

무·유기 오염물질의 제거를 위한 란탄족(III)이온-거대고리 착물의 합성

변 중 철*, 김 구 철¹⁾, 박 신 복
자연과학대학 화학과, ¹한일진공기계연구소

Synthesis of Lanthanide(III)-Macrocyclic Complexes for the Removal of Inorganic-Organic Pollutants.

Jong-Chul Byun*, Goo-Cheol Kim¹⁾, Shin-Bok Park
Dept. of Chemistry, Cheju National University, Cheju, Chejudo,
690-756, Korea

¹⁾*Hanil Vacuum Machine MFG. Co., Kyungkido, 420-110, Korea*

A facile and direct preparative method of 2-hydroxyisophthalaldehydes from 2,6-bis(hydroxymethyl)phenols using activated manganese(IV) oxide is described. The resulting material was chromatographed on silica-gel column eluted with mixture solvent(chloroform : ethylacetate = 10 : 1).

The homodinuclear macrocyclic lanthanide complexes were obtained as compounds of the 2 : 2 Schiff base formed by condensing 2,6-diformyl-*p*-cresol and triethylenetetramine by a template procedure using lanthanide nitrate. When reactant methanolic solutions were concentrated the complexes were deposited as yellow microcrystalline precipitates, $L_n L_{bm}(NO_3)_4 \cdot nH_2O$ (L_{bm} = bimetallic macrocyclic ligand).

Treatment of $Pr(III)_2^-$, $Sm(III)_2-L_{bm}(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ with SCN^- , Br^- , and I^- in H_2O results in the formation of $[Pr_2 L_{bm}(NO_3)_2(SCN)(CH_3OH)_2]NO_3 \cdot xH_2O$, $[Pr_2 L_{bm}(NO_3)(I)_2(CH_3OH)_3(H_2O)_2]NO_3 \cdot xH_2O$, $[Pr_2 L_{bm}(NO_3)(Br)_2(CH_3OH)_2(H_2O)]NO_3 \cdot xH_2O$, $[Sm_2 L_{bm}(NO_3)(SCN)_2(CH_3OH)_6]NO_3 \cdot xH_2O$, and $[Sm_2 L_{bm}(NO_3)(I)_2(CH_3OH)_5(H_2O)_2]NO_3 \cdot xH_2O$. These pure complexes are colle-

cted by suction filtration from methanol solution of crude products. The ability of this macrocycle to coordinate with all the lanthanide(III) cations despite the differences in their ionic radii is attributed to its ability to fold according to the geometrical requirement of the metal ions and to the steric demands of exocyclic ligands.

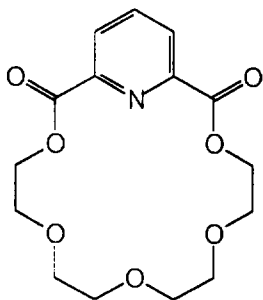
서 론

거대고리 이핵 착물(macrocylic binuclear complex ; M_2L_{bm})의 발전은 금속합유 생체분자(metallo biomolecule)의 활성자리(active site) 모방, 소분자(small molecule)의 결합 및 활성화를 위한 적당한 계 고찰, 그리고 이와 같은 계의 전자, 자기, 산화·환원 성질에 미치는 2가지 금속중심의 상호영향의 연구 등에 의하여 촉진되고 있다.¹⁾ 이런 측면에서 H_2L_{bm} 과 이의 유도체 리간드 금속 착물에 관해 집중적으로 연구가 수행되고 있다. 한가지 예로서 근년에는 이핵 Cu 착물의 입체화학(stereochemistry), 반응성(reactivity), 그리고 산화·환원 반응의 특성 등이 H_2L_{bm} 에서 azomethine linkage의 점차적 환원에 의해 어떻게 영향 받는지 흥미롭게 연구가 진행되었다. 또한, 이런 유의 배위 및 유기 금속 화합물은 고체상태 화합물 합성에 유익한 정보를 제공하며, 이들은 세라믹 물질(ceramic material) 합성시에 전구체(precursor)로서 성공적으로 이용될 수 있음이 규명되었다.²⁾

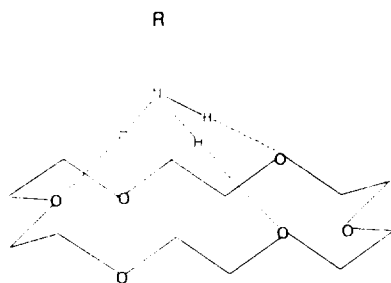
이와 같이 칸막이(compartment) 혹은 다핵(polynuclear) 리간드가 2개 이상의 금속이온과 결합하는 능력에 대한 자료가 다양하며, 이들의 고도로 세련된 계가 유효하게 이용되고 있다. 이런 유의 몇 가지 착물들은 혼합산

화물(mixed oxide)과 같은 새로운 물질 합성에 유용한 전구체로 고려되고 있다. 예로서, $[Ln_2L_{bm}(NO_3)_4] \cdot xH_2O$ 와 $[Ln(1)Ln(2)L_{bm}(NO_3)_4] \cdot xH_2O$ 형태의 동중 혹은 이중 이핵착물(dinuclear complex)의 열적 분해에 의해 Ln_2O_3 와 $Ln(1)Ln(2)O_3$ 계열의 산화물이 결정학적으로 특성화된 순수한 2가지 형태, 단사결정(monoclinic system)과 입방결정계(cubic system)로 얻어진다. 이 때 Ln는 란타네족 원소이며, L_{bm} 는 4-chloro-2,6-diformylphenol과 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane의 축합반응에 의하여 얻어진 거대고리이다.³⁾

또한, 이와 같은 거대고리 리간드는 도시 및 산업의 폐수와 핵폐기물에서 중금속에 대한 효과적 처리에 필요함은 잘 알려져 있다. 이들의 처리 기술로는 물리적, 화학적, 그리고 생물적 방법을 이용한다. 이런 다양한 방법들 중에 선택은 오염물질 형태 및 유출물-유출량의 기준에 따라 결정된다. 미량의 무·유기물질 처리는 막분리(membrane separation), 화학적 처리(chemical treatment), 그리고 흡착(adsorption) 등을 이용하여 수행한다. 실례로서 18-crown-6(18C6) 형의 거대고리는 삼발이형 수소결합(tripod hydrogen bonding)을 통해 일차 암모늄 양이온(primary ammonium cation)의 양호한 받개(receptor)로 인식되고 있다.⁴⁾



18C6



본 논문에서는 금속함유 생체분자의 반응성 고찰, 세라믹 물질 합성에 필요한 전구체 합성, 그리고 폐수과 핵폐기물에서 중금속과 무·유기물질의 제거 등에 이용할 수 있는 거대고리와의 착물 합성과 구조에 대해 연구할 것이다.

실험 방법

시약 및 사용기기

manganese(II) carbonate, 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol, lanthanide(III)nitrate hexahydrate, 그리고 triethylenetetramine 등은 Aldrich 혹은 Fischer 제품을 사용하였다.

탄소착물을 확인하기 위한 원소분석은 Elementar Analysen-systeme GmbH; Vario EL, 전자흡수스펙트럼은 KONTRON UVIKON 860 UV-VIS spectrophotometer, 질량(mass) 스펙트럼은 FAB mass spectrometer; VG70-VSEQ: VGANALYTICAL, UK, 그리고 적외선(IR) 스펙트럼은 FT-IR spectrometer; Bio-Rad FTS 60을 사용하였다.

