

## 극성용매에서 거대고리 Ni(II) 착물의 광흡수와 폴라로그래프

朴裕哲<sup>†</sup> · 卞鍾轍

경북대학교 자연과학대학 화학과

(1986. 9. 29 접수)

## Optical Absorption and Polarogram of Macrocyclic Nickel(II) Complexes in Polar Solvents

Yu-Chul Park<sup>†</sup> and Jong-Chul Byun

Department of Chemistry, College of Natural Sciences,

Kyung Pook National University, Taegu 635, Korea

(Received September 29, 1986)

**요 약.** 극성용매 (L; ANT, MFA, DMSO, DMF, DMA)에서  $\alpha$ -Ni (rac-[14]-decane)<sup>2+</sup>의 화학평형 관계를 상온에서 분광광도법으로 연구하였다. ANT, MFA, DMSO, DMF, DMA 일 때 평형상수  $K_1$ 은 각각 31.0, 27.5, 21.3, 15.9, 6.4 이었으며,  $K_2$ 는  $K_1$  보다 적은 값이었다.  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup> + L  $\rightleftharpoons$  ( $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)·L)<sup>2+</sup>;  $K_1$ , ( $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)·L)<sup>2+</sup> + L  $\rightleftharpoons$  ( $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane·L<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>;  $K_2$ . ACT에서 Ni(II) macrocycle 착이온의 d-d 흡수에너지 (cm<sup>-1</sup>와 환원 반파전위 (E<sub>1/2</sub>, V vs. SCE) 사이의 상관성을 조사하였다. d-d 전이 에너지를 크게 하는 거대고리 리간드일수록 착이온의 반파전위는 좀더 양의 값으로 이동하였다. Ni(rac-[14]7-diene)<sup>2+</sup>, Ni(meso-1[14]7-diene)<sup>2+</sup>, Ni(1[14]4-diene)<sup>2+</sup>,  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup>,  $\beta$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup>, Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup> 착이온의 환원반파전위는 각각 -1.419, -1.431, -1.440, -1.450 -1.473, -1.480 (V vs. SCE)이었다. 몇 가지 용매에서 Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup> 이성질체의 d-d 전이 에너지 ( $\nu_{max}$ , cm<sup>-1</sup>) 변화와 용매의 유전상수 ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) 관계를 고찰하였으며  $\epsilon/\epsilon_0$ 가 클수록  $\nu_{max}$ , (cm<sup>-1</sup>)는 증가하였다.

**ABSTRACT.** The equilibria of chemical reaction between  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup> and polar solvents(L; ANT, MFA, DMSO, DMF, and DMA) have been investigated by the spectrophotometric method at 25°C. (The equilibrium constants( $K_1$ ) of) the first step in ANT, MFA, DMSO, DMF, and DMA were 31.0, 27.5, 21.3 15.9, and 6.4, respectively. The smallness of equilibrium constants ( $K_2$ ) of the second step compared with  $K_1$  was observed.  $\alpha$ -Ni (rac-[14]-decane)<sup>2+</sup> + L  $\rightleftharpoons$  ( $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)·L)<sup>2+</sup>;  $K_1$ , ( $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)·L)<sup>2+</sup> + L  $\rightleftharpoons$  ( $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)·L<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>;  $K_2$ . The relationship between d-d absorption energy and half-wavepotential of complex ions at ACT was considered. Macrocyclic ligands increasing d-d transition energy caused half-wave potentials of Ni(II)-macrocycle to be shifted more positively. The half-wave potentials for Ni (rac-1[14]7-diene)<sup>2+</sup>, Ni(meso-1[14]7-diene)<sup>2+</sup>, Ni(1[14]4-diene)<sup>2+</sup>,  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup>,  $\beta$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup>, and Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup> reductions were -1.419, -1.431, -1.450, -1.473, and -1.480 (V vs. SCE), respectively. The d-d transition energies ( $\nu_{max}$ , cm<sup>-1</sup>) of the Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup> isomer were discussed with the dielectric constant ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) of the various solvents,  $\nu_{max}$ (cm<sup>-1</sup>) increased with increasing  $\epsilon/\epsilon_0$ .

### 서 론

거대고리 리간드를 포함한 전이금속착물에 대

하여 현재까지 보고된 것을 보면, 대개 tetraaza-macrocycle 화합물이 대부분이다<sup>1-5</sup>. 이들 중에 14개의 원자로 이루어진 거대고리 리간드는 Cu

(II), Ni(II), 그리고 Co(III)이온과 가장 안정한 착물을 형성하는 것으로 알려져 있다<sup>6-10</sup>. 특히 14개의 원자로 이루어져 있는 Ni(II) 거대고리 착물은 특이한 불활성을 가지며, 강한 산성 용액에서 수개월 동안 안정하게 존재한다<sup>11</sup>. 이러한 많은 연구에 비하여 치환된 거대고리 리간드 금속착이온의 특성이라든지, 이들 착이온과 여러 리간드 간의 반응성에 대한 연구 결과는 별로 알려져 있지 않다.

치환된 거대고리 리간드 착물 중에는 hexamethyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradienenickel(II) perchlorate, Ni((14)-diene)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>와 hexamethyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecanenickel(II) perchlorate, Ni((14)-decane)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>이 있으며<sup>12-16</sup>, 이들 Ni((14)-diene)<sup>2+</sup> 착이온이나 Ni((14)-decane)<sup>2+</sup> 착이온은 모두 많은 이성질체를 가진다.

Ni((14)-diene)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>에서 imine의 위치에 의한 이성질체는 Ni(1(14)7-diene)<sup>2+</sup>(Structure I)와 Ni(1(14)4-diene)<sup>2+</sup>(structure II)이며 이들 간에는 상호변환이 불가능하다. 또한 NMR 및 X-ray 분석에 의하면<sup>17-19</sup> 1(14)7-diene은 conformational isomer로 Ni(rac-1(14)7-diene)<sup>2+</sup>와 Ni(meso-1(14)7-diene)<sup>2+</sup>를 가지며 이들간에는 상호변환이 가능하다.

