

## 히토류 금속이온 (Ln(III))과 Acetamide 사이의 상호작용에 대한 연구

李祥原 · 俞貞綾<sup>†</sup> · 尹昌柱<sup>‡</sup> · 全裕赫<sup>\*</sup> · 崔永翔<sup>\*</sup>

고려대학교 화학과

<sup>†</sup>미시간 주립대학교 화학과

<sup>‡</sup>성심여자대학 화학과

<sup>\*</sup>단국대학교 자연과학대학 화학과

(1991. 10. 5 접수)

## Studies on the Coordination of Acetamide to Rare Earth Metal Ion (Ln(II))

Sang-Won Lee, Jeonga Yu<sup>†</sup>, Chang-Ju Yoon<sup>‡</sup>, Yoo-Hyek Jun<sup>\*</sup>, and Young-Sang Choi<sup>\*</sup>

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Michigan State University, East Lansing, MI 48824-1046

<sup>‡</sup>Department of Chemistry, Song-Sim College for Women, Bucheon 150-71, Korea

<sup>\*</sup>Department of Chemistry, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

(Received October 5, 1991)

**요 약.** 아세트아미드(AA)의 CO기와 히토류 금속 이온(Ln(II))을 포함하는 몇 가지 lanthanide shift reagent(LSR) 사이의 상호작용을 이해하기 위하여 AA의  $2\nu_{C=O} + \text{amide III}$  조합띠를  $15^\circ \sim 45^\circ\text{C}$ 에서 조사하였다. 묽은  $\text{CCl}_4$  용액 속에서 하나의 AA가 사용된 LSR에 배위되어 1:1 AA-LSR 복합체를 이루며, Ln(III) 이온에 대한 AA의 배위 위치는 카르보닐의 산소임을 알았다. 온도 및 농도에 따른 이 조합띠의 변화로부터 Ln(III)···O=C 결합에 대한 여러 가지 열역학적 함수들을 구했다.  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ,  $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ , 및  $\text{Pr}(\text{dpm})_3$ 에 대한 AA의 결합의 세기를 나타내는  $\Delta H^\circ$ 는 각각  $-39.1$ ,  $-28.4$  및  $-25.5$  kJ/mol이다. 이들 값을 비교해보면 AA 분자가 배위될 때 중심금속이온의 ionic potential 효과보다는 이미 배위되어 있는 커다란 dpm 분자에 의한 입체장애효과가 더 큼을 알 수 있다.

**ABSTRACT.** The  $2\nu_{C=O} + \text{amide III}$  combination band spectrum of acetamide (AA) was obtained in very dilute solutions of AA + lanthanide shift reagents (LSR) in carbon tetrachloride over the range of  $15^\circ$  to  $45^\circ\text{C}$ . It was found that only 1:1 AA-LSR complex is formed by the interaction between carbonyl oxygen of AA and central metal ion (Ln(III)) in LSR. The thermodynamic parameters for Ln(III)···O=C bond were determined by computer analysis of concentration and temperature dependent spectra.  $\Delta H^\circ$  for the coordination of AA to  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ,  $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ , and  $\text{Pr}(\text{dpm})_3$  have been found to be  $-39.1$ ,  $-28.4$ , and  $-25.5$  kJ/mol, respectively. It has shown that this type of ion-dipole interaction is more than twice stronger compared to the dipole-dipole interaction in the amide linkage, and largely depending on the steric hindrance effect by the bulky dpm groups around central metal ion (Ln(III)) rather than the ionic potential effect of central metal ion itself.

### 서 론

란탄계 원소들에 대한 연구는 이들의 비슷한 화학적 성질과 낮은 산업적 응용성으로 인해 큰 진전을 보지 못하였다. 이러한 가운데 30여년전 광 섬유에

란탄계 원소들을 사용하고, 끈이어 유기화학 분야에서 여러 가지 유기화합물 및 생체화합물의 구조를 규명하는 탐침(probe)으로서 lanthanide shift reagent(LSR)을 사용함에 따라<sup>1,2</sup> 최근에는 다양한 분