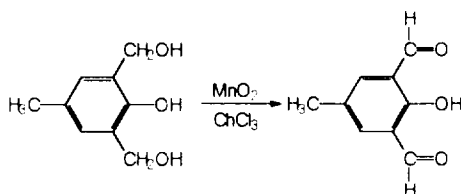
합성과정

1) manganese(IV) oxide 제조

높은 수율로 salicyl alcohol를 salicyl aldehyde로 산화시키는데 필요한 최적 활성화 MnO₂ 제조는 manganese(II) carbonate를 전기로(295°C)에서 1주일간 가열함으로써 가능하다.^{5),6)}

2) 2,6-diformyl-*p*-cresol(DFPC) 합성

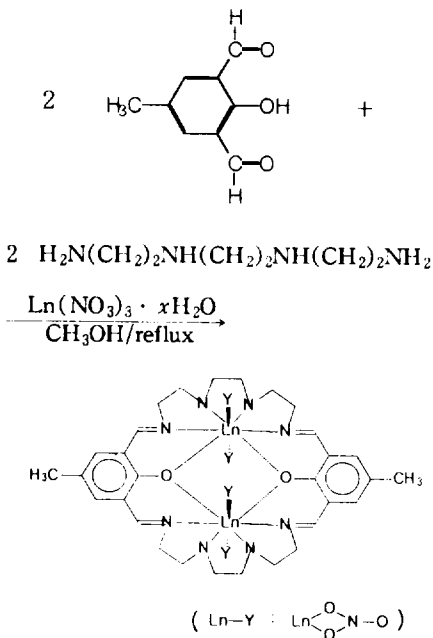
300ml chloroform에 manganese(IV) oxide(80g)과 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol를 부유상태로 만든 후 실온에서 3시간 정도 교반하면 phenol은 녹는다. 이 혼합물을 4일간 계속 천천히 저어 준 다음에 여과하여 얻은 침전물을 chloroform으로 철저히 세정한다. 이 때 chloroform를 매번 200ml로 3회 이상 실시한다. 최초 여액(filtrate)과 3회 이상의 세척액(washings)을 합하여 휘발시키면 연한 노란색 고체가 용이하게 생성된다. 이것을 silica-gel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



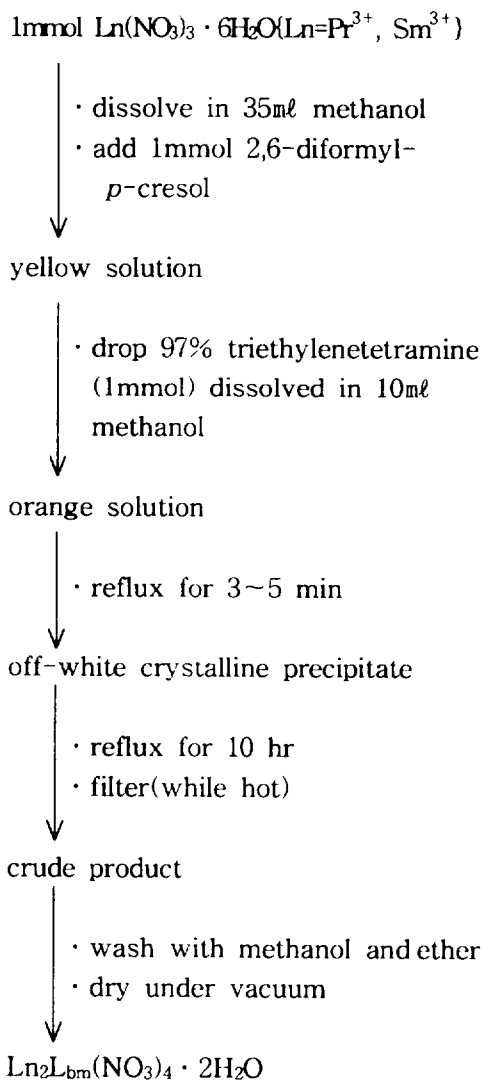
chloroform : ethyl acetate(10 : 1) 혼합용매로 분리하여 건조시키면 고순도 생성물을 얻을 수 있다.^{5),6)}

3) 이핵 란탄족(III) 거대고리 착물 {Ln₂L_{bm}(NO₃)₄ · 2H₂O ; Ln=Pr³⁺, Sm³⁺} 합성

Lanthanide(Pr³⁺, Sm³⁺) nitrate(1 mmol)의 methanol(35ml) 용액에 2,6-diformyl-*p*-cresol(1mmol, 0.164g)을 첨가하고 환류될 때까지 가열한다. 여기에 97% triethylenetetramine(1mmol, 0.151g)의 methanol(10ml) 용액을 적가할 때 생성되는 적황색 용액을 환류시킨다. 3~5분 이내에 박편의 황색을 띤 흰빛 결정성 침전물이 형성되기 시작한다. 환류를 10시간 정도 더 실시한 다음 뜨거운 상태에서 여과하여 methanol과 ether로 세정하고 건조시킨다(Scheme 1).⁷⁾



Scheme 1. Preparation of {Ln₂L_{bm}(NO₃)₄ · 2H₂O ; Ln=Pr³⁺, Sm³⁺} complexes.



4) {Ln₂L_{bm}(NO₃)₄ · 2H₂O}-auxiliary ligand 화합물 합성

0.5698mmol Ln₂L_{bm}(NO₃)₄ · 2H₂O를 50ml H₂O에 녹인 후 NaX 수용액(4.5584mmol NaX/20ml H₂O)을 적가한다. 이런 식으로 얻은 적황색 용액을 50°C에서 12시간 교반 후에 계속 환

류(12시간)시킨다. 이것을 실온에 1일 정도 방치한 다음에 침전물을 여과하고 H₂O와 ether로 세척한다. 여기서 얻은 혼합물을 약 200ml methanol에 첨가하고 30분정도 저어 준 다음에 methanol 용매에 가용성 및 불용성 화합물을 분리한다. 가용성 화합물(여액)을 천천히 휘발시켜 얻은 침전물과 불용성 화합물을 각각 ether로 세정한다. 이와 같이 분리한 생성물은 분석 등에 활용하기 위하여 진공하에서 건조시킨다(Scheme 2).^{3),8)}

결과 및 고찰

1. 2,6-diformyl-*p*-cresol의 NMR 스펙트럼

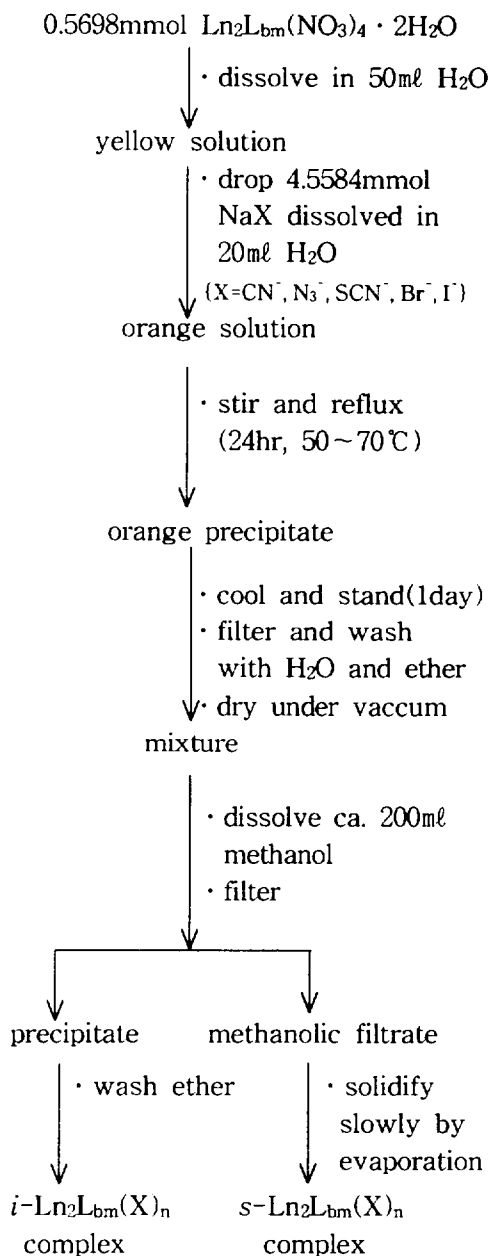
CDCl₃에 2,6-diformyl-*p*-cresol(DFP C)의 NMR 스펙트럼은 다양한 분석자료와 잘 일치하였다(Fig. 1).

2. 동종 이핵 란탄족 착물의 IR 스펙트럼

Scheme 2에 의해 얻은 *i,s*-Ln₂L_{bm}(X)_n 착물에서 거대고리 리간드의 완전한 고리화반응은 관련착물에서 $\nu_{C=N}$ 신축진동방식(stretching mode)에 해당하는 강한 흡수 봉우리(absorption peak; 1,630~1,640 cm⁻¹)의 존재에 의하여 확인할 수 있다. 미반응에 의한 $\nu_{C=N}$, NH₂ 신축방식에 기인하는 흡수 봉우리는 착물에서 관찰되지 않았다. 1,545~1,550cm⁻¹에 나타나는 강한 흡수봉우리는 킬레이트환(chelate ring)에서 imine계와 conjugation을 통해 부분적 이중결합을

형성할수 있는 $\nu_{C=C}$ (phenolic species)의 특성 때문이다(Fig. 2~4).

