

## CH<sub>3</sub>OH 용매에서 란탄족 원소{Ln(III)=Pr, Sm, Gd, Dy}-거대고리 착물과 보조 리간드 간의 화학평형(제2보): 주제원자가 산소인 염기를 중심으로 고찰.

卞鍾轍\* · 朴裕哲† · 韓忠勳

제주대학교 자연과학대학 화학과

†경북대학교 자연과학대학 화학과

(1999. 8. 23 접수)

## Chemical Equilibria of Lanthanides{Ln=Pr, Sm, Gd, Dy}-Macrocyclic Complexes with Auxiliary Ligands in CH<sub>3</sub>OH(Part II): Study of the Coordination of Oxygen-Containing Bases.

Jong Chul Byun\*, Yu Chul Park<sup>†</sup>, and Chung Hun Han

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

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received August 23, 1999)

**요 약.** 활성화된 Mn(IV)O<sub>2</sub>를 이용하여 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol로부터 2,6-diformyl-p-cresol과 2-hydroxy-3-hydroxymethyl-5-methylbenzaldehyde를 제조하였다. 2-hydroxy-3-hydroxymethyl-5-methylbenzaldehyde와 ethylenediamine 및 1,3-diaminopropane의 축합반응에 의해 6-배위 칸막이 리간드, H<sub>6</sub>L[A]와 H<sub>4</sub>L[B]를 각각 얻었다. methanol에서 2,6-diformyl-p-cresol과 1,2-diaminobenzene으로부터 부분적으로 환원된 거대고리, H<sub>4</sub>[20]DOTA를 얻을 수 있었다. 이 H<sub>4</sub>[20]DOTA와 lanthanide(III) nitrate 간의 반응 또는 methanol에서 주형과정(template procedure)에 의해 일체 착물, [Ln(III)(H<sub>2</sub>[20]DOTA)(ClO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]·3H<sub>2</sub>O과 [Ln([20]DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O를 각각 합성하였다. [Ln([20]DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O를 2일 정도 methanol에 정치함으로써 얻은 [Ln([20]DOTA)(NO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)]<sup>2+</sup>에서 배위된 CH<sub>3</sub>OH이 주제원자가 O인 보조리간드, L<sub>a</sub>(=salicylic acid, p-chlorobenzoic acid, benzoic acid, acetic acid, 4-bromophenol)에 의해 치환될 때 평형상수(*K*)를 25 °C, μ=0.1 M NaClO<sub>4</sub>에서 분광학적 방법으로 결정하였다. 이 때 평형상수(*K*) 값들은 보조리간드 pKa 크기의 반대 경향인 salicylic acid>p-chlorobenzoic acid>benzoic acid>acetic acid>4-bromophenol 순서로 나타났다.

**ABSTRACT.** Direct preparative method of 2,6-diformyl-p-cresol and 2-hydroxy-3-hydroxymethyl-5-methylbenzaldehyde from 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol using activated Mn(IV)O<sub>2</sub> was described. Hexadentate compartmental ligands, H<sub>6</sub>L[A] and H<sub>4</sub>L[B] were prepared by condensation reactions of 2-hydroxy-3-hydroxymethyl-5-methylbenzaldehyde with ethylenediamine and 1,3-diaminopropane respectively. By the reaction of macrocycle(H<sub>4</sub>[20]DOTA) with Ln(III) nitrate{Ln(III)=Pr, Sm, Gd, Dy}, discrete mononuclear Ln(III) complexes of the type [Ln(H<sub>2</sub>[20]DOTA)(ClO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]·3H<sub>2</sub>O were synthesized in the solid state. [Ln([20]DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O was placed in methanol for 2 days, and [Ln([20]DOTA)(NO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)]<sup>2+</sup> was formed. The equilibrium constants(*K*) for the substitution of coordinated CH<sub>3</sub>OH in the Ln-[20]DOTA complexes by various auxiliary ligand, L<sub>a</sub>(=salicylic acid, p-chlorobenzoic acid, benzoic acid, acetic acid, 4-bromophenol) were determined spectroscopically at 25 °C and 0.1M NaClO<sub>4</sub>. The *K* values calculated were in the order of salicylic acid>p-chlorobenzoic acid>benzoic acid>acetic acid>4-bromophenol,

while the pKa of auxiliary ligands was in the opposite trend.

## 서 론

cobinamide - 축방향 리간드(axial ligand), 5,6-dimethylbenzimidazole로 cobalamin 분자로부터 화학적으로 제거된 vitamin B<sub>12</sub> 유도체 -는 B<sub>12</sub> 관련 반응에 대한 화학적 및 생화학적 연구에 중요한 화합물이다.<sup>1,2</sup> corrin 고리는 대칭면을 가지고 있지 않으므로 2개의 축방향 리간드는 부분입체이성질현상(diastereomerism)을 일으킬 가능성을 지니고 있다.<sup>3</sup> cobalamin으로부터 cobinamide 합성법은 cyanocobalamin에서 축 방향 α-D-ribofuranosyl-5,6-dimethylbenzimidazole(α-ribazole)를 제거하기 위해 nucleotide loop의 phosphodiester 결합에 대한 선택적 절단과 관계가 있다(Fig. 1). cerous(III) hydroxide gel은 cobinamide 유도체를 합성하기 위하여 dicyanocobalamin의 phosphodiester 절단에 이용하는 일반적인 방법들 중의 한 가지이다. 또한, 무수 trifluoromethanesulfonic acid (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)를 이용하여 B<sub>12</sub> 화합물로부터 축 방향 nucleotide를 제거하는 방법도 있다.<sup>4,5</sup> 이 방법은 유기 리간드(organic ligand)가 산성 조건에서 안정할 때 β-alkylcobalamin (RCbl)로부터 β-alkylcobinamide(RCbi)의 직접적인 합성에 이용된다. 그래서, β-CF<sub>3</sub>HClbi는 실온에서 β-CF<sub>3</sub>HClbi와 CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H의 반응에 의해 합성할 수 있다. 이런 경우에 높은 수득율의 β-CF<sub>3</sub>Cbi를 얻기 위해 이 화합물에 다양한 질소 함유 염기(nitrogenous base)가 결합할 때 평형상수 계산, 기지의 트란스 영향 계열에서 CF<sub>3</sub>기의 위치, 그리고 주제 능력이 약한 알킬 리간드, β-NCC<sub>2</sub>HClbi 및 cobinamide의 β위치에 배위된 다른 알킬과 CF<sub>3</sub>기의 비교 등 고찰이 필요할 것이다.