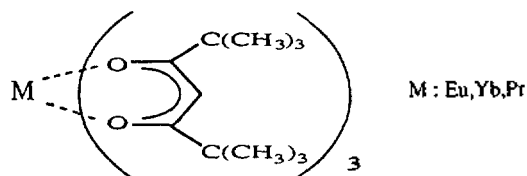
야에서 이들 원소에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 예로 antenna effect를 이용한 란탄계 이온(Ln(III))의 luminescence를 증가시키려는 연구를 들 수 있다. 공기 중에서도 긴 lift time(100  $\mu$ s-2ms)을 갖는 lanthanide의 luminescence는 생화학이나 분석 그리고 TV 화면 등에 응용되어 진다. 이 Ln(III)의 luminescence intensity는 리간드와 용매의 배위에 의해 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있어 배위에 대한 정량적 자료가 필요하나 이에 대한 정보는 다른 금속이온에 비해 매우 적다. 또한 NMR imaging(의학분야에서는 Magnetic Resonance Imaging(MRI)) 분야에서는 contrast agent로 생체에 란탄계 원소를 도입하면서<sup>5,6</sup> amide linkage와 란탄계 이온의 상호작용에 대한 연구의 필요성이 대두되고 있다. 그러나 Ln(III)과 복잡한 단백질이나 폴리펩티드 사이의 상호작용에 대한 연구는 많은 실험적 제약이 따른다. 따라서 간단한 모델화합물을 선택하여 이들의 결과를 정량화하고 있으며, 이런 자료들은 실제로 생화학적 활성을 띠고 있는 폴리펩티드의 구조 해석 및 이들의 역할을 이해하는데 기본적인 자료로 사용되고 있다.

Ln(III)과 리간드의 상호작용을 이해하기 위해 본 실험에서는 사염화탄소(CCl<sub>4</sub>) 용매계에서 Ln(III)과 아세트아미드(AA)를 모델계로 잡았으며, 근적외선 영역에서 AA의 적절한 흡수띠의 변화를 통해 상호작용의 세기에 대한 열역학적인 함수를 얻고자 한다. 또한 본 실험에서는 Ln(III)로 란탄계열 원소 중에서도 비이상성을 보이는 Eu(III), Yb(III), Pr(III)을 선택하였으며, 각각에 대한 열역학 함수 사이의 경향성을 조사함과 동시에 이들의 배위수를 결정하고자 한다.

## 실 험

**용매와 Ln(III) 이온의 선택 및 정제.** 란탄계 이온과 아미드 사이의 상호작용을 근적외선 분광법을 통해 연구하기 위해서 두 용질 사이의 상호작용에 영향이 적은 무극성 유기용매인 CCl<sub>4</sub>를 사용하였다. 그러나 Ln(III) 이온은 무극성 유기용매인 사염화탄소(CCl<sub>4</sub>)에 녹지 않는다. 이런 용해도 문제를 해결하기 위해 Ln(III)에 비교적 분자량이 큰 유기 리간드가 붙어 있는 LSR를 사용하였다. 본 연구에서

사용한 LSR은 Eu(dpm)<sub>3</sub>, Yb(dpm)<sub>3</sub>, 그리고 Pr(dpm)<sub>3</sub>이며, 그 구조는 다음과 같다. 아세트아미드는 Reidel사 제품을 벤젠에서 재결정한 후 80°C 근처에서 m.p.가 나타나는 것을 확인한 후 사용하였다. Fluka사 제품인 Eu(dpm)<sub>3</sub>, Yb(dpm)<sub>3</sub> 그리고 Pr(dpm)<sub>3</sub>는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 함께 vacuum oven에서 80°C로 탈수시켰다. CCl<sub>4</sub>는 Merck GR급에 3 Å 분자체를 가하여 24시간 방치한 후 사용하였다. 또한 시료를 제작할 때 물이 들어가는 것을 방지하기 위하여 모든 조작을 질소 분위기의 Glove box내에서 하였다.



**아세트아미드 흡수띠의 선택.** Ln(III) 이온과 아미드사이의 상호작용은 아미드의 여러 IR 흡수띠들의 변화를 관찰하여 해석할 수 있다. 따라서 이 실험에서 띠 선택은 매우 중요하다. 띠 선택에 앞서 LSR에 배워지는 아미드의 배위자리(coordination site)를 살펴 본 후, 이 배위자리가 LSR에 배워됨에 따라 아미드의 어떤 결합이 약화될 것인가를 알아 보아야 할 것이다. 아미드에는 산소와 질소의 2 가지 배위자리가 있다. 그런데 아미드를 LSR에 배워시켰을 때, 아미드의 N-H 배진동인 2 $\nu_{NH}$ 띠가 거의 변하지 않았다. 따라서 이 모델계에서는 아미드의 두 배위자리 중에서 카보닐 산소가 Ln(III)에 배워됨을 알 수 있다. 이 결과로써 아세트아미드의 Near-IR 띠들 중에서 본 실험에서 선택할 수 있는 띠는 다음의 3가지로 요약할 수 있다.