Scheme 2. Preparation of [Ln₂L_{bm}(X)_n] complexes.



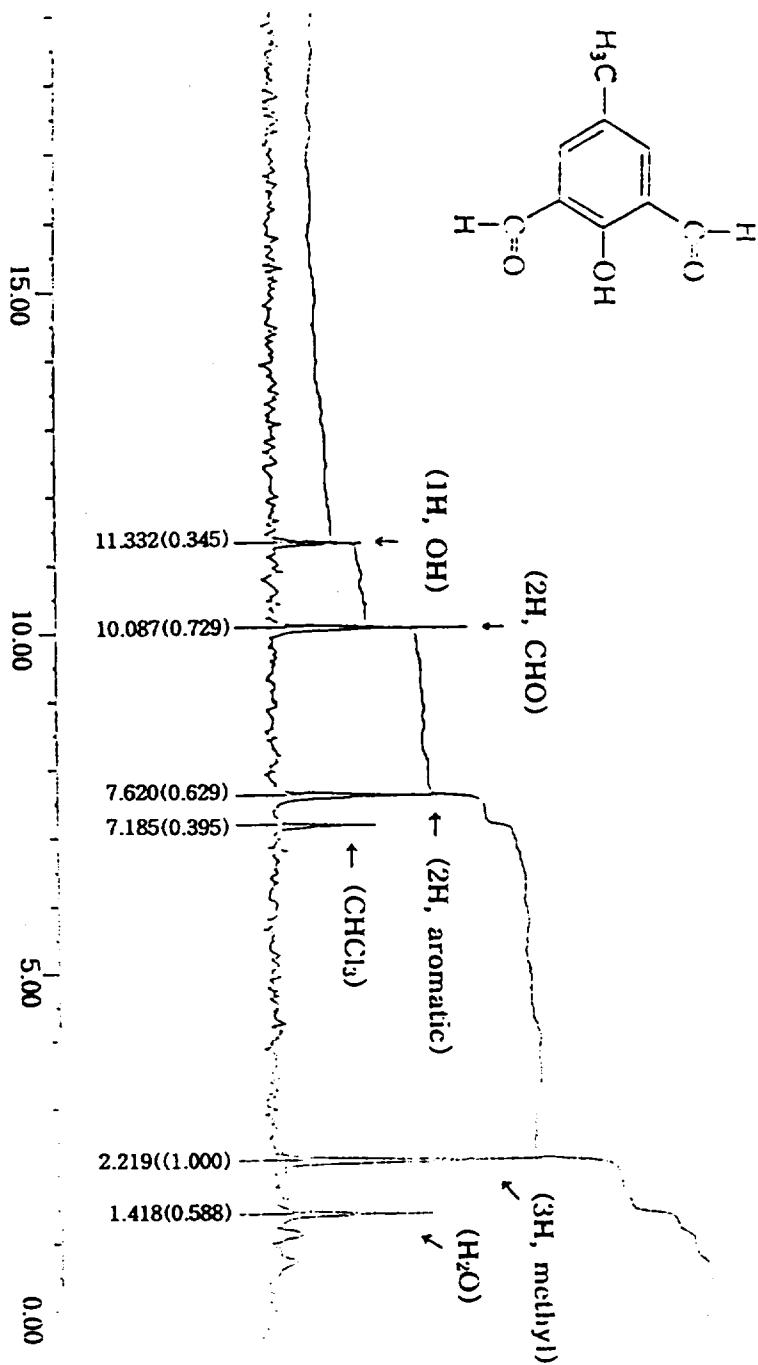


Fig. 1. NMR (60Mc/CDCl₃) spectrum of DFPYC

모든 nitrate-착물은 배위 및 이온성 nitrate의 특성적 흡수띠를 보여주고 있다. 1,450, 1,230, 1,030 cm^{-1} 부근에 나타나는 착물의 흡수띠는 각각 두자리 킬레이트(bidentate chelate), nitrate의 $\nu(\text{N}=\text{O})(\nu_1)$, $\nu_a(\text{NO}_2)(\nu_2)$, $\nu_s(\text{NO}_2)(\nu_3)$ 진동과 관계가 있다. 착물의 815 cm^{-1} 에서 관찰되는 흡수띠도 두자리 리간드, NO_3^- 의 특성이다. nitrate의 기본 신축진동의 파수 차이 ($\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$)는 한자리(monodentate)와 두자리 킬레이트, nitrate를 구별할 수 있는 기준이 된다. nitrate 이온의 배위가 한자리로부터 두자리 혹은 다리리간드(bridging ligand)로 변할 때, $\Delta\nu$ 는 증가한다. [Table 1]에서 알 수 있는 것처럼 $\Delta\nu$ 값이 큰 결과($\approx 220\text{cm}^{-1}$)는 란탄족 금속이온과 nitrate이온의 산소원자간에 강한 상호작용과 전형적인 두자리 배위를 의미한다. 바깥 배위권(outer coordination sphere)에 존재하는 이온성 nitrate의 특성은 1,384 cm^{-1} 부근에서 관찰된다.⁹⁾

일반적으로 470, 545 cm^{-1} 부근에서 나타나는 것으로 날카롭고 약한 흡수띠는 배위 물분자의 좌우 흔들 진동 방식(rocking vibrational mode), 앞뒤 흔들 진동 방식(wagging vibrational mode)에 기인한다. 그러나, 이와 같은 띠를 확인하려면, 낮은 에너지(400~600 cm^{-1})에서 확대된 흡수스펙트럼을 얻어야 한다. 격자수(lattice water)의 좌우 흔들 진동방식에 의한 흡수는 500 cm^{-1} 근처에서 확인할 수 있다.^{10),11)}

3. 고속원자 충격(fast atom bombardment; FAB) 질량 스펙트럼(mass spectrum)

모든 착물의 FAB 질량스펙트럼은 분자성 이온(molecular ion)을 포함한다(Fig. 5~9). 분자성이온은 토막내기 과정(fragmentation)에 의해 고리의 리간드(exocyclic ligand)를 잃음으로써 토막이온(fragment ion)을 형성한다. 금속이온을 함유하고 있는 종에서는 금속의 상이한 동위원소에 해당하는 한 조의 봉우리가 존재한다(Table 2). samarium 착물에서는 동위원소¹⁴⁴Sm (3.15%), ¹⁴⁷Sm(15.09%), ¹⁴⁸Sm(11.35%), ¹⁴⁹Sm (13.96%), ¹⁵⁰Sm(7.47%), ¹⁵²Sm(26.55%), ¹⁵⁴Sm(22.43%)에 기인하는 봉우리의 뭉치(cluster)가 복잡하게 관찰된다. 금속을 함유하고 있는 토막이온이 금속이온을 잃을 때는 $\{\text{L}_{\text{bm}}(\text{nSolvent})\}^+$, $\{\text{H}_n\text{L}_{\text{bm}}(\text{nSolvent})\}^+$, $\{\text{H}_n\text{L}_{\text{bm}}(\text{nSolvent}) + \text{mH}\}^+$ 등으로 변한다. 그래서, 대부분 착물의 경우 FAB 조건하에서 금속이탈반응(demetallation)이 일어나는 동안 거대고리 리간드는 환원반응을 일으킨다. $\{\text{H}_n\text{L}_{\text{bm}}(\text{nH}_2\text{O}) + \text{mH}\}^+$ ($n=0, 4$, 혹은 6) 종의 생성은 L_{bm} 의 azomethine group이 가수분해를 일으켜 거대고리의 동시적 환원반응이 일어날 때든지 일어나지 않을 때든지 관계없이 carbinolamine 유도체 $\text{L}_{\text{bm}}\text{H}_2\text{O}$ 를 형성함을 암시하는 것이다.

sandwich-like complex $\{\text{Ln}_2(\text{L}_{\text{bm}})_2$, Ln : 란탄족 금속이온)에 해당하는 봉우리가 FAB 질량스펙트럼에서 관찰되었다. 이런 sandwich-like complex는 FAB 토막내기 과정(fragmentation process)동안에 형성되었을 것이다.^{9),11)}

