

## 새로운 Thorium(IV)-Crown Ether 착물형성

丁學鎮<sup>†</sup> · 丁梧鎮 · 徐赫春\*

朝鮮大學校 自然科學大學 化學科

\* 靑山大學 化學科

(Received 1987. 1. 15 접수)

## Formation of New Thorium(IV) Complexes with Crown Ethers

Hak-Jin Jung<sup>†</sup>, Oh-Jin Jung, and Hyouck-Choon Suh\*

Department of Chemistry, College of Natural Science,

Chosun University, Kwang Ju 500, Korea

\* Department of Chemistry, Koonsan College, Koon San 511, Korea

(Received January 15, 1987)

**요약.** 여러 용매(methanol, ethanol, butanol, ethylether, methylacetate, acetone, THF 및 acetylacetone)중에서 아직 보고된 바 없는 공동을 달린 crown ether 들을 리간드로 한 토륨(IV) 고체 착물을 합성하였다. 이 고체 착물에 대한 배위 화학적인 정보들을 얻기 위하여 원소분석(C, H, N) 및 ICPAS 법에 의한 토륨분상, 열분석과 Karl-Fischer 적정법에 의한 착물중의 결정수 분석에 의해서 고체 착물들의 조성을 결정하였다. 그리고 적외선, 자외선 분광분석, <sup>1</sup>H-핵자기 공명 분석 및 X-선 회절분석법에 의하여 각 합성 착물들의 결합구조에 대한 정보들을 얻었고 각 합성 착물들에 대한 용매화 현상을 논의하였다. 그 결과 아세틸아세톤 용매하에서 합성된 착물들은 아세틸아세톤을 제외한 모든 실험 용매중에서 합성된 crown ether 를 가지는 토륨(IV) 착물들은 용매화 반응이 일어나지 않았다. Th<sup>4+</sup> 금속이온에 대한 리간드 결합비는 고리의 크기에 주로 영향을 받으며 12-crown-4의 경우는 1:1(Th<sup>4+</sup>): (lig.) 착물, 15-crown-5의 경우는 2:3 착물 및 18-crown-6와 dicyclohexano-18-crown-6의 경우는 1:1 착물이었다. 용매화가 일어나는 15-crown-5와 18-crown-6 착물의 경우는 1:1:1(Th<sup>4+</sup>): (lig.): (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)이었다. 용매화하지 않는 모든 착물들은 crown-ether의 n-σ\* 전자전이를, 그리고 용매화된 착물은 crown-ether n-σ\*와 acac의 n-π\* 전자전이를 동시에 나타냈다. 반양성자성 용매에서 모든 착물들은 1:1 전해질로, 물에서는 1:4 전해질로 각각 행동하는 9배위자 착물임을 알 수 있다.

**ABSTRACT.** A series of new thorium nitrate complexes with crown ethers have been synthesized from the reaction of the hydrated thorium nitrate, with the appropriate crown ethers of different cavity sizes in various solvents such as methanol, ethanol, butanol, methylacetate, acetone, tetrahydrofuran and acetylacetone. CHN elemental analysis, ICPAS, thermal analysis and Karl-Fischer method have been used to characterize their compositions, and the spectroscopic methods of IR, UV, <sup>1</sup>H-NMR, and X-ray diffraction have been employed to determine the structures and solvolysis phenomena of these complexes. and the electrical conductances were measured in DMSO, and water solvent. The solvolysis have been observed only in the complexes synthesized in acetylac-

tone solvent. In the solvated complexes of 15-crown-5 and 18-crown-6, the mole ratio of  $\text{Th}^{4+}$  : ligand : acetylacetonone is found to be 1 : 1 : 1, but in the non-solvated complexes of 12-crown-4 and 15-crown-5, the mole ratios of  $\text{Th} : \text{L}$  are 1 : 2 and 2 : 3, respectively, and that in the complexes of both 18-crown-6 and dicyclohexano-18-crown-6 is 1 : 1. All complexes which were not solvated have shown  $n \rightarrow \sigma^*$  electronic transitions of crown ether whereas complexes solvated have exhibited both  $n \rightarrow \sigma^*$  of crown ether and  $n \rightarrow \pi^*$  transitions of acac. The dissociation mole ratio of  $\text{Th}^{4+}$  and nitrate ion is found to be 1 : 1 in aprotic solvent, and 1 : 4 in protic solvent like water.

## 서 론

최근 많은 관심을 가지게 된 거대고리 화합물은 1967년 Pederson<sup>1</sup>에 의하여 소개된 이후 그 자체의 합성<sup>2,3</sup>뿐만 아니라 이온의 선택적 착물 형성 촉매로서의 이용<sup>4-6</sup>, 의약품으로서의 이용<sup>7</sup>, D.L 화합물의 분리<sup>8,9</sup> 등 여러 측면에서 연구가 활발하게 진행되어 왔다.

Crown 화합물이 금속이온과 착물을 형성하는 능력이 있음이 보고된 후 착물의 구조<sup>10</sup>, 착물형성의 열역학<sup>11</sup>, 상세한 반응 메커니즘 등의 착물형성에 관한 무기화학적 연구와 이온의 활성화를 중심으로 한 유기합성에의 응용<sup>12</sup>, 생체막에서 이온 운반체 모델로서 연구<sup>13</sup>, 고분자 중합 반응의 상이동촉매<sup>14</sup> 등 여러 분야에 걸쳐서 연구활동이 급증하고 있다. 이들 산소계 crown 화합물은 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토류금속 이온과 안정한 착물을 형성<sup>14-16</sup>하는 것으로 보고되어 있다.

산소계 거대고리 리간드와 금속 이온이 만드는 이들 착물의 조성은 Pederson의 보고에서와 같이 금속 양이온에 관계없이 1개의 양이온에 1분자의 거대고리 폴리에테르가 결합하는 간단한 것이 아니라는 것이 밝혀졌다.<sup>1</sup>

Weisman<sup>17</sup>은 생화학적 실험에서  $\text{Rb}^+$  이온이 1 mol 이상의 dicyclohexyl-18-crown-6와 상호작용을 하는 것도 관찰하였다. Frensdorff<sup>18</sup>는 메탄올 중에서  $\text{K}^+$  이온이 cyclohexyl-15-crown-5와  $\text{Cs}^+$  이온이, cyclohexyl-15-crown-5, cyclohexyl-18-crown-6 및 dibenzo-18-crown-6와 각각 2 : 1 착물을 형성함을 밝혔다.

