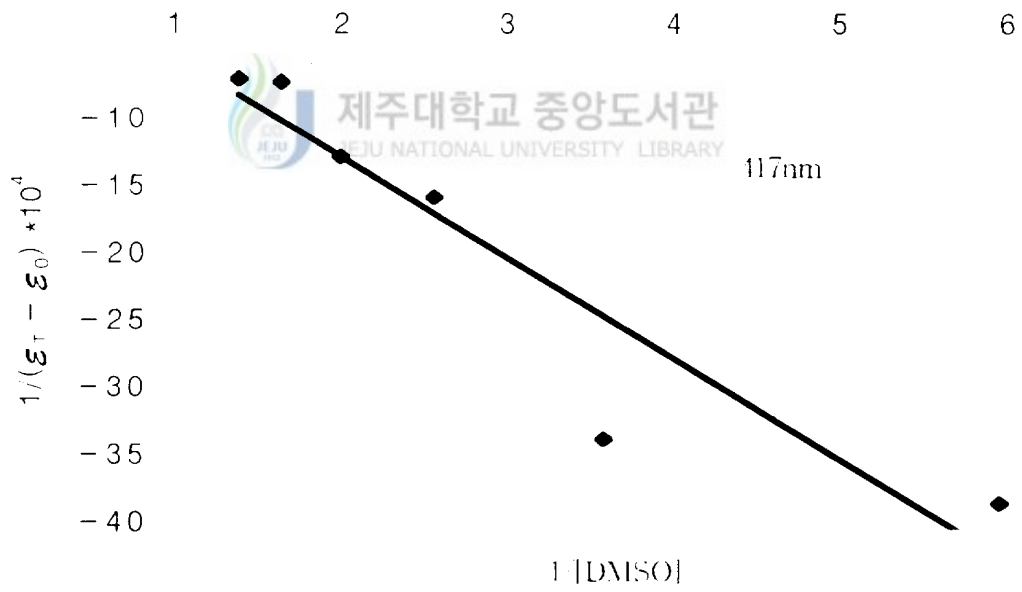


Fig. 19 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[DMISO]$  in  $Gd(20-DOFA)(NO_3)(H_2O)^2$ .

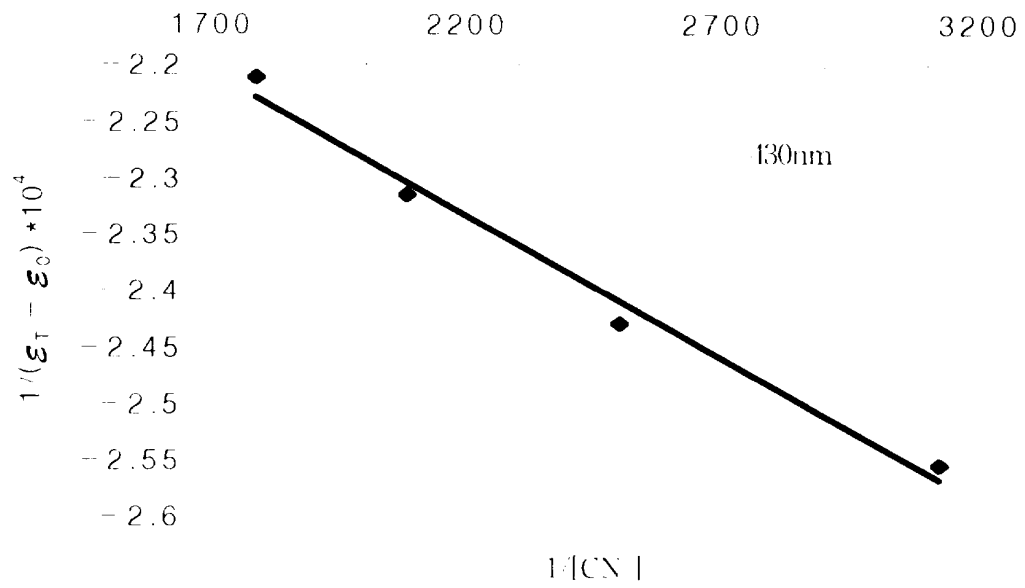


Fig. 50 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[CN^-]$  in  $Dy(20-DOTA)(NO_3)(H_2O)^2$ .