Ni((14)-decane)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(Structure III)에는 C<sub>2</sub>와 C<sub>i</sub>의 점군을 각각 가지는 racemic isomer, Ni(rac-(14)-decane)<sup>2+</sup>와 meso isomer, Ni(meso-(14)-decane)<sup>2+</sup>가 있다. Ni(rac-(14)-decane)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 이성질체 α-Ni(rac-(14)-decane)<sup>2+</sup>와 β-Ni(rac-(14)-decane)<sup>2+</sup>의 존재는 X-ray 결정학적으로 확인된 바 있다<sup>19-21</sup>. α, β-Ni(rac-(14)-decane)<sup>2+</sup>의 구조 차이는 비대칭 질소에 결합한 수소원자의 배열에 기인한다<sup>22, 23</sup>. α-isomer는 산성액에서는 안정하지만, 중성용액에서는 β-isomer로 변한다.

노란색의 α-Ni(rac-(14)-decane)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 결정은 H<sub>2</sub>O와 Acetone(ACT)에서는 동일한 노란색을 나타내지만, Acetonitrile(ANT), Dimethylsulfoxide(DMSO), N,N-Dimethylformamide(DMF)에서는 보라색, 초록색, 푸른색을 각각

나타내는 것으로 알려져 있다<sup>24</sup>.

본 연구에서는 (1) ACT에서 Ni(1(14)4-diene)<sup>2+</sup>, Ni(rac-1(14)7-diene)<sup>2+</sup>, Ni(meso-1(14)7-diene)<sup>2+</sup>, Ni(meso-(14)-decane)<sup>2+</sup>, α-Ni(rac-(14)-decane)<sup>2+</sup>, β-Ni(rac-(14)-decane)<sup>2+</sup>의 d-d 흡수에너지와 폴라로그래프의 특성인 반파전위간의 상관성을 조사하였다. (2) H<sub>2</sub>O, DMSO, DMF, ANT, ACT에서 얻은 Ni(meso-(14)-decane)<sup>2+</sup>착이온의 d-d 흡수스펙트럼과 전도도법에 의한 몰전도도를 이용하여 사각평면종 착이온의 구조적 변화와 용매의 유전상수 영향을 알아보았다. (3) 상온에서 α-Ni(rac-(14)-decane)<sup>2+</sup>착이온과 몇 가지 중성 리간드(ANT, MFA, DMSO, DMF, DMA)간의 화학반응의 평형관계를 고찰하였다.

## 실 험

### 1. 화합물의 합성 및 정제

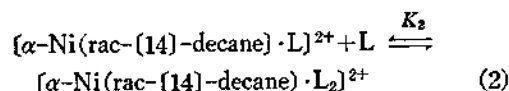
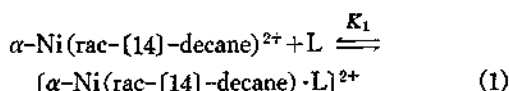
Ni(1(14)4-diene)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ni(meso-1(14)7-diene)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ni(rac-1(14)7-diene)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ni(meso-(14)-decane)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 합성은 거의 문헌에 의존하였다<sup>17, 20, 25</sup>. α, β-Ni(rac-(14)-decane)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>도 D. H. Busch의 합성방법을 인용하였지만, 본 실험에서는 중간합성물질인 6배위종, Ni(rac-(14)-decane)(CH<sub>3</sub>COO)(ClO<sub>4</sub>)을 합성한 다음 HClO<sub>4</sub>를 첨가하므로써 α-isomer, α-Ni(rac-(14)-decane)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>를 얻을 수 있다. β-Ni(rac-(14)-decane)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>은 Ni(1(14)7-diene)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 수용액에 Ni-Al alloy, Celite(filter aid), Na<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 첨가한 후 가열하여 얻은 {[Ni(rac-(14)-decane)]<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>}(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>로부터 합성하였다. 합성한 화합물들은 분광학적 자료 및 녹는점 등을 문헌치와 비교 확인하였다.

폴라로그래프 실험에 이용한 지지전해질 tetraethylammoniumperchlorate(TEAP)의 합성은 Coetzee<sup>26</sup> 등의 방법을 인용하였다.

용매로서 ACT, ANT, DMF, DMSO, N-Methylformamide(MFA), N,N-Dimethylacetamide(DMA), ethylalcohol 등은 표준법<sup>27, 28</sup>에 의하여 정제한 후 진공 속에 저장하였다.

### 2. 평형상수

$\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup> 착이온과 극성용매 간의 반응 (1)과 (2)의 평형상수  $K_1$ 과  $K_2$ 는 분광광도법을 이용하여 상온에서 측정하였으며 이때 사용한 기기는 UV-210A-shimazu-spectrophotometer 이었다. 흡광도 변화는  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup>의 농도를  $3.35 \times 10^{-3} M$ 로 일정하게 하여 극성용매, L(ANT, MFA, DMSO, DMF, DMA)의 농도 0.043~1.3M 범위에서 측정하였다.



흡광도 측정은 1cm 석영셀을 이용하였으며, 동판으로 제작한 자켓을 셀 주위에 부착하고 이를 LANDA Thermostat Model T-2와 연결시킨 다음 물을 순환시켜서 항온 조절하였다.