최근에는 Turter가 X-선 연구로 이들 착물의 결정구조를 밝혀냈는데, 그는 금속이온이 폴리에테르 고리 중앙에 있는 산소원자 위에 얹혀 있

는 형태라고 밝혔다.<sup>19</sup> 또한 이러한 착물에서는 금속이온의 산화상태나 원자가에 관계없이 crown : 금속이온의 당량비가 1 : 1로 알려졌으나 금속이온의 크기에 따라 2 : 1 또는 2 : 3 등의 샌드위치 착물 및 club 샌드위치 착물도 알려졌다.<sup>20</sup>

Crown 화합물들은 알칼리 금속 및 알칼리 토 금속족 원소들과 안정한 착체를 형성하지만 다른 전이원소들과는 착체형성이 불가능하다<sup>21-23</sup>. 이들의 결합 당량비는 crown 화합물의 동공 크기에 따라 달라지며<sup>25-27</sup> 거대고리 리간드와 금속이온의 착물화 현상은 용매분자의 상호작용이나, 금속이온-음이온 상호작용 등이 복잡하게 작용하므로 용액내에서 양이온에 대한 거대고리 리간드의 선택성을 간단하게 규명짓기는 어렵다. 이들 상호작용 가운데서 어느 작용이 상대적으로 우세한가에 따라서 착물화현상이 달라지며 특히 crown ether 리간드들과 란탄족 및 악틴족 착물을 형성할 때는 거대고리안의 산소원자와 양전하를 띤 원자에 배향하면 양전하의 쌍극자를 형성하여 음이온 쌍극자와 상호작용 함으로써 안정한 착물을 이룬다.

King 및 그의 여러 연구자들은 란탄족 금속이온과 crown ether 착물을 합성하고 UV 및 IR-spectrophotometer에 의하여 가상적인 분자구조를 예상하고 원소분석법이나 분광법으로 물비를 결정해 주고 있다.<sup>28-39</sup> Bombieri와 그의 공동 연구자<sup>40-41</sup>들은 X-ray 분석법에 의하여 란탄족과 우라늄 착물에 대한 구조결정을 하여 동일 평면상의 모든 산소원자들은  $\text{UO}_2^{2+}$ 과 결합함을 알았다. Bombieri<sup>42</sup>, Charpin<sup>43</sup>, Costes<sup>44</sup> 등은 악틴족 중 uranyl과 crown ether 착물을 합성하여 원소분석법과 적외선 분광법에 의하여 착물의 성질 및 구조 등을 밝혀주고 있다.

Klimes<sup>45</sup>와 Costes<sup>44-46</sup> 등은 crown ethers(18-

crown-6, benzo-15-crown-5 및 dibenzo-24-crown-6)을 포함한 우라늄과 토륨(IV) 착물을 메탄올과 THF 용매하에서 합성하고 원소분석, 적외선 및 Raman 분광분석법에 의하여 그들의 조성비와 예상구조들을 진단해 주고 있다. 그리고 착물에 결합된 질산이온에 대한 구조적 정보에서 우라닐-crown ether 착물은  $D_{3h}$  대칭성이 작지만 토륨-18-crown-6 착물은  $D_{3h}$  대칭성이 강하고  $C_{2v}$  대칭성은 대단히 약함을 밝혔다. 특히 Klimes<sup>45</sup>는 18-crown-6 을 포함한 토륨(IV) 착물 연구에서 18-crown-6의 메틸렌과 착물에 배워된 물의 signal은 착물생성으로 인하여 낮은 에너지 상태로 이동한다고 하였다. 그리고 이들의 연구에서 질산토륨(IV)들은 18-crown-6의 공동 밖에서 결합하고 리간드 구조는 비틀려진다고 하였다.

본 연구에서는 여러 용매(methanol, ethanol, butanol, ethylether, methylacetate, acetone, THF (tetrahydrofuran) 및 acetylacetone) 중에서 공동을 달리한 crown-ether 들을 리간드로 한 새로운 토륨(IV) 고체착물을 합성하였다. 이 고체 착물에 대한 배위 화학적인 정보들을 얻기 위하여 원소분석(C, H, N) 및 ICPAS 법에 의한 토륨 분석, 열분석과 Karl-Fischer 법에 의한 착물중의 결합수 분석등에 의해서 고체 착물들의 조성을 결정하였다. 그리고 적외선 분광분석, 자외선분광분석,  $^1H$ -핵자기 공명분석 및 X-선 회절분석법에 의하여 각각의 합성 착물들에 대한 결합구조 정보들을 얻었으며 여러 용매중에서 각 착물들에 대한 용매화 현상을 연구하였다.

## 실 험

### 시약

실험에 사용한 모든 crown ether 리간드는 Fluka 제품(특급)을 사용했고  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  은 Merck 제품(특급)을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 착물합성에 사용된 메탄올, 에탄올, 부탄올, 아세톤, 메틸아세테이트, 에틸에테르, THF 및 아세틸아세톤 용매들은 Wako 제품(특급)을 사용하였으며, molecular sieves(Lynde 4Å MC & B)를 48시간이상 넣어서 수분을 제거시

킨 다음 정제한 질소기체를 통과시키면서 감압하에서 증류하였다. 이때 공기와의 접촉을 막기 위하여 양쪽에 테프론코어 달린 실린더에 증류 유출물의 중간부분만을 받아서 24시간이내에 사용하였다.

증류수는 Bransted 사회제품인 nano pure centrifuge system의 증류수기로부터 얻은 증류수에 알칼리성  $KMnO_4$ (Fluka 제품)를 가하여 재증류하여  $1.0 \sim 5.0 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 의 비전도도를 갖는 것만을 사용하였다. 시판품 질소기체(99.99%)를 Zn-amalgam이 담긴 1%  $V_2O_5$ -6N· $H_2SO_4$ (Wako 제품) 혼합용액을 포함하는 환원관에 1차 통과시킨 다음 drierite(calcium sulfate(Wako)), ascarite(sodium hydroxide), silica gel(Merck 제품)이 들어있는 관에 차례로 통과시켰다. 그리고 nmr 용매로 사용한 acetone- $d_6$  및 DMSO- $d_6$ 는 Aldrich 제품(99.95%)을 그대로 사용하였다.

### 착물합성

0.01M의  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 와 0.01M의 crown ether(12-crown-4, 15-crown-5, 18-crown-6 및 dicyclohexano-18-crown-6)를 앞에서 논의한 용매들중에 완전히 녹인 다음 각각 혼합시키고 사용한 용매종류에 따라서 실온에서 5분~5시간동안 격렬하게 교반시켜 백색 침전물을 얻었다. 백색 침전물들을 합성에 사용한 용매로 3번 이상 씻은 후 에틸에테르와 사염화탄소로 여러 번 씻어 감압 여과하였다. 착물의 종류에 따라 각 침전물들을 진공오븐에서  $130 \sim 150^\circ C$ 로 24시간동안 만린 다음  $P_4O_{10}$ 가 들어 있는 테시제이터중에 보관하였다.

### 착물분석

합성 착물에 따라  $120 \sim 130^\circ C$ 의 진공건조기로 건조시킨 후  $P_4O_{10}$ 이 들어있는 진공 테이제이터 중에 보관하여 공기중의 수분을 완전히 차단시킨 다음 모든 착물들의 분석에 사용하였는데 Yanako CHN corder MT-3형의 원소분석기에 의하여 탄소, 수소, 질소 함량을, Labtest 710형의 ICPAS(inductively coupled plasma argon spectrophotometer)에 의하여 착물중의 토륨 함량을 각각 결정하였다. 착물중의 결정수 함량은

Perkin Elmer의 열분석기의 TGA와 Kyoto electronics model MK-2 Karl-Fischer 수분적정 자료에 의하여 분석하였으며 착물의 녹는점은 Yamato melting point apparatus model MP-21로 측정하였다.

