

전이금속이온과 1, 15-Diaza-3, 4:12, 13-dibenzo-5, 8, 11-trioxacycloheptadecane 과의 착물형성

張結圭, 辛永國* · 金始中†

고려대학교 이과대학 화학과

*충북대학교 자연과학대학 화학과

(1986. 7. 9 접수)

Complex Formation of 1, 15-Diaza-3, 4:12, 13-dibenzo-5, 8, 11-trioxacycloheptadecane with Some Transition Metal Ions

Cheul-Gyu Chang, Young-Kook Shin*, and Si-Joong Kim†

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

*Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 310, Korea

(Received July 9, 1986)

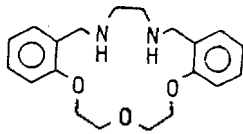
요 약. 95% 메탄올 용액에서 코발트(II), 니켈(II), 구리(II)와 아연(II) 이온들과 1, 15-diaza-3, 4:12, 13-dibenzo-5, 8, 11-trioxacycloheptadecane(NenOdienH₄, L) 리간드와의 안정도 상수를 전위차 적정법으로 25°C에서 결정하였다. 그 결과 착물의 형성은 리간드내의 주게원자의 영향을 받으며 안정도 상수의 크기는 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II)의 순위이었다. 한편 고체착물의 구조를 분광광도법, 원소분석 및 전기전도도법의 결과로부터 논의하였다. 그 결과 고체상태의 화학조성과 기하구조는 팔면체의 [CoL₂(OH₂)Cl]Cl·2H₂O, 팔면체의 [NiL₂(OH₂)Cl]Cl·2H₂O, 사각피라미트형의 [CuLCl]Cl, 그리고 팔면체의 [ZnLCl₂]· $\frac{1}{2}$ H₂O임을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The stability constants of 1, 15-diaza-3, 4:12, 13-dibenzo-5, 8, 11-trioxacycloheptadecane (NenOdien H₄, L) with transition metal ions such as Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ have been determined by potentiometry in 95% methanol solution at 25°C. The complex formation of the NenOdien H₄ with the transition metal ions depends on the basicity of the donor atoms. The order of complex stability was Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II). The geometries of the complexes in solid state were discussed by visible-near infrared and infrared spectrophotometry, elemental analysis and electro-conductivity. The results suggest that the geometries of the solid complexes are octahedral for [CoL₂(OH₂)Cl]Cl·2H₂O, [NiL₂(OH₂)Cl]Cl·2H₂O, and [ZnLCl₂]· $\frac{1}{2}$ H₂O, and square pyramidal for [CuLCl]Cl, respectively.

1. 서 론

거대고리 리간드가 전이금속이온과 이루는 착물은 생체내의 폴리린 또는 코린고리의 착물형성 연구와 촉매화학의 연구분야에서 큰 관심의 대상이 되고 있다. 이들 거대고리 리간드는 일

반적으로 두 가지 계열로 나누는데, 첫째는 1967년 Pedersen에 의해 합성된 폴리에테르인 crown 계열 화합물이며, 둘째는 고리내의 산소원자가 질소 또는 황원자로 일부 또는 전부 치환된 리간드이다^{2,3}. 1977년 Lindoy 등에 의해 처음 합성된 질소-산소 주게원자를 포함하고 있는 거대



1, 15-Diaza-3, 4:12, 13-dibenzo-5, 8, 11-trioxacycloheptadecane (NenOdienH₄)

Fig. 1. N₂O₃ donor macrocyclic ligand.

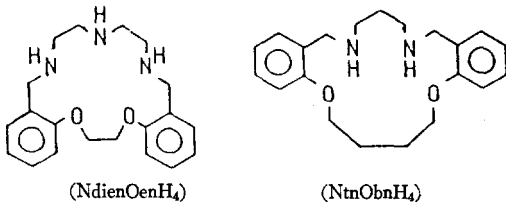


Fig. 2. N₃O₂ and N₂O₂ donor macrocyclic ligands.

