

碩士學位論文

Synthesis and Characterization of Cr(III)-, Y(III)-, Nd(III)-, Dy(III)-, and Er(III)- [18] Hexaazamacrocyclic Complexes

指導教授 卞 鍾 轍



濟州大學校 教育大學院

化學教育專攻

李 又 煥

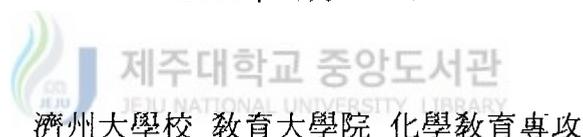
2000年 8月

Synthesis and Characterization of Cr(III)-, Y(III)-, Nd(III)-, Dy(III)-, and Er(III)-[18] Hexaazamacrocyclic Complexes

指導教授 卞 鍾 轍

이 論文을 教育學 碩士學位 論文으로 提出함

2000年 6月 日



李 又 煥

李又煥의 教育學 碩士學位 論文을 認定함

2000年 8月 日

審查委員長 _____ 印

審查委員 _____ 印

審查委員 _____ 印

Cr(III)-, Y(III)-, Nd(III)-, Dy(III)-, Er(III)-[18]hexaazamacrocyclic 착물의 합성과 특성¹⁾

이 우 환

제주대학교 교육대학원 화학교육전공

지도교수 변 종 철

Cr(III)-, Y(III)-, 란탄족(III)-18원 거대고리(hexaaza Schiff base), 2,11,17,26,31,32-hexa-azapentacyclo[25, 3, 1, 1^{12,16}, O^{4,9}, O^{19,24}] dotriaconta-1(31),2,4,6,8,10,12,14,16(32),17,19,21,23, 25,27,29-hexadecane([18]HAM)의 착물은 phthalic dicarboxaldehyde와 2,6-diaminopyridine의 금속 주형 축합반응에 의하여 합성하였다. 즉, lanthanide(III) nitrate를 이용하여 불연속적 일핵 착물로서 [Cr(H₂[18]HAM)]Cl · H₂O, [Y([18]HAM)(NO₃)(OH)(H₂O)](NO₃) · 6.5H₂O, [Nd([18]HAM)(NO₃)(OH)₂](CH₃CN) · (H₂O)₅, [Dy([18]HAM)(NO₃)(OH)(H₂O)]NO₃ · (CH₃CN)(H₂O)₃, [Er([18]HAM)(NO₃)(OH)(H₂O)](NO₃) · (CH₃CN)(H₂O)₆ 등을 얻었다.

이 착물들은 원소분석, 전기 전도도, FAB-질량 분석, 적외선 분광법, 그리고 열중량법 등을 이용하여 화학식과 특성들을 고찰하였다. [18]HAM과 조합에서 다양한 크기의 Cr(III), Y(III), 란탄족(III) 양이온들의 잠재적 주형 역할은 거대고리의 유연성과 고리의 리간드(extra-cyclic ligand)의 입체적 요건에 의한 것이다. 그래서, 금속이온은 거대고리의 주계 원자, 두자리 chelate NO₃, 물분자, 그리고 OH 이온 등과 결합한다.

란탄족(III)-[18]HAM 착물들은 고체상태에서 안정하며, 배위능력이 큰 DMF, DMSO 등의 용매에서도 착물의 금속이온의 해리반응은 불활성이다. 이 착물들은 열적으로도 안정하며, 거대고리 실체는 500℃까지도 금속이온과 함께 유지된다.

1) 본 논문은 2000년 6월 제주대학교 교육대학원 위원회에 제출된 교육학 석사학위 논문임.

목 차

| | |
|--|-----|
| 국문초록 | i |
| List of Table, Figures, and Scheme. | iii |
| I. 서론 | 1 |
| II. 이론 | 2 |
| 1. 적외선 분광법(infrared spectroscopy) | 4 |
| 2. 열분석법(thermal analysis) | 8 |
| 1) 열중량법(thermogravimetric analysis, TGA) | 9 |
| 2) 시차열분석(differential thermal analysis, DTA) | 10 |
| III. 실험 | 15 |
| 1. 시약 및 분석기기 | 15 |
| 2. lanthanide(III)-거대고리 착물 합성 | 15 |
| 3. Y(III)-거대고리 착물 합성 | 17 |
| 4. Cr(III)-거대고리 착물 합성 | 17 |
| IV. 결과 및 고찰 | 18 |
| 1. 거대고리 및 착물 합성 | 18 |
| 2. 용액의 전기 전도도 | 19 |
| 3. lanthanide(III)-, chromium(III)-착물의 FAB 질량 스펙트럼 | 19 |
| 4. 금속-거대고리 착물의 적외선 스펙트럼 | 20 |
| 5. 금속-거대고리 착물의 TGA | 21 |
| V. 결론 | 30 |
| 참고 문헌 | 31 |
| Abstract | 34 |

List of Tables

| | |
|--|----|
| Table 1. Energies of vibrational modes of H ₂ O as a function of sample state and isotope of hydrogen. | 5 |
| Table 2. Character table of C _{2v} point group. | 6 |
| Table 3. Vibrational frequencies(cm ⁻¹) for selected triatomics. | 6 |
| Table 4. Summary of thermal analysis techniques. | 8 |
| Table 5. Cause of exothermic and endothermic peak in differential thermal analysis. | 12 |
| Table 6. Elemental analysis of the Cr(III)-, Y(III)-, Ln(III)-[18]HAM complexes. | 19 |
| Table 7. Characteristic IR absorption(cm ⁻¹) of the Y(III)- and Ln(III)-[18]HAM complexes | 28 |



| | |
|--|----|
| Figure 1. Group stretching frequencies(cm ⁻¹) for selected bonds to hydrogen and chlorine : — =H ; --- =Cl ; (t) =terminal ; (br) =bridging. | 7 |
| Figure 2. Decomposition curve of the MX ₂ · 6H ₂ O run in air atmosphere and heating rate 5°C/min. | 9 |
| Figure 3. Decomposition curve of CaCO ₃ MgCO ₃ mixture system{CaCO ₃ : dissociation pressure 1atm(898°C), MgCO ₃ : dissociation pressure 1atm(540°C)} | 10 |
| Figure 4. Principles of differential thermal analysis. | 11 |
| Figure 5. Peak changes of differential thermal analysis of kaoline for heating rate change. | 12 |
| Figure 6. Phase diagram and differential thermal analysis curve of a mixture of two | |

| | |
|--|----|
| materials. | 13 |
| Figure 7. DTA-TGA curves of MnCO_3 | 14 |
| Figure 8. FAB-mass spectrum of the $[\text{Er}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_6$ complex. | 22 |
| Figure 9. FAB-mass spectrum of the $[\text{Cr}(\text{H}_2[\text{18}]\text{HAM})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ complex. | 23 |
| Figure 10. IR spectrum of the $[\text{Y}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ complex. | 24 |
| Figure 11. IR spectrum of the $[\text{Nd}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})_2] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_5$ complex. | 25 |
| Figure 12. IR spectrum of the $[\text{Dy}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_3$ complex. | 26 |
| Figure 13. IR spectrum of the $[\text{Er}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_6$ complex. | 27 |
| Figure 14. TGA curve of the $[\text{Nd}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})_2] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_5$ run in nitrogen atmosphere and heating rate $20^\circ\text{C}/\text{min}$ | 29 |



| | |
|--|----|
| Scheme 1. Preparation of lanthanide(III)-[18]HAM complexes. | 16 |
|--|----|

I. 서 론

란탄족(lanthanide(III), Ln(III)) 금속이온은 적당한 diamine과 dicarboxyl 전구체의 Schiff base 축합반응을 촉진시키는 능력에 대해 확립되어 있다. 거대고리 리간드(macrocyclic ligand)는 란탄족 및 악티늄족(actinide) 원소와 안정한 착물을 형성하며, 이들 금속이온의 배위화학을 연구하는데 도약판 역할을 한다.^{1, 2, 3}

최근에 란탄족 거대고리 착물은 방사성 약물(radiopharmaceuticals)^{4, 5}로서, 그리고 방사선 면역치료(radioimmunotherapy)^{6, 7}, 방사면역섬광조영술(radioimmunoscintigraphy; γ -섬광조영술), 양전자방출단층촬영술과 같은 의학적 응용 등에 관심을 집중시키고 있다 또한, 이런 착물은 자기공명영상에서 대조강화제(contrast-enhancing agent)^{8, 9, 10, 11}, NMR 이동제(shift reagent)^{12, 13}, 단백질 및 생물학적 양이온에 대한 NMR 이동 및 완화시약¹⁴, 형광면역측정법(fluoroimmunoassay)과 여타 임상적 응용에서 형광시약, 발광면역측정법에서 발광성 표지(luminescent label)^{15, 16}, 그리고 발광단(luminophore) 등으로서 연구가 활발히 진행되고 있다.

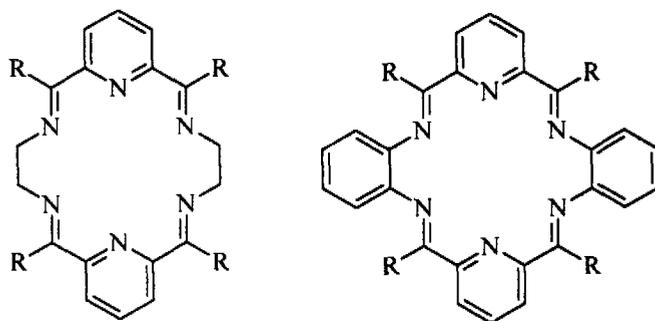
발광성 란탄족 금속-킬레이트(chelate) 리간드 착물은 세포학 및 면역학에서 표지로서, 제안되고 있으며, 발광성 생체표지로서 사용될 것이다. 현재 란탄족 원소 발광성 소식자(probe)는 거대고리 착물과 생물학적 계에서 금속이온자리를 연구하는데 광범위하게 이용되고 있다.^{5, 17}

란탄족 금속(III)-거대고리 착물은 RNA의 효과적 촉매 절단(RNA의 에스테르 교환반응(transesterification))과 같은 응용분야에 관심의 대상이 되고 있다.¹⁸ 동중이핵(homodinuclear) 란탄족-거대고리 착물은 레이저(laser)와 인광물질(phosphors)로 금속과 금속간의 상호작용에 의한 성질과 응용, 복잡한 생체분자(biomolecule) 특성화, 생체분자에서 금속-금속간의 거리와 국부적 배위 대칭성(local coordination symmetry) 결정, 단백질 표면으로부터 활성자리의 깊이 확인 등에 이용되고 있다.

란탄족 및 악티늄족 금속은 높은 배위수(coordination number; C.N.=7~12)의 착물을 형성한다. 이것은 금속-리간드 결합의 이온성과 함께 금속이온의 큰 크기에 기인한다. 금속-리간드 결합에 f -전자의 관여에 대한 연구는 활발하게 수행해야 되는 매력적인 부분이다. 결합 매개변수(bonding parameter)를 탐구하고, 잠재적 응용성을 타진하는 것은 f -구역 금속

이온의 안정한 거대고리 착물을 합성하는데 필요하다. 안정한 착물을 형성하는데 요구되는 적당한 리간드의 밀그립 특성과 함께 거대고리를 설계하는 것은 유용한 과제이다.

6개의 질소 주개원자를 가진 18원 리간드의 착물은 용액에서 금속 해리(metal release)에 대해 불활성이기 때문에 특별히 흥미를 끌고 있다. 그런데, 상단이 방향족성 단위(aromatic head unit, pyridine, furan, phenol)이고 측면이 지방족 사슬인 대칭성 거대고리{L[I]}¹⁹에 대해 노력이 집중된 반면에 측면이 경직형 방향족 사슬(L[II])²⁰일 때 란탄족 착물에 관하여 보고된 바는 미비하다.