자외-가시선 흡수스펙트럼은 H<sub>2</sub>O을 대조용액으로 하여 Shimadzu UV-260 graphicord spectrophotometer로, 적외선 스펙트럼은 KBr-pellet법으로 Perkin Elmer FT IR-spectrophotometer (4000-400cm<sup>-1</sup>)와 Shimadzu IR-440 spectrophotometer (5000~300cm<sup>-1</sup>)로 각각 측정하였다.

착물들의 <sup>1</sup>H-nmr 자료들은 Bruker nmr spectrophotometer (80 MHz)를 이용하여 얻었고 tetramethyl silane을 내부 표준용액으로 사용하였다. 착물의 물비에 따른 구조적인 상이성을 검토하기 위하여 얻은 X-선 회절선은 Rigaku Geiger Flex D/max  $\gamma$ A으로 측정하여 얻은 2 $\theta$ 에 따른 I/I<sub>0</sub>값을 착물구조에 따라 비교하였다.

#### 착물의 구조와 물비 결정

고체 착물의 분석법에 의하여 착물을 구성하는 각 원소의 분석값과 수분함량 분석값을 종합한 결과와 예상된 이론값을 비교하여 실험용매 하에서 합성한 모든 고체 착물들의 조성비를 결정하였다. 적외선, 자외-가시선 및 양성자 핵자기 공명 스펙트럼에 의하여 착물들과 crown ether 리간드들의 결합구조를 비교하여 착물생성에 따른 결합구조, 배위현상, 착물에 결합된 음이온의 일그러짐에 대한 정보 및 착물생성에 따른 전자전이 현상을 알아 보았다.

#### 착물의 물리화학적 특성 측정

착물들의 물 전도도는 Kyoto Electric사의 CM-07 digital conductivity bridge로 측정 계산하였다. 이때 cell은 1cm<sup>2</sup>의 dipping cell로 백금극이 입혀졌으며 cell 용기는 본 연구에 적합하도록 cell 용기속에 백금전극이 들어 있으며 그 바닥에는 자석 저우게가 돌아갈 수 있을만큼 진극과 사이를 두었고 실험할 때 용액의 양을 조절하기 위하여 직경을 3.5cm 정도로 만들었다. 측정도중 공기중의 습기의 접촉을 줄이기 위하여 cell 용기 윗 부분의 양쪽에 질소기체를 통해 줄 수 있는 유리관과 질소기체가 나올 수 있는

칼슘관을 부착시켰다.

## 결과 및 고찰

### 고체착물의 분석 및 구조적 성질

(1) 원소분석. 동공의 크기를 달리한 crown ether 리간드들을 갖는 토륨(IV) 고체착물의 조성비와 물리적 성질을 알아보기 위하여 탄소, 수소, 질소 및 토륨 분석과 녹는점을 측정한 결과는 Table 1과 같다.

Table 1의 원소분석값으로부터 착물의 조성을 결정하였다. 예컨대 아세틸아세톤용매하에서 합성한 18-crown-6 리간드를 가지는 Th(IV)착물의 탄소, 수소, 산소, 질소 및 토륨의 원소분석값은 각각 25.2%, 4.13%, 36.4%, 5.28% 및 29.0%이었다. 이중 탄소는 18-crown-6 리간드와 용매아세틸아세톤에서, 수소는 리간드 결정수 및 아세틸아세톤에서, 질소와 토륨은 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>에서, 산소 리간드, 아세틸아세톤 및 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>에서 각각 온것으로 보고 이 물질의 분자식을 Th(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>로 예상하면 실험값과 이론값(C=21.5%, H=3.82%, N=6.77%, Th=28.0%)은 잘 일치한다.

Th(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>의 착물과 같이 다른 고체 착물들의 화학식을 Table 1처럼 고정시키고, 계산한 각 원소들의 이론값과 각 원소들의 분석값들은 실험 오차범위내에서 잘 일치함을 알 수 있다.

이상의 사실로부터 12-crown-4 리간드를 포함한 착물은 1개의 결정수를 가지는 2:1(L):(Th<sup>4+</sup>), 아세틸아세톤 용매를 제외한 모든 실험 용매하에서 합성한 15-crown-5를 포함한 착물들은 결정수 2개를 가지는 3:2(L):(Th<sup>4+</sup>), 18-crown-6와 dicyclohexano-18-crown-6를 포함한 착물들은 결정수 3개를 가지는 1:1(L):(Th<sup>4+</sup>) 착물들을 각각 형성함을 알 수 있다. 그러나 아세틸아세톤 용매하에서 합성한 착물들은 결정수 1~2개를 가지는 1:1:1(L):(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>):(Th<sup>4+</sup>) 착물을 형성한다. 아세틸아세톤 용매를 제외한 여러 용매중에서 합성한 15-crown-5를 포함한 Th(IV)착물들은 모두 동일한 녹는점(165°C)과 비슷한 원소(C, H, N

Table 1. Analytical data for thorium(IV)-crown ether complexes synthesized in various solvents

solvent used in synthesis	complex	m. p. (°C)	color	calc. (%)				found (%)			
				C	H	N	Th	C	H	N	Th
Ethylether	L=C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> (Th L <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)) (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	160	white	22.6	4.03	6.59	27.3	21.9	4.08	6.58	27.9
Acetone	L=C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> (Th <sub>2</sub> L <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ) · 2(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	165	white	21.8	3.87	6.77	28.0	21.4	4.02	6.75	27.5
Acethylacetone	(ThL(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	192	white	21.5	3.82	6.77	28.0	21.3	3.87	6.72	27.4
Ethylether	L=C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> (ThL(H <sub>2</sub> O))(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	196	white	18.4	3.86	7.16	29.7	18.5	3.87	7.12	29.1
Acethylacetone	(ThL(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O))(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	255	white	25.5	4.13	5.26	29.0	25.2	4.15	5.28	29.0
Ethylether	L=C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> (ThL(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	167	white	26.5	4.67	6.18	25.6	26.7	4.66	6.22	26.2

및 Th)분석결과를 가짐을 Table 1에서 알 수 있다.

Table 1의 녹는점 결과와 원소분석결과에 대한 실험오차를 고려하여 볼 때 모든 실험용매중에서 합성한 Th(IV)착물은 용매종류에 관계없이 같은 착물의 조성을 가지므로 이상의 실험용매중에서 착물을 합성할 때 용매화가 일어나지 않음을 알 수 있다. 그리고 Table 1에서 표시하지는 않았지만 12-crown-4, 18-crow-6 및 dicyclohexano 18-crown-6 등의 리간드들을 가지는 Th(IV)착물에서도 15-crown-5 리간드를 가지는 착물의 결과에서와 같은 결과를 얻었다.