### (3) 반파전위 및 전기전도도 측정

ACT 용매에서 Ni(1[14]4-diene)<sup>2+</sup>, Ni(meso-1[14]7-diene)<sup>2+</sup>, Ni(rac-1[14]7-diene)<sup>2+</sup>, Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup>,  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup>,  $\beta$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup> 착이온의 반파전위는 YANACO P8 Type DC Polarogram을 이용하여 측정하였다. 지지 전해질로는 TEAP~ $10^{-2} M$  ACT 용액을 사용하였으며, 전극은 칼로멜 전극을 표준전극으로 하여 적하수은전극하에 폴라로그래프를 얻었다. 이때 수은주 높이는 59.0 cm 이었다. 전해용기는 Fig.1과 같이 cylinder type이었으며 3전극방식을 이용하였다. 폴라로그래프는 정제한 질소를 통과시켜 수은과 용액의 계면이 충분히 젖어지고 산소를 완전히 제거시킨 후 측정하였다.

ACT 용매에서 착물의 물전도도는 YSI Model 31 전도도 브릿지를 사용하여 (3)식에 따라 결정하였다.

$$\lambda_M = k \times 1000 / R \cdot M \quad (3)$$

여기서  $k$ 는 셀상수,  $R$ 은 저항이고  $M$ 은 물농

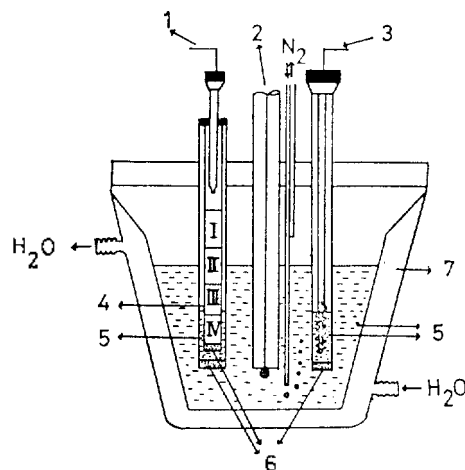


Fig. 1. Cylindrical type of polarographic cell. 1. reference electrode with SCE., 2. dropping mercury electrode, 3. helix type of Pt. auxiliary electrode, 4. Salt bridge 5. sample solution, 6. sintered glass disc, 7. water jacket. Composition of salt bridge; I. Sat. KCl aqueous solution, II. Sat. KCl+3% agar-agar III. 1M TEAP+50%ACT-water solution, IV. 1M TEAP+3% agar-agar.

도이다.

### 결과 및 고찰

화합물의 흡수스펙트럼과 물전도도: ACT에서 Ni(II)-tetraamine 착이온의 d-d 흡수스펙트럼은 Fig.2에서와 같이 22,000 cm<sup>-1</sup> 부근에서 단일흡수피크가 나타났다. 이것은 d<sup>8</sup> 전자구조를 가진 사각평면 금속착이온 구조일 때 d-d 전이 <sup>1</sup>A<sub>1g</sub>→<sup>1</sup>E<sub>g</sub>(Table1)에 해당한다.

Imine의 위치가 cis인 Ni(1[14]4-diene)<sup>2+</sup>착이온이나 trans인 Ni(meso-1[14]7-diene)<sup>2+</sup> 및 Ni(rac-1[14]7-diene)<sup>2+</sup> 착이온의 d-d 전이는 2차 amine이 주계 원자로 작용하는 Ni([14]-decane)<sup>2+</sup> 착이온에서 보다 더 높은 에너지에서 일어났다. 그리고, Ni([14]-diene)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 착물은 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>이나 SCN<sup>-</sup>이온과 같은 강한 배위능을 가진 리간드도 결합하기 어려운 것으로 알려져 있다.<sup>15, 20, 29, 34</sup> 이것은 거대고리 리간드의 amine 수소와 음이온 사이의 강한 수소결합과 거대고리 내의 질소원자 4개에 의하여 강한 사각평면장

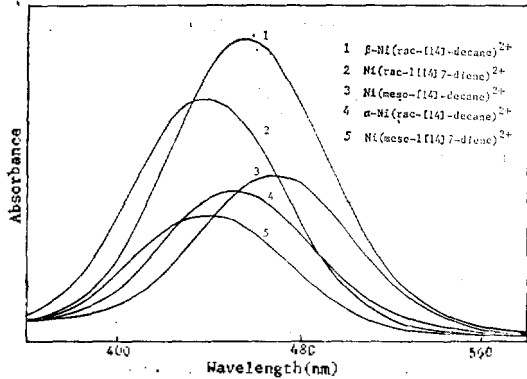


Fig. 2. Absorption spectra of Ni(II)-macrocycles in ACT solution at 15 °C.

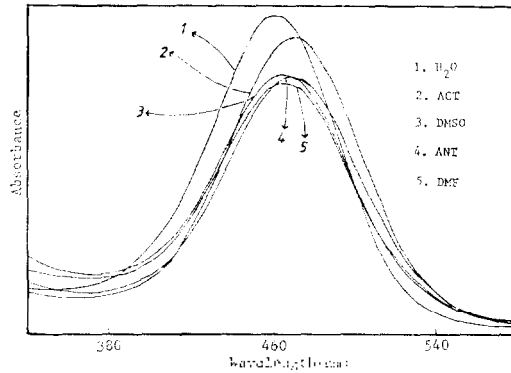


Fig. 3. Absorption spectra of Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup> complex ion in various polar solvents.

Table 1. Electronic absorption energies and molar conductance for the Ni(II)-macrocycles isomers

Isomer	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>3</sup> E <sub>g</sub> , cm <sup>-1</sup>	ε <sub>max</sub>	Molar Conductance
Ni(meso-[14]-decane)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	21280	80	220(2:1)
β-Ni(rac-[14]-decane)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	21980	106	236(2:1)
α-Ni(rac-[14]-decane)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	22220	71	245(2:1)
Ni(1-[14]4-diene)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	22600	109	207(2:1)
Ni(meso-1[14]7-diene)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	22730	85	209(2:1)
Ni(rac-1[14]7-diene)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	22990	97	205(2:1)

을 형성하기 때문이다. 또한 *trans* isomer 착이온이 *cis* isomer 착이온 보다 더 높은 에너지를 흡수하는 것은 대칭성이 큰 *trans*가 더 강한 평면장을 형성하기 때문이다. *meso*-와 *racemic* isomer의 차이는 Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup>과 Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup>, Ni(meso-1[14]7-diene)<sup>2+</sup>과 Ni(rac-1[14]7-diene)<sup>2+</sup>의 비교에서 두 경우 모두 *meso*가 *racemic* isomer 보다는 낮은 에너지 쪽의 광을 흡수하였다. 이것은 착이온의 z 축 방향에서 금속이온과 용매분자간의 상호작용의 차이로 볼 수 있다.