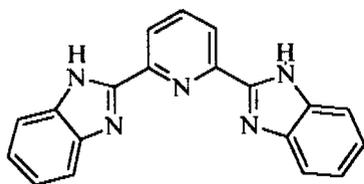


Gray-Hart는 barium perchlorate의 두거대고리착물(bimacrocyclic complex)로부터 금속교환반응에 의해 란탄족금속-aromatic tetraaldimine 착물을 얻었다. Benetollo-Bombieri 등은 란탄족 금속을 주형(template)으로 aromatic tetraketoimine 착물을 얻어 특성화시켰다. 이런 착물에서 실질적 거대고리 구조는 praseodymium dinitrate-perchlorate종의 단결정 X-선 분석에 의해 확립되었다.²⁰

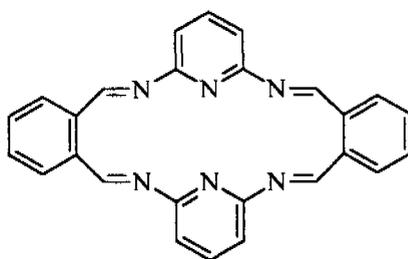
이와같은 란탄족-거대고리 착물 합성시에 란탄족(III)이온의 nitrate(NO₃)는 착물의 생성을 촉진시킨다. 착물의 생성수율이 큰 란탄족 원소일 때 대단히 높지만(La~Nd; 80~60%) 금속이온의 크기가 작아질수록 점차적으로 감소한다(Lu; ~5%). 즉, 금속이온의 크기도 착물 생성의 화학량론(stoichiometry)에 영향을 미친다; 큰 란탄족이온(La~Gd)일 때는 nitrate 이온이 3개 관여하는 [Ln(L[II])(NO₃)₃]·nH₂O(n=0~4.5)이 형성되지만, 작은 이온(Tb~Lu)

일 경우는 nitrate-hydroxide착물, $[Ln(L[II])(NO_3)_{3-x}(OH)_x] \cdot nH_2O (n=0.5 \sim 1.5)$ 이 생성된다. 이런 화학량론의 변화는 대체로 nitrate이온의 입체적 요건으로부터 나타난다. 또한, 크기가 작은 금속이온일수록 가수분해시킬려는 경향이 증가하기 때문이다.

큰 란탄족 원소의 triflate와 acetate도 주형 역할을 하지만, 수율은 상응하는 nitrate의 것보다 작다. 일반적으로 합성은 소량 용해하는 최종 생성물을 형성시키는 배위 음이온(coordinating anion)에 의해 촉진된다. 이와 같은 거동은 L[III]에 상응하는 거대고리 착물의 경우와 상반된다. L[III]는 상당히 잘 용해하는 diacetate chloride종으로 가장 잘 합성된다.



L[IV]



L[V]=[18]HAM

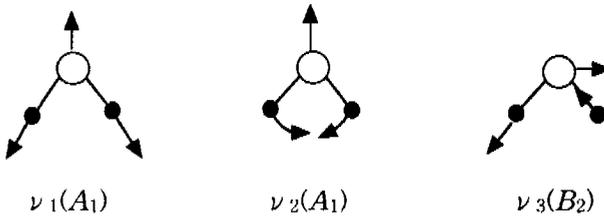
주형 합성법(template synthesis)으로부터 거대고리 착물의 수율은 란탄계열(lanthanide series)에서 오른쪽으로 갈수록 감소하지만, 비거대고리 유기 부산물은 증가한다. 일반적으로 이때 생성되는 2,6-bis(2-benzimidazolyl)pyridine(L[IV])는 자유 염기(free base)와 양성자화염 혹은 비화학량적 금속 첨가생성물로 형성된다.²¹ N-양성자화반응 유기 부산물은 L[III]의 금속주조 합성에 이용될 수 있다.

본 논문에서는 안정한 거대고리 착물을 얻기 위하여 pyridine을 바탕으로 방향족 측면 단위를 지닌 [18]HAM(2,11,17,26,31,32-hexaazapentacyclo[25, 3, 1, 1^{12,16}, O^{4,9}, O^{19,24}]dotriaconta-1(31),2,4,6,8,10,12,14,16(32),17,19,21,23,25,27,29-hexadecane)에 대해 Cr(III), Y(III), Nd(III), Dy(III), Er(III) 이온들의 주형합성결과(template synthesis)를 고찰하였다.

II. 이 론

1. 적외선 분광법(infrared spectroscopy)

적외선 파장은 약 $1\text{mm} \sim 2.5\mu\text{m}$ 범위에 해당한다. 이는 에너지 범위로는 $0.1 \sim 50\text{kJ/mol}$, $0.001 \sim 0.5\text{eV}$, 또는 $10 \sim 4,000\text{cm}^{-1}$ 에 상당한다. 이들 에너지는 일반적으로 전자전이나 이온화 반응, 혹은 화학결합 파괴 등을 유발하기에는 부족하다. 그러나, 이 범위의 파장 흡수는 전형적으로 결합변형(bond deformation)을 일으킬 수 있다. 이런 진동운동은 신축진동(stretching vibration, 핵간 거리에서 진동)과 굽힘진동(bending vibration, 결합각 변화를 유발하는 진동) 등 두 가지 방식으로 대별된다. 물 분자가 취할 수 있는 가능한 진동 변형을 생각해 보면, 어떤 운동이라도 각 원자에 x, y, z 좌표축을 지정함으로써 설명할 수 있다. 그래서, 전체 자유도(degree of freedom)는 $(3 \text{ atom}) \times (3 \text{ dimension}) = 9$ 이다. 그러나, 이 중 3개는 병진운동(translational, 분자의 핵간 거리 혹은 결합각을 변화시키지 않고 위치가 바뀜)이며, 다른 3개는 회전운동(rotational)이다. 기준 진동방식(normal vibrational mode)의 수는 $(3 \times 3) - 6 = 3$ 이다. 일반적으로 기준 방식은 종이 비선형일 경우는 $3n - 6$ 이고 선형일 때는 $3n - 5$ 이다



이들 진동방식에서 한가지 제약은 분자나 이온의 무게 중심(center of gravity)가 바뀌지 않는 것이다. 이 제약조건에서 H_2O 가 취하는 3가지 진동 방식은 유일하게 결정된다. 첫 번째와 세 번째 진동방식(ν_1, ν_3)는 결합길이의 변화를 포함하고, ν_2 는 순수한 굽힘 진동 방식이다. 그래서, ν_2 는 3개의 진동 방식 중 가장 낮은 에너지이다. 이들 진동에 해당하는 적외선 띠의 위치는 동위원소와 물리적 상태(분자간 상호작용이 결합에너지에 영향을 미침)에 따라 달라진다.

Table 1. Energies(cm^{-1}) of vibrational modes of H_2O as a function of sample state and isotope of hydrogen.²²

| Species | $\nu_1(A_1)$ | $\nu_2(A_1)$ | $\nu_3(A_1)$ |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | 3657 | 1595 | 3756 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | 3450 | 1640 | 3615 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ | 3400 | 1620 | 3220 |
| $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ | 2671 | 1178 | 2788 |
| $\text{D}_2\text{O}(\text{s})$ | 2495, 2336 | 1210 | 2432 |
| $\text{T}_2\text{O}(\text{g})$ | - | 996 | 2370 |

이들 진동의 대칭성은 C_{2v} 지표표(character table ; [Table 2])의 도움을 받아 지정할 수 있다. 이는 다음의 이유 때문에 중요하다. 모든 분자진동이 실제로 일어날 가능성이 모두 똑같은 것은 아니라는 것을 양자역학과 군론(group theory)으로 보여줄 수 있다. 주어진 에너지의 광자가 흡수될 확률은 선택규칙(selection rule)에 의해 결정된다. 결과적으로 진동방식은 비교적 가능성이 있을 때 주로 “활성(active)” 혹은 “허용(allowed)”이라는 말로 묘사되고, 비교적 가능성이 없을 때는 “비활성(inactive)” 또는 “금지(forbidden)”라고 칭한다. 단일진동에 의해 쌍극자 모멘트(dipole moment)가 변하게 되면 그 때는 IR 분광학에서 이것은 허용된다.²³ Raman 분광학에서는 분자 편극률(polarizability)에 변화가 생기면 진동이 허용된다. 많은 진동이 쌍극자에는 영향을 주면서 편극률에는 영향을 주지 않거나 그 반대의 경우가 있기 때문에 이들 두 기술은 상호 보완적인 면이 아주 크다.

지표표는 허용된 전이와 금지된 전이를 알아내는 쉬운 방법을 제공해 준다. 지표표의 오른쪽에 나와 있는 x, y, z 벡터는 적외선-활성 대칭성을 확인시켜준다. 예를 들어 C_{2v} 점군에서 x 벡터는 B_1 , y 는 B_2 , z 는 A_1 기약표현으로 변환한다. 그러므로 A_1, B_1, B_2 대칭을 갖는 진동방식은 적외선-활성이다.

Raman 분광학의 경우에는 이성분함수($xy, zx, yz, x^2, y^2, z^2$ 또는 이들의 조합)으로 활성 표현을 확인할 수 있다. C_{2v} 대칭에서 보면 이성분 함수는 모두 기약표현에 미치고 있다. 혼란 경우는 아니지만 H_2O 의 모든 기준 진동운동은 적외선과 Raman 분광학에서 둘 다 활성이다. 여러 가지 삼원자 분자계에 대한 적외선 자료는 [Table 3]에 수록되어 있으며, 힘상수와 결합세기 사이에 상호관계가 있다

Table 2. Character table of C_{2v} point group.

| C_{2v} | E | C_2 | $\sigma_v(xz)$ | $\sigma'_v(yz)$ | | |
|----------|-----|-------|----------------|-----------------|----------|-----------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z | x^2, y^2, z^2 |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z | xy |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | x, R_y | xz |
| B_2 | 1 | -1 | -1 | 1 | y, R_x | yz |

Table 3. Vibrational frequencies(cm^{-1}) for selected triatomics.²⁴

| Linear Triatomics | | | | Angular Triatomics | | | |
|-------------------|---------|---------|---------|--------------------|---------|---------|---------|
| | ν_1 | ν_2 | ν_3 | | ν_1 | ν_2 | ν_3 |
| BeF ₂ | 680 | 345 | 1555 | SnF ₂ | 593 | 197 | 571 |
| BeCl ₂ | 390 | 250 | 1135 | PbF ₂ | 531 | 165 | 507 |
| XeF ₂ | 497 | 213 | 555 | PbCl ₂ | 297 | - | 321 |
| CO ₂ | 1337 | 667 | 2349 | SF ₂ | 825 | 358 | 799 |
| CS ₂ | 658 | 397 | 1533 | SCl ₂ | 518 | 208 | 526 |
| NNO | 2224 | 589 | 1283 | NO ₂ | 1318 | 749 | 1610 |
| I ₃ | 114 | 52 | 145 | NH ₂ | 3270 | 1556 | 3323 |
| | | | | H ₂ S | 2615 | 1183 | 2627 |
| | | | | O ₃ | 1135 | 716 | 1089 |

기본 배위 분석의 복잡성은 원자의 수가 증가할수록 급격히 증가한다. 그 결과 기본 배위 분석은 낮은 대칭성을 갖는 분자에서는 실행할 수 없다. 그런 경우에 구조에 대한 유용한 정보를 작용기 주파수(functional group frequency)에서 얻을 수 있다. 몇 가지 무기 수소화물이나 염화물의 작용기 주파수는 [Figure 1]에 소개하였다. 각 결합 형태에 대해 범위가 규정된 것은 주어진 진동수의 위치가 결합의 성질에 따라 변하기 때문이다. 예를 들어 borane 과 heteroborane 무기화합물에서 가교 수소(B-H-B단위)는 전형적으로 $1,600\sim 2,100\text{cm}^{-1}$ 범위의 신축진동수를 갖는다. 그러므로, 이들은 말단 B-H 신축진동($2,450\sim 2,650\text{cm}^{-1}$)으로부터 쉽게 구별된다.