고리리간드는 Fig. 1과 2에서 보는 바와 같이 리간드 고리에 질소원자와 산소원자가 있으며, 이러한 리간드는 고리내에 산소원자만 있는 crown 계 화합물과 질소원자만이 있는 리간드의 중간적 성질을 가지고 있다. 이러한 거대고리 리간드들의 금속이온과의 착물형성에 영향을 가장 많이 주는 요인으로는 고리의 크기와 고리내 주계원자의 염기도임이 알려졌다^{4,5}. 또한 Lindoy는 X-선 연구에 의하여 니켈(II) 이온과 N₂O₂ 계 리간드가 이루는 착물의 구조는 고리내의 두 개의 질소와 산소원자들이 금속이온과 결합한 평면체 구조라고 보고하였으며⁵ 고리내의 세 개의 질소원자와 두 개의 산소원자를 갖는 N₃O₂ 리간드는 두 개의 산소원자와 세 개의 질소원자가 금속이온과 결합한 위치이동된 평면체 구조임에 예측하였다⁶.

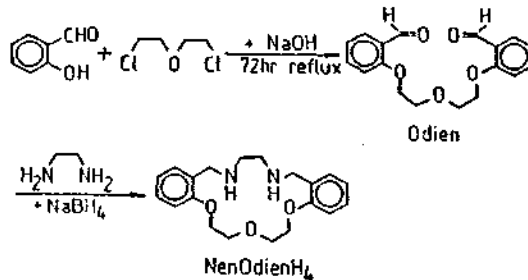
본 연구에서는 1983년 Lindoy 등에 의해서 합성된 Fig. 1에서와 같은 고리가 17개 원자로 된 N₂O₃계 거대고리 리간드(NenOdienH₄)와 Co(II), Ni(II), Cu(II) 및 Zn(II) 이온들과의 착물의 안정도 상수를 95% 메탄올 용액에서 결정하고, 그 결과를 N₂O₃ 리간드와 고리크기는 같으나 고리의 구성원자의 차이가 있는 Fig. 2의 N₂O₂ 리간드(NtnObnH₄)와 N₃O₂(NdienOenH₄) 리간드 착물의 안정도 상수와 비교하여, 착물형성에 영향을 주는 요인을 살펴보고, 가시-근적외선 스펙트

럼과 원소분석 및 전기전도도 등으로 N₂O₃ 리간드가 이루는 고체착물의 입체구조를 규명하기로 한다.

2. 실험

2.1 시약. 메탄올은 50ml 무수메탄올에 5g의 마그네슘과 요오드 0.5g을 넣고 요오드색깔이 없어질 때까지 환류시킨 다음 1l의 메탄올을 넣고 2시간 환류시켜 수분을 제거한 후 이를 증류하여 사용하였다. 염화사메틸암모늄(T. C. I. G. R.)은 메탄올에 녹인 후 사용하였다. 또한 염화구리(II), 염화아연(II) 그리고 염화니켈(II) 등의 염화물(Merck 회사제품 G. R. 급)은 더 이상 정제하지않고 그대로 사용하였다.

2.2 리간드 합성. NenOdienH₄는 Lindoy가 제안한 방법을 이용하였으며 합성 경로는 다음과 같다⁶.



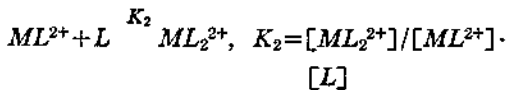
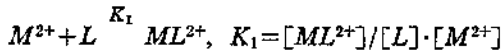
합성된 NenOdienH₄는 NMR 스펙트럼과 IR 스펙트럼 및 원소분석과 녹는점 등이 문헌값⁶과 잘 일치하였다. mp 97°C, Anal. data for C₂₀H₂O₃· $\frac{1}{2}$ H₂O: C, 68.5; H, 7.7; N, 7.9, ¹H NMR(CDCl₃) δ2.21 (s, -NH), δ2.63(s, NCH₂), δ3.80(s, Ar-CH₂), δ3.90, 4.20 (t, OCH₂), δ6.8-7.3(m, Ar).

2.3 착물합성. 순수한 메탄올 용액에 금속염과 NenOdienH₄ 리간드를 각각 녹여 같은 농도 (1 × 10⁻²M)의 용액을 만든 후 실온에서 섞었다. 이 혼합용액을 70°C에서 5분간 환류시킨다음 실온까지 냉각하면 결정이 석출된다. 이 결정을 여과하고 순수한 메탄올로 세 번 씻고 진공건조기에서 6시간 말린 다음 진공메시케이터에 보관하여 사용하였다.