Organocorrinoid와 다양한 질소 함유 염기 {5-, 6-원 이종원자 고리화합물(heterocyclic compound)과 일차 아민} 간의 평형상수와 열역학적 파라메터 연구는 중요하다. 이것은 B<sub>12</sub>를 포함하고 있는 methionine 생성효소(synthase)와 methylmalonylCoA 자리옮김효소(mutase)가 methylcobalamin(CH<sub>3</sub>Cbl) 및 coenzyme vitamin B<sub>12</sub>와 결합하는 축상의 5,6-dimethylbenzimidazole로 histidine기의 imidazole을 치환시키는 것과 관련이 있기 때문이다.<sup>6,7,8</sup>

Finke 등은 β-5'-deoxyadenosylcobinamide(β-AdoCbi)

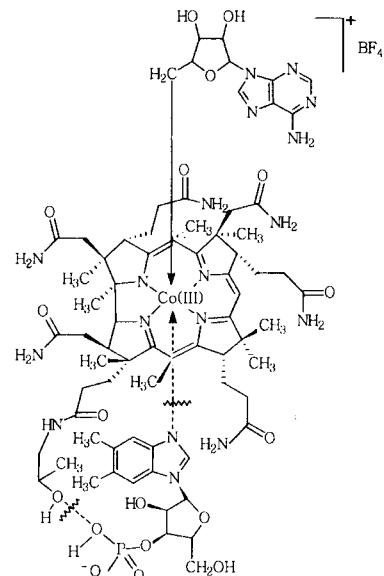
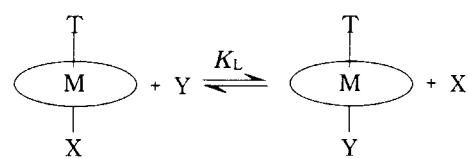


Fig. 1. A composite representation of 5'-deoxy-5'-adenosylcobinamide (AdoCbi·BF<sub>4</sub><sup>-</sup>); in the lower part of the figure, the α-ribazole fragment produced by Ce(OH)<sub>3</sub> catalyzed H<sub>2</sub>O addition across the phosphodiester bond in the adocobalamin(coenzyme B<sub>12</sub>). The two wavy lines locate the two chemical cleavage sites of the P-O and Co-N bonds present in the coenzyme B<sub>12</sub>.

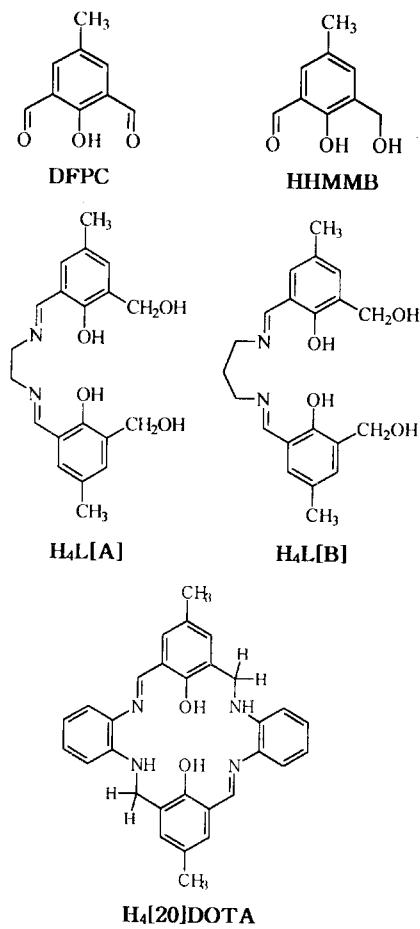
와 pyridine, 4-methylpyridine, 4-aminopyridine, 4-dimethylaminopyridine, N-methylimidazole 등 몇 가지 α-축 방향 염기간의 평형상수와 열역학적 파라메터를 결정하였다.<sup>9,10</sup>

트란스 영향/효과(trans influence/effect)는 금속이 온에 결합되어 있는 리간드(T)가 이의 트란스 위치에 배위되어 있는 리간드(X)의 성질과 진입 리간드(Y)에 의한 이탈 리간드(X)의 치환 반응속도(트란스효과) 및 열역학(트란스 영향) 측면에 작용하는 것이다.