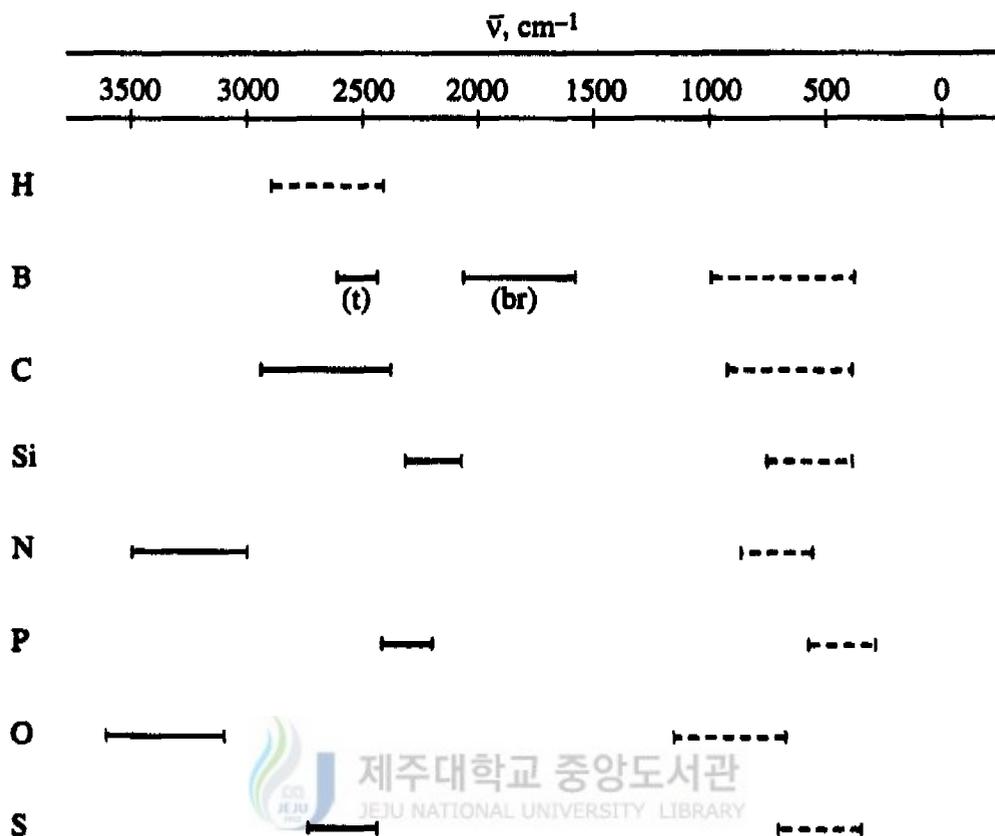


Figure 1. Group stretching frequencies(cm^{-1}) for selected bonds to hydrogen and chlorine
 : — =H ; --- =Cl ; (t) =terminal ; (br) =bridging

2. 열분석법(thermal analysis)

열분석법은 온도를 일정한 속도로 증가시키면서 시료의 물성을 연속적으로 측정하는 방법이다. 즉, 시료의 물리화학적 성질을 어떤 정해진 온도에서 측정했을 때, 그 측정된 성질이 온도의 함수로서 현저히 변화하면 측정시료에 대해 유용한 정보를 얻게 될 것이다. [Table 4]에 열분석법의 종류, 측정될 물리화학적 parameter 및 측정장치를 예시하였다.

Table 4. Summary of thermal analysis techniques

| 명 칭 | 온도의 함수로서 측정되는 parameter | 사 용 장 치 |
|---------------|-------------------------|----------------------------|
| 열중량측정(TGA) | 중량 | 열천칭 |
| 미분열중량측정(DTG) | 중량의 1차 미분 | 열천칭 |
| 시차열분석(DTA) | 시료와 표준물질 사이의 온도차 | 시차열분석장치 |
| 미분시차열분석 | 위 온도차의 1차 미분 | 시차열분석장치 |
| 시차주사열량측정(DSC) | 시료 또는 표준물질에 공급되는 열 | 시차주사열량장치 |
| 발생기체분석(EGA) | 발생기체의 성질, 량 | 질량분석계 gas chromatograph |
| 열팽창측정 | 팽창계수 | 열팽창계 |
| 고온X선회절 | 면각격 | X선회절계 |
| 전기전도도 | 기체저항 | bridge |
| 비열측정 | 비열 | 차동열량계 |
| 온도적정 | 온도 변화-시간(또는 적정액량) | 온도적정장치 |

1) 열중량법(thermogravimetric analysis, TGA)

열중량법은 어떤 시료를 일정속도로 가열하면서 그 중량 변화를 연속적으로 측정하는 방법으로, 이 때 얻어지는 감량곡선으로부터 다음과 같은 다양한 자료를 얻을 수 있다.

- (1) 시료의 열(분해)반응의 과정
 - 결정수, 탈수량의 측정
 - 열분해반응의 과정
- (2) 휘발성물질의 생성을 동반하는 열분해 및 고상반응의 연구
- (3) 고체와 기체와의 반응의 연구에 응용
- (4) 융점, 비점의 결정
- (5) 열분해 및 중발, 승화를 이용한 고체혼합물의 분석

전형적인 감량곡선의 예로서 $\text{MX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 것을 택하여 관찰 방법을 [Figure 2]에서 언급하고, [Figure 3]에서는 $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ 의 혼합계에 있어서의 감량곡선에 대해 기술한다.

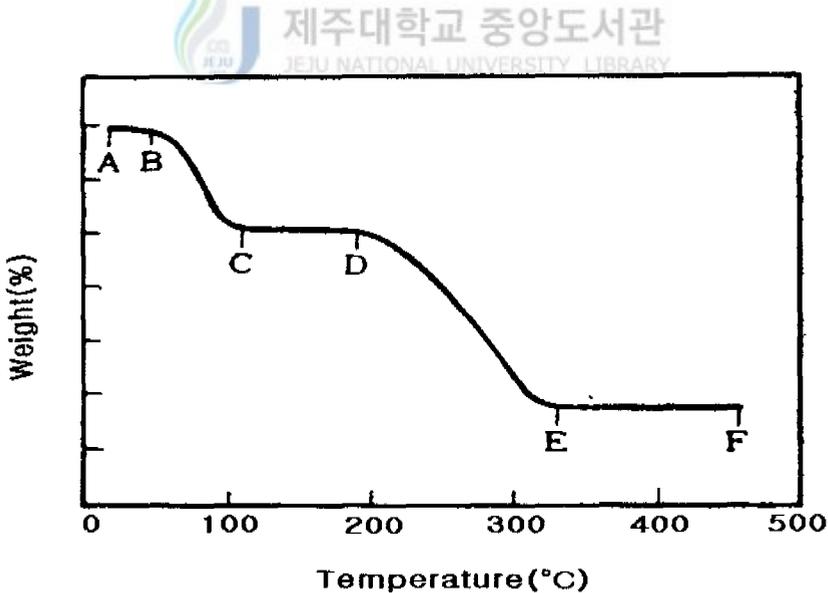


Figure 2. Decomposition curve of the $\text{MX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ run in air atmosphere and heating rate $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

A로부터 B까지는 시료는 안정하며 중량 변화는 없다. B로부터 시료는 중량이 감소하기 시작하며 C에서 이 변화 과정이 완료된 최초의 중량 감소는 시료 1몰당 6몰의 물이 떨어져 나간 것으로 생각된다(탈수반응) C로부터 D까지는 화합물은 안정하며 곡선은 수평인 중량 수준을 나타낸다 D를 지나면 시료는 다시 분해를 일으켜 E로부터 F에 달하는 다른 중량수준을 나타낸다. 이 과정에서 발생하는 기체를 분석하면 어떤 분해반응이 일어나는지 고찰할 수 있고 시료의 조성도 알 수 있다. E-F간의 중량 수준은 산화물 MO의 조성을 갖는 것으로 생각된다.

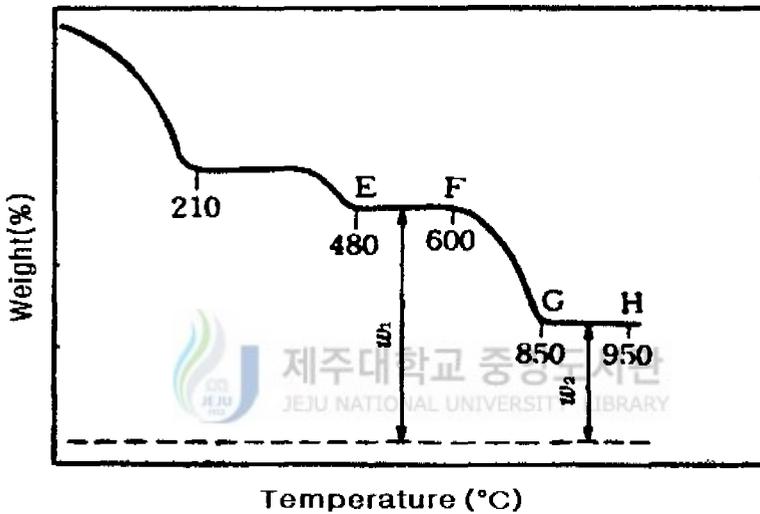
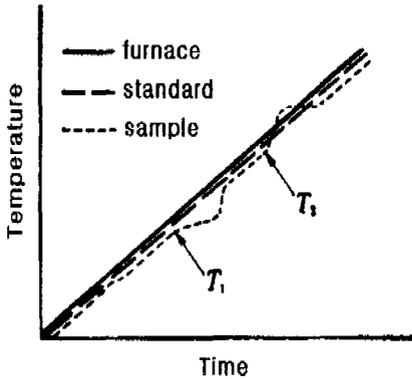


Figure 3. Decomposition curve of CaCO_3 MgCO_3 mixture system(CaCO_3 : dissociation pressure 1atm(898°C), MgCO_3 : dissociation pressure 1atm(540°C))

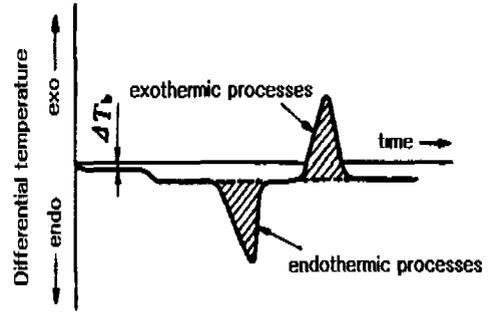
CaCO_3 MgCO_3 의 축축한 혼합물계에서 210°C 까지는 탈수반응 과정이고, E-F간은 MgO 와 CaO 의 혼합물에 대응하며, G-H간은 MgO 와 CaO 와의 혼합물에 대응한다. 차 w_1-w_2 는 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ 사이에서 탄산칼슘이 분해함으로써 발생하게 되는 CO_2 와 같다.

2) 시차열분석(differential thermal analysis, DTA)

시차열분석이란 정속으로 온도를 증감시키는 과정에서 시료와 기준물질과의 열거동의 차에 의한 온도차를 시간 또는 온도에 대하여 기록하는 기법이다. 시차열분석의 원리를 [Figure 4]에 나타냈다. 발열인지 혹은 흡열인지는 측정계에 의하여 다르게 관찰되며 그것을 정리하면 [Table 5]와 같다.



(a) time changes of temperature



(b) time changes of differential temperature

Figure 4. Principles of differential thermal analysis.

기준물질의 온도는 일정 속도로 상승한다. 한편 시료는 T_1 에 달하면 온도의 상승이 기준물질에 비하여 일시적으로 늦어지지만 T_2 에서는 그 역으로 나타난다. 이 온도 상승이 일시적으로 늦어지는 것은 시료가 열을 흡수하기 때문이며, 또한 온도 상승이 일시적으로 빠른 것은 열을 발생하기 때문이다. 그런데, 기준물질과 시료의 온도차(시차온도 ΔT)를 취하면 (b)와 같은 곡선(DTA곡선)이 얻어진다

DTA의 측정결과에 영향을 미치는 인자를 고찰해 볼 때, DTA곡선상의 peak의 형, 위치 및 면적은 ①시료량, ②열전도도, ③비열, ④입자의 지름, ⑤충진도, ⑥노(爐)의 분위기, ⑦승온속도 등에 의하여 영향을 받기 때문에 재현성이 있는 결과를 얻는 데는 위에 열거한 사항에 충분히 주의할 필요가 있다. 예를 들면, 승온속도가 변했을 때의 결과는 [Figure 5]와 같다. 일반적으로 승온속도를 크게 하면 peak가 극대로 되는 온도는 고온쪽으로 기울고 날카롭게 되지만, peak의 분해능은 나빠져 2개의 인접한 peak의 한쪽이 다른 한쪽에 감추어질 수 있다.