2.4 측정기기. 전위차 적정은 전위차계(Fisher-Accumet Model 525PH/Ion Meter)와 결합

전극(Orion Combination Electrode Cat. No.81 0200)을 같이 사용하였다. 리간드합성 확인에 핵자기공명분광기(Varian EM360 Model, 60 MHz)를 이용하였다. 또한 착화합물의 기하구조 확인에는 가시-근적외선스펙트럼의 측정이 가능한 분광광도계(Cary-17D/Nujol)와 원적외선까지 측정 가능한 적외선 분광기(JASCO-701/KRS-5Cell)을 사용하였다. 한편 착물의 전해질 조성비는 전기전도계(Orion Model 101, Digital Conductivity Meter)를 이용하여 구하였다.

2.5 안정도 상수결정. 착물은 다음과 같은 두 단계로 형성된다고 가정하였다(단, 금속이온의 용매화는 나타내지 않았음).



위 식에서 착물의 안정도 상수 K_1 과 K_2 는 금속이온($1.00 \times 10^{-3} M$)과 리간드($2.00 \times 10^{-3} M$)을 함께 녹인 95% 메탄올 용액을 (CH_3)₄NOH (0.1M)의 95% 메탄올용액으로 적정해가면서 전위를 측정하여 수소이온 농도를 구하고 Beck 등이 제안한 다음 식을 이용한 그래프 방법으로 결정하였다⁸.

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})[L]} = \frac{(2-\bar{n})[L]}{(1-\bar{n})} K_1 K_2 + K_1 \quad (1)$$

\bar{n} : 금속이온 주위의 리간드의 평균수

[L]: 자유리간드 농도

즉 Fig. 3에서와 같이 $\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})[L]}$ 대 $\frac{(2-\bar{n})[L]}{(1-\bar{n})}$ 의 그래프에서 y절편으로부터 K_1 을, 그리고 기울기로부터 K_2 를 각각 구하였다. 이때 모든 측정 용액의 이온세기는 0.1이 되도록 (CH_3)₄NCl로 맞추었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 착물의 조성과 안정도 상수. Fig. 4는 95% 메탄올 용액에서 NenOdienH₄ 리간드 농도의 증가에 따른 \bar{n} 값의 변화를 도시한 것으로⁹ \bar{n} 값이 2로 수렴함을 알 수 있다. 따라서 형성된 착물의 조성은 95% 메탄올 용액에서 금속이온과 리간드의 비가 모두 1:2임을 알 수 있다.

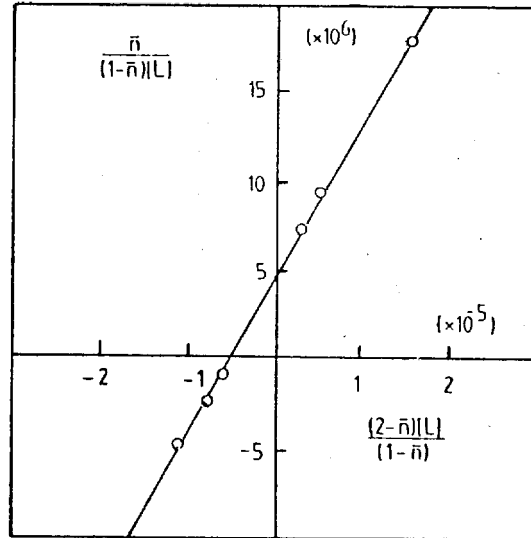


Fig. 3. Plot for titration data of NenOdien H₄ for Ni(II) solution according to eq. (1)

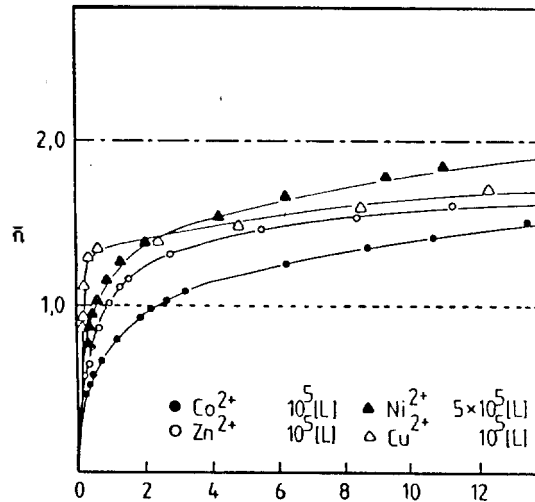


Fig. 4. Plot for \bar{n} vs. the concentration of free ligand $M^{2+}=1.00 \times 10^{-3} M$.