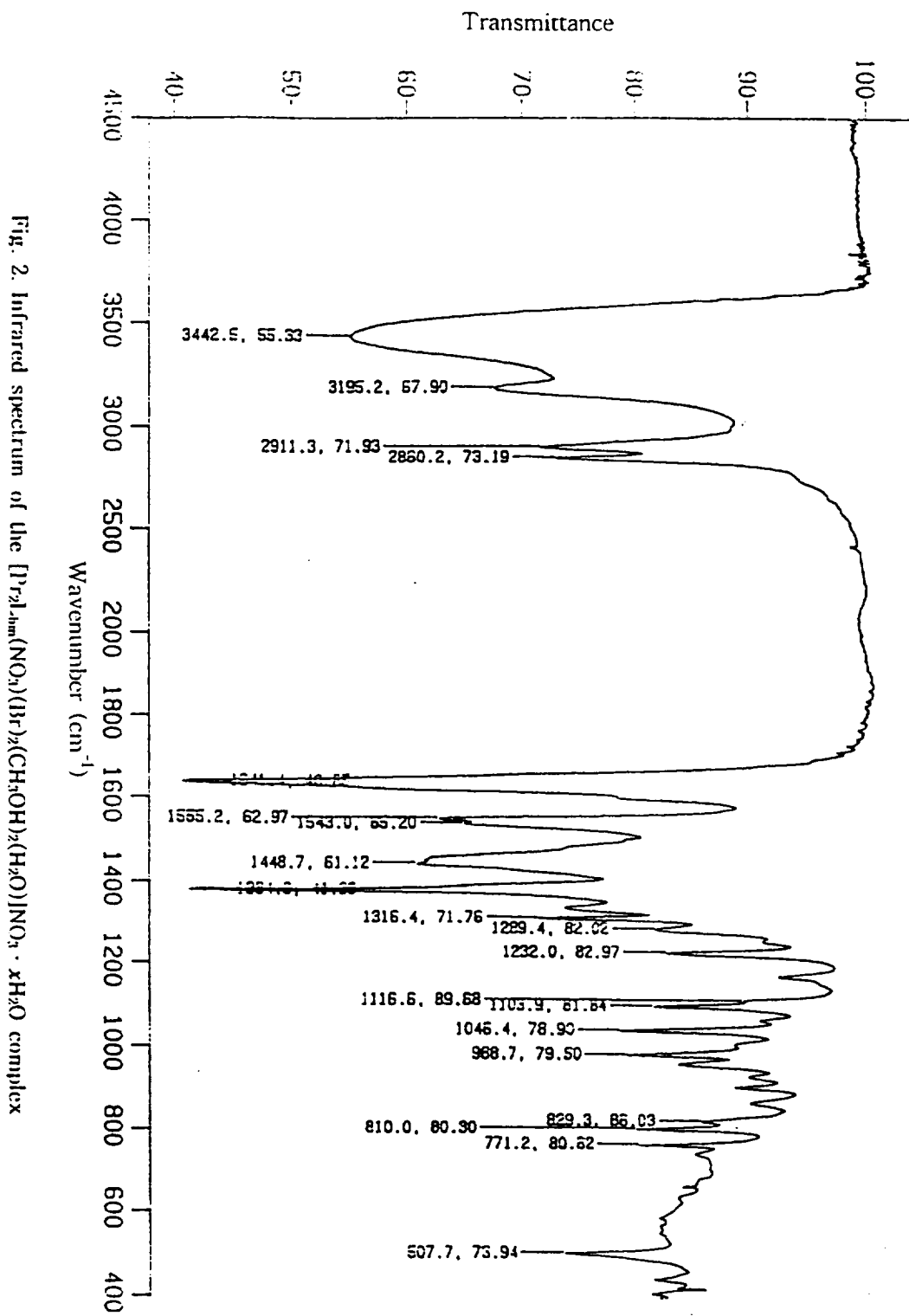


Fig. 2. Infrared spectrum of the $[\text{Pr}]_{100}(\text{NO}_3)_2(\text{Br})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2[\text{NO}_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ complex

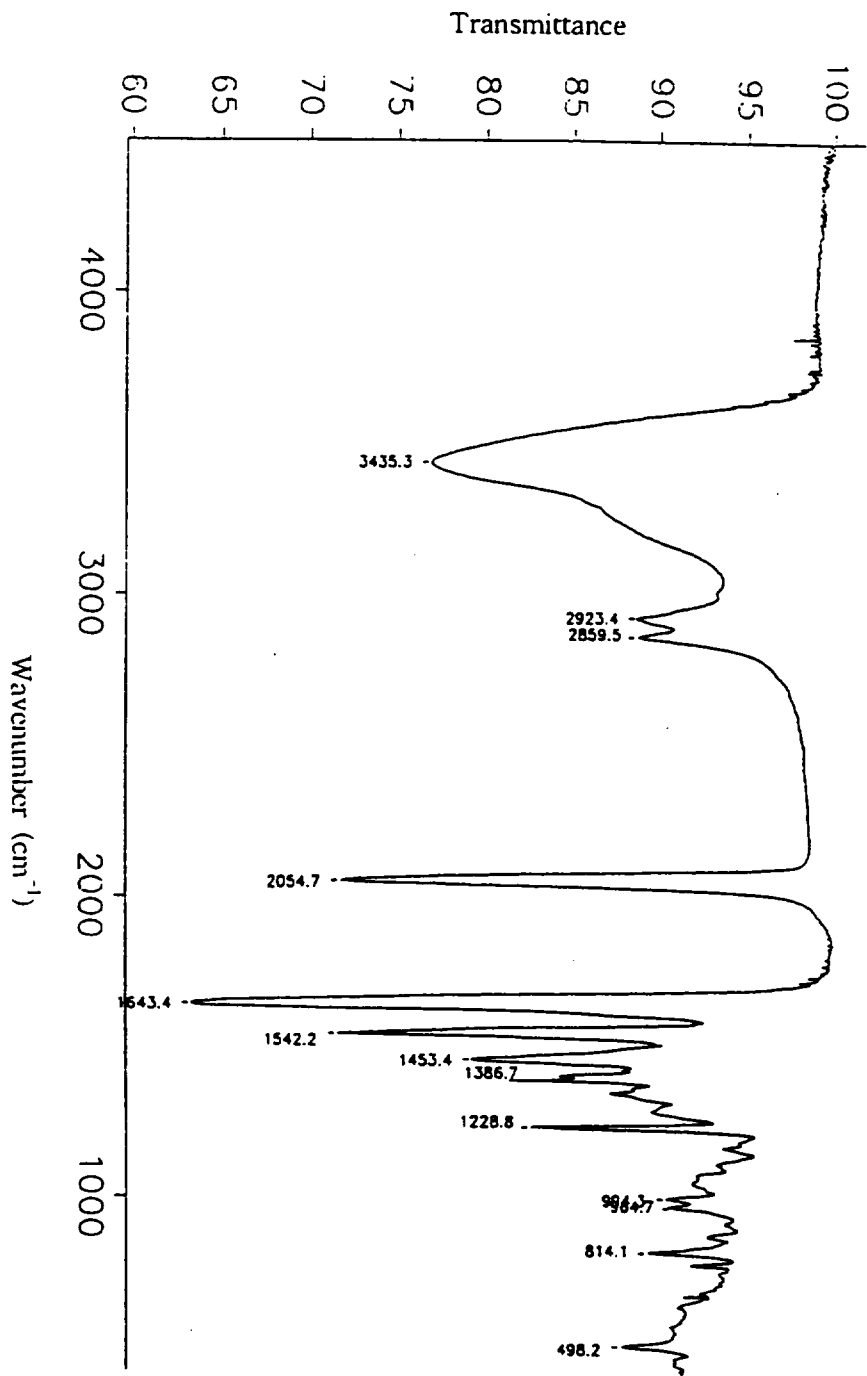


Fig. 3. Infrared spectrum of the $[Sm_{1.6m}(NO_3)(SCN)_2(CH_2OH)_6]NO_3 \cdot xH_2O$ complex

Fig. 4. Infrared spectrum of the $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ complex