- i)  $\nu_{C=O}$  또는  $2\nu_{C=O}$
- ii)  $\nu_a$  + amide II (40% C-H 신축진동 + 60% N-H 굽힘진동)
- iii)  $2\nu_{C=O}$  + amide III (30% N-H 굽힘진동 + 40% C-N 신축진동 + 20% CH<sub>3</sub>-C 진동)

이들 중  $\nu_{C=O}$ 나  $2\nu_{C=O}$  때는 dpm의 카보닐기와 겹쳐 나타나므로 배제되었다.  $\nu_a$  + amide II 조합띠는 아미드와 다른 수소받개 분자 사이의 수소결합을 연구하는데는 효과적이었으나<sup>8-12</sup> 이 실험에 있어서는

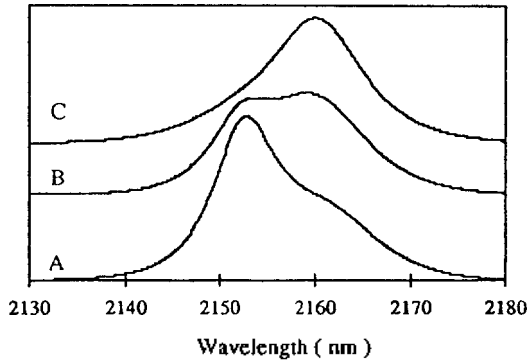


Fig. 1.  $2\nu_{C=O}$ +amide III combination band spectra of AA-Eu(dpm)<sub>3</sub> solutions with varying [LSR]/[AA] ratio ( $=\rho$ ) at 15°C. A:  $\rho=0.2$ , B:  $\rho=0.8$ , C:  $\rho=1.2$ .

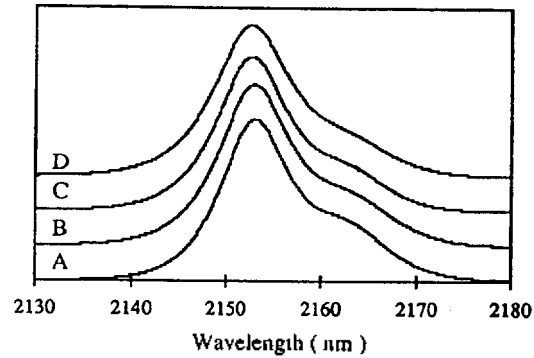


Fig. 2.  $2\nu_{C=O}$ +amide III combination band spectra of AA in CCl<sub>4</sub> with varying temperature. A: 15°C, B: 25°C, C: 35°C, D: 45°C.

때 이동이 크게 일어나지 않아 정량화하는데 어려움이 있었다. 이는 배위가 아미드의 카보닐 산소만을 통해 이루어져, 이 조합띠의 각 진동모드에 미세한 영향을 미치지 때문인 것으로 해석할 수가 있다. 본 연구에서 새로 선택한 띠는  $2\nu_{C=O}$ +amide III 조합띠로 2130~2180 nm에서 나타난다. 이 띠는 C=O의 배진동인  $2\nu_{C=O}$ 와 amide III 조합띠로 카보닐 산소가 LSR에 배위되면 C=O 진동모드에 큰 영향이 있어 띠 이동이 클 것으로 예측된다. 실제로 아미드를 LSR에 배위시킨 후  $2\nu_{C=O}$ +amide III 조합 띠의 띠이동을 본 결과  $\nu_6$ +amide II 띠보다 더 좋은 분해능이 보임을 확인했다(Fig. 1). 따라서 본 실험에서는 다른 띠들에 의해서 영향을 받지 않을 뿐만 아니라 정량화하기 쉬운  $2\nu_{C=O}$ +amide III 띠의 흡수도 측정에 의하여 LSR과 아미드의 상호작용에 대한 열역학 함수를 구하였다.

**기기 및 기구.** 사용한 기기는 근적외선 흡수띠를 관찰할 수 있는 Cary Model 17DX(Varian company) 분광기를 사용하였으며, 시료용기는 10 cm 길이의 근적외선용 원통형 수정용기를 사용하였다. 온도조절장치는 Poly science사의 Poly temperature (온도 조절 편차  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ) 항온 순환조를 Cary 17 DX에 연결하여 사용하였다. 각 온도에서 시료용액을 충분히 안정시켜서(30분) 평형을 이룬 후 스펙트럼을 얻었으며, 띠 분해를 위해서는 80386 personal computer를 사용하였다.