이러한 조성을 갖는 착물의 안정도 상수를 Table 1에 나타내었다. 착물의 안정도 상수의 크기는 $Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ 이며 이 순위는 금속이온의 크기가 감소하면서 금속이온 고유의 산도가 증가한 까닭이라고 할 수 있다¹⁰⁻¹³.

한편 고리크기가 N_2O_3 리간드와 같으나 고리내 원자의 구성이 각기 다른 N_2O_2 리간드¹⁴와 N_3O_2 리간드의 착물의 안정도 상수를 비교한 결

Table 1. Stability constants for the complexes of transition metal ions with NenOdienH₄ ligand in 95% methanol at 25°C

Complex	Stability constants		
	logK ₁	logK ₂	logK
Co ²⁺	5.33	4.42	9.75
Ni ²⁺	6.50	5.45	11.75
Cu ²⁺	10.04	8.27	18.31
Zn ²⁺	5.62	4.42	10.04

과 Table 2에서 보는 바와 같이 착물의 안정도 상수가 N₂O₂ < N₂O₃ < N₃O₂의 순서로 나타남을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 고리의 크기는 같더라도 탄소원자 대신 산소원자가, 산소원자 대신 질소원자가 하나라도 더 많이 치환된 리간드, 즉 고리내의 염기도가 증가하면 안정도 상수가 증가함을 알 수 있다.

3.2 고체상에서의 착물구조 Fig. 5는 Cu(II), Co(II), Ni(II)와 N_{en}O_{dien}H₄와의 고체착물의 가시-근적외선 흡수 스펙트럼이다. Ni²⁺이온은 팔면체 결정장에서 ³A_{2g}(F)로부터 세 가지 전이(³A_{2g}(F) → ³T_{2g}(F), ³T_{1g}(F), ³T_{1g}(P))를 일으킨다는 사실^{6,15}을 고려하면, Ni(II)-NenOdienH₄ 착물이 3개의 (350nm, 600nm, 1050nm) 흡수 봉우리를 나타냈다는 사실로부터 이 착물은 팔면체 구조라고 추정할 수 있다.

또한 Fig. 5의 코발트 착물의 스펙트럼은 여섯개 (480nm, 520nm, 640nm, 660nm, 1020nm, 1110nm)의 흡수 봉우리를 나타냈는데, 이는 Co²⁺이

Table 2. Stability constants for the complexes of transition metal ions with nitrogen-oxygen donor macrocyclic ligands in 95% methanol at 25°C, I=0.1(CH₃)₄NCl

Ligand (ring member)	Stability constants (logK ₁) ^c			
	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺
NtnObnH ₄ (17)	7.2 ^a	3.5 ^a	4.5 ^a	4.1 ^a
NenOdienH ₄ (17)	10.04	6.50	5.33	5.62
NdienOenH ₄ (17)	14.41 ^b	9.96 ^b	7.55 ^b	—

^aRef. 14. ^bRef. 6. ^conly K₁ values are available from the above references.

온이 직각 이등축 구조의 착물을 이룰 때 나타내는 여섯 전이 (⁴E(F) → ⁴A₂(F), ⁴E(F), ⁴B₂(F), ⁴B₁(F), ⁴E(P), ⁴A₂(P))의 일반적인 형태^{6,15}에 해당하므로 Co(II) 착물은 직각 이등축의 구조를 이루고 있다고 할 수 있다.

한편 Cu²⁺ 이온은 사각피라미트 결정장에서 세 전자전이 (²B₁ → ²A₁, ²B₂, ²E)를 나타낸다¹⁷. Fig. 5의 Cu(II) 착물은 사각피라미트 구조일때의 특성 봉우리 (1500nm)를 포함한 세 개의 (600nm, 700nm, 1500nm) 흡수 봉우리를 나타내므로 Cu(II) 착물은 5 배위의 사각피라미트 구조를 가졌다고 할 수 있다.