ACT 용액에서 6개 착물의 몰전도도를 보면 (Table 1) 2:1 전해질의 값에 해당한다. 따라서 Ni<sup>2+</sup> 착이온에 대한 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온의 배위는 무시

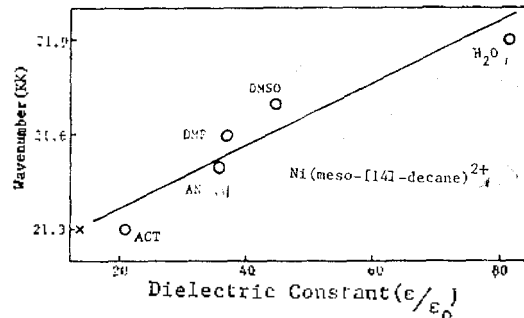


Fig. 4. Maximum absorption energy(cm<sup>-1</sup>) of Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup> against dielectric constant (ε/ε<sub>0</sub>).

할 수 있으므로 이들 착물은 거의 사각평면구조의 4배위화합물이라 할 수 있다.

착이온의 d-d 전이에 대한 용매의 영향(Fig. 3)을 고찰하기 위하여 용매의 유전상수(ε/ε<sub>0</sub>)에 대해 최대흡수에너지(ν<sub>max</sub>.cm<sup>-1</sup>)를 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4에 나타난 것처럼 Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup> 착이온의 최대흡수 에너지는 용매의 유전상수가 증가할수록 높은 에너지 쪽으로 이동하였다. 용매의 유전상수가 증가하면 (ACT<ANI<DMF<DMSO<H<sub>2</sub>O) 착물의 용이온과 용매간의 상호작용이 증가하므로 사각평면의 착이온을 더욱 안정하게 한다. 이 때 질소 원자 4개에 의한 강한 장이 사각평면에 일어나므로, 흡수스펙트럼은 더 높은 에너지 쪽으로 이동할 것이다. α-Ni(rac-[14]-decane)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 착물을 제외한 다른 착물의 이성질체도 각 용매

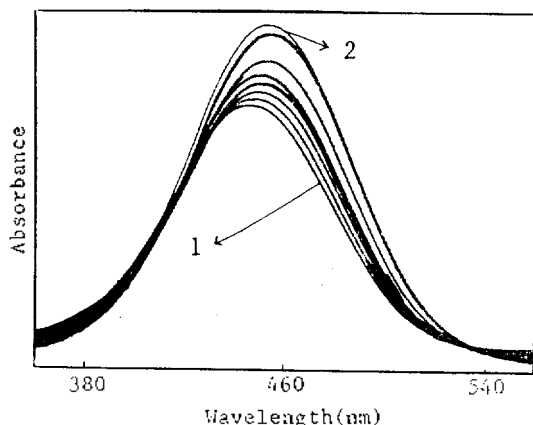


Fig. 5. Absorption spectra of 1.  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$  ion as function of times in neutral aqueous solution (2.  $\beta$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$ ) at 25 °C.

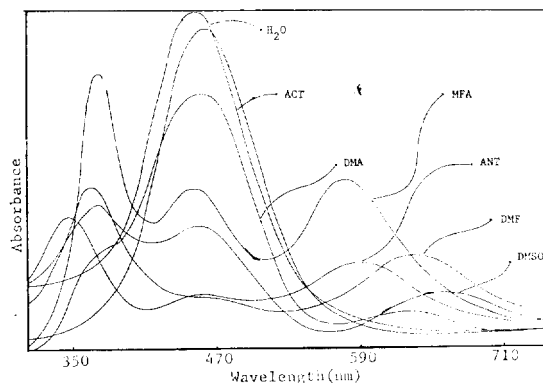


Fig. 6. Absorption spectra of  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$  ion in various polar solvents at 25 °C.

에서 흡수스펙트럼은 Fig. 4와 유사한 경향을 나타내었다.

Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$  착이온은 거대고리 리간드의 질소원자에 결합한 수소원자의 배열에 의하여  $\alpha$ 와  $\beta$ -isomer를 가진다. Fig. 5의 흡수스펙트럼에 나타나 있는 것처럼  $\alpha$  isomer는 열역학적으로  $\beta$  isomer에 비하여 불안정하다.

$\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$  착이온과 극성용매간의 화학평형: Ni(1[14]4-diene) $^{2+}$ , Ni(meso-1[14]7-diene) $^{2+}$ , Ni(rac-1[14]7-diene) $^{2+}$ , Ni(meso-[14]-decane) $^{2+}$ , 그리고  $\beta$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$  착이온은 극성용매, H<sub>2</sub>O, ACT, ANT,

MFA, DMSO, DMF, DMA 등에서 노란색으로 되며 Ni(II)의 사각평면 착물의 특성인 단일 흡수피이크를 나타내었다(Fig. 2, 3). 그러나 Fig. 6을 보면  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$  착이온은 H<sub>2</sub>O와 ACT 용매에서만 사각평면의 특성 스펙트럼( $\lambda_{max}=450$ nm 부근)을 나타내었고, ANT, MFA, DMSO, DMF, DMA에서는 각각 보라색, 연한 푸른색, 초록색, 푸른색, 연한 초록색으로 450nm 이외에 370nm와 600 nm 부근에서 최대흡수피이크가 관찰되었다. 이 현상에서 거대고리 리간드가 1, 4, 7, 10-tetraazacyclotetradecane과 1, 4, 7, 10-tetraazacyclopentadecane일 때 Ni(II) 착물처럼<sup>12, 35-38</sup>, singlet 상태인 반자성의 사각평면 착이온,  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$ 와 triplet 상태인 상자성의 팔면체 착이온, ( $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane) $\cdot$ L<sub>2</sub>) $^{2+}$ 가 평형혼합물로 존재한다고 생각할 수 있다. singlet와 triplet종의 혼합물이라는 것을 확인할 수 있었던 것은 6배위종 아세테이트 착이온, ( $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)-(CH<sub>3</sub>COO) $^+$ 이 ACT과 DMF 용액에서 340nm와 540nm에서 최대흡수피이크가 일어난다는 점이다(Fig. 7).