Table 5. Cause of exothermic and endothermic peak in differential thermal analysis.

| 현상 (물리적원인) | 흡열 | 발열 | 현상 (화학적원인) | 흡열 | 발열 |
|---------------|----|----|---------------|----|----|
| 결정전이 | ○ | ○ | 화학흡착 | | ○ |
| 용해 | ○ | | 석출 | ○ | |
| 기화 | ○ | | 탈수 | ○ | |
| 승화 | ○ | | 분해 | ○ | ○ |
| 흡착 | | ○ | 산화도저하 | | ○ |
| 탈착 | ○ | | 산화(gas 中) | | ○ |
| 흡수 | ○ | | 환원(gas 中) | ○ | |
| | | | 산화환원반응 | ○ | ○ |
| | | | 고상반응 | ○ | ○ |

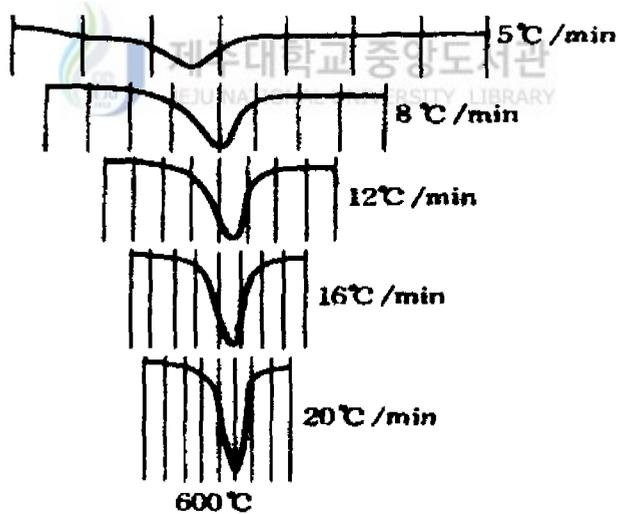


Figure 5. Peak changes of differential thermal analysis of kaoline for heating rate change.

여기서 다음과 같은 것들을 고찰·분석 할 수 있으며,

- (1) 결정전이와 2차전이([Table 5] 참조)
- (2) 용해, 증발 등의 상변화를 추적
- (3) 분해, 산화환원, 고상반응 등의 연구

분석 의뢰상의 유의점을 꼭 염두에 두어야 한다.

- (1) 시료는 수십 mg~수백mg/회를 준비
- (2) 시료번호, 소속, 성명, 의뢰 연월일을 명기
- (3) 시료명, 성분(농도, 순도 등), 유래(조제법), 형상(분말·입체·박명 등), 특성(독성, 부식성, 흡습성, 방사성의 유무 등)을 기록
- (4) 측정의 목적 및 조건(측정의 온도 범위, 측정시의 분위기 등)을 기록
- (5) 참고 문헌 및 자료가 있으면 첨부

상태도에 관한 측정 예를 [Figure 6], $MnCO_3$ 의 DTA-TGA 동시 분석 예를 [Figure 7]에 나타냈다.

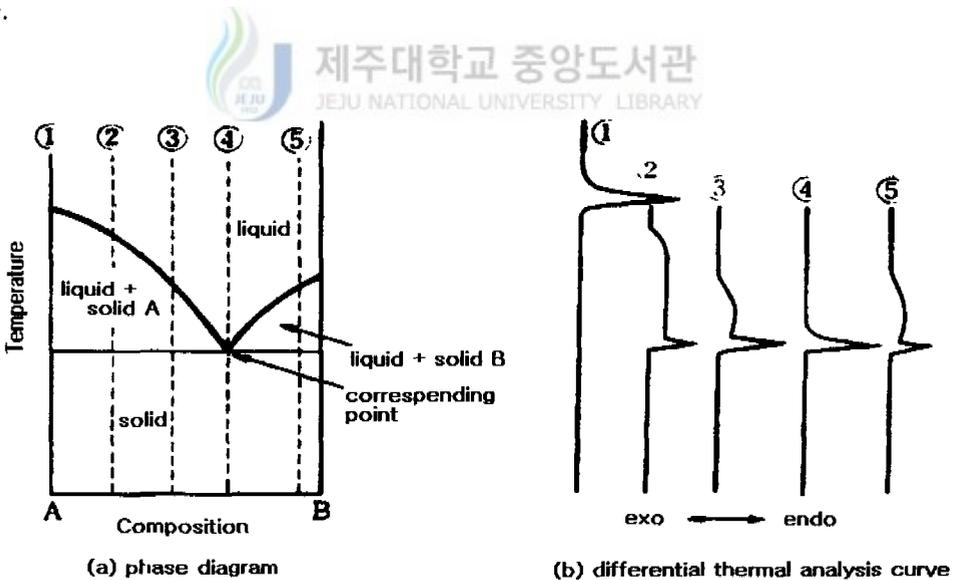


Figure 6. The phase diagram and differential thermal analysis curve for a mixture of two material

공정의 경우는 그림과 같이 승온과정에서는 처음에 공정용해에 의한 예리한 peak가 나타나고, 그 후에 통상의 고용체의 경우와 같은 폭넓은 peak가 이어진다. 성분비를 변화시켜 이들 시차열분석곡선을 구하면 동종의 전이-용해의 경우에는 peak의 크기에 대하여도 연속적인 변화가 나타난다. 다음 이렇게 하여 추정된 상도가 상물에 위배되지 않고 얻어진 시차열 분석곡선을 잘 설명하고 있는지 여부를 검토한다.

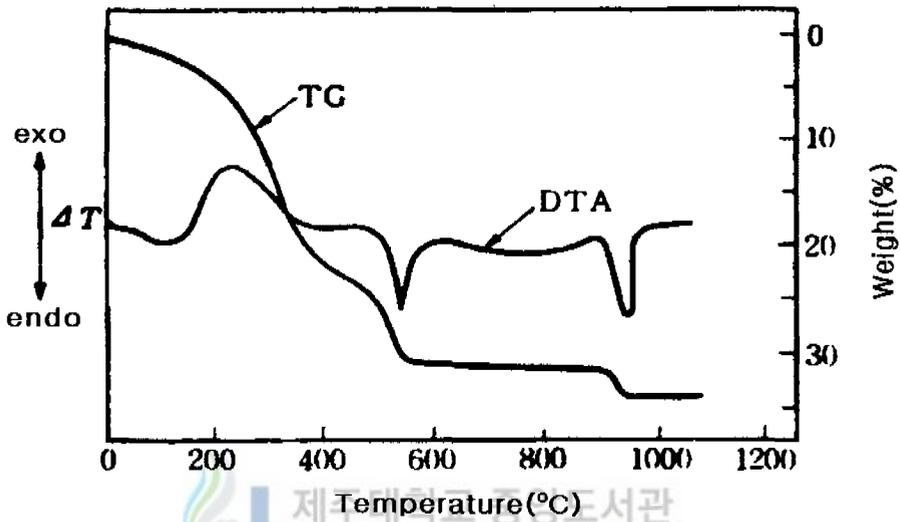


Figure 7. DTA-TGA curves of $MnCO_3$

DTA는 TGA와 조합하여 씬으로써 얻어지는 정보량이 증가한다. 그림에서는 중량 감소에 따른 산화물의 조성변화를 분말X선회절에 의해 명확하게 한 것도 함께 나타내었으며 이로 부터 4가의 MnO_2 가 존재하는 것을 알 수 있다. DTA의 550°C에 있어서의 peak는 $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ 의 분해반응에 대응한다. 제2의 흡열peak $T_{max}=970^\circ C$ 는 산화상태의 변화, 즉 $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ 이다.

Ⅲ. 실험

1. 시약 및 분석기기

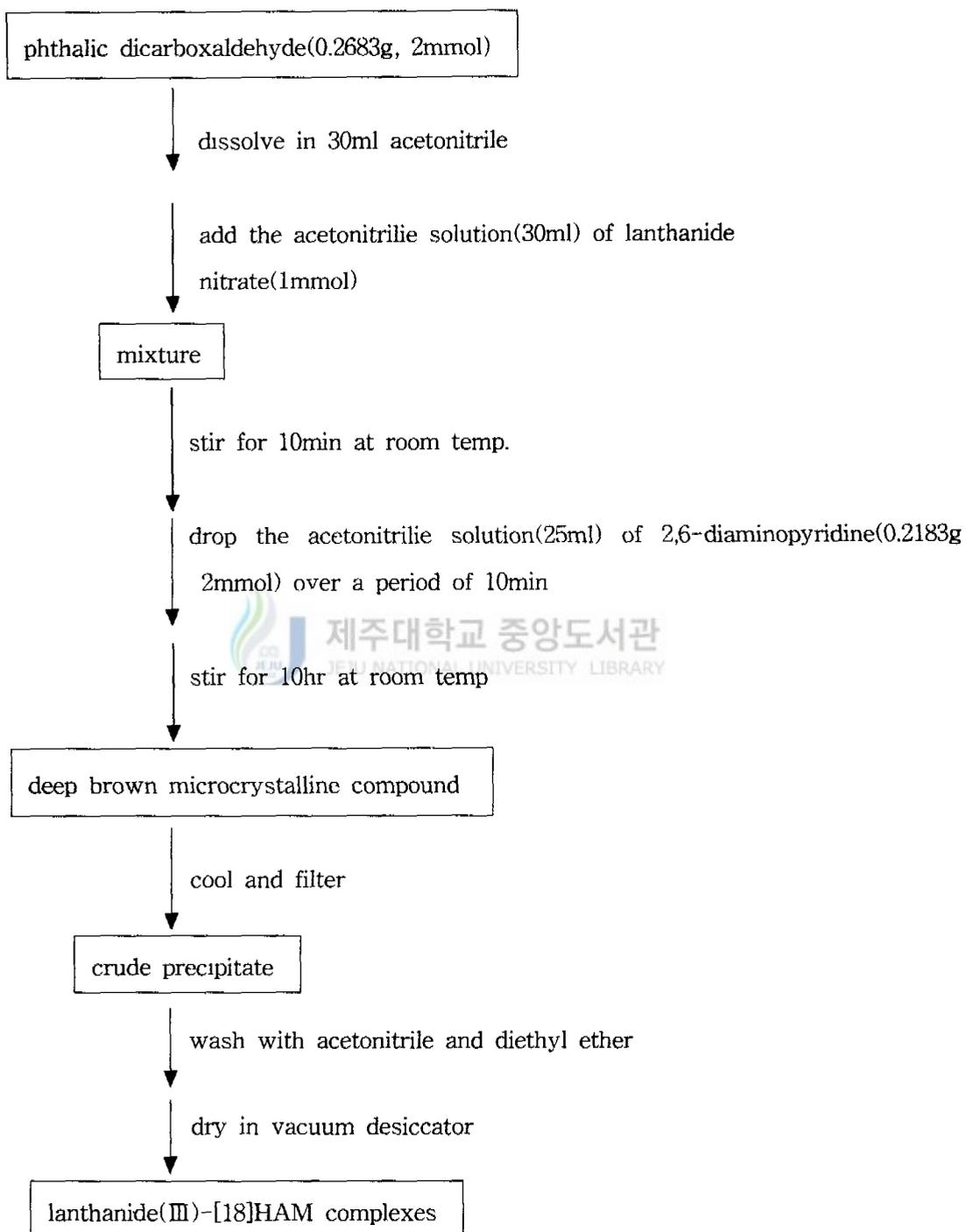
실험에 이용한 시약은 phthalic dicarboxaldehyde, 2,6-diaminopyridine, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CrCl_3 , acetonitrile, diethyl ether, HClO_4 , DMSO, DMF, 그리고 methanol 등으로 Aldrich 혹은 Sigma 제품을 사용하였다.