계 산

LSR-AA complex를 이룬 AA의  $2\nu_{C=O}$ +amide III 조합띠는 단분자 AA의 띠와 겹쳐져 나타난다. 이렇게 겹쳐진 띠들로부터 정량적인 결과를 얻기 위해서 적외선 흡수띠의 모델을 설정하고, 이 모델을 바탕으로 겹쳐진 띠들을 분리했다.

**Band model의 설정.** 적외선 흡수띠는 Lorentzian function의 형태로 나타내고, 기계적, 물리적 원인에 의한 2차적 요소들이 이 띠의 형태에 Gaussian 섭동을 일으키므로, 결국 근적외선 흡수띠는 Lorentzian-Gaussian 곱함수의 형태로 나타내야 한다<sup>13</sup>. 본 연구실에서는 이미 오래 전부터 아미드의  $\nu_6$ +amide II 조합띠를 이 곱함수의 형태로 보고, 띠분해를 하여 매우 믿을 만한 결과를 얻어왔다<sup>8-12</sup>. 이 실험에서도 역시 AA의  $2\nu_{C=O}$ +amide III 조합 띠의 모델로 Lorentzian-Gaussian 곱함수를 사용하여 띠분해를 하였다.

◆ Lorentzian-Gaussian 곱함수

$$A(\nu)_{L-G} = X_1 [1 + X_3^2(\nu - X_2)^2]^{-1} \cdot \exp[-X_4^2(\nu - X_2)^2]$$

$A(\nu)_{L-G}$ 는 진동수  $\nu$ 에서의 흡광도,  $X_1$ 는  $\lambda_{max}$ 에서의 흡광도,  $X_2$ 는 최대 흡수 진동수,  $X_3$ 는 Lorentzian half-band width( $b_L$ )의 역수( $1/b_L$ ),  $X_4$ 는  $\ln 2/b_G$ ( $b_G$ : Gaussian half-band width)이다.

**Optimization method.** 근적외선 띠를 Lorentzian-Gaussian 곱함수로 보았을 때, 이 모델로 실험치를 fitting하는 방법으로 Nedler-Mead에 의한 modified simplex search algorithm을 사용하였다<sup>13-19</sup>.

본 연구실에서 작성한 simplex 프로그램은 근적외선 영역에 나타나는 띠들에 대해서 square sum( $\lambda^2$ )이 0.00002 이하인 경우에 계산을 종료시키므로서 매우 신뢰성 있는 결과를 제공하였다. 한편 흡수띠 자료를 얻기 위해 Summagraphics사의 digitizer를 사용하였으며, 이에 필요한 프로그램(S. D. P)은 자체적으로 작성하여 적용시켰다.

**Calibration.** 순수한 AA를  $\text{CCl}_4$ 에 녹였을 때 AA의  $2\nu_{\text{C=O}} + \text{amide III}$  조합띠는 Fig. 2에서 보듯이 2152 nm에서  $\lambda_{\text{max}}$ 를 보인다. 이 때 2163 nm에서 또 다른 띠가 겹쳐 나타나는 것을 볼 수가 있는데, 이것은 AA의 자체회합에 의한 것으로 이 띠의 세기는 온도가 상승함에 따라 감소한다. 또 이  $2\nu_{\text{C=O}} + \text{amide III}$  조합띠는 LSR을 넣어줌에 따라 2161 nm 근처로 red shift하는데, 이것은  $\text{Ln}^{3+} \cdots \text{O}=\text{C}$  결합을 이루면서 C=O 결합이 약해지는 것에 기인한다고 볼 수 있다. 이 때 complexed AA의 띠는 AA의 자체회합에 의한 띠와 겹쳐져서 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서 complexed AA의 띠를 computer로 분해한 후에 다시 자체회합에 의한 효과를 물물론로 보정해 주었다.