이상과 같이 밝혀진 각 착물의 기하구조를 뒷받침 하기 위하여 고체착물을 원소분석하여 얻은 조성을 Table 3에 실었고, Table 4에는 착물의 특성 진동 봉우리와 DMSO에서의 당량전도도를 나타냈다. Table 3을 보면 코발트(II), 니켈(II) 이온들은 NenOdienH₄ 리간드와 1:2 착

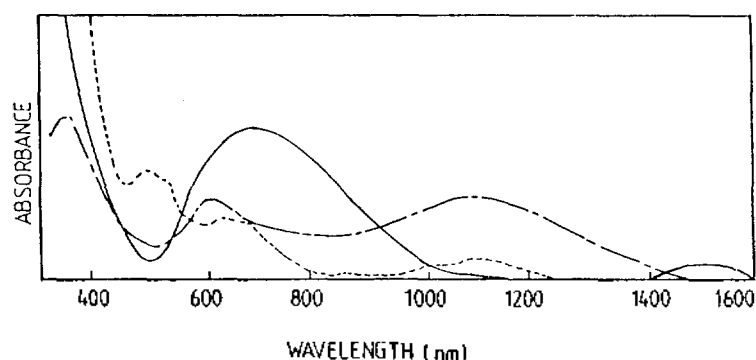


Fig. 5. Visible-near infrared spectra for cobalt (.....), Nickel (-----) and Copper (—) complex in solid state.

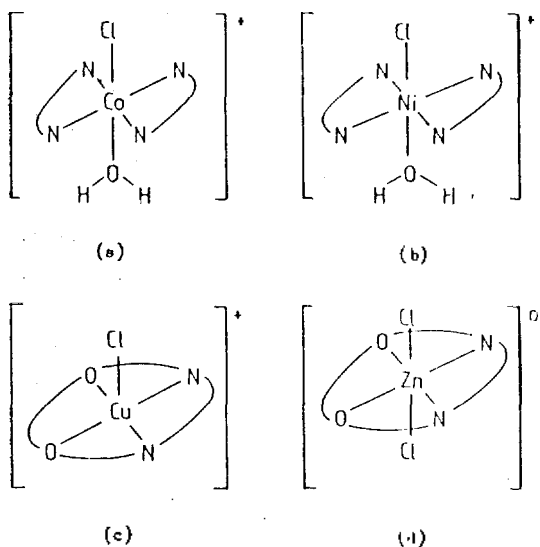
Table 3. Analytical data for the complexes

Complex	% Metal		% C		% H		% N	
	calc.	found.	calc.	found.	calc.	found.	calc.	found.
CoL ₂ (OH) ₂ Cl Cl·2H ₂ O	6.8	6.9	55.6	55.6	6.7	6.3	6.5	6.7
NiL ₂ (OH) ₂ Cl Cl·2H ₂ O	6.8	7.2	55.7	54.7	6.7	6.0	6.5	6.5
CuLCl Cl	13.3	13.2	50.4	50.3	5.5	5.7	5.9	6.0
ZnLCl ₂ · ½H ₂ O	13.7	13.5	50.2	49.5	5.4	5.6	5.9	6.0

L=NenOdienH₄.

Table 4. Infrared spectra and conductivity data for the complexes

Complex	Color	Selected IR (cm ⁻¹)				ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹ in DMSO	m. p. (°C)
		ν _{O-H}	ν _{N-H}	ν _{M-N}	ν _{M-O}		
[CoL ₂ (OH) ₂ Cl] Cl·2H ₂ O	brown	3540 3420	3280	460	—	36.2	236-238
[NiL ₂ (OH) ₂ Cl] Cl·2H ₂ O	pale-blue	3520 3420	3280	455	—	35.0	274-276
[CuLCl] Cl	blue	—	3290	445	300	29.3	195-196
[ZnLCl ₂] · ½H ₂ O	white	3540 3460	3300	460	330	1.9	186-188

Fig. 6. Proposed geometries of the complexes in solid state (a) D_{4h}. (b) O_h. (c) C_{4v}. (d) O_h.

물을 이루며, 구리 (II), 아연 (II) 이온들은 리간드와 1:1의 착물을 이루어야만 계산치와 실험

성치가 일치한다. 이를 확인하기 위하여 착물형식 변화되는 적외선 스펙트럼의 특성 봉우리를 살펴보면 리간드만의 NH-진동 봉우리는 3375 cm⁻¹에서 나타나는데 착물들의 NH-진동 봉우리는 모두 3300cm⁻¹ 이하의 장파장으로 이동함을 알 수 있다. 이는 질소원자가 착물형성에 관여하고 있음을 나타낸다. 한편 금속-질소원자, 금속-산소원자들의 진동 봉우리를 원적외선 영역에서 살펴본 결과, 전이금속-질소원자의 진동 봉우리는 모든 착물이 455cm⁻¹ 부근에서 나타났으며, 전이금속-산소원자의 진동 봉우리는 구리 착물(300cm⁻¹)과 아연착물(330cm⁻¹)에는 나타났으나 코발트, 니켈착물에서는 나타나지 않았다. 이로부터 NenOdienH₄ 리간드와의 코발트(II), 니켈(II) 착물들은 킬레이트 효과에 의한 질소원자와만 결합을 이루며 구리(II), 아연(II) 착물들은 거대고리효과에 의해 질소와 산소원자들이 다같이 금속이온과 결합을 이룸을 알 수 있다.