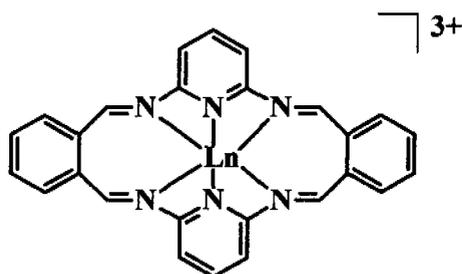
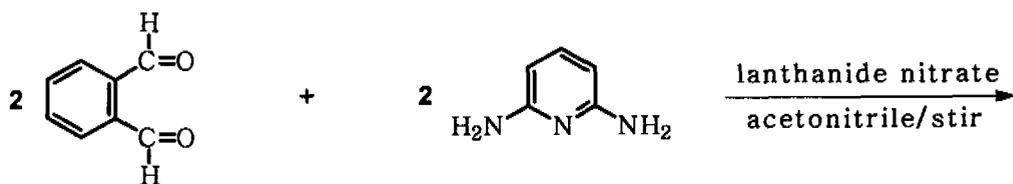
착물들은 Elementar Analysensysteme (GmbH Vario EL)을 사용하여 원소분석을 하였고, DMSO 용액하에서 ORION Model 162 Conductivity Temperature Meter를 사용하여 전기전도도를 측정하였다. 질량스펙트럼은 VG70-VSEQ FAB Mass Spectrometer(VG Analytical, UK)로 측정하였는데, 이 때 FAB condition으로 FAB source와 matrix은 각각 35keV Cs⁺ ion beam과 DMF/NBA를 사용하였다. 적외선 스펙트럼은 FT-IR Spectrometer(Bio-Red FTS60)으로 측정하였다 열분석은 Thermogravimetric Analyzer(TGA 2050, TA Instruments)로 승온온도 20°C/min를 유지하여 측정하였다.

2. lanthanide(Ⅲ)-거대고리 착물 합성

이들 착물의 합성은 V. Arul Joseph Aruna & V. Alexander법을 다소 수정·실시하였다.²⁵ phthalic dicarboxaldehyde(0.2683g, 2mmole)의 acetonitrile(30ml)용액에 lanthanide(Nd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+}) nitrate (1mmol)의 acetonitrile(30ml) 용액을 첨가한다. 이 혼합 용액을 실온에서 10분 정도 교반시킨 후에 2,6-diaminopyridine(0.2183g, 2mmol)의 acetonitrile(25ml) 용액을 천천히 적가한다. 이 때 적가 시간은 10분 이상 소요되며, 이 반응 혼합물은 10시간 이상 교반시킨다. 이것을 실온까지 냉각시켜 여과한 후에 acetonitrile과 diethyl ether로 세척한다 이 때 acetonitrile은 Fisher(HPLC grade)제품을 CaH_2 로 처리하여 이용한다.

Scheme 1. Preparation of lanthanide(III)-[18]HAM complexes.





skeleton of Ln(III)-[18]HAM complexes
; omitted exocyclic ligands and counter ions

3. yttrium(Y^{3+})-거대고리 착물 합성

lanthanide(III) 거대고리 착물 합성 방법과 유사하며, lanthanide(III) nitrate 대신에 yttrium(III) nitrate를 이용한다.

4. chromium(Cr^{3+})-거대고리 착물 합성

phthalic dicarboxaldehyde(0.26826g, 2mmol) DMF(30ml)용액에 CrCl_3 (0.1584g, 1mmol)을 천천히 첨가한다. 이 혼합 용액을 2시간 정도 환류시킨 후에 2,6-diaminopyridine의 DMF용액(0.21826g, 2mmole/25ml)을 서서히 적가한다. 이 경우에 용액 첨가 시간은 10분 정도 걸리며 이 반응 혼합 용액은 10시간 이상 환류시킨다. 그리고 이 용액에서 DMF 용매를 다소 증발시킨 후 diethyl ether(20ml)를 첨가하여 침전물을 얻는다. 이 결과를 여과한 다음에 methanol과 diethyl ether로 3회 이상 세정한다.

IV. 결과 및 고찰

1. 거대고리 및 착물 합성

주형합성법(template synthesis)으로는 “2+2” 대칭성 거대고리 착물을 얻을 수 없는 경우가 가끔 있어 거대고리 리간드로부터 착물을 합성한다. 그러나, 거대고리의 용해도가 좋지 못하여 금속과 리간드 간의 반응시에 문제가 야기될 수 있다. 이와같은 상황에서는 적당한 유기전구체의 단계별 반응에 의해 합성한 거대고리를 분리하지 않은 채로 란탄족 염으로 처리함으로써 착물을 얻을 수 있다. 2,6-diformyl-4-chlorophenol과 polyamine으로부터 대칭 “2+2” 거대고리와 이의 착물 및 비대칭 거대고리를 합성할 수 있다. 염기(LiOH 혹은 NaOH)를 이용하면 거대고리로부터 탈양성자화반응이 일어남으로서 nitrate 등의 음이온을 포함하는 착물 생성이 촉진될 수 있다. 염기가 존재하지 않을 때는 작용하는 리간드는 중성 상태이며, chelate로 2개의 nitrate이온을 포함하는 착물로 된다.

lanthanide(III)(Dy, Nd, Er), yttrium(III), chromium(III) 이온은 2,6-diaminopyridine과 phthalic dicarboxaldehyde의 Schiff base 축합반응을 촉진시켜 “2 + 2” 대칭성 거대고리 ([18]HAM) 착물을 형성한다. 이 착물들은 $[\text{Nd}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})_2] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_5$, $[\text{Dy}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_3$, $[\text{Er}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_6$, $[\text{Y}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, 그리고 $[\text{Cr}(\text{H}_2[\text{18}]\text{HAM})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 형태로 얻을 수 있으며, 이 때 수율은 65~76% 정도된다. lanthanide(III) nitrate 존재하에 Schiff base 축합반응이 무수 ethanol 혹은 methanol에서 실시하면, 확실치 않은 조성을 가진 화합물이 얻어진다. 그러나, 용매로서 무수 acetonitrile를 이용하면, 불연속적 일핵 착물이 순수하게 생성된다.

각 금속이온의 이온반지름과 배위수(C. N.), Cr^{3+} 75.5pm(C. N = 6) ; Y^{3+} 104pm(C. N = 6), 121.5pm(C. N. = 9) ; Nd^{3+} 112.3pm(C. N. = 6), 141pm(C. N. = 12) ; Dy^{3+} 105.2pm(C. N. = 6), 122.3pm(C. N. = 9) ; Er^{3+} 103pm(C. N. = 6)를 살펴볼 때 Cr^{3+} 일 때 크기가 가장 작지만 Cr(III)-[18]HAM 착물이 얻어진다. [18]HAM과 상호작용에서 다양한 크기의 Cr(III), Y(III),

Nd(III), Dy(III), Er(III) 양이온들이 주형 역할을 할 수 있는 것은 거대고리의 유연성과 고리의 리간드의 입체적 조건이 순응하기 때문이다.

Table 6. Elemental analysis of the Cr(III)-, Y(III)-, Ln(III)-[18]HAM complexes.

| Compound(%) | 수득률 (%) | Calc.(%) | | | Found(%) | | |
|---|---------|----------|------|-------|----------|------|-------|
| | | C | H | N | C | H | N |
| $[\text{Cr}(\text{H}_2[18]\text{HAM})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ | 40 | 59.78 | 4.60 | 16.09 | 60.28 | 4.55 | 16.11 |
| $[\text{Y}([18]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ | 76 | 40.03 | 4.36 | 14.36 | 39.88 | 3.76 | 14.37 |
| $[\text{Nd}([18]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})_2] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_5$ | 74 | 43.55 | 4.35 | 15.24 | 43.60 | 4.03 | 15.13 |
| $[\text{Dy}([18]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_3$ | 72 | 40.43 | 3.61 | 15.16 | 40.68 | 3.97 | 14.76 |
| $[\text{Er}([18]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_6$ | 65 | 37.76 | 4.05 | 14.16 | 37.76 | 3.89 | 14.29 |



2. 용액의 전기 전도도

yttrium(III)-, Ln(III)- 거대고리 착물의 몰전도도(molar conductivity)가 DMF 용액에서 약 $\sim 92 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ 정도의 값을 가지기 때문에 1 : 1 전해질로 생각할 수 있으며, 착물은 $[\text{Y}([18]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ 등으로 표현할 수 있다.

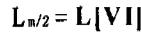
3. chromium(III)-, lanthanide(III)-착물의 FAB 질량스펙트럼

착물의 FAB질량 스펙트럼은 분자이온(molecular ion)에 해당하는 봉우리(peak)를 포함하고 있다. 분자이온은 고리의 리간드(extra-cyclic ligand)를 잃음으로서 $[\text{Ln}(\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$, $[\text{Ln}(\text{HAM})(\text{H}_2\text{O})]^+$ 조각(fragment)들이 형성된다. 그리고, $[\text{Ln}(\text{HAM})]^+$ 은 탈금속반응(demetallation)에 의해 $[(\text{HAM}) + n \text{H}]^+$ 종으로 된다. 즉, 대부분의 착물에서 거대고리 리간드는 FAB

조건에서 탈금속반응 동안에 환원된다. 토막종으로부터 nitrate이온의 제거는 63의 질량 손실로서 확인할 수 있다. 이런 종들은 FAB 질량스펙트럼에서 잘 관찰될 수 있다.

Er(III)-[18]HAM 착물에서 $[[\text{Er}([18]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_6]$ 는 분자이온으로서 897.9m/z에서 발견되었다([Figure 8]). 840.0, 767.0, 749.0, 663.3m/z peak는 각각 $[\text{Er}([18]\text{HAM})(\text{NO}_3)_2(\text{OH})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_4 + \text{H}]^+$, $[\text{Er}([18]\text{HAM})(\text{NO}_3)_2(\text{OH})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, $[\text{Er}([18]\text{HAM})(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, $[\text{Er}([18]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}]^+$ 에 해당하는 토막종 peak들이다. 이들 란탄족 금속을 함유하고 있는 개개의 종에는 금속의 다양한 동위원소들(^{162}Er , ^{164}Er , ^{166}Er , ^{167}Er , ^{168}Er , ^{170}Er) 때문에 한 조(cluster)의 peak가 존재한다.

본 논문에 적용한 FAB 조건하에서는 금속이온의 크기가 가장 '작은 Cr^{3+} ' 이온일 때 탈금속반응과 거대고리의 반토막 종의 형성이 용이하게 진행될 것이다([Figure 9]). 여기서 거대고리 반토막 종은 phthalic dicarboxaldehyde와 2,6-diaminopyridine이 2 : 2 몰비로 반응한 것이 아니고 1 : 1 몰비로 결합한 생성물($L_{m/2} = L[\text{VI}]$)에 상당한다. 이러한 사실은 Cr^{3+} 이온



의 반지름이 가장 작아 거대고리가 심하게 찌그러진 상태이기 때문에 용이하게 금속이온이 해리되고 거대고리는 이등분 조각으로 되기 쉬운 결과일 것이다.

4. 금속-거대고리 착물의 적외선 스펙트럼

거대고리와 이의 착물에 대한 IR 스펙트럼에는 $-\text{NH}_2$ 와 $>\text{C}=\text{O}$ 작용기의 특성 흡수 peak가 나타나지 않는다([Figure 10 ~ 13]). $\sim 1,625\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되는 강한 흡수 띠는 ν ($\text{C}=\text{N}$)에 기인하며^{22, 23, 24}, $\sim 1,580\text{cm}^{-1}$, $\sim 1,460\text{cm}^{-1}$ 부근에서 확인되는 흡수는 pyridine환의 진동에 의한 것으로 주위 흡수띠와 혼합되어 분명치가 않다.^{22, 25} 이 때 $1,460\text{cm}^{-1}$ 부근에서

확인되는 흡수띠는 배위 nitrate 이온에 의한 흡수 때문에 불명료하게 될 수 있다. 배위 물 분자의 $\nu(\text{OH})$ 진동은 $3,218\text{cm}^{-1}$ 부근에서 관찰 할 수 있다.^{22, 26} $1,650\text{cm}^{-1}$ 에서 일어날 것으로 예측되는 H-O-H 굽힘방식(bending mode)은 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 의 강한 흡수에 의해 모호하게 된다.²²

aqua-, hydroxo-착물의 $\nu(\text{Ln}-\text{O})(\text{OH}_2$ 혹은 $\text{OH})$ 진동에 상당하는 중간세기의 흡수띠는 $415\sim 426\text{cm}^{-1}$ 영역에서 관찰할 수 있다.²² nitrate-착물에서는 배위 및 이온성 nitrate의 특이적인 흡수띠를 확인할 수 있다. $\sim 1,460\text{cm}^{-1}$, $1,307\text{cm}^{-1}$ 에서 띠는 배위 nitrate이온의 $\nu(\text{N}=\text{O})(\nu_1)$, $\nu_a(\text{NO}_2)(\nu_3)$ 에 각각 상응한다.^{21, 22, 26, 27} $\sim 1,030\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되는 $\nu_s(\text{NO}_2)(\nu_2)$ 은 bidentate chelating nitrate의 특성에 상당한다. nitrate의 신축 기본 진동의 분리정도($\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$)는 monodentate와 bidentate chelating nitrate를 구별하는 기준으로 이용될 수 있다. $\Delta\nu$ 은 nitrate 리간드의 배위가 monodentate로부터 bidentate 혹은 bridging 리간드로 변함에 따라 증가한다. 본 실험에서 관찰된 분리정도, $\Delta\nu \approx 150\text{cm}^{-1}$ 이며, 이는 nitrate 이온이 bidentate 리간드로 중심금속에 결합되어 있음을 암시한다. 일반적으로 NO_3 는 lanthanide(III)이온과 chelate 착물을 형성한다 이온성 nitrate의 특성으로는 강하면서 날카로운 띠가 $1,380\text{cm}^{-1}$ 부근에서 관찰된다.²⁶