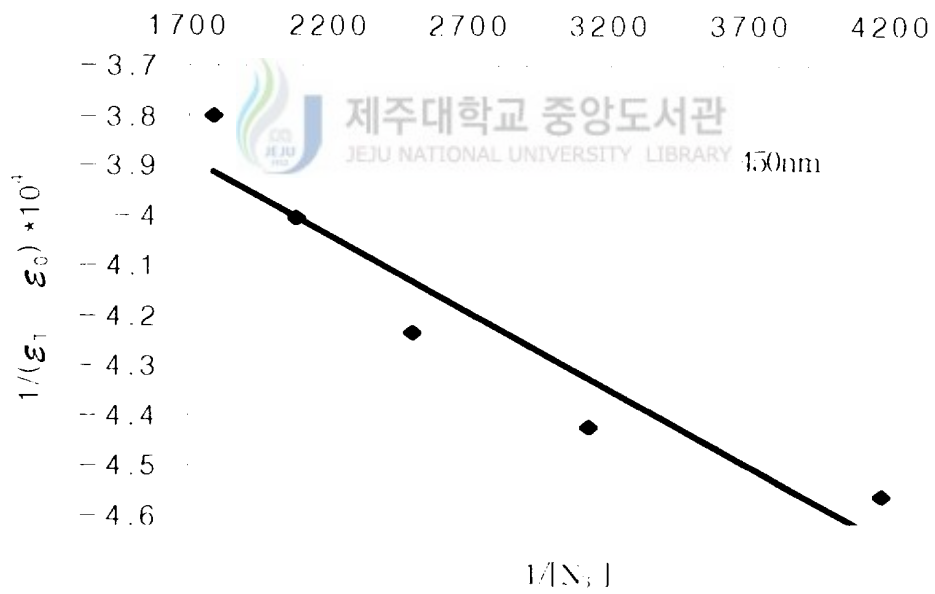


Fig. 51 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[N_3^-]$  in  $Dy(20-DOTA)(NO_3)(H_2O)^2$ .

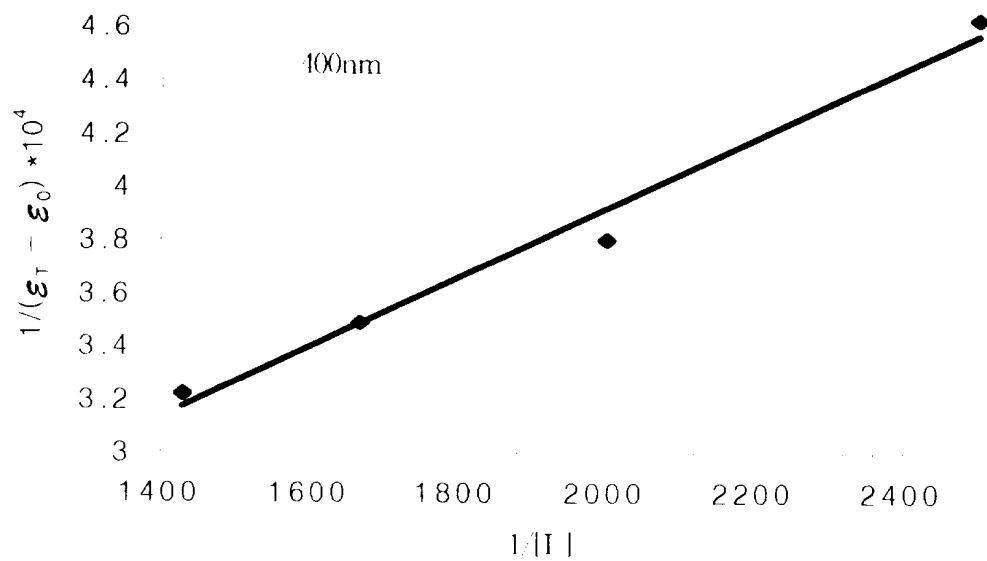


Fig. 52 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[I]$  in  $\text{Dy}(20\text{-DOFA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ .

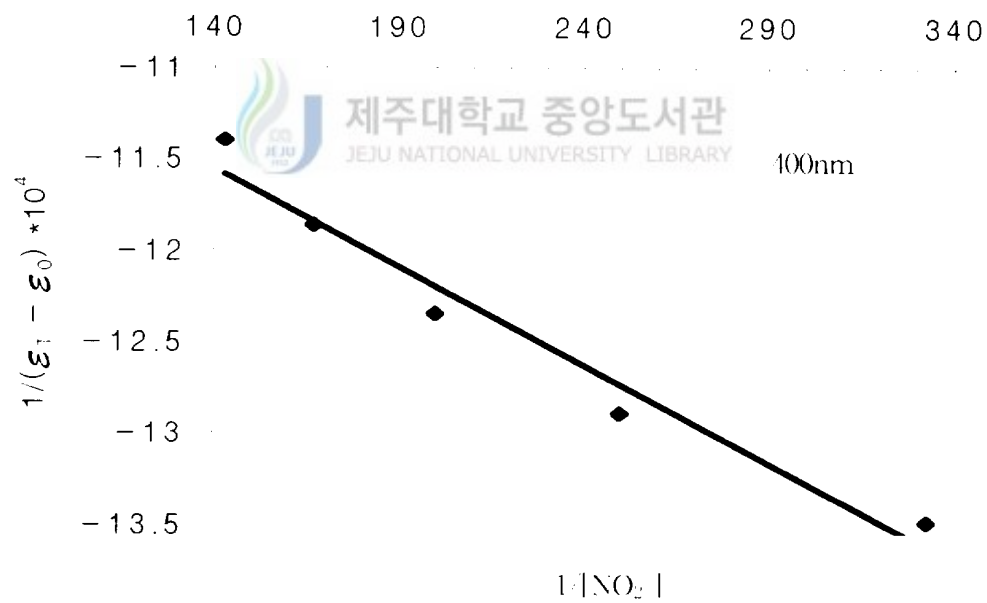


Fig. 53 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{NO}_2]$  in  $\text{Dy}(20\text{-DOFA})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ .

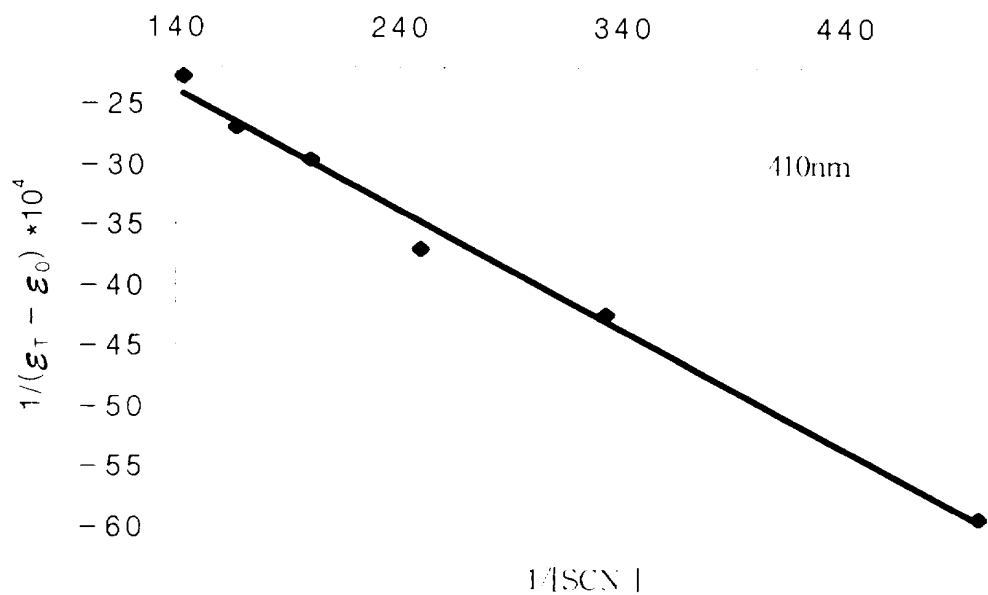


Fig. 51 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[SCN^-]$  in  $Dy(20-DOFA)(NO_3)(H_2O)^2$ .