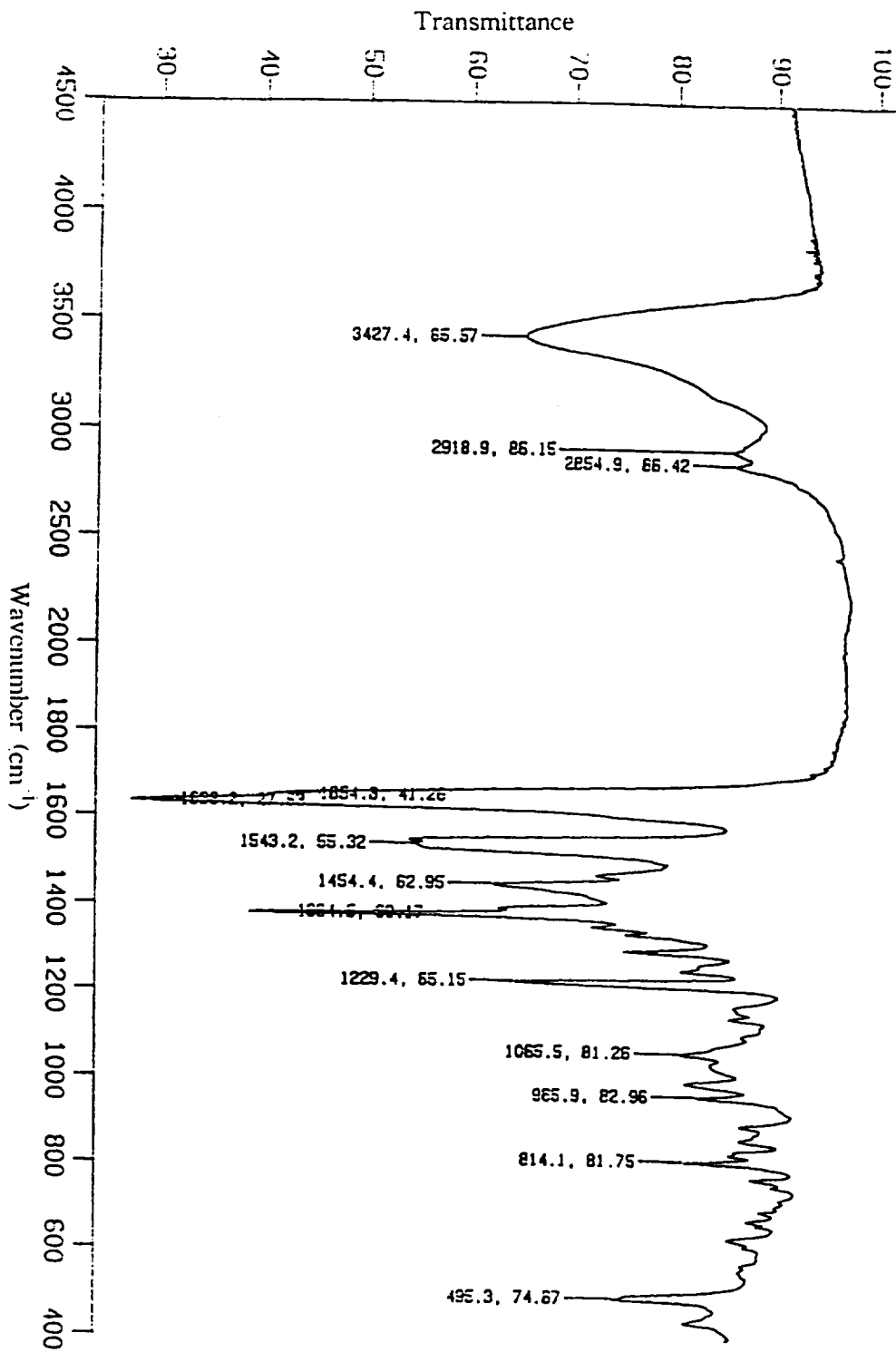


Table 1. Characteristic IR absorption bands(cm^{-1}) of the lanthanide(III) complexes of L_{20}

complexes	macrocycle		coordinated exocyclic ligands		ionic nitrate ion	lattice water
	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	nitrate ion		$\nu(\text{NO}_2^-)$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
			$\nu(\text{N}=\text{O})$	$\nu_s(\text{NO}_2)$		
$(\text{Pr}_2\text{L}_{20}(\text{NO}_3)(\text{Br})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O}))\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1641.4	1555.2	1448.7	1284.6	1316.4	507.7
$(\text{Sm}_2\text{L}_{20}(\text{NO}_3)(\text{SCN})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2)\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1643.4	1542.2	1453.4	1228.8	1386.7	498.2
$(\text{Sm}_2\text{L}_{20}(\text{NO}_3)(\text{I})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O}))\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1638.2	1543.2	1454.4	1229.4	1384.5	495.3

Table 2. Mass number and abundances of the naturally occurring isotopes.

element	mass number	relative abundance	element	mass number	relative abundance	
Cerium	136	0.193	Terbium	159	100.000	
	138	0.250		Dysprosium	156	0.052
	140	88.480	158		0.090	
	142	11.070	160		2.234	
Praseodymium	141	100.000	161		18.880	
	Neodymium	142	27.110	162	25.530	
143		12.170	163	24.970		
144		23.850	164	28.180		
145		8.300	Holmium	165	100.000	
146		17.220		Erbium	162	0.136
148		5.730			164	1.560
150		5.620	166		33.410	
Samarium	144	3.150	167		22.940	
	147	15.090	168	27.070		
	148	11.350	170	14.88		
	149	13.960	Thulium	169	100.000	
	150	7.470		Ytterbium	168	0.135
152	26.550	170	3.030			
154	22.430	171	14.310			
Europium	151	47.820	172		21.820	
	153	52.180	173		16.135	
	Gadolinium	152	0.205		174	31.840
154		2.230	176		12.730	
155		15.100				
156		20.600				
157		15.700				
158		24.500				
	160	21.600				