이상의 결과에서 아세틸아세톤 용매를 제외한 모든 용매하에서 합성한 착물들은 용매의 종류에 관계없이 용매화현상이 나타나지 않지만 아세틸아세톤 용매만은 착물형성에 영향을 주었으므로 아세틸아세톤 용매 자체가 착물을 형성할 때 chelate제로 행동하고 있을 것으로 생각하고 아세틸아세톤 용매중에 0.01M이 되도록 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O를 넣은 다음 25°C에서 4시간이상 격렬하게 교반시켜도 고체착물은 생성되지 않았다. 그러나 아세틸아세톤 용매 50ml중에 리간드로서 0.01M 농도의 crown ether와 같은 몰농도의 금속염 Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O를 넣은 다음 1시간동안 격렬하게 교반시키면 백색착물의 양금질을 얻을 수 있었다. 이 백색 양금물질을 유

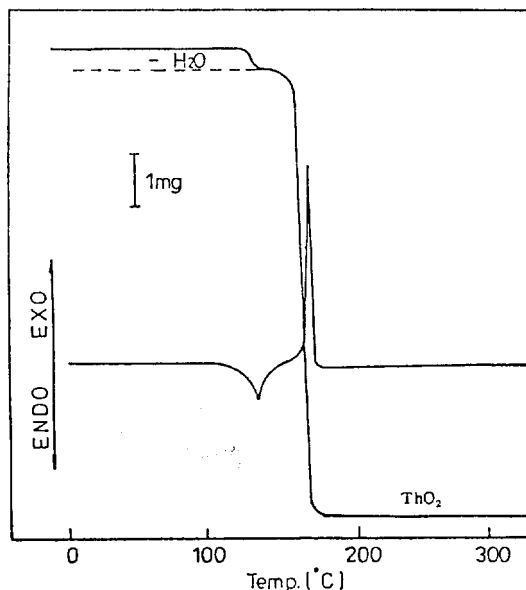


Fig. 1. Curves for thermal analysis of  $[\text{ThL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_4$  complex, sample weight: 13.5mg (L=12-crown-4).

리거르게로 거른 다음 여액을 삼구 후라스크에 옮겨 0.5M-Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O를 첨가하고 2시간이상 격렬하게 교반시켜도 양금물질은 생기지 않았다.

이상의 결과는 아세틸아세톤 단독으로는 톨륨과 착물을 형성하지 않고 crown ether가 톨륨과 착물을 형성할 때 배워되는 것으로 보아 아

세틸아세톤은  $\text{Th}^{4+}$ 에 대하여 단순한 리간드로서 아니라 용매화현상에 의하여 결합되는 것으로 볼 수 있다.

(2) 착물중의 물분자 분석. 원소분석 및 뒤에 설명될 적외선 분광분석결과 모든 착물들은 물분자들을 포함하고 있었으므로 이 사실을 확인할 목적으로 열분석과 Karl-Fischer 적정을 하였다.

Fig. 1은 12-crown-4 리간드를 가지는 수화된 토륨(IV)착물에 대한 열분석 곡선이다. 이 그림에서는 일차적으로 착물중의 물이 분해되면서 흡열피이크를,  $160^\circ\text{C}$ 에서 착물에 결합된 리간드와 착물염에 약하게 결합되어 있는 질산이온이 분해되면서 예민한 두개의 발열피이크를 각각 보여 주었다. 그리고 일차 흡열피이크에서 얻어진 TGA에 의한 무게감량 2.15%는  $(\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_4$  분자중 한개의 물분자 감량 이론값 2.11%와 잘 일치하였으며 발열피이크와 함께 나타난 TGA 피이크로부터 계산된 생성물의 형태는  $\text{ThO}_2$ 임을 알 수 있었다. 그리

고 이들 각 착물들의 열분석값은 Karl-Fischer 적정 분석값과 잘 일치하였으며 이들을 종합한 결과는 Table 2와 같다.

(3) X-ray 회절 스펙트럼. 용매의 종류와 공동의 크기가 다른 crown ether 리간드들을 달리 하여 각 착물들을 합성할 때 착물의 조성이나 착물의 구조가 달라질 수 있으므로 이들에 대한 상이성을 알아보기 위하여 합성한 각 착물들을 X-선 회절분석하였다.

대표적인 예로 에테르 용매에서 합성한 15-crown-5 착물의 X-선 회절 그림을 보면 Fig. 2와 같다. 이 그림은 착물구조가 결정형임을 알 수 있으며 여기에 표시하지 않는 다른 착물들도 이 그림과 같이 모두 결정형 모양을 나타내었다. 몇가지 Th-crown ether 착물들의 X-선 회절스펙트럼들을 해석한 결과는 Table 3과 같다.

Table 3에서 각 착물들의  $2\theta$  값을  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의  $2\theta$  값과 비교하여 볼때 주피이크가 모두 스펙트럼에서 각 착물의 형성으로 인하여  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 구조적 변화가 일어났음을 알

Table 2. Results of thermal analysis and Karl-Fischer titration

complex	phase change temp. ( $^\circ\text{C}$ )	weight loss (%)		water content <sup>a</sup>	products <sup>c</sup>
		calc.	found <sup>b</sup>		
L = $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$ $(\text{ThL}_2(\text{H}_2\text{O}))(\text{NO}_3)_4$	140	2.11	2.15	2.13	$(\text{ThL}_3)(\text{NO}_3)_4$
	160	78.0	76.8	—	$(\text{ThO}_2)^d$
L = $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$ $(\text{Th}_2\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2(\text{NO}_3)_4)$ $(\text{ThL}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{NO}_3)_4$	150	2.17	2.21	2.20	$(\text{Th}_2\text{L}_2)(\text{NO}_3)_4$
	165	77.3	76.2	—	$(\text{ThO}_2)$
	165	4.30	4.38	4.32	$(\text{ThL}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2))(\text{NO}_3)_4$
	192	78.6	77.5	—	$(\text{ThO}_2)$
L = $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$ $(\text{ThL}(\text{H}_2\text{O})_3)(\text{NO}_3)_4$ $(\text{ThL}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O}))(\text{NO}_3)_4$	140	6.80	6.78	6.82	$(\text{ThL})(\text{NO}_3)_4$
	196	74.9	73.8	—	$(\text{ThO}_2)$
	148	2.09	2.03	2.06	$(\text{ThL}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2))(\text{NO}_3)_4$
	255	75.0	72.8	—	
L = $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_8$ $(\text{ThL}(\text{H}_2\text{O})_3)(\text{NO}_3)_4$	145	5.96	6.02	6.02	$(\text{ThL})(\text{NO}_3)_4$
	167	78.5	78.2	—	$(\text{ThO}_2)$

<sup>a</sup> results by Karl-Fischer method. <sup>b</sup> results by thermal analysis. <sup>c</sup> confirmed by X-ray diffraction. <sup>d</sup> ASTM card 40-7.