5. 금속-거대고리 착물의 TGA

$\text{Ln(III)}-[18]\text{HAM}$ 착물들의 높은 열 안정성은 열함량 분석(thermogravimetric analysis)로부터 관찰할 수 있다 Nd(III) 착물의 경우에 첫 번째 단계($\sim 340^\circ\text{C}$)에서 격자용매로 존재하는 물 5분자와 CH_3CN 2분자들이 떨어지는데 기인하는 19.86% 무게 감소가 나타난다. 그리고 두 번째 단계($340\sim 590^\circ\text{C}$)에서는 고리의 리간드(1개의 NO_3 , 2개의 OH 이온)들의 분해와 관련하여 15.56% 무게 감소가 일어났다. 600°C 이상 온도에서 거대고리 리간드의 분해에 상당하는 무게 감소를 보여준다. $[\text{Nd}([18]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})_2] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_5$ 의 TGA curve는 [Figure 14]와 같다.

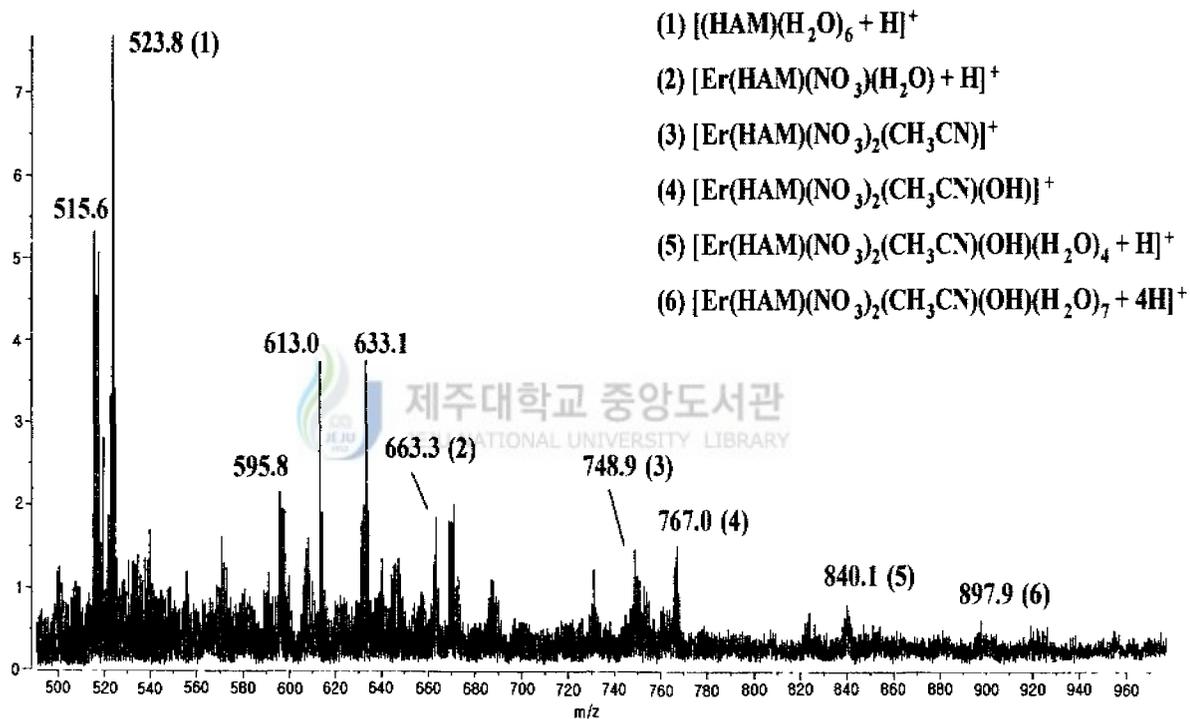


Figure 8. FAB-mass spectrum of the $[\text{Er}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_6$ complex.

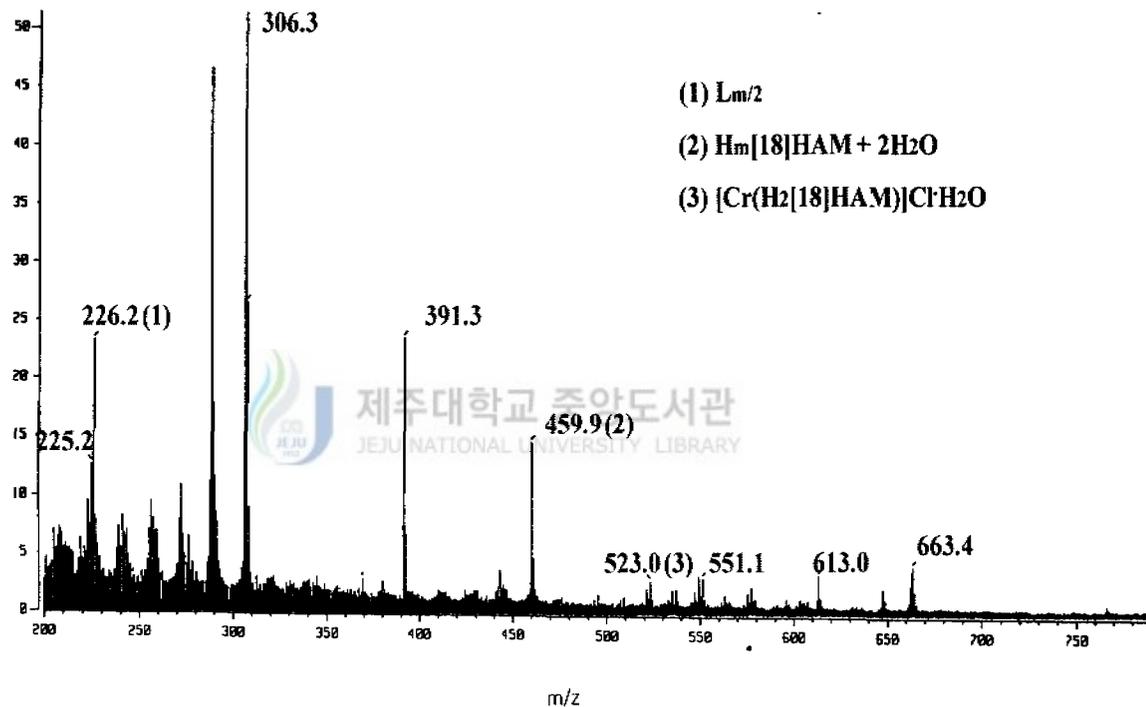


Figure 9. FAB-mass spectrum of the $[Cr(H_2[18]HAM)]Cl \cdot H_2O$ complex.

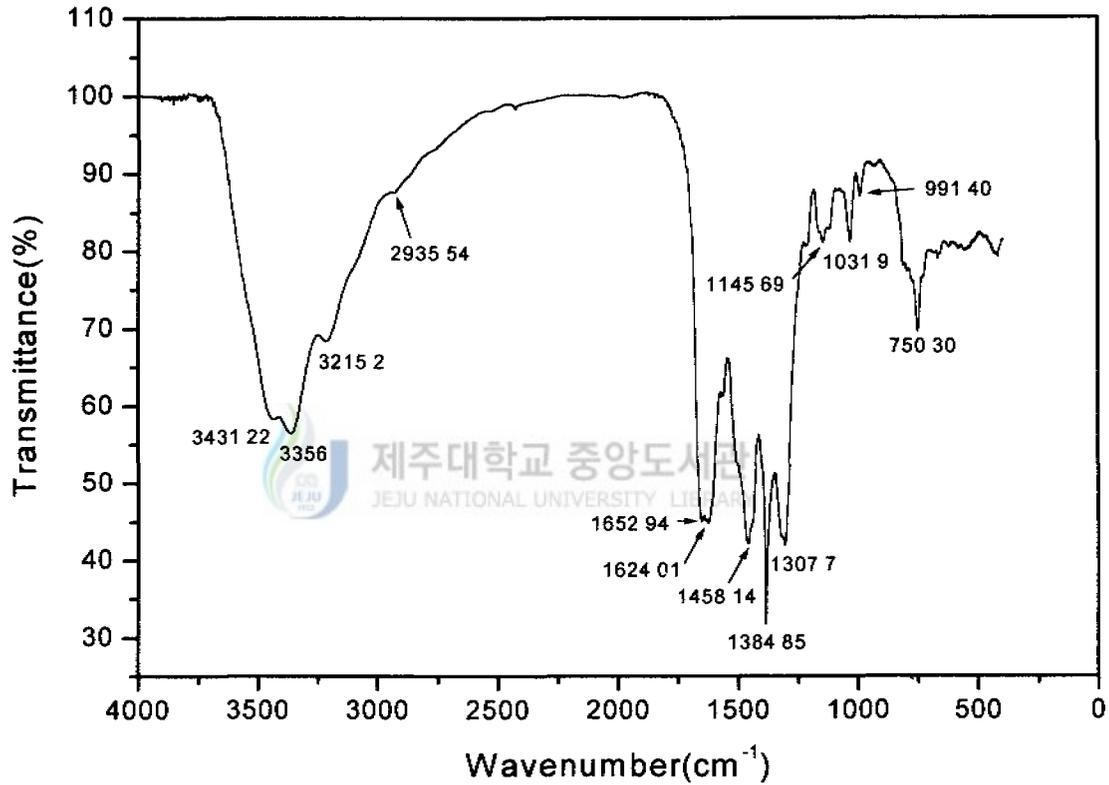


Figure 10. IR spectrum of the [Y([18]HAM)(NO₃)(OH)(H₂O)]NO₃ · 6.5H₂O complex.