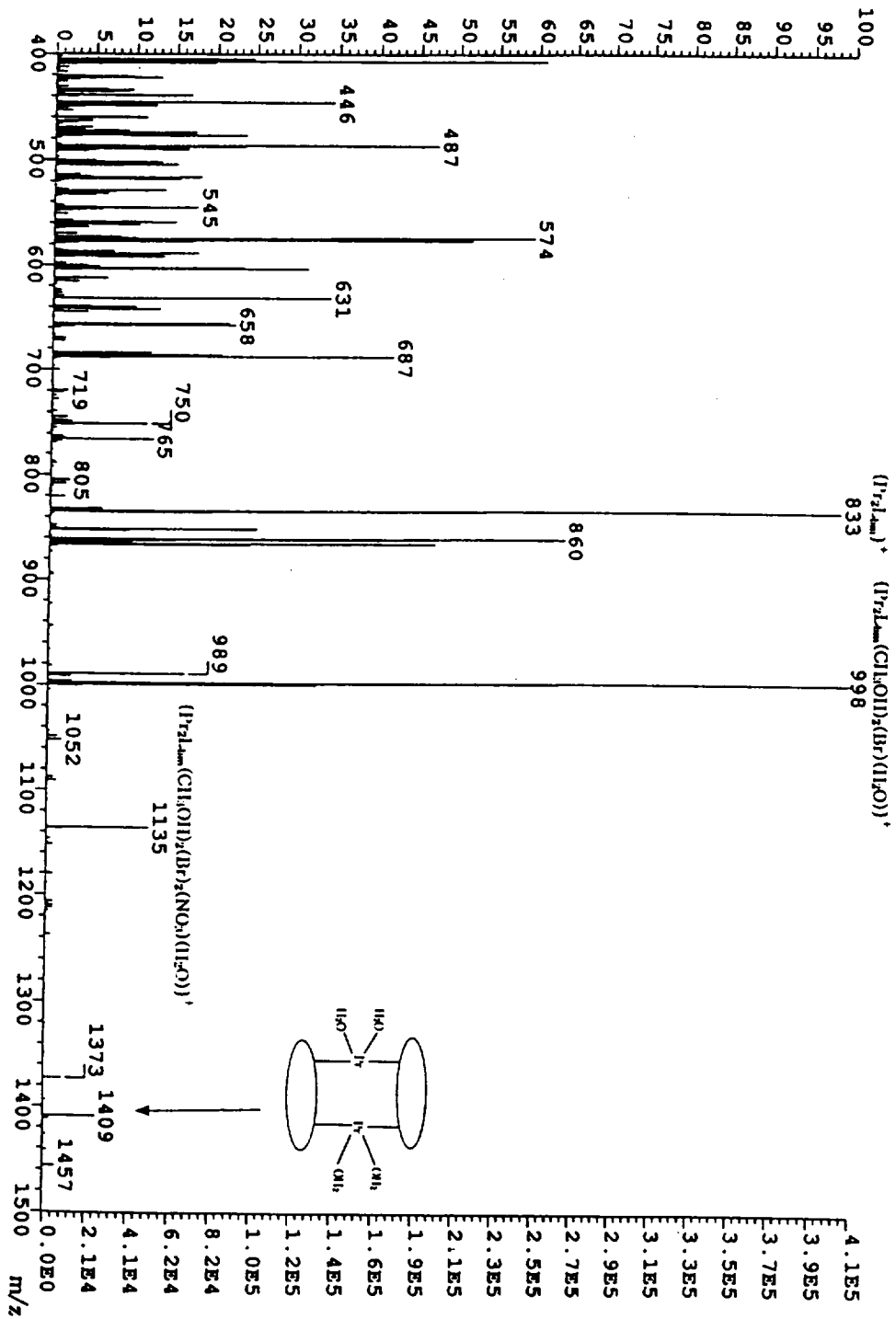


Fig. 5. Fast atom bombardment mass spectrum of the $[^{172}\text{Ir}]_m(\text{NO}_2)(\text{Br})_2(\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{]NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ complex

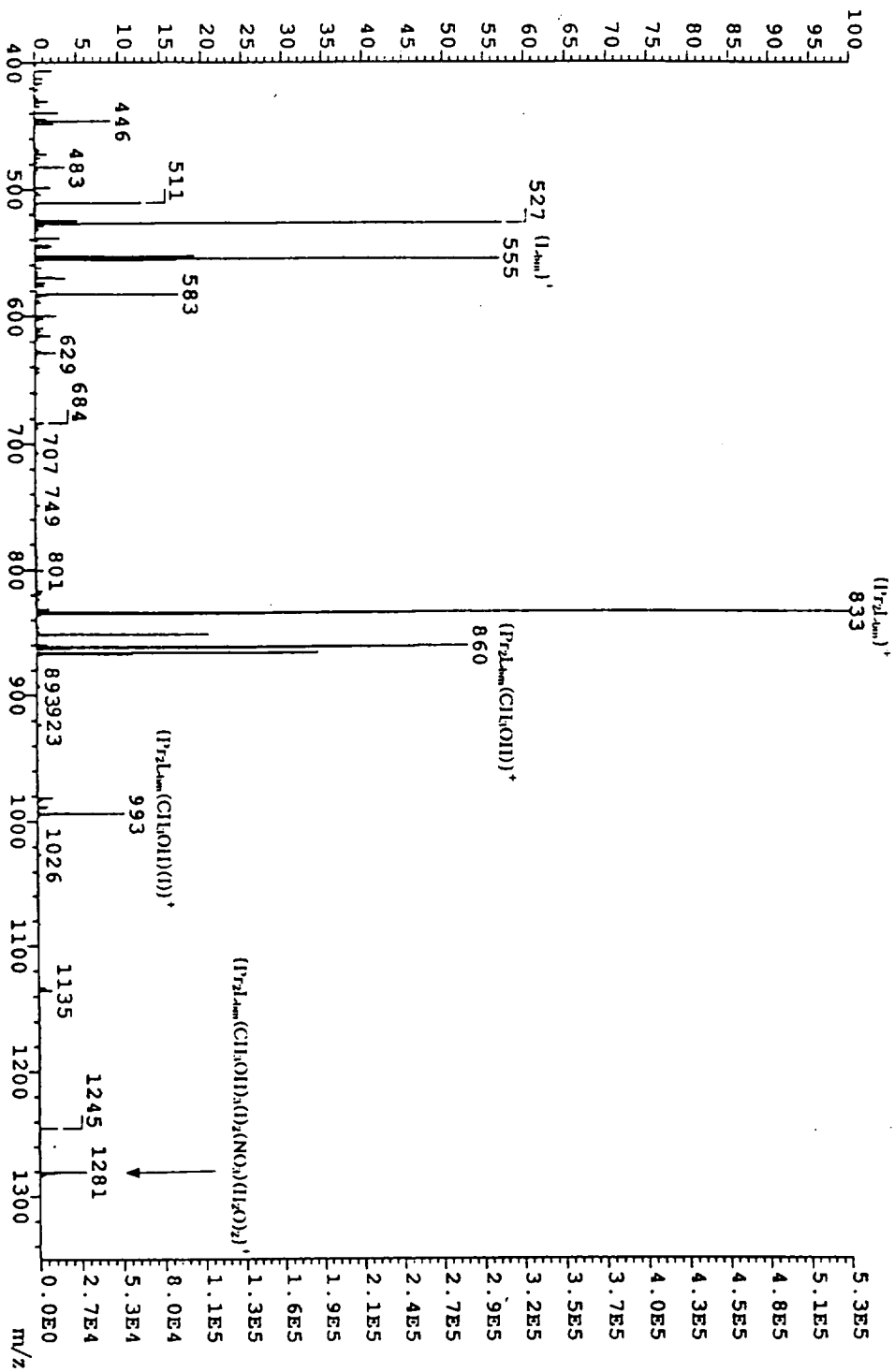


Fig. 6. Fast atom bombardment mass spectrum of the [Pr₂.bm(NO₂)(1)₂(CH₂OH)₃(H₂O)₂]NO₃ · xH₂O complex