이에 따라 반응 (1)과 (2)의 평형관계를 알기 위하여 극성용매의 농도에 따라  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$  착이온의 흡광계수 변화를 450nm에서 측정하였다(Fig. 8). 반응 (1)과 (2)의 평형상수  $K_1$ 과  $K_2$ 는 (3)과 (4)식으로 나타낼 수 있다.

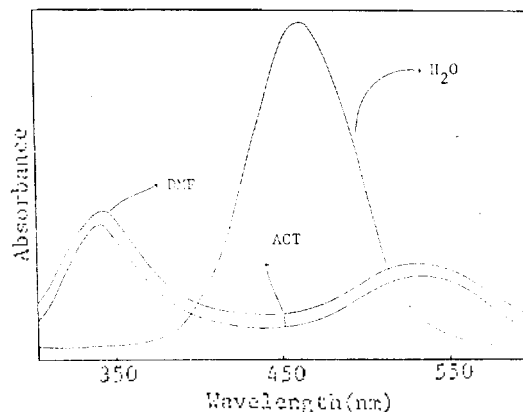


Fig. 7. Absorption spectra of Ni(rac-14-decane)(CH<sub>3</sub>COO)(ClO<sub>4</sub>) in H<sub>2</sub>O, DMF, and ACT.

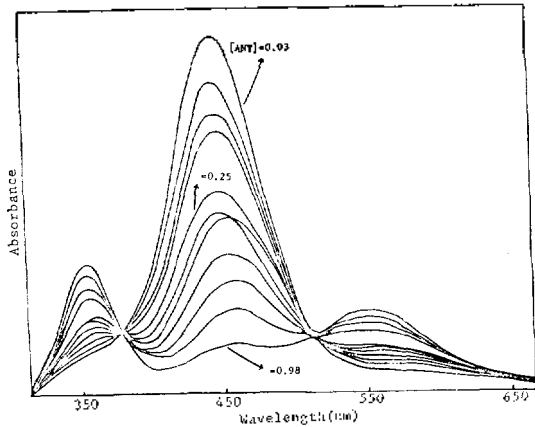


Fig. 8. Absorption spectra of  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$  ion as function of ANT concentration at 25 °C.

$$K_1 = \frac{[\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane}\cdot\text{L}_2^{2+})]}{[\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane)}^{2+}][\text{L}]} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{[\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane}\cdot\text{L}_2^{2+})]}{[\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane}\cdot\text{L}_2^{2+})][\text{L}]} \quad (4)$$

450 nm에서 측정된 흡광계수( $\epsilon_T$ )를 이용하면 (3)과 (4)식의  $K_1$  및  $K_2$ 와 흡광계수의 상관식을 얻을 수 있다.  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$  착이온과 리간드로서 극성용매, L의 전체농도를 각각  $[\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane)}^{2+}]_T$ 와  $[\text{L}]_T$ 로 놓으면 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} [\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane)}^{2+}]_T &= [\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane)}^{2+}] + [\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane}\cdot\text{L}_2^{2+})] \\ &+ [\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane}\cdot\text{L}_2^{2+})] + \dots \\ [\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane}\cdot\text{L}_N^{2+})] &= [\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane)}^{2+}] \sum_0^N \beta_n [\text{L}]^n \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} [\text{L}]_T &= [\text{L}] + [\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane}\cdot\text{L}_2^{2+})] \\ &+ 2[\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane}\cdot\text{L}_2^{2+})] + \dots + N[\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane}\cdot\text{L}_N^{2+})] \\ &= [\text{L}] + [\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane)}^{2+}] \sum_1^N n\beta_n [\text{L}]^n \end{aligned} \quad (6)$$

여기서  $\beta_n$ 은  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane) $\cdot\text{L}_n^{2+}$ 의 총 평형상수이며, L과  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane) $\cdot\text{L}_n^{2+}$  ( $n \geq 0$ ) 종이 함유된 용액의 흡광도는 셀의 길이가 l일 때 (7)식으로 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} A &= l([\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane)}^{2+}] \sum_0^N \epsilon_n \beta_n [\text{L}]^n + \epsilon_L [\text{L}]) \\ &= l([\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane)}^{2+}]_T \epsilon_T + \epsilon_L [\text{L}]) \end{aligned} \quad (7)$$

여기서 A는 리간드 농도에 따른 흡광도이며,  $\epsilon_n$ 과  $\epsilon_L$ 은 각각  $[\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane}\cdot\text{L}_n^{2+})]$ 와 L의 흡광계수를 의미한다.