### 결과 및 고찰

**Eu(dpm)<sub>3</sub>, Yb(dpm)<sub>3</sub> 및 Pr(dpm)<sub>3</sub>의 배위수.** AA의 농도를 일정하게 유지시키고, LSR(여기서는 Pr(dpm)<sub>3</sub>)의 농도를 변화시켰을 때  $2\nu_{\text{C=O}} + \text{amide III}$  띠의 변화는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 뚜렷한 등흡광점(isosbestic point)을 보인다. 이로부터 본 연구에서 사용한 몇몇 LSR은 대단히 묽은  $\text{CCl}_4$  용액 속에서 AA와 1:1 complex만을 이룸을 확인할 수 있었다. 이는 dpm(tris-2,2,6,6-tetramethyl-heptane-3,5-dionate)을 리간드로 가지고 있는 LSR은 일반적으로 기질과 1:1 complex를 이룬다는 NMR study에 의한 연구결과와도 일치한다<sup>20-22</sup>. 따라서 dpm 리간드가 있을 때 Ln(II)의 배위자리수는 7이다. 이 같은 사실은 최근에 보고된 LSR complex의 MM2 계산에서도 보여진 바 있다<sup>23</sup>. Eu(dpm)<sub>3</sub>의 경우 trigonal prism( $D_{3h}$ ) geometry가 AA의 배위에 의해 wedged octahedral geometry로 변하며, 이 때 dpm에 있는 부피가 큰 t-butyl기에 의해서 반대편으로 접근하는 다른 AA 분자의 배위를 어렵게 하는

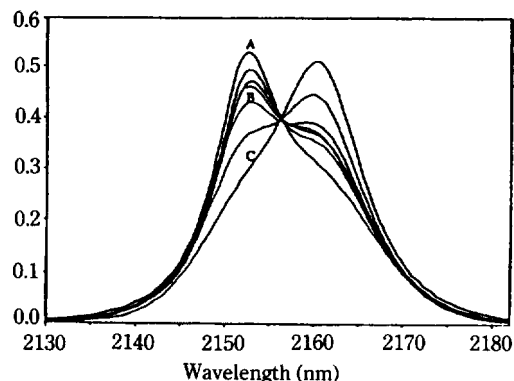


Fig. 3.  $2\nu_{\text{C=O}} + \text{amide III}$  combination band spectra of AA-Pr(dpm)<sub>3</sub> in  $\text{CCl}_4$  with varying concentration ratio. This graph shows an isosbestic point. This means that there is only 1:1 complex (A:  $\rho=0.6$ , B:  $\rho=1.1$ , C:  $\rho=2.0$ ).

것으로 해석할 수 있다.

**농도 및 온도 의존성.** 15°C에서의 AA-Eu(dpm)<sub>3</sub>의 농도변화에 따른 AA 단위체와 1:1 complex의 흡수띠 변화를 컴퓨터 분해하여 Fig. 4에 나타내었다. LSR의 농도가 증가할수록 평형반응은 복합체의 생성쪽으로 치우쳐, 1:1 complex의 농도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 또 Fig. 5에서는  $\rho=0.8$ 인 경우 온도상승에 따른 흡수띠의 변화를 나타내었다. 온도가 상승할수록 2152 nm 근처의 단위체 AA의 농도는 증가하고, 2160 nm 근처의 complexed AA의 농도는 감소함을 볼 수 있다. 이것은 형성되어 있던 복합체가 온도가 증가함에 따라 해리현상이 증가하는 사실을 나타낸다.

**열역학 함수의 계산.** 이러한 complex 형성의 농도 및 온도 의존성으로부터 평형상수 및 여러 열역학적 함수를 구할 수 있다. 이 실험에서 보고되고 있는 평형반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이에 대한 평형상수는 시료용액이 매우 묽어(mM 단위) 활동도(activity) 효과를 무시할 수 있으므로

$$K = C_b / (C_{\text{free}} \cdot C_m)$$

( $C_b$ 는 complexed AA의 농도,  $C_m$ 는 monomeric AA의 농도,  $C_{\text{free}}$ 는 free LSR 농도)