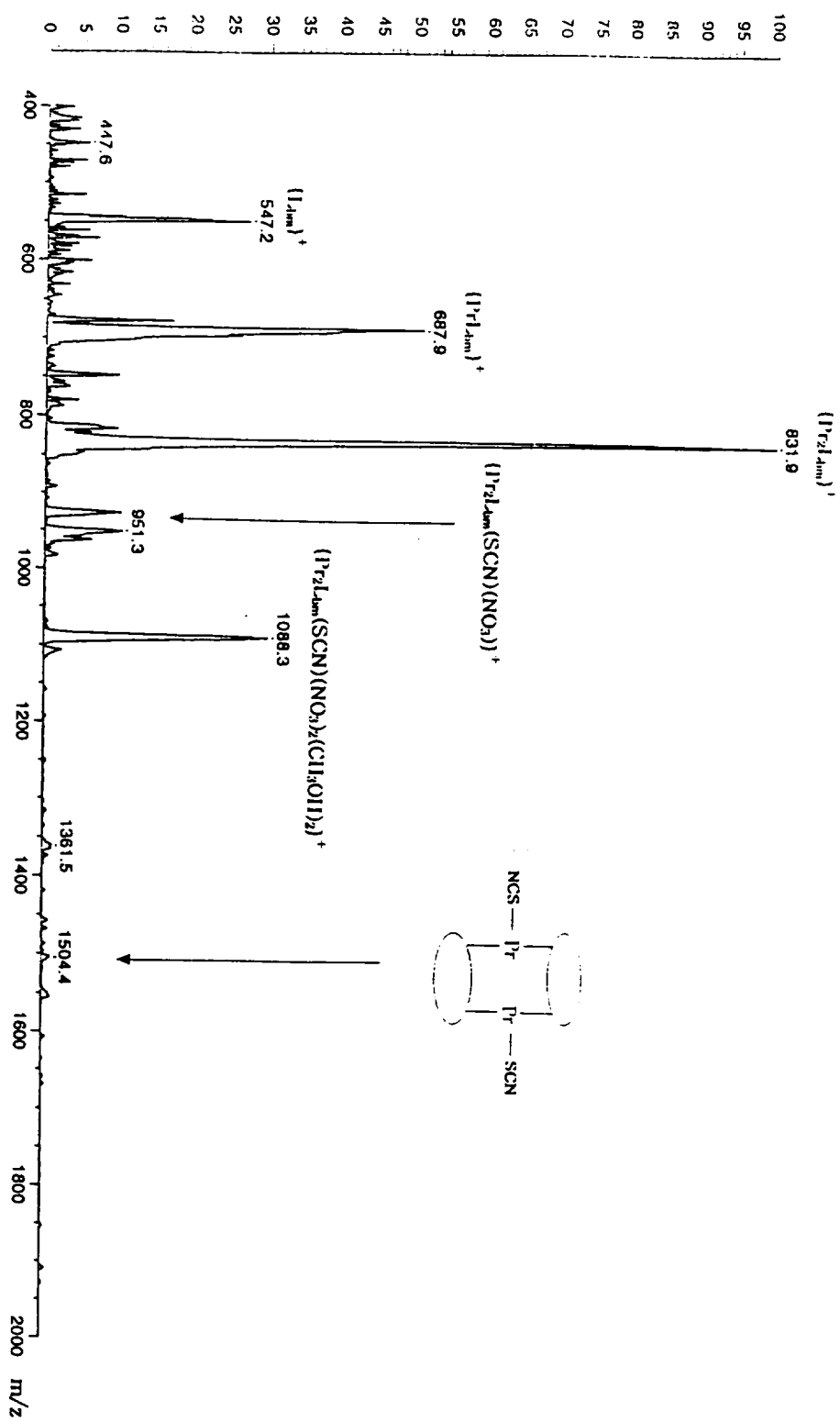


Fig. 7. Fast atom bombardment mass spectrum of the $[^{172}Lu(m)(NO_3)_2(SCN)(CH_2OH)_2]NO_3 \cdot xH_2O$ complex

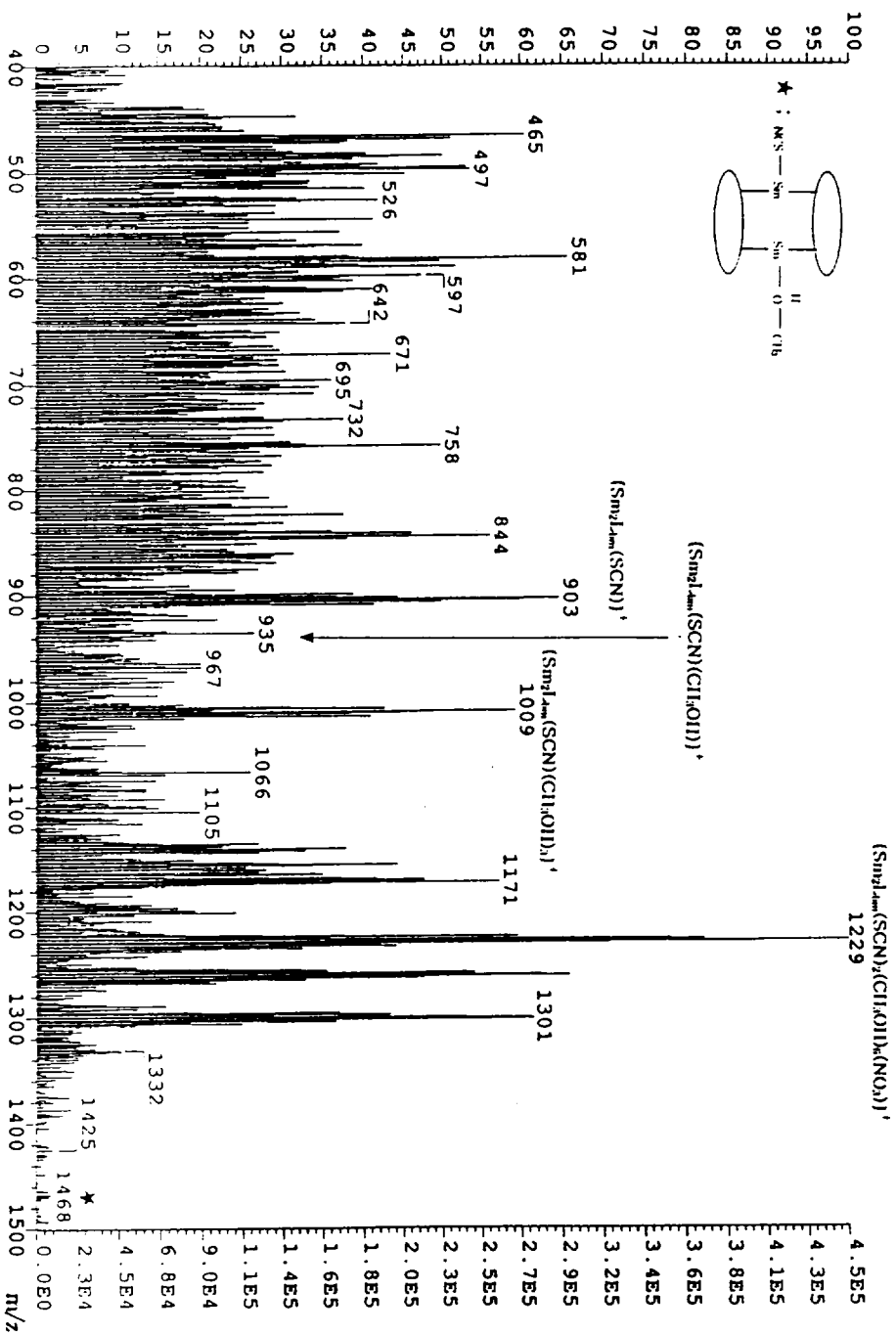


Fig. 8. Fast atom bombardment mass spectrum of the $[Sm_2L_6m(NO_3)_2(SCN)_2(CH_2OH)_6]NO_3 \cdot xH_2O$ complex

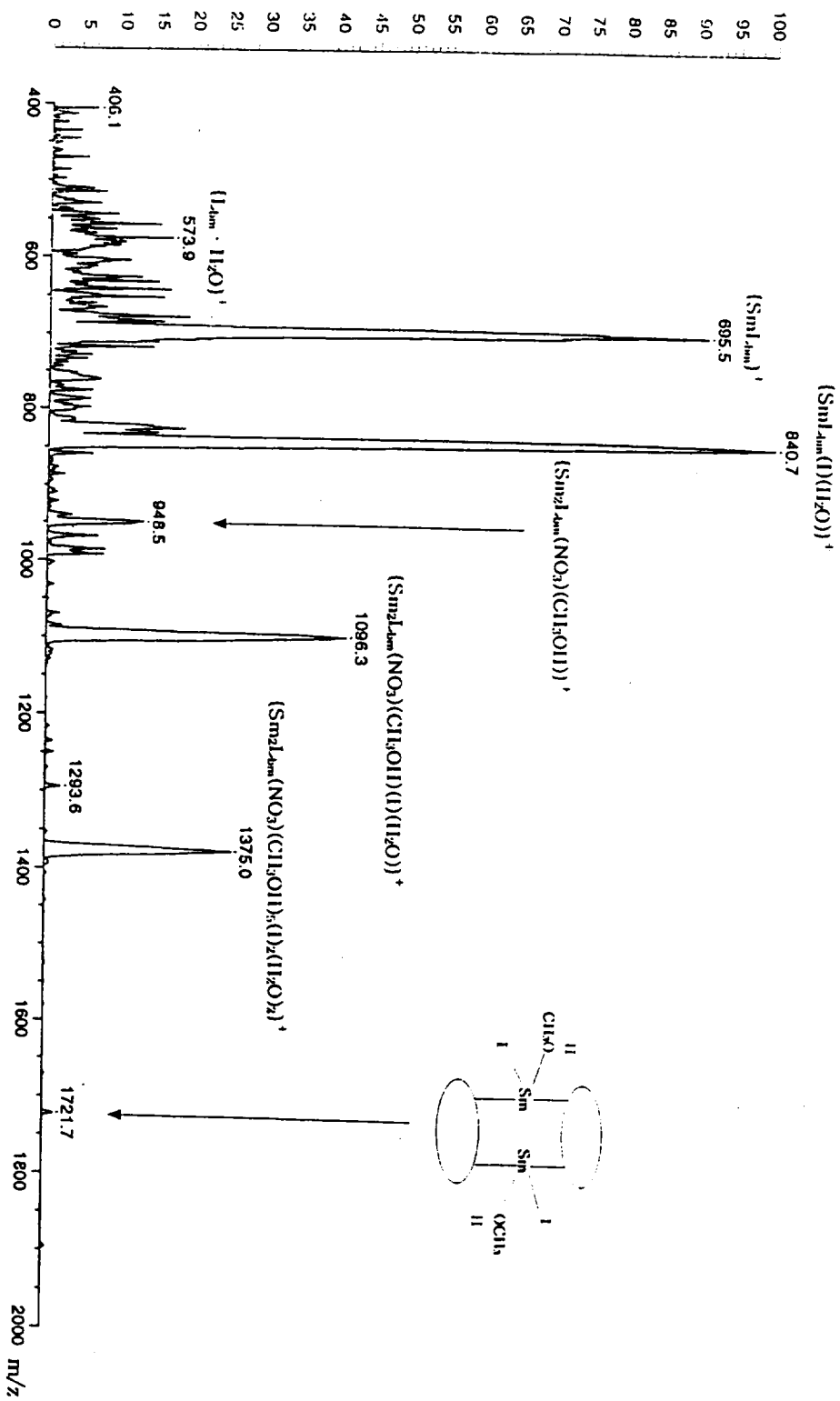
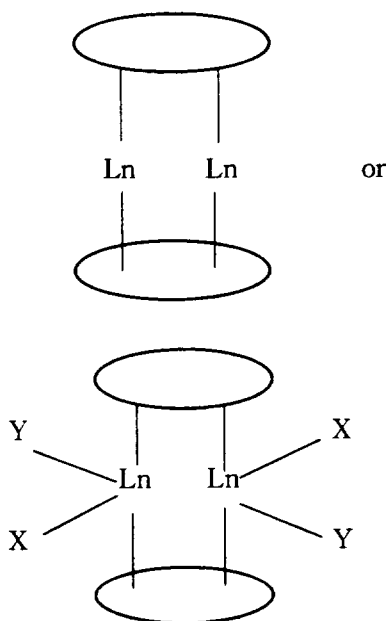