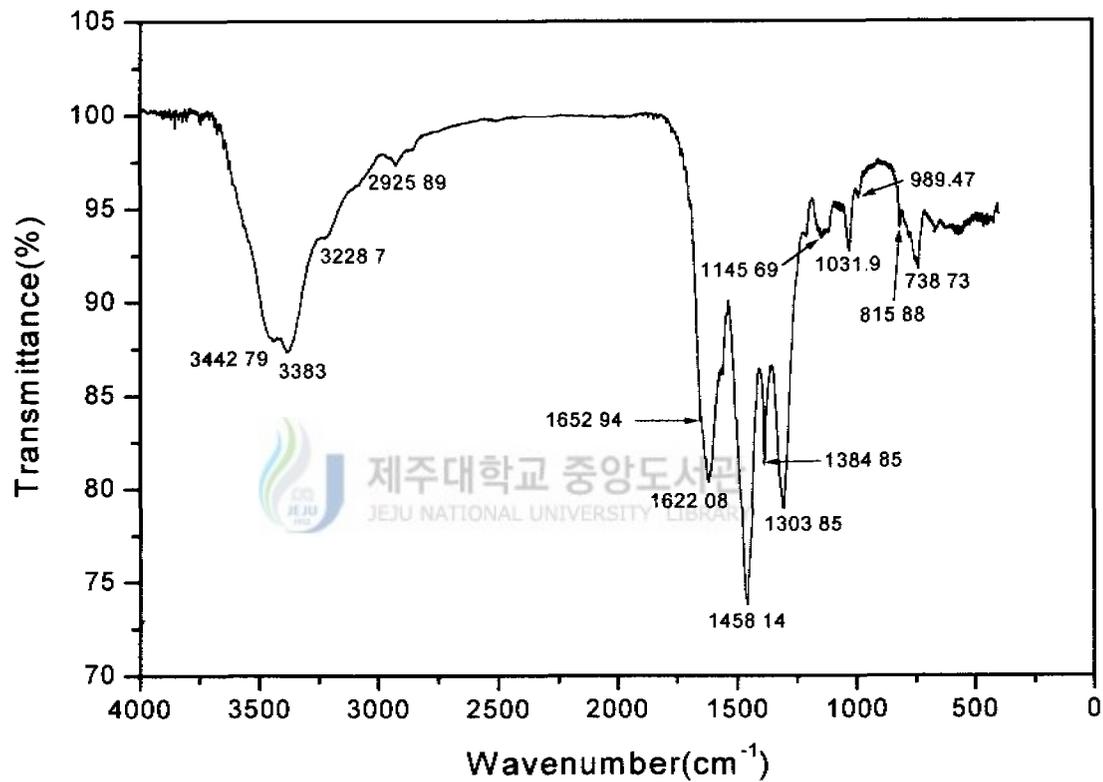


Figure 11. IR spectrum of the $[\text{Nd}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})_2] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_5$ complex

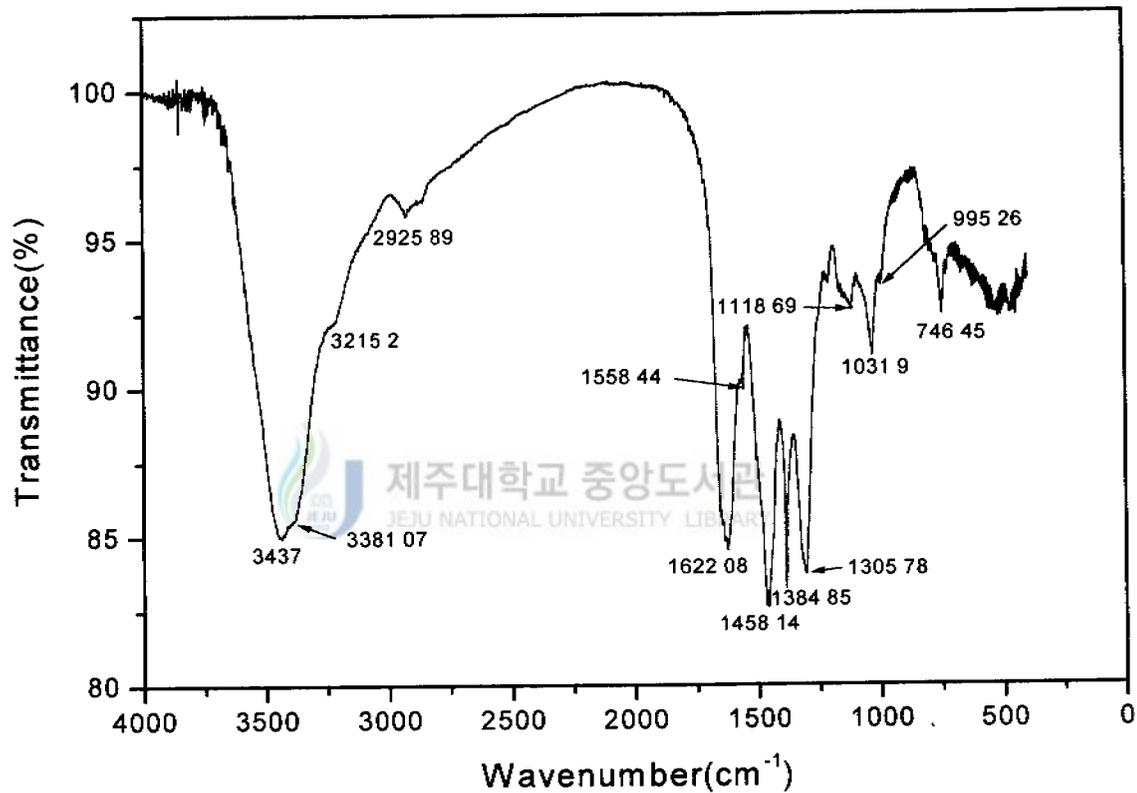


Figure 12. IR spectrum of the [Dy([18]HAM)(NO₃)(OH)(H₂O)]NO₃ · (CH₃CN)(H₂O)₃ complex.

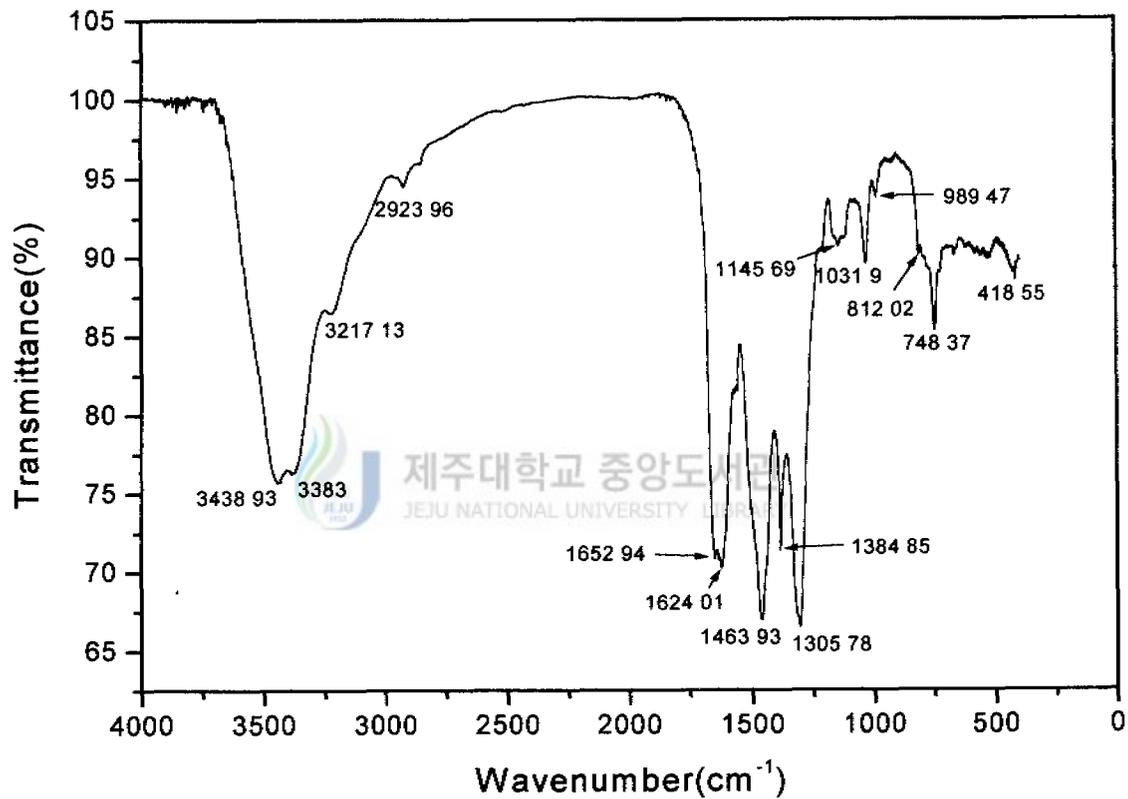


Figure 13. IR spectrum of the $[\text{Er}([\text{18}]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_6$ complex.

Table 7. Characteristic IR absorption(cm^{-1}) of the Y(III)- and Ln(III)-[18]HAM complexes

| Compound | macrocyclic ligand | | | | | coordinated nitrate | | |
|--|--------------------|--------------------------|------------|-------------|-------------|---------------------|----------------------------|----------------------------|
| | ν (C=O) | ν (NH ₂) | ν (CH) | ν (C=N) | ν (C=C) | ν (NO) | ν_a (NO ₂) | ν_s (NO ₂) |
| [Y([18]HAM)(NO ₃)(OH)(H ₂ O)]NO ₃ · 6.5H ₂ O | no | no | 2935.54 | 1624.01 | 1533 | 1458.14 | 1307.70 | 1031.9 |
| [Nd([18]HAM)(NO ₃)(OH) ₂] · (CH ₃ CN)(H ₂ O) ₅ | no | no | 2925.89 | 1622.08 | 1533 | 1458.14 | 1303.85 | 1031.9 |
| [Dy([18]HAM)(NO ₃)(OH)(H ₂ O)]NO ₃ · (CH ₃ CN)(H ₂ O) ₃ | no | no | 2925.89 | 1622.08 | 1533 | 1458.14 | 1305.78 | 1031.9 |
| [Er([18]HAM)(NO ₃)(OH)(H ₂ O)]NO ₃ · (CH ₃ CN)(H ₂ O) ₆ | no | no | 2923.96 | 1624.01 | 1533 | 1463.93 | 1305.78 | 1031.9 |

| Compound | ionic nitrate | coordinated hydroxide | coordinated water | lattice water |
|--|---------------|-----------------------|-------------------|---------------|
| [Y([18]HAM)(NO ₃)(OH)(H ₂ O)]NO ₃ · 6.5H ₂ O | 1384.85 | 3431 | 3215.2 | 3356 |
| [Nd([18]HAM)(NO ₃)(OH) ₂] · (CH ₃ CN)(H ₂ O) ₅ | 1384.85 | 3443 | 3218.7 | 3383 |
| [Dy([18]HAM)(NO ₃)(OH)(H ₂ O)]NO ₃ · (CH ₃ CN)(H ₂ O) ₃ | 1384.85 | 3437 | 3215.2 | 3381 |
| [Er([18]HAM)(NO ₃)(OH)(H ₂ O)]NO ₃ · (CH ₃ CN)(H ₂ O) ₆ | 1384.85 | 3439 | 3217.2 | 3383 |

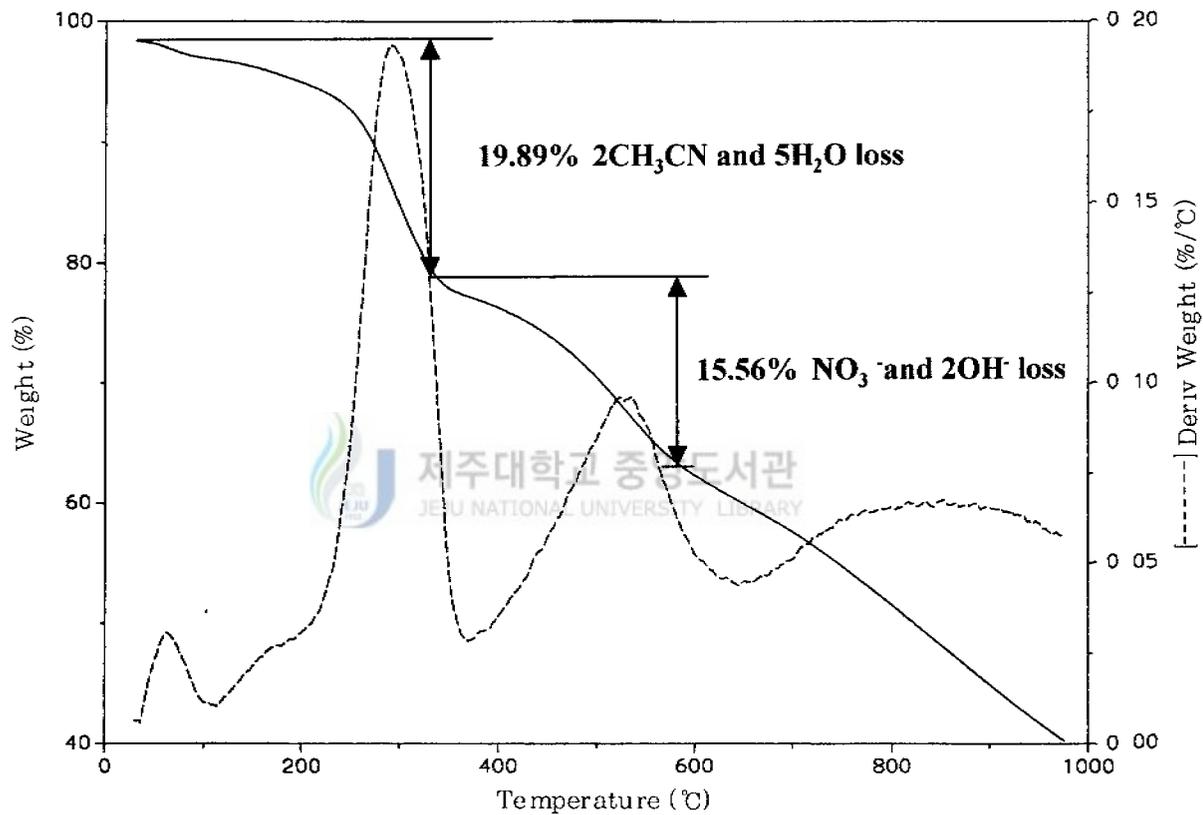


Figure 14. TGA curve of the $[\text{Nd}([18]\text{HAM})(\text{NO}_3)(\text{OH})_2] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_5$ run in nitrogen atmosphere and heating rate $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

V. 결 론

고체 상태에서 안정하며, 배위능력이 큰 DMF, DMSO 등의 용액에서도 착물의 금속이온의 해리반응이 불활성인 Cr(III)-, Y(III)-, Nd(III)-, Dy(III)-, Er(III)-[18]HAM 등을 합성하였다. 물론, 이들은 열적으로 안정하여 거대고리 실체는 500°C까지도 금속이온과 착물을 유지하고 있다.