으로 나타낼 수 있고,

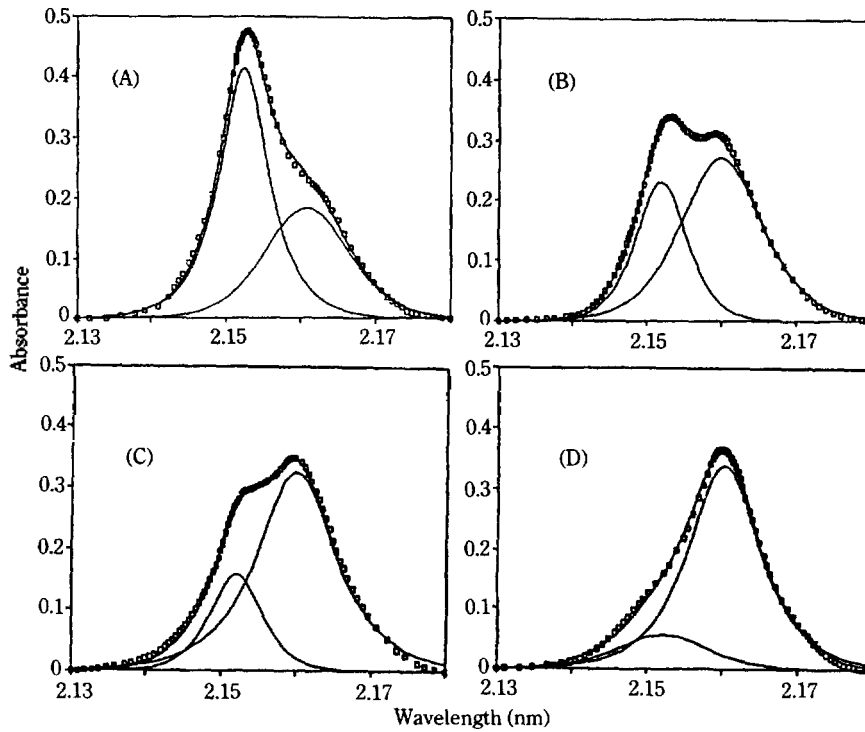


Fig. 4. Concentration dependence of spectra of AA-Eu(dpm)<sub>3</sub> in CCl<sub>4</sub> with varying concentration ratio at 15°C. (A) :  $\rho=0.2$ , (B) :  $\rho=0.7$ , (C) :  $\rho=0.9$ , (D) :  $\rho=1.2$ .

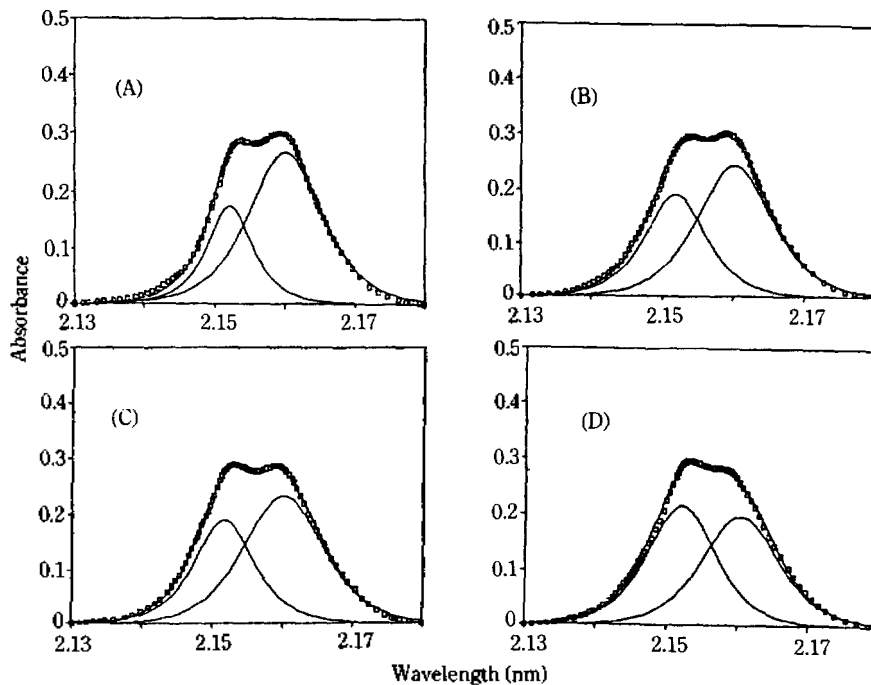


Fig. 5. Temperature dependence spectra of AA-Eu(dpm)<sub>3</sub> ( $\rho=0.8$ ) solution in CCl<sub>4</sub> at various temperatures. (A) : 15°C, (B) : 25°C, (C) : 35°C, (D) : 45°C.