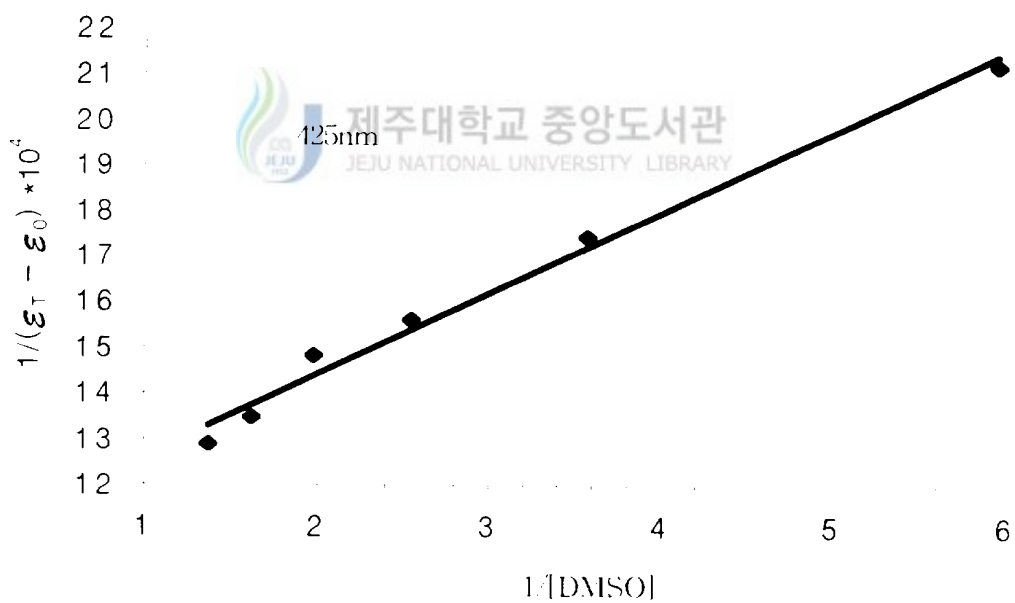


Fig. 55 Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[DMSO]$  in  $Dy(20-DOFA)(NO_3)(H_2O)^2$ .

## V. 결 론

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

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

이런식으로 합성한 [Pr(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, [Sm(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, [Gd(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, 그리고 [Dy(20-DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 착물과 여러 가지 보조리간드(N<sub>3</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, DMSO) 간의 화학평형상수를 계산하였다. 이때 용액의 온도는 25°C, NaClO<sub>4</sub>로 조절한 용액의 이온강도는 0.1로 일정하게 하였다.

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



## VI. 참고 문헌

1. Morrow J. R., Buttrey L. A., Shelton V. M. and Berback K. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 1903
2. Meares C. F. and Wensel, T. G. *Acc. Chem. Res.*, **1984**, *17*, 202
3. Parker D., Morphy I. R., Karl Jankowski and Jonathan Cox., *Pure Appl. Chem.*, **1989**, *61*, 1637
4. 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
5. Alvarez V. L., Wen M. L., Lee C., Lopes A. D., Rodwell J. D. and McKearn T. J., *Nucl. Med. Biol.*, **1986**, *13*, 347
6. Raicle M. E., *Adv. Chem. Ser.* **1981**, *197*, 419
7. Lauffer R. B., *Chem. Rev.*, **1987**, *87*, 901
8. Tweedle M. F., *Lanthanide Probes in Life, Chemical, and Earth Sciences*; Bunzli J. C. G., Choppin G. R., Eds.; Elsevier: Amsterdam, **1989**; Chapter 5.
9. Kumar K. and Tweedle M. F., *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 515
10. Morris P. G., *Nuclear Magnetic Resonance Imaging in Medicine and Biology*; Clarendon Press: Oxford, England, **1986**
11. Young S. W., *Magnetic Resonance Imaging: Basic Principles*; Reven Press: New York, **1988**; pp 1-282
12. Sink R. M., Buster D. C. and Sherry A. D., *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3645
13. Ramasamy R., Mota de Freitas D., Jones W., Wezeman F., Labotka R. and Gerald C. F. G. C., *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 3979

14. 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 Geraldes 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., Geraldes 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., Geraldes 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