이 트란스 영향/효과는 3가지 면 - 구조, 열역학, 속도 -에 작용하는 것으로 비타민 B<sub>12</sub> 화학에 잘 알려져 있는 현상이다. 예로서 T가 σ-주제(σ-donor) 능력이 양

호합수록  $K_t$  값은 감소하고,  $K_t$ 에 미치는 트란스 영향 순서는  $\text{H}_2\text{O} > 5,6\text{-dimethylbenzimidazole} > \text{OH}^- > \text{CN}^- > \text{vinyl} > \text{methyl} > \text{ethyl} > \text{benzyl}$ 로 된다. 이와 유사한 트란스 영향 순서는 TCl<sub>n</sub>화합물에서  $\gamma$ -띠 전이( $\gamma$ -band transition; 360 nm 주위)의 에너지에 대해서도 존재한다. 축 방향 위치에 다양한 작용기( $\text{T} = \text{H}_2\text{O}$ , 5,6-dimethylbenzimidazole,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ , vinyl, methyl)를 가지고 있는 corrinoid 유도체와 몇 가지 염기간의 반응에 대한 평형상수 결정에 대해 25 °C에서 집중적으로 연구되었다.<sup>11,12,13,14</sup>



그런데, cobinamide 및 거대고리 카드뮴과 산소가 주제 원자인 리간드 간에 화학반응 평형상수 결정에 대해서는 축적된 자료가 없다. 본 연구에서는 먼저 2,6-bis(hydroxymethyl)-*p*-cresol을 출발물질로 하여 2,6-di-formyl-*p*-cresol(DFPC)과 2-hydroxy-3-hydroxymethyl-5-methylbenzaldehyde(HHMMB)를 합성한다. HHMMB와 ethylenediamine 및 1,3-diaminopropane으로부터 각

각 6매위 거대비고리리간드(hexadentate macroacyclic ligand) 1,16-dihydroxymethyl-6,11-diimino-3,14-dimethyl-18,19-dihydroxy-1;5,12;16-dibenzo-7,10-diazadocosine( $\text{H}_4\text{L}[\text{A}]$ ) 와 1,17-dihydroxymethyl-6,12-diimino-3, 15-dimethyl-18,20-dihydroxy-1;5,13;17-dibenzo-7, 11-diazadohenicosine( $\text{H}_4\text{L}[\text{B}]$ )를 얻었다. 2,6-di-formyl-*p*-cresol(DFPC)과 1,2-diaminobenzene으로부터 20원 dioxatetraaza형 거대고리(7,22-diimino-13,28-diamino-10,25-dimethyl-5;30,8;12,15;20,23;27-tetrabenzoo[*a,e,j,n*]-dihydroxol[*f,o*]-6,14,21,29-tetraazacyclotriacoline:  $\text{H}_4[20]\text{DOTA}$ )를 얻어 란탄족 원소(lanthanide;  $\text{Ln}(\text{III})=\text{Pr, Sm, Gd, Dy}$ ) 카드뮴을 합성한다. 또한, A. Aguiari, D. Suresh Kumar 등에 의한 방법으로  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  존재하에 Schiff 염기 축합반응으로  $\text{Ln}(\text{III})$ -거대고리(7,22,13,28-tetraimino-10,25-dimethyl-5;30,8;12,15;20,23;27-tetrabenzoo[*a,e,j,n*]-dihydroxol[*f,o*]-6,14,21,29-tetraazacyclotriacetone: [20]DOTA) 카드뮴을 합성하여 이들 카드뮴과 몇 가지 산소 주제 염기간의 화학평형상수를 결정·분석한다.

## 실험 및 방법

**시약 및 기기.** 2,6-di-formyl-*p*-cresol, 칸마이 거대비고리, 20원 dioxatetraaza diimine-diamine 거대고리와 이의 란탄족(III) 카드뮴 등 합성에 사용한 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol, manganese(II) carbonate,  $\text{CHCl}_3$ , 1,2-diaminobenzene, methanol, acetonitrile,  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{Ln}=\text{Pr}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ), 등은 Aldrich 또는 Sigma사의 특급시약을 이용하였다.  $\text{Ln}(\text{III})$ -[20]DOTA 카드뮴과 보조 리간드(주제 원자; O) 간의 평형상수 측정을 위한 용액 제조 시에 이용한 시약은 salicylic acid, *p*-chlorobenzoic acid, benzoic acid, acetic acid, 4-bromophenol,  $\text{NaClO}_4$  등으로 Aldrich, Merk 혹은 Fisher 사의 특급 제품이었다. 합성한 물질의 확인을 위한 원소분석 및 IR, NMR spectrum은 기초과학기술연구소에 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 수행

하였다. 평형상수 계산에 필요한 자료는 KONTRON UVIKON 860 UV-VIS Spectrophotometer로 측정하였다.

**전구체 합성.** 거대비고리와 이의 일핵, 이핵 금속 치물 및 20원 dioxatetraazadiimine-diamine 거대고리와 이의 린탄족 치물을 합성할 때 전구체로 이용되는 HHMMB와 DFPC는 chloroform에 활성화된 manganese(IV) oxide와 2,6-bis(hydroxymethyl)-*p*-cresol을 섞어 혼탁액으로 만들어 4일간 교반시킨 용액을 여과한 다음에 고체를 chloroform으로 세척한다.<sup>15</sup> 이 세척액과 처음 여액을 합한 혼합용액을 silicagel column에서 chloroform: ethylacetate=10:1 혼합용매로 두 가지 전구체를 분리한다. 이 분리액을 진공농축기를 이용하여 건조시킴으로써 고체 HHMMB와 DFPC를 얻을 수 있다.

#### HHMMB.

Anal. Calc.(%) for C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>:C, 64.70; H, 6.14. Found:C, 65.06; H, 6.02. <sup>1</sup>H-NMR(500MHz, CDCl<sub>3</sub>; ppm): 2.261(s, -CH<sub>3</sub>), 4.649(s, -CH<sub>2</sub>-O-), 7.207, 7.324 (s, H, aromatic), 9.776(s, -CHO, aldehyde), 11.089 (s, -OH). <sup>13</sup>C-NMR (125MHz, CDCl<sub>3</sub>; ppm): 196.655, 157.297, 136.861, 132.558, 129.119, 129.012, 120.077, 60.496, 20.225. GC/Mass: 166 m/e (C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>).