반응 (1)처럼 리간드 한 개만이 결합할 때 (7)식으로 부터 (8)식이 얻어진다.

$$\frac{1}{\epsilon_T - \epsilon_0} = \frac{1}{K_1(\epsilon_1 - \epsilon_0)} \frac{1}{[\text{L}]} + \frac{1}{\epsilon_1 - \epsilon_0} \quad (8)$$

$\epsilon_0$ 과  $\epsilon_1$ 은 각각  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$ 와  $[\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane}\cdot\text{L})^{2+}]$ 의 흡광계수를 나타낸다. 또한 (7)식을 이용하면 6배위 착이온이 생성되는 반응 (2)의 평형상수도 구할 수 있는 (9)식을 얻을 수 있다.

$$\frac{(\epsilon_T - \epsilon_0) + (\epsilon_T - \epsilon_1) K_1 [\text{L}]}{\epsilon_T [\text{L}]^2} = K_1 K_2 \epsilon_2 \frac{1}{\epsilon_T} - K_1 K_2 \quad (9)$$

여기서  $\epsilon_2$ 는  $[\alpha\text{-Ni(rac-[14]-decane}\cdot\text{L}_2^{2+})]$ 의 흡광계수를 의미한다.

ANT에서 얻은 Fig. 8과 같은 흡수스펙트럼 변화를 (8)식에 따라  $(\epsilon_T - \epsilon_0)^{-1}$  vs  $[\text{L}]^{-1}$ 를 도시하여  $K_1$ 를 구하였다.  $K_1$ 을 이용하면 6배위종의 평형상수  $K_2$ 는  $\frac{(\epsilon_T - \epsilon_0)(\epsilon_T - \epsilon_1) K_1 [\text{L}]}{\epsilon_T [\text{L}]^2}$  vs.  $\epsilon_T^{-1}$ 를 도시하여 구할 수 있었다. (8)과 (9)식에 따라 Fig. 9와 10으로부터 얻은  $K_1$ 과  $K_2$ 를 DN(donor number), AN(acceptor number),  $\epsilon/\epsilon_0$ (dielectric constant)와 함께 Table 2에 수록하였다.

Table 2에서  $K_1$ 과  $K_2$ 는 ANT > MFA > DMSO > DMF > DMA 순서로 감소하였고, 이 순서는 각 용매의 친전자성을 나타내는 AN의 감소 순서와 유사하였다. 그러나 ANT와 DMA에서  $K_1$ 과  $K_2$ 를 비교할 때 반응 (1)과 (2)의 평형에 미치는 인자로서 용매분자의 입체적 효과도 상당히 크다는 것을 알 수 있다.

그런데 H<sub>2</sub>O의 DN, AN, 그리고  $\epsilon/\epsilon_0$ 를 DMSO나 DMF의 것과 비교할 때  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$  착이온은 수용액에서 triplet 상태인 유사발광체종이 존재할 것으로 예상된다. 그러나

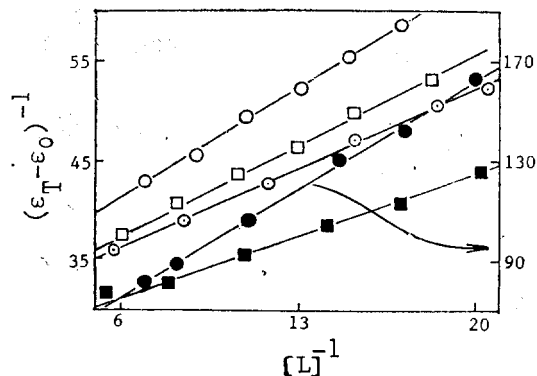


Fig. 9. Plots of  $(\epsilon_T - \epsilon_0)^{-1}$  against  $[L]^{-1}$  in various solvents, —■—■—; ANT, —○—○—; MFA, —□—□—; DMSO, —○—○—; DMF, —●—●—; DMA.

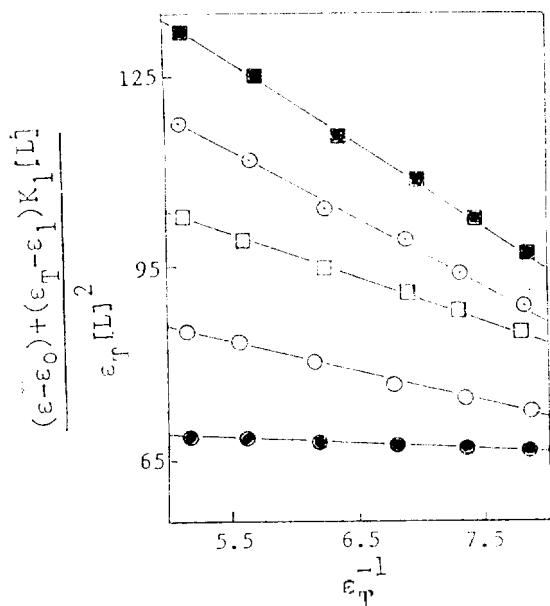


Fig. 10. Plots of  $\frac{(\epsilon_T - \epsilon_0) + (\epsilon_T - \epsilon_1)K_1[L]}{\epsilon_T[L]^2}$  against  $\epsilon_T^{-1}$  in various solvents, —■—■—; ANT, —○—○—; MFA, —□—□—; DMSO, —○—○—; DMF, —●—●—; DMA.

$\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup> 수용액에서 흡수스펙트럼은 singlet 상태인 사각평면종의 특성스펙트럼만 나타났다(Fig. 6) 이런 현상은 [14]-decane의 amine 수소 원자가 Ni([14]-decane)<sup>2+</sup> 착이

Table 2. Equilibrium constants of reaction between  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup> and polar solvents.

Ligand	$K_1$	$K_2$	DN	AN	$\epsilon/\epsilon_0$
ANT	31.0	5.2	14.1	19.3	36.0
MFA	27.5	4.6	.	.	.
DMSO	21.3	4.0	9.8	19.3	45.0
DMF	15.9	3.1	24.0	16.3	36.7
DMA	6.4	1.3	27.3	13.6	37.8

온에 용매분자가 결합하는 방향과 거의 나란하게 배열되어 착이온에 결합하는 H<sub>2</sub>O와 강한 수소결합으로 설명할 수 있다. 또한 거대고리 주위에 6개의 메틸기가 치환된 Ni([14]-decane)<sup>2+</sup> 착이온의 이성질체는 불규칙한 doughnut 모양으로 되어 상당한 소수성을 나타낸다. 이러한 효과는 H<sub>2</sub>O의 결합을 방해하는 인자로 생각할 수 있다.