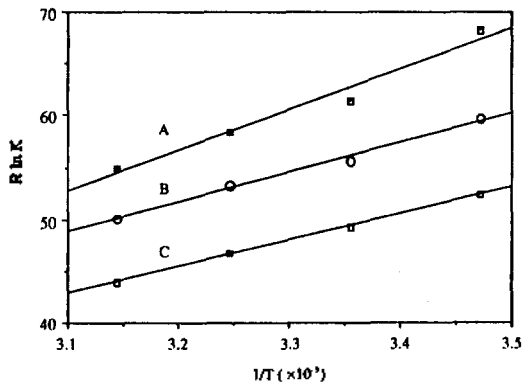


Fig. 6. A plot of  $R \ln K$  vs  $1/T$ . The slopes mean  $\Delta H^\circ$ . (A) :  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ , (B) :  $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ , (C) :  $\text{Pr}(\text{dpm})_3$ .

$$d(C_b/C_m) = K \cdot d(C_{free})$$

가 성립한다. 따라서  $C_b/C_m$ 에 대하여  $C_{free}$ 를 도시하여 그 기울기로부터 평형상수 값을 구할 수 있다. 또한

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K$$

로부터  $\Delta G^\circ$ 를 구할 수 있으며,

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$$R \cdot \ln K = -\Delta H^\circ/T + \Delta S^\circ$$

에서  $R \cdot \ln K$  대  $1/T$ 을 도시함으로써 기울기와 y-절편으로부터  $\Delta H^\circ$ 와  $\Delta S^\circ$ 를 구할 수 있다(Fig. 6). 다음 Table 1은 위와 같은 방법으로 얻은 열역학적 함수를 모아 놓은 것이다.

Table 1에서  $\Delta H^\circ$ 는 본 연구실에서 진행되어 온 아마이드와 다른 수소받개 사이의 수소결합(15~20 kJ/mol)보다 큰 값으로 LSR과 AA 사이의 상호작용이 이온-쌍극자간의 인력인 것에 비추어 불합리적인 결과임을 알 수 있다. 또, J. Bouquant 등<sup>2)</sup>은 NMR 연구를 통하여  $\text{CCl}_4$  속에서  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ 에 4,4-trimethyl-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -one가 배위되었을 때의 평형상수값을 39°C에서  $126(M^{-1})$ 이라고 보고하였는데, 이 값은 45°C에서  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ -AA계의 746보다 작은 값이다. 이는 이미 세 개의 커다란 dpm이 배위되어 있는  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  분자에 아세트아미드보다 더 큰 4,4-trimethyl-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -one가 접근할 때 입체적인 장애로 배위가 더 어렵기 때문이라고 생각된다. 본 실험을 통해 아세트아미드 역시 dpm을

Table 1. Spectroscopic thermodynamic parameters for the coordination of AA to  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  (I),  $\text{Yb}(\text{dpm})_3$  (II) and  $\text{Pr}(\text{dpm})_3$  (III) in carbon tetrachloride

		15°C	25°C	35°C	45°C
$K (M_1)$	I	3634	1606	1130	746
	II	1301	799	602	414
	III	551	375	277	200
$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	I	-19.6	-18.3	-18.0	-17.5
	II	-17.2	-16.6	-16.4	-15.9
	III	-15.1	-14.7	-14.4	-14.1
$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	I		-39.1		
	II		-28.4		
	III		-25.5		
$\Delta S^\circ$ (J/mol·K)	I		-68.3		
	II		-39.2		
	III		-36.1		

리간드로 갖는 LSR과 1:1 복합체만을 이음을 알 수 있었다. 이것 역시 dpm의 큰 t-butyl기에 의한 입체효과로 인한 것으로 설명할 수 있다. 또 농도 및 온도변화에 따른  $\nu_{\text{C=O}}$  + amide II와  $2\nu_{\text{C=O}}$  + amide III 띠의 변화하는 모양을 살펴보았을 때, 아세트아미드의 산소와 질소 중에서 Ln(III) 이온과의 배위 자리는 카보닐산소임을 알 수 있었다.  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ,  $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ ,  $\text{Pr}(\text{dpm})_3$ 의  $\Delta H^\circ$ 를 비교해 보았을 때, LSR과 아세트아미드의 상호작용은 LSR의 Ionic potential 효과보다는 주로 입체 장애 효과에 의해 지배받는다는 것을 알 수 있다. 그러나 이 세 가지 계만으로는 이 같은 사실을 뒷받침하기는 어려우므로 다른 란탄계열 원소에 대한 연구를 계속하고 있다. 이 외에도 NMR 자료에 의해 LSR과 기질 사이의 상호작용이 가장 큰 용매인 시클로 헥산 등 다른 용매계에서도 실험을 하여 용매효과도 관찰할 예정이다.