Fig. 9. Fast atom bombardment mass spectrum of the $[\text{Sm}2\text{Lum}(\text{NO}_3)(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ complex

4. 거대고리-란탄족 착물의 화학식 결정

Scheme 2에서 얻은 i,s -Ln₂L_{bm}(X)_n 착물들에 대한 원소분석결과, 적외선 스펙트럼, 그리고 질량 스펙트럼 등을 종합적으로 정리하여 추정된 화학식은 [Pr₂L_{bm}(NO₃)₂(SCN)(CH₃OH)₂]NO₃ · xH₂O, [Pr₂L_{bm}(NO₃)(I)₂(CH₃OH)₃(H₂O)₂]NO₃ · xH₂O, [Pr₂L_{bm}(NO₃)(Br)₂(CH₃OH)₂(H₂O)]NO₃ · xH₂O.



[Sm₂L_{bm}(NO₃)(SCN)₂(CH₃OH)₆]NO₃ · xH₂O, 그리고 [Sm₂L_{bm}(NO₃)(I)₂(CH₃OH)₅(H₂O)₂]NO₃ · xH₂O으로 표현할 수 있다.

특히, 경란탄족(III)이온(lighter lanthanide cation)은 L_{bm}착물 생성에 주형(template)역할을 하고, 큰 란탄족 양이온(larger lanthanide cation)의 경우에 더 높은 수득율의 착물 형성은 거대고리 리간드(L_{bm})의 공동(cavity)과 금속이온의 크기가 적합하기 때문일 것이다. 일반적으로, 란탄족(III) 양이온의 크기는 이 계열의 우측으로

갈수록 감소하므로, 이들 착물은 다른 기하구조(geometry)를 지니게 될 것이다. 이런 착물들의 화학양론적 변화는 금속이온의 상이한 기하학적 요건의 필요성에 기인할 것이다.¹²⁾

착물의 안정성은 리간드 골격의 유연성, 공간적 배열 상태, 그리고 주계 원자의 수와 성질의 영향을 받으며, 이와 같은 리간드의 성질에 따라 금속이온은 유리한 배위기하학적 구조를 가지게 된다. 즉, 이 거대고리 리간드가 이온반지름(ionic radius)의 상이함에도 불구하고 란탄족 양이온들과 배위결합할 수 있는 것은 금속이온의 기하학적 조건과 고리의 리간드의 입체적 요건(steric demand)에 따라 거대고리의 포개짐이 가능하기 때문이다. 물론, 중심금속의 전자 구조 및 입체적 요건은 거대고리, 두자리 질레이트(nitrate), 그리고 한 개 이상의 물분자 또는 OH⁻이온 등과 충분히 배위결합할 수 있다.

참고 문헌

1. Matthews, K. D., Kahwa, I. A., and David, J. W.: Preparation, Structure, and Luminescence of Dinuclear Lanthanide Complexes of a Novel Imine-Amine Phenolate Macrocyclic, *Inorg. Chem.*, Vol. 33, 1382-1387, 1994.
2. Kausik, K. N., Ramprasad, D., Laurence, K. T., Krishnan, V., Parimal, P., and Kamalaksha, N.: Magneto Structural Correlations in Macrocyclic Dinickel(II) Complexes; Tuning of Spin Exchange by Varying Stereochemistry

- and Auxiliary Ligands, *Inorg. Chem.*, Vol. 33, 1188-1193, 1994.
3. Matthews, K. D., Kahwa, I. A., Johnson, M. P., Mague, J. T., and Mcpherson, G. L.: Lanthanide Tetramethoxyborate complexes Isolated from Reductive Amination of 2,6-Diformyl-*p*-cresol, *Inorg. Chem.*, Vol. 32, 1442-1444, 1993.
 4. Zhu, C. Y., Izatt, R. M., Bradshaw, J. S., and Dalley, N. K.: A Thermodynamic and Structural Study of the Interactions of Pyridino and Diketo Pyridino-18-Crown-6 Ligands with Some Primary Organic Ammonium Cations, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, Vol. 13, 17-27, 1992.
 5. Shozo, T.: Oxidation of 2,6-Bis(hydroxymethyl) phenols to 2-Hydroxyisophthalaldehydes by MnO_2 , *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 57, 2683-2684, 1984.
 6. Karen Moore and Vigee, G. S.: The Synthesis of Binuclear Copper(II) Complexes and the Study of their Catecholase Activity, *Inorganica Chimica Acta.*, Vol. 66, 125-130, 1982.
 7. Kahwa, I. A., Fronczek, F. R., Selbin, J.: Synthesis, Crystal and Molecular Structure of Light Lanthanide Complexes with a New 1:1 Open Phenolic Schiff Base Acetal, *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 126, 227-232, 1987.
 8. Matthews, K. D., Folkes, S. A., Kah-wa, I. A., Mcpherson, G. L., O'Mahoney, C. A., Ley, S. V., Williams, D. J., Groombridge, C. J., and O'Connor, C. A.: Luminescence Dynamics and ^{13}C NMR Characteristics of Dinuclear Complexes Exhibiting coupled Lanthanide(III) Cation Pairs, *Phys. Chem.*, Vol. 96, 7021-7027, 1992.
 9. Gagne, R. R., Spiro, C. L., Smith, T. J., Hamann, C. A., Thies, W. R., and Shiemke, A. K.: The Synthesis, Redox Properties, and Ligand Binding of Heterobinuclear Transition Metal Macrocyclic Ligand Complexes. Measurement of an Apparent Delocalization Energy in a Mixed-Valent $Cu^I Cu^II$ Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 103, 4073-4081, 1981.
 10. Shung Liu., Lucio Gelmini., Retting, S. J., Thompson, R. C., and Orvig, C.: Synthesis and Characterization of Lanthanide $[Ln(L)]_2$ complexes of N_4O_3 Amine Phenol Ligands with Phenolate Oxygen Bridges; Evidence for Very Weak Magnetic Exchange between Lanthanide Ions, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 114, 6081-6087, 1992.
 11. Mathews, I. I. and Manohar. H.: Crystallographic Identification of a 'Stepped-cubane' Structure for the Cu_4O_4 Core in $[Cu_4L_2(bipy)_4(\mu_3-OH)_2][ClO_4]_4$ (HL = 5-hydroxy-6-methyl-pyridine-3,4-dimethanol, bipy = 2,2'-bipyridine), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2139-2143,

1991.

12. Izatt, R. M., Bradshaw, J. S., Nielsen, S. A., Lamb, J. D., and Christensen, J. J. : Thermodynamic and Kinetic Data for Cation-Macrocycle Interaction, *Chem. Rev.*, Vol. 85, 271-339, 1985.