분포곡선(distribution curve)

ANT, MFA, DMSO, DMF, DMA에서  $K_1$  및  $K_2$ 를 고려할 때  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup> 착이온은  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup>를 포함하여  $[\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)·L]<sup>2+</sup>과  $[\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)·L<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 등 세가지 화학종으로 존재한다.  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup>,  $[\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)·L]<sup>2+</sup>,  $[\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)·L<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>의 분율  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ 와 리간드로 작용하는 용매의 농도, [L]과의 관계는 다음과 같다.

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2} \quad (10)$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1[L]}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2} \quad (11)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1K_2[L]^2}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2} \quad (12)$$

(10), (11), (12) 식에서 [L]에 따라 얻은  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ 를 Fig. 11에 도시하였다. Fig. 11을 보면 [L]=0.05M 이하에서는  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup> 착이온, [L]=0.05~0.25M 영역에서는  $[\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)·L]<sup>2+</sup> 착이온, [L]=0.25M 이상에서는  $[\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)·L<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 착이온이 주종이라는 것을 알 수 있다. 이러한

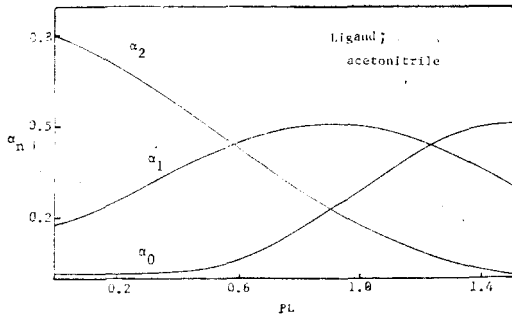
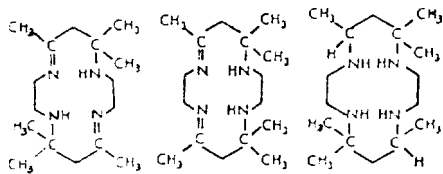


Fig. 11. Distribution of  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup> species in solutions of varying L=ANT concentration.



Structure I Structure II Structure III

결과는 L, 즉 ANT 약 0.98M 이상에서 유사 팔면체 특성 스펙트럼을 나타내는 Fig. 8의 흡수 스펙트럼 변화와 잘 일치한다.

반파전위와 최대흡수에너지 관계: 적하수준전극하에 ACT 용액에서 Ni(1[14]4-diene)<sup>2+</sup>, Ni(meso-1[14]7-diene)<sup>2+</sup>, Ni(rac-1[14]7-diene)<sup>2+</sup>, Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup>,  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup>,  $\beta$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup> 착이온의 적류 폴라로그래프를 얻었다. Fig. 12에는  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup> 착이온에 대한 폴라로그래프만 나타내었는데 다른 착이온의 경우도 깨끗한 단일 환원파를 얻을 수 있었다.

이들 Ni(II) 착이온의 폴라로그래프에서 환원과정의 가역성을 조사하기 위하여 가전압(E)에 따른 확산전류( $i_d$ ) 치의 변화를 Nernst 식에 의해 얻은 기울기 (Fig. 13)를 반파전위 ( $E_{1/2}$ )와 함께 Table 3에 수록하였다. 가역적인 1전자 환원과정에서  $\log\left(\frac{i_d - i}{i}\right)$  vs. E의 기울기는 25°C에서 59 mV 이므로, Table 3에 수록된 실험치로 보아 Ni(II)-macrocyclic 착물의 환원과정은 가역성에서 약간 벗어남을 알 수 있다. 또한 측정된 반파전위에서 Ni(II) 착물 중에 imine 착

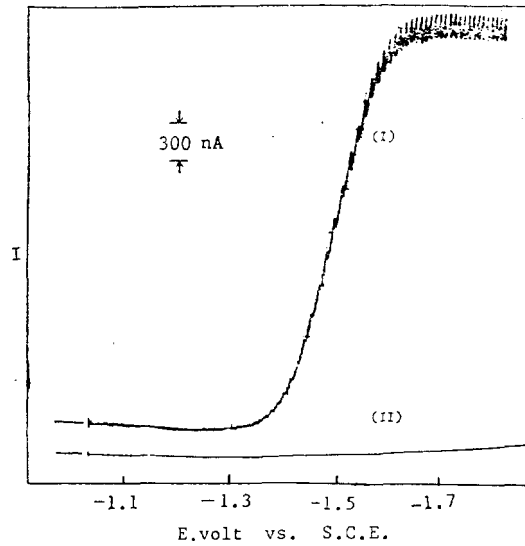


Fig. 12. DC polarogram of  $10^{-4}M$   $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup> (I) and residual current (II) in  $10^{-2}M$  TEAP-ACT solution at 15°C.

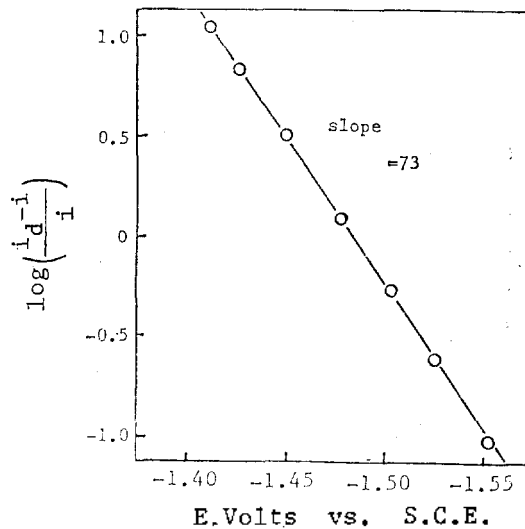


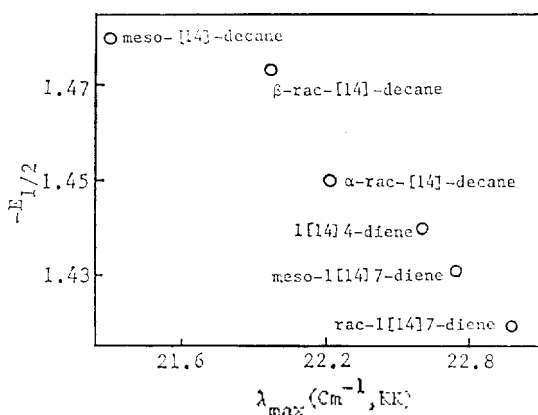
Fig. 13. Log plot of  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup> in ACT solution.