#### 리간드 및 치물 합성.

**거대비고리(H<sub>4</sub>L[A], H<sub>4</sub>L[B]) 리간드 합성.** HHMMB (8 mmole)의 따뜻한 methanol-용액(150 mL)에 ethylenediamine 혹은 1,3-diaminopropane의 methanol-용액 (100 mL)을 천천히 적가한 후에 3시간 동안 환류한다. 이 용액을 감압하에 증발시키면 H<sub>4</sub>L[A] 혹은 H<sub>4</sub>L[B] 거대비고리 화합물을 얻을 수 있다. 이것을 methanol로 세척하여 진공하에서 건조시킨다.<sup>16</sup>

#### H<sub>4</sub>L[A].

Anal. Calc.(%) for C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 1/2H<sub>2</sub>O: C, 65.75; H, 6.85; N, 7.58. Found: C, 65.74; H, 6.83; N, 7.53. <sup>1</sup>H-NMR(500MHz, CDCl<sub>3</sub>; ppm): 2.194(s, -CH<sub>3</sub>), 3.859(s, -CH<sub>2</sub>-, ethylenediamine), 4.634(s, -CH<sub>2</sub>-, hydroxymethyl), 6.908, 7.050(s, H, aromatic), 8.246(s, -CH=N, azomethine). <sup>13</sup>C-NMR(125MHz, CDCl<sub>3</sub>; ppm): 166.552, 157.288, 132.558, 130.863, 128.255, 127.613, 117.913, 61.911, 59.567, 20.290.

#### H<sub>4</sub>L[B].

Anal. Calc.(%) for C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 1/2H<sub>2</sub>O: C, 66.49;

H, 7.12; N, 7.38. Found: C, 66.46; H, 7.00; N, 7.11. <sup>1</sup>H-NMR(500MHz, CDCl<sub>3</sub>; ppm): 2.049(quintet, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.250(s, -CH<sub>3</sub>), 3.651(t, -CH<sub>2</sub>-, diaminopropane), 4.630(s, -CH<sub>2</sub>-, hydroxymethyl), 6.915, 7.063(s, H, aromatic), 8.256(s, -CH=N, azomethine). <sup>13</sup>C-NMR (125MHz, CDCl<sub>3</sub>; ppm): 165.483, 157.560, 132.459, 130.641, 128.345, 127.473, 117.963, 61.903, 56.761, 31.652, 20.315.

**거대고리 리간드(H<sub>4</sub>[20]DOTA) 합성.** DFPC(10 mmol)의 methanol-용액(100 mL)에 1,2-diaminobenzene(10 mmol)의 methanol-용액(100 mL)을 첨가하고 4시간 동안 환류한다. 이 용액을 30 °C로 냉각시킨 후에 침전물을 여과하고 methanol로 세척한다. 이 생성물을 chloroform으로 재결정한 다음에 무수 calcium chloride를 넣은 진공 하에서 건조시킨다.

#### H<sub>4</sub>[20]DOTA.

<sup>1</sup>H-NMR(500MHz, CDCl<sub>3</sub>; ppm): 4.44(d, CH<sub>2</sub>-N), 6.80(t, N-H), 8.59(s, -CH=N-, azomethine), 13.55(s, -OH, phenol). <sup>13</sup>C-NMR(125MHz, CDCl<sub>3</sub>; ppm): 161.715, 157.345, 143.479, 136.084, 134.249, 131.539, 128.285, 125.338, 119.543, 118.732, 118.419, 117.958, 111.761, 46.904, 20.326.

#### [Ln(H<sub>2</sub>[20]DOTA)(ClO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)] · 3H<sub>2</sub>O 치물 합성

**{Ln(III)=Pr, Sm, Gd}.** H<sub>4</sub>[20]DOTA 1 mmol의 methanol-용액(50 mL)에 NaOH 2 mmol과 Ln(III) (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 2.3 mmol의 methanol-용액(50 mL)을 첨가하고 1시간 정도 환류시킨다. 이 용액에 NaClO<sub>4</sub> 6 mmol을 넣고 6시간 동안 재차 환류시킨 후 여과한다. 이 침전물을 methanol로 2회 이상 세척하고 진공 하에 건조시킨다.

#### [Pr(H<sub>2</sub>[20]DOTA)(ClO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)] · 3H<sub>2</sub>O

Anal. Calc. (%) for Pr(C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)(ClO<sub>4</sub>) (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>: C, 45.78; H, 4.32; N, 7.12. Found: C, 45.50; H, 4.19; N, 7.12.

#### [Sm(H<sub>2</sub>[20]DOTA)(ClO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)] · 3H<sub>2</sub>O

Anal. Calc.(%) for Sm(C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)(ClO<sub>4</sub>) (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>: C, 45.20; H, 4.27; N, 7.03. Found: C, 45.40; H, 4.11; N, 7.17.

#### [Gd(H<sub>2</sub>[20]DOTA)(ClO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)] · 3H<sub>2</sub>O

Anal. Calc.(%) for Gd(C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)(ClO<sub>4</sub>) (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>: C, 44.82; H, 4.23; N, 6.97. Found: C, 45.26; H, 4.01; N, 6.71.