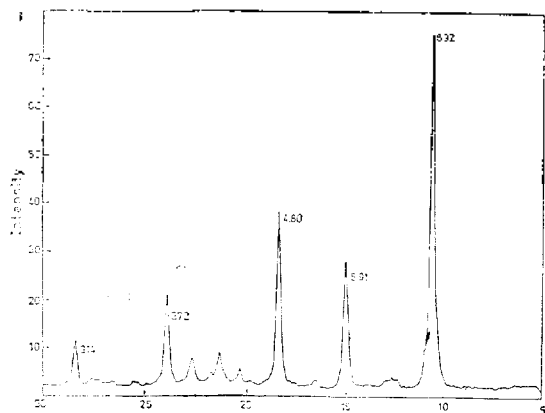


Fig. 2. X-ray diffraction pattern for  $[\text{Th}_2\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2(\text{NO}_3)_4$  complex (L=15-crown-5).

수 있다. 그리고 리간드 종류에 따라 각 착물들의  $2\theta$  값을 비교한 결과 서로 다른 X-선 회절 스펙트럼이 나타난 것으로 보아 착물의 구조가 서로 다를 수 있다. 그러나 18-crown-6와 dicyclohexano-18-crown-6 리간드를 가지는 Th(IV) 착물이나 용매를 달리한 18-crown-6 리간드를 가지는 Th(IV) 착물에서처럼 리간드와 용매의 종류를 달리한 조건에서 합성한 착물일라도 주피이크  $2\theta$  값은 거의 일치하였다. 이런 사

실들은 동일한 조성비를 가지는 착물들에서 나타난 결과로 볼 수 있다.

Table 3에서 15-crown-5 리간드를 가지는 착물들의  $2\theta$  값은 완전히 일치한 결과를 보여준다. 이것은 에테르와 메탄올 용매중에서 합성한 Th(IV) 착물의 구조는 용매의 종류에 관계없이 일정하였지만, 에테르와 아세틸아세톤 용매중에서 합성한 18-crown-6 리간드를 가지는 Th(IV) 착물에서는 주피이크 이외에 모든 피이크들의  $2\theta$  값은 완전히 다르다. 이 사실로 보아 아세틸아세톤 용매만은 착물생성에 관여하지만 다른 실험 용매들은 용매화에 영향을 주지 않는다는 원소분석결과와 일치하다. 15-crown-5 나 18-crown-6를 가지는 질산네오디움(III) 수화물 착물구조는 X-선 회절 스펙트럼으로 검토한 결과 동일 리간드일지라도 착물의 조성비가 달라지면 모든 회절 스펙트럼의  $2\theta$  값이 다르게 나타난다는 Claude<sup>47</sup> 실험결과와 잘 일치하였다.

(4) 적외선 스펙트럼. 고체 착물의 적외선 스펙트럼은 모두 KBr 원판법으로 측정하였으며 15-crown-5을 포함한 Th(IV)에 대한 적외선 스펙트럼을 대표적으로 Fig. 3에 실었다.

조성식이 밝혀진 고체 착물들의 구조를 진달할

Table 3. Data for X-ray diffraction patterns of thorium (IV) complexes with crown ethers

ligand	complex	$2\theta$						I/I <sup>o</sup>		
L=C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	[ThL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	7.50	7.03	4.25	3.77	11.8	100	11.0	13.5	
	(ether) <sup>a</sup>	3.76	3.20	2.88	2.36	31.2	25.4	11.2	10.7	
L=C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	[ThL <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] · 2(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	8.32	5.91	4.80	3.72	100	37.0	50.4	27.9	
	(ether) <sup>a</sup>	3.14	2.77			14.8	13.2			
	[Th <sub>2</sub> L <sub>3</sub> H <sub>2</sub> (O) <sub>2</sub> ] · 2(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	8.35	5.91	4.80	3.72	100	38.5	49.6	28.6	
	(methanol) <sup>a</sup>	3.14	2.77			14.0	13.0			
L=C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	[ThL(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	9.12	7.68	6.93	5.12	56.2	68.4	100	25.6	
	(ether) <sup>a</sup>	4.28	3.93	3.80		38.9	22.4	29.9		
	[ThL(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	7.63	6.92	6.10	5.27	27.7	100	13.6	13.1	
	(acetylaceton) <sup>a</sup>	3.97	3.82			10.9	10.1			
L=C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub>	[ThL(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	9.21	7.56	6.97	5.10	42.7	75.5	100	85.4	
	(ether) <sup>a</sup>	4.51	4.03	3.81		92.9	59.4	56.6		
	[Th(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>*</sup>	7.32	5.69	5.38	5.00	100	35.2	55.1	50.1	
		4.78				60.0				

<sup>a</sup> solvents used in synthesis of each complex. <sup>\*</sup>ASTM card 9-36.

목적으로 얻은 적외선 스펙트럼과 착물을 합성할 때 사용한 crown ether 리간드들에 대한 주요 적외선 스펙트럼 자료를 해석한 결과는 Table

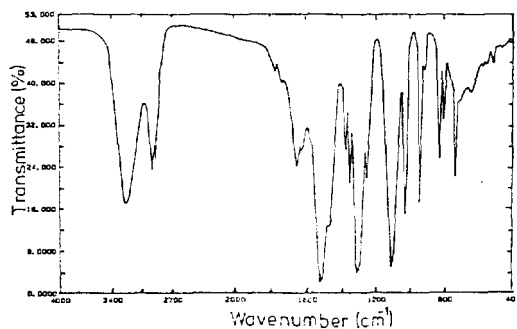


Fig. 3. IR-spectrum of the thorium(IV) complex with 15-crown-5 ligand.

4 와 같다.

Fig. 3 과 Table 4 에서 얻은 모든 착물들의 적외선 스펙트럼을 crown ether 리간드 스펙트럼과 비교하여 볼때 일반적으로 착물들의 흡수는 짧은 파수방향으로 이동하였다. 특히 crown ether 특성기인 C-O-C 신축진동모양은 착물종류에 따라 80~52cm<sup>-1</sup> 범위의 짧은 파수방향으로 이동하였으며 리간드에 없었던 OH 신축진동파수와 OH 변각진동파수가 3350~3200cm<sup>-1</sup> 와 1622~1615cm<sup>-1</sup> 에서 착물종류에 따라 예민하게 나타났다. 이 사실은 착물생성으로 인하여 물분자중의 산소원자의 비결합전자쌍이 Th<sup>4+</sup> 에 배위 결합함으로써 나타난 결과라 할 수 있다. Table 4 에서 아세틸아세톤의 용매중에서 합성된 crown ether 를 갖는 Th(IV) 착물은 다른 착물에서 나