이온이 amine 착이온 보다 환원이 용이함을 알 수 있다. 그리고 imine 착이온에서 cis isomer, 1[14]4-diene 보다 trans isomer, 1[14]7-diene이 환원이 용이하게 일어났다. 거대고리 리간드 성질에 따른 Ni(II) 착이온의 반파전위의 변화 경



Table 3. Polarographic data obtained with DME

Macrocyclic ligand (L <sub>m</sub> )	Electrode reaction	E <sub>1/2</sub> (V)	Slope (mV)
rac-1[14]7-diene	NiL <sub>m</sub> <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup> → NiL <sub>m</sub> <sup>+</sup>	-1.419	71
meso-1[14]7-diene	in acetone	-1.431	66
1[14]4-diene		-1.440	53
α-rac-[14]-decane		-1.450	73
β-rac-[14]-decane		-1.473	65
meso-[14]-decane		-1.480	67

Fig. 14. Dependence of E<sub>1/2</sub> on ν<sub>max</sub>(cm<sup>-1</sup>) of Ni(II)-macrocyclus in ACT solvent.

함은 착이온의 광흡수에너지의 변화와 서로 상관성을 보여 주었다. 즉 Fig. 14를 보면 d-d 전이 에너지를 크게 하는 리간드 일수록 착이온의 반파전위는 다소 양의 값쪽으로 이동하였다. 이것은 리간드장이 클수록 HOMO d 궤도함수의 에너지 상태를 높여주기 때문에 환원을 더욱 용이하게 한다.

### 인용문헌

- S. C. Jackels, E. Farmerv, and N. F. Rose, *Inorg. Chem.*, **11**, 2893 (1972).
- L. Fabbrizzi, *Inorg. Chem.*, **16**, 2667 (1977).
- Y. Hung, L. Y. Martin, and S. C. Jackels, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4029 (1977).
- L. Fabbrizzi and M. Micheloui, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1581 (1979).
- L. Sabatini and L. Fabbrizzi, *Inorg. Chem.*, **18**, 438 (1979).
- M. Kodama and E. Kimura, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2447 (1980).
- P. Zanello, R. Seeber, and A. Cinquantini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 893 (1982).
- M. Sugimoto and J. Fujita, *Inorg. Chem.*, **22**, 950 (1983).
- T. Ito, M. Kato, and H. Ito, *Bull. Chem. Soc. Japn.*, **57**, 1556 (1984).
- A. Bianchi, L. Bologni, and P. Dapporto, *Inorg. Chem.*, **23**, 1201 (1984).
- F. P. Hinz and D. W. Mogerum, *Inorg. Chem.*, **13**, 2941 (1974).
- R. G. Swisher, J. P. Dayhuff, and D. J. Stuehr, *Inorg. Chem.*, **19**, 1336 (1980).
- M. Sugimoto, M. Nonoyama, and J. Fujita, *Inorg. Chem.*, **22**, 950 (1983).
- F. Wagner, M. T. Mocella, and E. K. Barefield, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2625 (1974).
- E. Zeigerson, J. Bernstein, and L. J. Kirschenbaum, *Inorg. Chem.*, **21**, 73 (1982).
- K. Tsukahara, H. Oshita, and Y. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japn.*, **55**, 2107 (1982).
- N. F. Curtis and H. K. J. Powell, *J. Chem. Soc. (A)*, 1015 (1966).
- V. L. Goedken and D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **10**, 2679 (1971).
- R. Clay and J. Murray-Rust, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1135 (1979).
- N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, 2644 (1964).
- N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, 1979 (1967).
- B. Bosnich, M. L. Jobe, and G. A. Webb, *Inorg. Chem.*, **4**, 1100 (1965).
- Bosnich, R. Mason, and P. Pauling, *Chem. Commun.*, 97(1965).
- D. H. Busch, *Advances in Chemistry Series*, NO. 62, American Chemical Society, Washington, D. C., 1966.
- M. M. Blight and N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, 3016 (1962).
- I. M. Kolthoff and J. F. Coetzee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 870 (1957).
- A. J. Bard, "Electroanalytical Chemistry," Marcel Dekker, Inc., New York, Vol. 3, 1969.
- A. Werner, *Analyst*, **19**, 335 (1933).

29. N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, 4409 (1960).
30. J. Chatt, *Proc. Chem. Soc.*, 318 (1962).
31. Y. M. Curtis and N. F. Curtis, *Australian J. Chem.*, **18**, 1933 (1965).
32. Y. M. Curtis and N. F. Curtis, *Australian J. Chem.*, **19**, 5468 (1966).
33. N. Sadasivan, J. Kernohan, and J. F. Endicott, *Inorg. Chem.*, **6**, 770 (1967).
34. F. Ferranti, *J. Chem. Soc. Dalton*, 121 (1984).
35. L. Fabbri, *Inorg. Chem.*, **18**, 438 (1977).
36. A. Anichini, L. Fabbri, and R. M. Clay, *Inorg. Chem., Acta.*, **24**, 121 (1977).
37. L. Sabatini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1857 (1979).
38. J. H. Coates and D. A. Hadi, *Inorg. Chem.*, **20**, 707 (1981).