[Ln([20]DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O착물 합성.  
전보와 같이 DFPC와 Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O의 acetonitrile 용액에 1,2-diaminobenzene을 첨가하여 고반시킴으로써 합성할 수 있었다.<sup>15</sup>

**용액제조 및 평형상수 측정.** [Ln([20]DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>을 methanol에 수 일 정차함으로써 얻어지는 [Ln([20]DOTA)(NO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)]<sup>2+</sup> 치아온과 주게 원자가 산소인 보조 리간드(auxiliary ligand) 간의 화학반응에서 평형상수 계산에 필요한 자료는 분광광도계로 적당한 파장에서 측정하였다. 이 때 흡수스펙트럼 측정을 위한 착물, [Ln([20]DOTA)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>의 농도는 ~10<sup>-5</sup>M이 이었으며, 보조 리간드(L<sub>a</sub>)의 농도는 [salicylic acid]=1.44×10<sup>-4</sup>~2.88×10<sup>-3</sup>M

$$[p\text{-chlorobenzoic acid}]=1.25 \times 10^{-4} \sim 1.08 \times 10^{-3}\text{M}$$

$$[\text{benzoic acid}]=4.00 \times 10^{-4} \sim 3.20 \times 10^{-3}\text{M}$$

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

$$[4\text{-bromophenol}]=3.60 \times 10^{-4} \sim 2.88 \times 10^{-3}\text{M}$$

범위의 것을 취하였다. 이와 같은 methanol 용액 제조시 이온강도( $\mu$ )는 0.1이 되도록 NaClO<sub>4</sub>로 조절하였으며, 온도는 25 °C로 하였다.

## 결과 및 고찰

**비고리 리간드 합성 및 특성.** HHMMB와 적당한 diamine(예; ethylenediamine, 1,3-diaminopropane)의 [2+1] 축합반응에 의해 얻어진 6-배위 비고리 Schiff 염기는 이핵성 리간드(binucleating ligand)의 칸막이 성질(compartmental nature)과 2개의 배위 칸막이의 현저한 차이 때문에 이종 이핵착물(heterodinuclear complex)을 형성하는 것이 용이하다.

리간드의 내부 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 칸막이는 대체로 d-전이금속이온에 알맞도록 고안된 것들이 있지만, 외부 O<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 배위자리에 의한 칸막이는 이런 이온에 너무 크다.<sup>17</sup> 최근에는 내부 및 외부 칸막이가 4f혹은 5f-전이금속이온에 적당한 화합물을 고안하고 있다.<sup>18</sup>

**H<sub>4</sub>[20]DOTA와 착물의 합성 및 특성.** 이 리간드는 methanol에서 2,6-diformyl-p-cresol과 1,2-diaminobenzene 간에 1:1 몰비의 축합반응으로 얻을 수 있다. 이 반응은 거의 정량적으로 용이하게 진행되며 공기에 안정하고 chloroform에 용해하는 주황색 고체이다.

이 거대고리 리간드와 Ln(III)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 간의 반응으로부터 얻은 Ln(III)-H<sub>4</sub>[20]DOTA 착물의 원소분석, 열

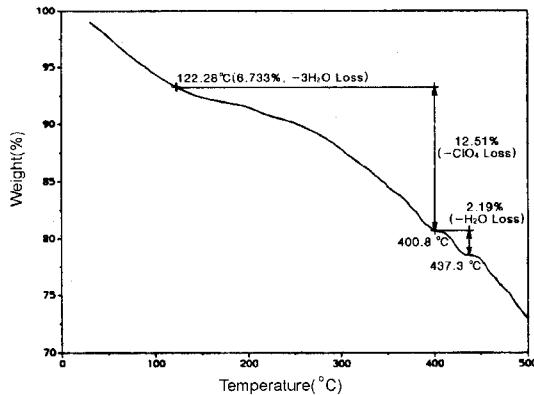


Fig. 2. The TGA spectrum of the [Sm(H<sub>2</sub>[20]DOTA)(ClO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)] · 3H<sub>2</sub>O complex.

무게 분석(TGA), 전기전도도 측정 결과를 조합하면 [Ln(H<sub>2</sub>[20]DOTA)(ClO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)] · 3H<sub>2</sub>O처럼 중성 수화물로 존재한다. 착물의 TGA곡선에 의하면(Fig. 2), 4 개 중에 3개의 물분자는 격자 속에 느슨하게 존재하며 1개의 물분자와 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온은 lanthanide(III)이온에 배위결합되어 있다. 그리고 착물들의 몰전도도, λ(DMSO, 25 °C)=~30 ohm<sup>-1</sup> · cm<sup>2</sup> · mol<sup>-1</sup> 정도의 값이므로 이들은 비전해질에 해당한다.

**Lanthanide-[20]DOTA 착물과 보조리간드 간의 평형상수.** 식 (1)의 화학평형상수( $K$ )를 계산하기 위하여

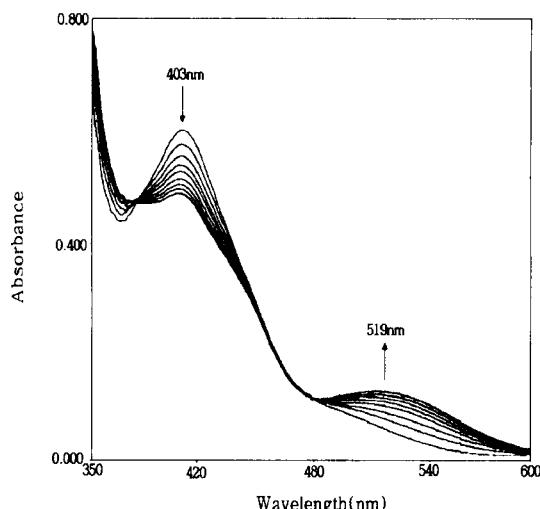


Fig. 3. Spectral changes upon addition of p-chlorobenzoic acid to [Pr([20]DOTA)(NO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)]<sup>2+</sup> in methanol at =0.1M NaClO<sub>4</sub>.