Table 4. IR spectral data of some thorium(IV) complex with crown ethers

ligands and complexes	assignment(cm <sup>-1</sup> )									
	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH})$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	$\text{NO}_3^-$ group(D <sub>3h</sub> )					$\nu(\text{O}-\text{Th})$	$\nu(\text{acac})$
				$\nu_5$	$\nu_3$	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_4$		
12-C-4 (L=C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> )	—	—	1185vs	—	—	—	—	—	—	—
[ThL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	3315sb	1625m	1136vs	—	1384m	1096vs	810m	746m	368m	—
									320w	—
15-C-5 (L=C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> )	—	—	1101vs	—	—	—	—	—	—	—
[Th <sub>2</sub> L <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] · 2(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	3250sb	1619m	1084vs	—	1382vs	1032vs	810m	743m	367m	—
									316w	—
18-C-6 (L=C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )	—	—	1116vs	—	—	—	—	—	—	—
[ThL(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	3374sb	1622m	1107vs	—	1383m	1030s	809m	743m	365m	—
									320w	—
[ThL(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	3422sb	1615m	1108vs	—	1374vs	1206vs	806m	742m	368m	1626s
										...
Dicyclo-hexano 18-C-6 (L=C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> )	—	—	1102vs	—	—	—	—	—	—	—
[ThL(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	3248mb	1622m	1090vs	—	1383m	1031s	809m	745m	368m	—
									320w	—
Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	3384mb	1624m	—1563vs	1383v	1033vs	807m	745s	—	—	—
Acetylacetone	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1161m
									1622vs	—
									1709s	—



타나지 않는 진동수는 1626과  $1060\text{cm}^{-1}$ 이었다. acac의  $\nu_{\text{C=O}}$  진동은 대체로  $1710\sim 1685\text{cm}^{-1}$  영역에서 나타나지만 acac 착물의 IR에서  $\nu_{\text{C=O}}$ 에 대한 진동수는 리간드 주계원자인 산소의 비공유 전자쌍이 Th(IV) 원자로 이동하여 카르보닐기의 결합이 약해지기 때문에 이보다 낮은 진동수  $1626\text{cm}^{-1}$  부근에서 흡수된 것으로 생각된다. 그리고  $1060\text{cm}^{-1}$ 의 진동수는 아세틸아세톤 용매에서 온 피이크로 지방족 케톤  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ 의 전형적인 신축진동수에 해당된다. 이 결과는 유리 아세틸아세톤의  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ 의 신축진동파수  $1161\text{cm}^{-1}$ 와 비교하여 분해 착물생성으로 인하여 아세틸아세톤분자가 공액을 이룰 경우  $101\text{cm}^{-1}$ 만큼의 낮은 파수 방향으로 이동하였음을 보여준다. 이 사실은 아세틸아세톤이 토륨(IV) 금속에 용매화함으로써 산소원자의 비결합전자쌍이 Th 원자에 배위함으로써 나타난 결과라고 할 수 있다.

King 등<sup>45</sup>은 아세톤 용매하에서 benzo-15-crown-5 리간드를 가지는  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  착물을 합성하여 용매화 현상을 적외선 스펙트럼으로 검토한 결과 착물에 아세톤이 용매화되어  $1720\sim 1698\text{cm}^{-1}$ 에서 C=O의 신축진동파수가 나타났지만 본 연구에서는 아세톤 용매중에서 합성한 모든 crown ether 들을 포함한 토륨(IV) 착물의 적외선 스펙트럼에서는 아세톤 용매로부터 C=O 신축진동파수의 흔적이 나타나지 않았으므로 아세톤 용매는 용매화하지 않음을 알 수 있다.

Table 4에서 보여준 착물중의 질산기들의 신축진동파수들은 Th(IV) 착물에 대한 음이온의 비틀림구조에 대한 정보들을 제공하여 주고 있다. 18-crown-6를 리간드로 하는 질산 라탄족(III)이나 질산우라닐(II) 착물들의 구조에서보다도 토륨(IV) 착물에서  $D_{3h}$  구조들의 피이크들이 더욱 예민하게 나타난다고 하였다. 모든 착물들은 Costes<sup>45</sup>의 연구결과를 근거로 하자면 Table 4에서 나타난 모든 착물들은  $4\text{NO}_3^-$ 와  $\text{Th}^{4+}$  착이온사이의 약한 상호작용으로 말미암아  $C_{2v}$  대칭구조보다  $D_{3h}$  대칭구조가 더욱 우세한 착물구

조를 가진다고 할 수 있다. 특히 Table 4에서 착물들의 질산이온의  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  및  $\nu_4$ 의 신축진동파수들은 질산토륨염의 그것과 거의 일치하였으므로 질산이온은  $C_{2v}$ 보다  $D_{3h}$  대칭구조가 우세한 착물구조를 가짐을 분명히 해준다. 그리고 모든 착물들은  $310\sim 368\text{cm}^{-1}$ 에서 토륨(IV) 산소 원자사이의 신축진동파수가 나타난 것으로 보아 crown ether의 산소원자의 비공유결합 전자쌍을 토륨(IV) 원자에 제공하므로써 배위결합함을 알 수 있다. 이 값들은 18-crown-6를 갖는 질산토륨(IV) 착물에서 얻은 Costes<sup>45</sup>의 연구결과인 Th-O의 신축진동파수영역  $294\text{cm}^{-1}$ 와 비교적 잘 일치한다.

(5) pmr 스펙트럼, 착물들의 구조를 확인하기

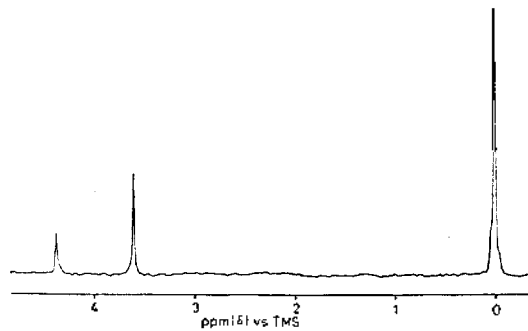


Fig. 4. The pmrspectrum of the thorium(IV) complex with 18-crown-6 ligand in acetone- $d_6$ .

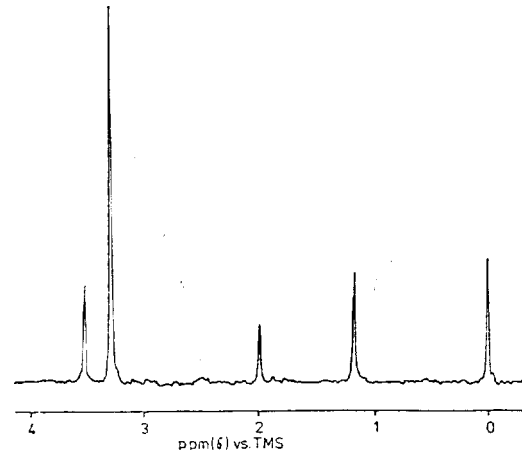


Fig. 5. The pmr spectrum of the  $[\text{ThL}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_4$  complex (L=18-crown-6) in  $\text{DMSO}-d_6$ .