이온반지름(Cr^{3+} 75.5pm(C.N. = 6), Nd^{3+} 112.3pm(C.N. = 6))의 크기가 상당히 상이한 금속들과도 안정한 거대고리 착물을 형성할 수 있을 정도로 이 거대고리 리간드([18]HAM)의 유연성이 특출하다. 그러나, Cr(III)-[18]HAM 착물의 질량스펙트럼에서는 거대고리의 반토막 종(L[VI])의 peak의 세기가 강하게 나타난다. 즉, 금속이온의 반지름이 작아 이 착물의 경우에는 입체적 구조가 뒤틀린 상태일 것이다

Y(III)-, Nd(III)-, Dy(III)-, Er(III)-[18]HAM 착물에서 금속에 배위된 NO_3^- 이온은 두자리 리간드로 작용하기 때문에 이들의 배위수는 10이며, Cr(III)-[18]HAM 일 때는 일반적으로 알려져 있는 것처럼 Cr(III)의 배위수는 6이다



참고문헌

1. V. Alexande, "Design and Synthesis of Macrocyclic Ligands and Their Complexes of Lanthanides and Actinides." , *Chem. Rev.*, 95, 1995, 273
2. D. E. Fenton and P. A. Vigato, "Macrocyclic Sciff Base Complexes of Lanthanides and Actinides." , *Chem. Soc. Rev.*, 17, 1988, 69.
3. L. M. Vallarino, K. A. Gschneidner, Jr., and L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.*, Vol. 15, Elsevier, Amsterdam, 1991, ch. 104.
4. A. R. Fritzberg(ed), *Radiopharmaceuticals : Progress and Clinical Perspectives.*, Vols. 1 and 2, CRC, Boca Raton, FL 1986.
5. S. Jurisson, D. Berning, Wei Jia, and Dangshe Ma, "Coordination Compounds in Nuclear Medicine" , *Chem. Rev.*, 93, 1993, 1137.
6. David Parker, "Tumour Targeting with Radiolabelled Macrocycle-Antibody Conjugates." , *Chem. Soc. Rev.*, 19, 1990, 270.
7. Timothy J. Norman, David Parker, Louise Royle, Alice Harrison, Pari Antoniow, and David J. King, "Improved Tumour Targeting with Recombinant Antibody-Macrocycle Conjugates" , *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1877
8. Randall B. Lauffer, "Paramagnetic Metal Complexes as Water Proton Relaaion Agents for NMR Imaging : Theory and Design." , *Chem. Rev.*, 87, 1987, 901.
9. M. F. Tweedle, J. C. G. Bunzli and G. R. Choppin(eds.), *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*, Elsevier, Amsterdam, 1989, ch. 5.
10. M. F. Tweedle, H. G. Brittain, W. C. Eckelman, G. T. Gaughan, J. J. Hagan, P. We-
deking and V. M. Runge, and C. L. Partain(ed.), *Magnetic Resonance Imaging*, Vol. 1, Saunders, Philadelphia, PA, 2nd edn., 1988, p. 793.
11. Silvio Aine, Mauro Batta, Sinonetta Geninatt, Crich Giovann, B. Giovenzana, Giancarlo Jommi, Roberto Pagliarin, and Massimo, "MRI Contrast Agents : Macrocyclic Lanthanide(III) Complexes with Improved Relaxation Efficiency." , *J. Chem. Soc.*,

Chem. Commun., **1995**, 1885

12. A. D. Sherry, C. F. G. C. Geraldes, J. C. G. Bunzli, and G. R. Choppin(eds.), *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences.*, Elsevier, Amsterdam, **1989**, ch. 4.
13. R. Merritt, Douglasc Buster, and A. Dean Sherry, "Synthesis and Characterization of a Series of Macrocyclic Chelates Containing O and N Donors : Prospects for Use as NMR Shift Agents for Alkali-Metal Cations." , *Inorg. Chem.*, **29**, **1995**, 3645.
14. Ravichandran Ramasamy, Duarte Mota de Freitas, Warren Jones, Frederick Wezeman, Richard Labotka, and Carlos F. G. C. Geraldes, "Effects of Negatively Charged Schiff Reagents on Red Blood Cell Morphology, Li^+ Transport, and Membrane Potentials.", *Inorg. Chem.* **29**, **1990**, 3979.
15. J. C. G. Bunzli, in G. R. Choppin, and J. C. G. Bunzli(eds.), *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences.*, Elsevier, Amsterdam, **1989**, ch. 7.
16. C. H. Evans, *Biochemistry of the Lanthanides*, Plenum, New York, **1990**
17. Bunzli J. C. G., Eds, *Lanthanide Probes in Life, Medical, and Environmental Science*, Elsevier, Amsterdam, **1989**, ch. 7
18. Janet R. Morrow, Lissa A. Buttrey, Valerie M. Shelton, and Kristin A. Berback, "Efficient Catalytic Cleavage of RNA by Lanthanide(III) Macrocyclic Complexes : Toward Synthetic Nucleases for in Vivo Applications" , *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, **1992**, 1903.
19. L. De Cola, D. L. Smailes, and L. M. Vallarino, "Hexaaza Macrocyclic Complexes of the Lanthanides." , *Inorg. Chem.*, **25**, **1986**, 1729.
20. Ata M. Arif, J. D. Julius Backer-Dirks, Colin J. Gray, F. Alan Hart, and Michael B. Hursthouse, "Syntheses, X-Ray Structures, and Properties of Complexes of Macrocyclic Hexaimines with Lanthanide Nitrates." , *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1987**, 1665.
21. F. Benetollo, G. Bombieri, K. K. Fonda, A. Polo, J. R. Quagliano, and M. Vallanno, "Complexes of the Lanthanide(III) Ions with an Aromatic Six-Nitrogen-Donor Macro-

- cyclic Ligand” , *Inorg. Chem.*, 30, **1991**, 1345.
22. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., Wiley, New York, **1986**, p. 115.
23. Cotton, F. A., *Chemical Applications of Group Theory* 3rd ed., Wiley, New York, 1990, Ch. 10.
24. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., Wiley, New York, **1986**.
25. V. Aral Joseph Aruna and V Alexander, “Macrocyclic Complexes of Lathanides in Identical Ligand Frameworks Part 2 Synthesis of Lathanide(III) and Yttrium(III) Complexes of an 18-Memberd Hexaaza Macrocycle” , *Inorg. Chim. Acta*, 249, **1996**, 93.
26. S. M. Peng, G. C. Cordon, and V. I. Goedken, “Template Condensations: Metal-Ion-Directed Synthesis of Macrocyclic Complexes from 2,3-Btanedione Dihydrazone and Aldehydes or Ketones” , *Inorg. Chem.*, 17, **1978**, 119.
27. S. C. Cummings and D. H. Busch, “Geometric and Opitical Isomers of Cobalt(III) Complexes Containing Two Moles of the Cyclic Tridentate Ligand Derived from *o*-Aminobenzaldehyde” , *J. Am. Chem. Soc.*, 92, **1970**, 1924.
28. D. Suresh Kumar and V. Alexander, “Macrocyclic Complexes of Lathanides in Identical Ligand Frameworks Part 1. Synthesis of Lathanide(III) and Yttrium(III) Complexes of an 18-Memberd Dioxatetraaza Macrocycle” , *Inorg. Chim. Acta*, 238, **1995**, 63.
29. P. Guerriero, U Casellato, S. Tamburini, P. A. Vigato, and G. Graziani, “Sythanide, Cristal and Molecular Structure of Light Lathanide Complexes with a New 1 : 1 Open Phenolic Schiff Base Acetal” , *Inorg. Chim. Acta*, 129, **1987**, 127.

[Abstract]

Synthesis and Characterization of Cr(III)-, Y(III), Nd(III)-, Dy(III)- , and Er(III)-[18]Hexaazamacrocyclic Complexes¹⁾

Lee, Woo-Hwan

Chemistry Education Major

Graduate School of Education, Cheju National University, Cheju, Korea

Supervised by Professor Byun, Jong-Chul

Chromium(III), yttrium(III), and lanthanide(III) complexes of the 18-membered hexaaza Schiff base macrocycle 2,11,17,26,31,32-hexaazapentacyclo[25, 3, 1, 1^{12,16}, O^{4,9}, O^{19,24}]dotriacont-1(31),2,4,6,8,10,12,14,16(32),17,19,21,23,25,27,29-hexadecane([18]HAM) have been synthesized by the metal template condensation of phthalic dicarboxaldehyde and 2,6-diaminopyridine. Therefore, discrete mononuclear complexes of [Cr(H₂[18]HAM)]Cl · H₂O, [Y([18]HAM)(NO₃)(OH)(H₂O)](NO₃) · 6.5H₂O, [Nd([18]HAM)(NO₃)(OH)₂](CH₃CN) · (H₂O)₅, [Dy([18]HAM)(NO₃)(OH)(H₂O)]NO₃ · (CH₃CN)(H₂O)₃, [Er([18]HAM)(NO₃)(OH)(H₂O)](NO₃) · (CH₃CN)(H₂O)₆ have been obtained by using the respective hydrated metal nitrate as the template

Chemical formula and characterization of these complexes have been determined by elemental analysis, conductivity, FAB-mass spectrometry, IR-spectroscopy, and thermogravimetric analysis. The various sizes of lanthanide(III) cations in the assembly of [18]HAM are due to the flexibility of the macrocycle to adapt to the geometrical requirements of the metal ions and to the steric demands of the extra-cyclic ligands. The central metal ions have been coordinated by donor atoms of macrocyclic ligand, bidentate

1) A thesis submitted to the committee of the Graduate School of Education, Cheju National university in partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Education in June, 2000

chelating nitrate ions, water molecules, hydroxide ions.

Lanthanide(III)-[18]HAM complexes were stable in solid state, and the metal ions were not dissociated in DMF and DMSO which have high coordination ability. The complexes have exhibit of high thermal stability and the macrocycle entity remains unchanged up to 500°C.



감사의 글

무사히 학위 논문을 제출할 수 있도록 5학기 동안 부족한 저를 열심히 가르쳐주신 화학과 교수님들과 논문 심사를 하여주신 정 덕상, 이 남호 교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 항상 걱정과 격려를 아끼지 않으신 김 원형 학과장님께도 감사를 드립니다.

특히, 논문 발표와 작성에 열과 성을 다하여주신 변 종철교수님.

정말 고맙습니다. 교수님의 가르침을 평생 잊지 않고 기억하겠습니다. 또 밤을 세워가며 실험과 분석에 도움을 주신 한 충훈님, 그리고 무기실험실 멤버들께도 다시 한번 감사드립니다.

힘들 때마다 격려와 충고를 하여 주신 시귀포여자고등학교와 제주중앙여자고등학교에서 같이 근무하신 선생님들의 고마움도 잊지 않겠습니다.

학업을 핑계로 가장의 도리를 다 하지 못하였음에도 나를 믿고 자기 생활에 최선을 다 한 우리가족, 특히 등록금을 대준 아내와 기쁨을 함께 나누고 싶습니다.