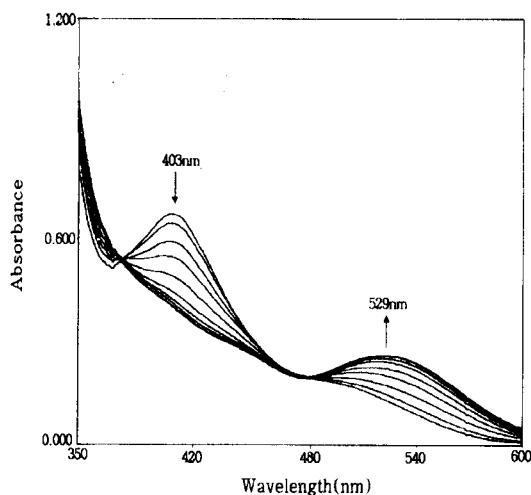


Fig. 4. Spectral changes upon addition of 4-bromophenol to  $[\text{Sm}([20]\text{DOTA})(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]^2+$  in methanol at  $\mu=0.1\text{M}$  NaClO<sub>4</sub>.

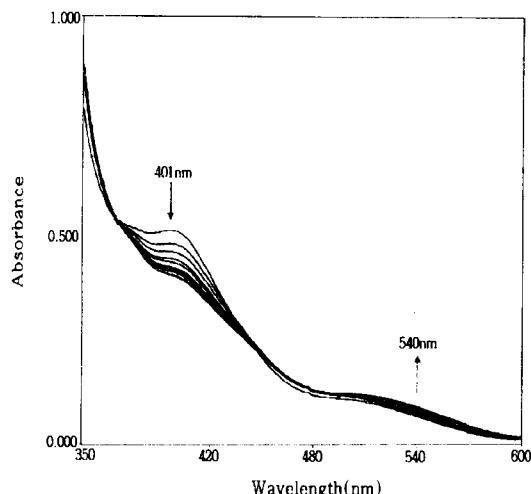
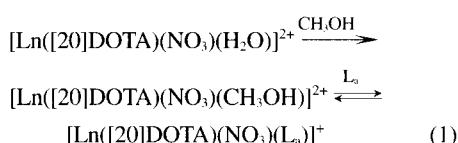


Fig. 5. Spectral changes upon addition of benzoic acid to  $[\text{Dy}([20]\text{DOTA})(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]^2+$  in methanol at  $\mu=0.1\text{M}$  NaClO<sub>4</sub>.

$[\text{Ln}([20]\text{DOTA})(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]^2+$  주개원자가 O인 보조리간드를 첨가할 때 흡수스펙트럼 변화를 관찰해야 된다(Fig. 3, 4, 5).



i) 화학반응의 평형상수는  $[\text{Ln}([20]\text{DOTA})(\text{NO}_3)]^2+$

$(\text{CH}_3\text{OH})^{2+}$  종의 일정한 파장에서  $[\text{L}_a]$ 의 변화에 따라 측정한 흡광계수를 이용하면 (2)식의  $K$ 와 흡광계수의 상관식을 얻을 수 있다. 이 식의 유도과정과 이용방법은 전보에 정리하였다.<sup>15</sup> 이 식에서  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_1$ 는 각각

$$\frac{1}{\epsilon_T - \epsilon_0} = \frac{1}{K(\epsilon_1 - \epsilon_0)} \frac{1}{[\text{L}_a]} + \frac{1}{\epsilon_1 - \epsilon_0} \quad (2)$$

$[\text{Ln}([20]\text{DOTA})(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]^2+$ 과  $[\text{Ln}([20]\text{DOTA})(\text{NO}_3)(\text{L}_a)]^+$  중의 흡광계수를 나타낸다. 이 때 평형상수  $K$ 는  $(\epsilon_T - \epsilon_0)^{-1}$  vs.  $[\text{L}_a]^{-1}$  도시 결과의 기울기로부터 얻을 수 있다(Fig. 6, 7, 8). i) 착물과 보조리간드 간의 화학

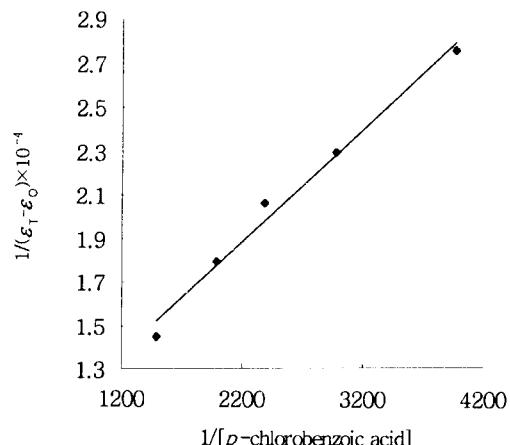


Fig. 6. Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\rho\text{-chlorobenzoic acid}]$  in reaction of  $\text{Pr}^{3+}$  complex with  $p\text{-chlorobenzoci acid}$ .