위한 적외선 스펙트럼의 결과를 보충하고 crown ether 리간드들과 몇가지 crown ether 리간드들을 가지는 톨륨(IV)착물의 화학적 이동값을 얻어 착물합성에 따른 착물구조를 알아보기 위한 pmr 스펙트럼을 대표적으로 Fig. 4~5에 실었다.

각 crown ether 리간드와 각 착물들의 pmr 스펙트럼을 해석한 결과는 Table 5와 같다. Table 5와 Fig. 4, 5에서 보면 nmr 용매들을 달리 하더라도 모든 리간드의 메틸렌과 결정수의 양성자 피이크들은 거의 비슷한 화학적 이동값을 나타내었다. 이 사실로부터 착물들의 pmr 스펙트럼의 화학적 이동값은 nmr 용매로 사용한 아세톤-d<sub>6</sub>와 DMSO-d<sub>6</sub>에 대하여 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

모든 착물의 리간드에서 연유된 -CH<sub>2</sub>-O-

CH<sub>2</sub>-의 메틸렌의 양성자, 결정수에서 온 양성자 및 용매화된 아세틸아세톤의 메틸 및 메틸렌 양성자들의 pmr 스펙트럼들을 유리된 리간드, 유리된 물분자 및 유리 아세틸아세톤분자에서 오는 양성자의 pmr 스펙트럼과 비교한 결과 모든 착물의 pmr 스펙트럼의 피이크들은 낮은 자장쪽으로 이동하였다. 이 사실은 착물생성으로 인하여 리간드와 결정수 중의 산소원자 및 아세틸아세톤 분자중의 C=O의 산소원자의 비결합 전자쌍이 큰 하전을 갖는 톨륨(IV)금속에 세게 이끌리어 배위결합함으로써 산소원자에 이웃한 양성자들이 낮은 자장쪽으로 화학적 이동을 하였음을 말해 준다.

Fig. 4의 착물의 pmr 스펙트럼에서 나타나지 않았던 pmr 피이크들이 Fig. 5의 1.98와 1.13

Table 5. Data of pmr spectrum for the thorium(IV) complexes with crown ethers

nmr solvent	ligand	complex (compound)	chemical shift ( $\delta$ ppm vs. TMS)	
			methylene proton (crown-ether)	hydrate proton
DMSO-d <sub>6</sub>	L=12-C-4 (C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> )	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> [ThL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	3.05	—
			3.71	4.50
acetone-d <sub>6</sub>	L=15-C-5 (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> )	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> [Th <sub>2</sub> L <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] · 2(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> [ThL(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	2.77	—
			3.46	3.66
			3.73	3.90
			(2.06) <sup>a</sup> (1.13) <sup>b</sup>	— —
acetone-d <sub>6</sub>	L=18-C-6 (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O [ThL(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	2.74	—
			3.60	4.35
DMSO-d <sub>6</sub>		[ThL(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	3.28	3.42
			(1.98) <sup>a</sup> (1.13) <sup>b</sup>	— —
acetone-d <sub>6</sub>	L=dicyclohexano -18-C-6 (C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> )	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> [ThL(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	2.74	—
			(1.48) <sup>c</sup>	—
			3.62	4.02
DMSO-d <sub>6</sub>		free water free acetylacetone Th(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	—	2.33
			(1.63) <sup>a</sup>	—
			(0.82) <sup>b</sup>	—
			—	3.56

<sup>a</sup> methylene proton of acetylacetone. <sup>b</sup> methyl proton of acetylacetone. <sup>c</sup> methylene proton of cyclohexyl group.

ppm에서 각각 2개의 단일피이크로 나타났다. 이 결과는 용매로 사용한 아세틸아세톤이 착물이 생성될 때 용매화함으로써 아세틸아세톤의 CH<sub>3</sub>의 양성자는 CH<sub>3</sub>의 주위에 있는 C=O기의 전자밀도와 Th<sup>4+</sup>의 큰 전하의 영향때문에 유리 아세틸아세톤분자의 CH<sub>3</sub> 양성자보다도 낮은 자장의 방향으로 1.13ppm만큼 화학적 이동이 되었다. 그리고 -CH<sub>2</sub>-의 차폐효과가 -CH<sub>3</sub>보다도 작기 때문에 화학적 이동값은 -CH<sub>2</sub>-가 -CH<sub>3</sub>보다도 크다. 그러므로 1.98ppm의 단일 피이크는 아세틸아세톤에서 온 -CH<sub>2</sub>-피이크로 볼 수 있다.

모든 pmr 스펙트럼에 대한 각 양성자피이크들의 면적비(리간드양성자: 결정수양성자 혹은 리간드양성자: 결정수양성자: 아세틸아세톤 -C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 양성자: 아세틸아세톤의 -CH<sub>2</sub>의 양성자)는 이론값과 거의 일치하였다. 이상의 사실로부터 용매로 사용한 아세틸아세톤분자중의 C=O기는 Th<sup>4+</sup>에 전자쌍을 제공하므로 배위결합하는 착물구조를 갖지만 아세틸아세톤을 제외한 다른 실험용매들중에서 합성한 착물들은 용매화가 일어나지 않음을 분명히 알 수 있다.

(6) 자외-가시선 스펙트럼 분석. 증류수를 용매로 하여 15-crown-5를 포함한 토륨(IV) 착물들의 자외-가시선 스펙트럼을 측정된 결과는 Fig. 6과 같다. Fig. 6은 용매화되지 않은 15-crown-5를 갖는 토륨(IV) 착물(B)과 아세틸아세톤의 용매화가 일어난 15-crown-5의 토륨(IV) 착물(A)에 대한 자외-가시선 스펙트럼이다.

Th(IV) 금속 자체에서 얻어지는 흡수 스펙트럼은 탄탄축 및 악틴축의 *f* 궤도함수의 전자전이에서 볼 수 있는 뾰족하고 예민한 스펙트라를 나타내지만 Fig. 6의 모든 착물에 대한 흡수 스펙트럼들은 넓은 흡수띠를 보여준다. 이 사실로 보아 모든 착물들은 용매화된 원자단이나 리간드의 비결합 원자단에서 전자전이 현상이 일어남을 알 수 있다.

모든 착물들에 대해서 최대흡수과장( $\lambda_{max}$ )과 최대 흡광계수( $\epsilon_{max}$ )를 측정된 결과는 Table 6과 같다.