## 결 론

1. Ln(III) 이온과 아마이드 사이의 상호작용을 이해하기 위하여 아마이드의  $2\nu_{\text{C=O}}$  + amide III combination band spectrum을 선택하였다. 이 흡수띠는 용매로 사용한  $\text{CCl}_4$  또는 Ln(III)에 배위되어 있는 dpm에 의해 방해받지 않고, mM 단위에서 셀의

길이를 임의로 조절할 수 있어서 정량적인 자료를 얻는데 가장 적합한 흡수띠로 판명되었다.

2. 이 조합 흡수띠의 농도 및 온도에 따른 변화를 조사한 결과  $CCl_4$  속에서 mM 단위로 존재하는 LSR과 아세트아미드 사이에 1:1의 complex를 이루고 있으며,  $Ln^{3+} \cdots O=C$  사이의 결합은 아온쌍극자 상호작용에 의한 결합으로써 일반적인 amide linkage에서 보는 쌍극자-쌍극자 사이의 상호작용에 비해 2배 또는 그 이상의 세기를 가지고 배위됨을 알았다.

3. Ln(III) 이온에 배위되는 아미드의 배위자리는 아민기의 질소가 아니고 카보닐기의 산소임을 나타내며 이들 사이의 상호작용은 ionic potential 효과 보다는 주로 입체장애 효과에 의해 지배되는 것을 알았다.

이 연구는 1990년도 과학재단의 목적기초 일반과제의 연구비로 수행되었음을 이에 감사드립니다.

### 인 용 문 헌

- R. J. Abraham, D. J. Chadwick, and F. Sancassan, *J. Chem. Soc. PERKIN TRANS. II*, 1037 (1984).
- G. A. Elgavish and J. Reuben, *J. Magn. Reson.*, **42**, 242 (1981).
- B. Alpha, R. Ballardini, V. Balzani, Jean-Marie Lehn, S. Perathoner, and N. Sabbatini, *Photochemistry and Photobiology*, **52**, 2, 299 (1990).
- G. Blasse, *Photochemistry and Photobiology*, **53**, 2, 417 (1990).
- L. Musu, E. Fedler, L. Fumagalli, P. Tirone, and G. Vittadini, *Magn. Reson. Med.*, **1**, 522 (1988).
- K. Burnett, G. Wolf, H. Shumacher, and E. Goldstein, *Mag. Res. Imag.*, **3**, 65 (1985).
- J. Pitha and R. N. Jones, *Can. J. Chem.*, **44**, 3031 (1966).
- Y. S. Choi, Y. D. Huh, and O. D. Bonner, *Spectrochim. Acta*, **41A**, 1127 (1985).
- B. C. Kim, K. S. Song, K. Kim, and Y. S. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **29**, 599 (1985).
- K. B. Lee, B. C. Kim, C. J. Yun, O. D. Bonner, and Y. S. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **30**, 510 (1986).
- B. C. Kim, C. J. Yun, K. S. Song, and Y. S. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **33**, 156 (1989).
- H. S. Park, J. Y. Choi, Y. A. Kim, Y. D. Huh, C. J. Yun, and Y. S. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **11**, 367 (1990).
- C. F. Lam, A. Forst, and H. Bank, *Applied Spectroscopy*, **33**, 3, 273 (1979).
- D. M. Olsson and L. S. Nelson, *Technometrics*, **17**, 1, 45 (1975).
- S. L. Morgan and S. N. Deming, *Anal. Chem.*, **46**, 9, 1170 (1974).
- C. L. Shavers, M. L. Parsons, and S. N. Deming, *J. Chem. Ed.*, **56**, 5, 307 (1979).
- J. W. Akitt, *The Computer Journal*, **20**, 1, 84 (1976).
- S. N. Deming and S. L. Morgan, *Anal. Chem.*, **45**, 3, 278A (1973).
- S. E. Krikorian and M. Mahpour, *Spectrochimica Acta*, **29A**, 1233 (1973).
- D. F. Evans and M. Wyatt, *J. Chem. Soc. Dalton*, 765 (1974).
- B. L. Shapiro, M. D. Johnston, A. D. Godwin, T. W. Proulx, and M. J. Shapiro, *Tetrahedron Letters*, **31**, 3233 (1972).
- D. F. Evans and M. Wyatt, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 393 (1973).
- D. M. Ferguson and D. J. Raber, *J. Compt. Chem.*, **31**, 9, 1061 (1990).
- J. Bouquant and J. Chuque, *Tetrahedron Letters*, **7**, 493 (1973).