또한 3500cm⁻¹ 부근에서의 H₂O의 OH 진동 봉우리는 코발트, 니켈, 아연 착물에서 나타났

으나 구리착물에서는 나타나지 않았다. 이는 구리착물에는 물분자가 포함되어 있지 않음을 뜻한다.

Table 4를 보면 디메틸술폭시드 용매에서 각 착물들의 당량전기전도도는 코발트, 니켈, 구리 착물들의 경우 전형적인 1:1 전해질의 전도도 값인 $23-42\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mole}^{-1}$ 범위내의 값을 나타내므로 1:1 전해질임을 알 수 있다¹⁸. 그러나 아연착물은 1:1 전해질의 당량 전기전도도 값보다 훨씬 작은 사실로부터 비전해질임을 알 수 있다.

이상과 같이 고체착물의 가시-근적외선 스펙트럼, 원소분석, 적외선 스펙트럼, 그리고 전기전도도 등의 결과를 종합하여 가능한 고체착물의 기하구조를 Fig.6과 같이 종합할 수 있다. 즉, 니켈, 코발트 착물은 킬레이트 효과에 의한 두 리간드의 네 질소원자와 물분자 그리고 염화이온이 결합한 6배위 팔면체 구조인 것을 생각할 수 있으며, 구리착물은 거대고리 효과에 의한 리간드의 질소, 산소원자들과 염화이온이 배위한 5배위 사각피라미트 구조를 이루고 있다고 할 수 있다. 또한 아연착물도 거대고리 효과에 의한 리간드 한 분자와 두 염화이온이 결합한 6배위 팔면체 착물임을 알 수 있다.

인 용 문 헌

1. C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1976).
2. L. F. Lindoy, H. C. Lip, L. F. Power and J. H. Rea, *Inorg. Chem.*, **15**, 1724 (1976).
K. R. Adam, F. Andergg, L. F. Tasker, *ibid.*, **19**, 2056 (1980).
3. C. S. Kalilandod and T. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta.*, **62**, 2562 (1979).
4. F. A. Mue and M. J. S. Weill, *Inorg. Nucl.* **11**, 131 (1975).
5. J. J. Cristensen, D. J. Eatough and R. M. Izatt, *Chem. Rev.*, **47**, 351 (1974).
6. L. A. Drummond, K. Hemrick, M. J. L. Kansganundaram, L. F. Lindoy, M. McPatlin and P. A. Tasker, *Inorg. Chem.*, **21**, 2923 (1982).
7. D. R. Adam, A. J. Leong, L. F. Lindoy, H. C. Lip, B. W. Skelton and A. H. White, *J. Am. Soc.*, **105**, 4646 (1983).
8. C. L. Deligny, P. F. M. Luykx, M. Rehbach and A. A. Wieneke, *Rec. Trav. Chim.* **79**, 713 (1960).
9. N. T. Beck, "The Chemistry of Complex Equilibria", Van Nostrand Reinhold, London, 1970.
10. N. N. L. Kirsch and W. Simon, *Helv. Chim. Acta.*, **59**, 235 (1976).
11. R. F. Kumb and A. R. Martell, *K. Phys. Chem.*, **57**, 690 (1953); R. J. Williams, *J. Phys. Chem.*, **58**, 721 (1954).
12. L. G. Vanuiter and W. C. Fernelius, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 376 (1974).
13. F. A. Neu, Well, *Inorg. Chem.*, **18**, 2947 (1979).
14. H. Irving and R. J. Williams, *J. Chem. Soc.*, 3192 (1953).
15. D. R. Adams, L. F. Lindoy, *Inorg. Chem.*, **19**, 2956 (1980).
16. D. Sutton, "Electronic Spectra of Transition Metal Complexes", McCraw-Hill, London, 1968.
17. R. J. H. Clark, C. S. Williams, *Inorg. J. Chem. Soc.*, (A), 1426 (1966).
18. B. J. Hathaway and A. A. G. Tomlinson, *Coord. Chem. Rev.*, **5**, 1 (1970).
19. W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **7**, 81 (1971).