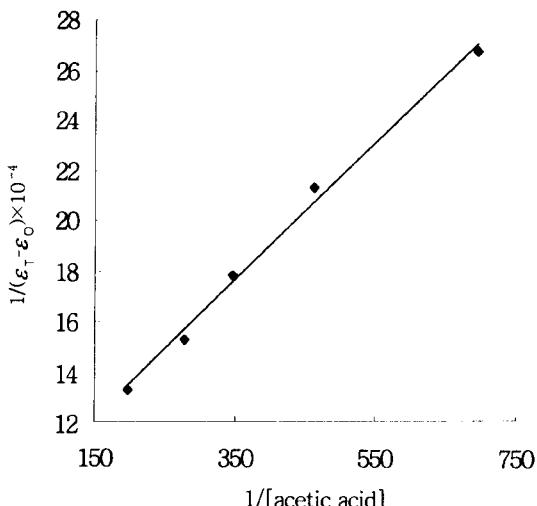


Fig. 7. Plot of  $1/(\epsilon_T - \epsilon_0)$  vs.  $1/[\text{acetic acid}]$  in reaction of  $\text{Sm}^{3+}$  complex with acetic acid.

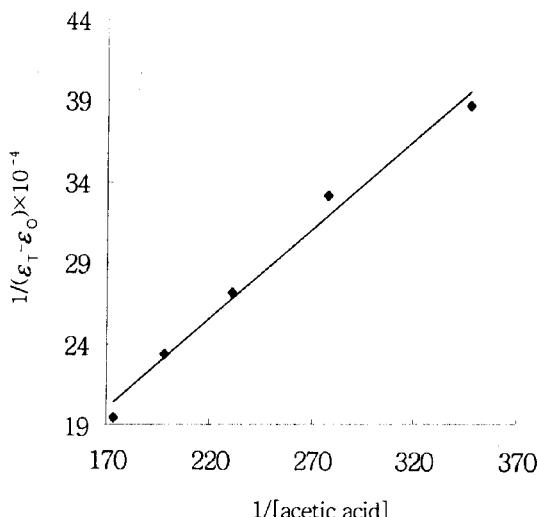


Fig. 8. Plot of  $1/(\epsilon_1 - \epsilon_0)$  vs.  $1/\text{[acetic acid]}$  in reaction of  $\text{Gd}^{3+}$  complex with acetic acid.

반응에 대한 화학량론적 상태수(number of stoichiometric states) 분석 결과에 의하면 2개의 상태, 즉 1개의 착물 형성만이 가능함을 알았다. 즉,  $[\text{Ln}([20]\text{DOTA})(\text{NO}_3)(\text{L}_a)_2]$  종의 존재에 대한 흡수스펙트럼 변화가 관찰되지 않았다. 그런데, lanthanide-거대고리 착물  $[\text{Ln}([20]\text{DOTA})(\text{NO}_3)(\text{L}_a)]^+$ 은 보조 리간드가 한 자리 리간드(*p*-bromophenol)일 때는 9배위, 두자리 리간드(salicylic acid, *p*-chlorobenzoic acid, benzoic acid, acetic acid)일 경우는 10배위 구조를 형성할 것이다. 그래서, 본 실험에서는 주제 원자가 산소인 보조 리간드가 1개만 결합될 때인  $K$ 를 구하였다.

개개의 lanthanide-거대고리 착물과 주제 원자가 산소인 보조리간드 간의 평형상수 계산 결과는 Table 1에 정리하였다. 이 결과들은 보조리간드의 산해리상수( $\text{pK}_a$ : 수용액에서 측정치)에 대해 도시(Fig. 9, 10)함으로서 착물과 보조리간드 간의 상호작용 경향성을 용

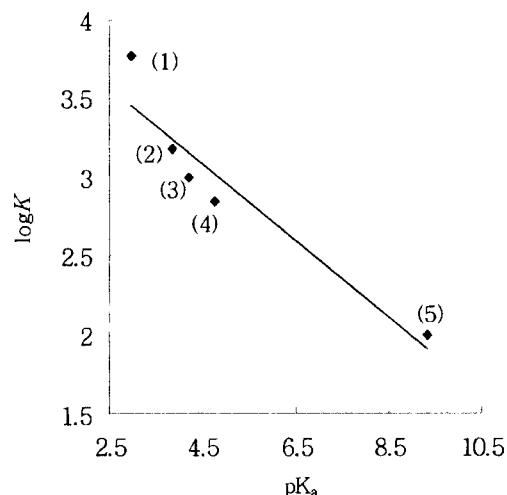


Fig. 9. Plot of  $\log K$  vs.  $\text{pK}_a$  of auxiliary ligands (donor atom; O) for  $\text{Pr}^{3+}$  complex ion; (1) salicylic acid, (2) *p*-chlorobenzoic acid, (3) benzoic acid, (4) acetic acid, (5) 4-bromophenol.

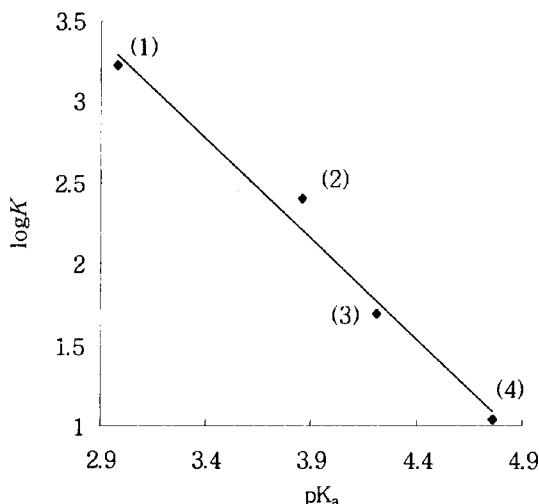
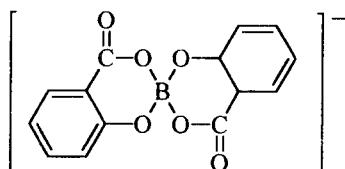


Fig. 10. Plot of  $\log K$  vs.  $\text{pK}_a$  of auxiliary ligands (donor atom; O) for  $\text{Gd}^{3+}$  complex ion; (1) salicylic acid, (2) *p*-chlorobenzoic acid, (3) benzocic acid, (4) acetic acid.

Table 1. Equilibrium constants for the reaction  $[\text{Ln}([20]\text{DOTA})(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+} + \text{L}_a^- \rightleftharpoons [\text{Ln}([20]\text{DOTA})(\text{NO}_3)(\text{L}_a)]^+$  at 25°C ( $\text{Ln}(\text{III})=\text{Pr, Sm, Gd, Dy}$ )

Auxiliary Ligands	$\text{pK}_a$	$K(\log K)$			
		Pr	Sm	Gd	Dy
salicylic acid	2.96	5844.00(3.77)	1116.52(3.05)	1659.00(3.22)	1472.37(3.17)
<i>p</i> -chlorobenzoic acid	3.86	1505.82(3.18)	788.00(2.90)	250.00(2.40)	-
benzoic acid	4.21	998.11(3.00)	427.00(2.63)	50.00(1.70)	800.00(2.90)
acetic acid	4.76	706.34(2.85)	293.73(2.47)	11.28(1.05)	166.98(2.22)
4-bromophenol	9.34	100.00(2.00)	252.32(2.40)	-	-

이하게 살펴볼 수 있다.  $pK_a$ 가 작을수록, 즉 탈양성자화 반응이 용이할수록 보조리간드의 결합이 강하게 일어남을 알 수 있다. *p*-chlorobenzoic acid, benzoic acid, acetic acid보다 salicylic acid의 경우에 훨씬 큰 평형상수를 가지는 것은 6원 고리를 형성할 때 strain이 걸리지 않고 가장 안정하기 때문이다. 주족원소인 B의 경우에도 salicylato-착물이 형성된다.<sup>19</sup>



[Dy([20]DOTA)(NO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)]<sup>2+</sup> 착이온과 *p*-chlorobenzoic acid 간에는 화학평형을 관찰할 수 없었다. Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 이온의 배위수가 9일 때 유효 이온 반지름(effective ionic radius)은 각각 131.9, 127.2, 124.7, 122.3 pm이므로 Dy-착물일 때 중심금속의 전자밀도가 가장 크다. 그리고, 이들 lanthanide(III) 이온은 굳은 산(hard acid)이지만, 거대고리와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온에 의해 다소는 무른 산(soft acid)으로 변하게 된다.<sup>20</sup> 그래서, 착물의 Dy<sup>3+</sup>이온과 *p*-chlorobenzoic acid에서 Cl 치환기와 -COOH기가 경쟁적으로 결합할려고 할 것이다. 또한, Cl 치환기와 거대고리 리간드의 수소 간에 약한 수소결합도 관여할 것이다. 착물의 Dy<sup>3+</sup> 이온과 *p*-chlorobenzoic acid에서 Cl 치환기 간의 상호작용이 일어날 경우 Dy $\rightarrow$ Cl 역결합에는 Cl의 d<sub>2</sub>도함수가 관여할 수 있다. 이와 같은 현상들 때문에 Dy<sup>3+</sup> 착이온과 *p*-chlorobenzoic acid의 산소 주계원자 간에 반응이 관찰되지 않을 것이다. 보조리간드가 bromophenol일 경우도 Gd<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 착이온 일 때는 평형상수를 얻을 수 없었다. 이 경우에도 중심금속 이온의 전자밀도, Br의 수소결합, 그리고 Ln $\rightarrow$ Br(Ln=Gd<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>) 역결합의 용이성 등을 고려하므로서 이해할 수 있을 것이다. 보조리간드가 bromophenol일 때 평형상수가 가장 적은 것은 다른 4가지와

달리 chelate effect가 적용되지 않기 때문이다.

## 인용 문헌

- Randaccio, L.; Bresciani-Pahor, N.; Marzilli, L. G. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 18, 225.
- Battersby, A. R. *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 15.
- Zou, X.; Brown, K. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6689.
- Brown, K. L.; Zou, X.; Salmon, L. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1949.
- Zou, X.; Evans, D. R. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1634.
- Luschinsky-Drennan, C.; Huany, S.; Ludwig, M. L. *Science* **1994**, 266, 1669.
- Marsh, E. G. N. *Biochemistry* **1995**, 34, 7542.
- Ludwig, M. L.; Drennan, C. L.; Matthews, R. G. *Structure* **1996**, 4, 505.
- Waddington, M.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4629.
- Garr, C. D.; Sirovatka, J. M.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5912.
- Hupp, S. S.; Dahlgren, G. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2349.
- Brown, K. L.; Satyanarayana, S. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1366.
- Hamza, M. S. A.; Pratt, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1377.
- Victor, A. A.; Silvia, L.; Kadish, K. M. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 532.
- Byun, J. Ch.; Park, Y. Ch.; Park, Sh. B. *J. Korean Chem. Soc.* **1999**, 43, 257.
- Aguiari, A.; Bullita, E.; Vigato, P. A. *Inorganica Chimica Acta* **1992**, 202, 157.
- Antolovich, M.; Phillips, D. J.; David Rae, A. *Inorganica Chimica Acta* **1995**, 230, 139.
- Aguiari, A.; Tamburini, S.; Vigato, P. A. *Inorganica Chimica Acta* **1997**, 256, 199.
- Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, U.S.A., 1988; p163.
- Liang, B. F.; Chung, C. S. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 572.