Table 6에서 모든 유리 crown ether 리간드들

의 최대 흡수띠는 208 nm에서, 유리 아세틸아세톤은 271 nm에서 각각 최대 흡수띠들을 가지며 용매화되지 않는 각 착물들은 212~214 nm에서, 아세틸아세톤이 용매화한 착물들은 302 nm에서 각각 최대 흡수띠를 갖는다. 유리 crown ether들의 208 nm 흡수띠는 에텔 산소의 비결합 전자쌍에 의한 *n*- $\sigma^*$ 전이로서<sup>48</sup> 이 흡수띠가 Th-crown ether 착물에서 212~214 nm로 장파장이동한 것은 crown ether 리간드의 산소원자가 Th<sup>4+</sup> 이온에 배위함으로써 산소원자의 비결합전

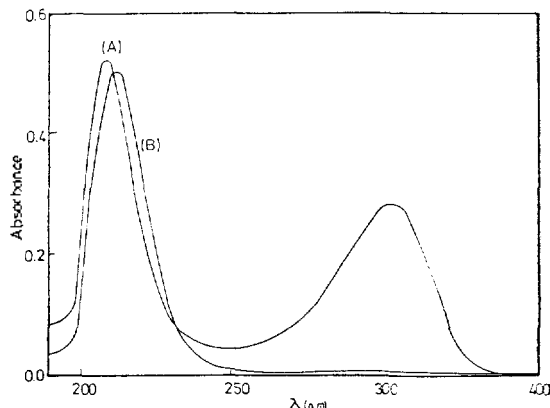


Fig. 6. UV-spectra of  $[\text{ThL}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_4$  (A) and  $[\text{Th}_2\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_4$  (B) in  $\text{H}_2\text{O}$ . L=15-C-5.

Table 6. UV-spectral data for the thorium(IV) complexes with crown ethers (solvent:  $\text{H}_2\text{O}$ )

ligand	complex	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon_{max}$ ( $\times 10^3$ )
L=C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	—	208	0.300
	$[\text{ThL}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_4$	214	1.52
L=C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	—	208	0.312
	$[\text{Th}_2\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(\text{NO}_3)_4$	214	2.55
	$[\text{ThL}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_4$	213	2.52
L=C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	—	302	0.011
	$[\text{ThL}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_4$	208	0.320
	$[\text{ThL}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_4$	214	1.61
	$[\text{ThL}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_4$	213	1.68
L=C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub>	—	302	0.0134
	$[\text{ThL}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_4$	208	0.328
	$[\text{ThL}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_4$	214	2.80
	Free acetylacetone	271	1.41

Table 7. Molar conductance for solution of thorium(IV) complexes with crown ethers in DMSO and water (temp.: 25.0°C, % deg: 2, cell constant: 0.1035)

ligand	complex (A)	solvent	molar conductance (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )
12-C-4 (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> )	{ThL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)}(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMSO	130
		H <sub>2</sub> O	528
15-C-5 (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> )	{ThL(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> }(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMSO	93.5
		H <sub>2</sub> O	508
		{Th <sub>2</sub> L <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> } · 2(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMSO
		H <sub>2</sub> O	523
18-C-6 (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )	{ThL(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O)}(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMSO	99.8
		H <sub>2</sub> O	515
		{ThL(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> }(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMSO
		H <sub>2</sub> O	525
Dicyclohexano -18-C-6(C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> )	{ThL(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> }(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMSO	121
		DMSO	148
		{Th(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> }(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O

자쌍의 비결합성격이 변화되었기 때문이다. 마찬가지로 유리 아세틸아세톤의 카르보닐 그룹(>C=O)의 산소원자의 비결합 전자쌍에 의한 n→π\* 전자전이<sup>49</sup>를 나타내는 27 nm 흡수띠도 Th(IV)-crown ether 착물에서 302 nm 로 장파장이동을 한 것으로 생각된다.

(7) 전도도 측정. DMSO 와 H<sub>2</sub>O 용매중에서 crown ether 들을 가지는 토륨(IV) 착물들의 몰전도도를 측정 계산한 결과는 Table 7 과 같다.

Table 7 를 보면 DMSO 용매중에서 각 착물들의 몰전도도는 모든 crown ether 리간드를 가지는 Th(IV) 착물들의 경우 전형적인 1:1 전해질의 전도도값인 93.5~155ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> mole<sup>-1</sup> 범위내의 값을 나타내므로<sup>37~52</sup> 착물중에서 ThL(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>로 부분적인 해리를 하는 1:1 전해질로 행동하며 물 중에서는 497~515ohm<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup> 를 가지므로 모든 착물은 ThL<sup>4+</sup> 의 complexion 과 4NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 으로 완전 전리하는 1:4 전해질로 각각 행동함을 알 수 있다.

특히 물 중에서 모든 착물들의 몰 전도도값은 수화된 토륨(IV)염보다 훨씬 크다. 이 결과는 이상에서 논의한 모든 착물들은 극성 용매에 더욱 잘 녹는 착물구조를 가짐을 알 수 있다.

인용분헌

1. C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
2. L. G. Armstrong and L. F. Lindoy, *Inorg. Chem.*, **14**, 1322 (1975).
3. P. G. Glimsley, L. F. Lindoy, C. L. Hanith, R. J. Smith, and J. Baker, *J. Chem.*, **30**, 2095(1977).
4. 長哲郎, 호스트게스트의 화학, 共立出版社(日本), 156 (1979).
5. L. M. Bender and M. Komyama, "Cyclodextrin Chemistry", Springerverlag, 351 (1979).
6. 小宮山眞, 平井英史, "싱그로덱스톤의 촉매反應", 特集 包接化學物, 化學工業, **78**, 726(1982).
7. 村上幸人, "바랑크로브안類의 촉매機能", 特集 包接化合物, 化學工業, **31**, 679(1982).
8. F. Cramer and W. Dietche, *Chem. Ber.*, **92**, 378(1959).
9. M. Mikolajczyk, J. Drabowicz, and F. Cramer, *J. Chem. Soc., D.7*, 317 (1971).
10. I. Bright and M. R. Truter, *Nature*, **225**, 176 (1970).
11. R. M. Izatt, D. P. Nelson, J. H. Rytting, B. L. Haymore, and J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1619 (1971).
12. J. S. Bradshaw and J. T. K. Hui, *J. Heterocycl. Chem.*, **11**, 649 (1974).

13. G. W. Gokel, D. J. Cram, C. L. Liotta, H. P. Harris, and F. L. Cook, *J. Org. Chem.*, **39**, 2445 (1974).
14. M. R. Truter, D. E. Fenton, and C. Nave, *J. Chem. Soc. Commun.*, **23**, 1303 (1973).
15. D. G. Parson, M. R. Truter, and J. N. Wingfield, *J. Chem. Soc.*, **1**, 245 (1975).
16. E. P. Kyba, M. G. Siegel, L. R. Sausa, G. D. Y. Sogah, and D. J. Cram., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2691 (1973).
17. G. R. Weisman and D. J. Gran, *J. Org. Chem.*, **44** (20), 2226 (1976).
18. H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 600 (1971).
19. M. Mercer and M. R. Truter, *J. Chem. Soc.*, **21**, 2215 (1973).
20. C. J. Pederson and H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **85**, 16; Int. Ed. English **11**, 16 (1972).
21. J. L. Dye, M. G. DeBacker, and V. A. Nicely, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5226 (1970).
22. R. M. Izatt, D. P. Nelson, J. H. Rytting, B. L. Haymore, and J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1619 (1971).
23. H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 600 (1971a).
24. D. Pelissard and R. Louis, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 4589 (1972).
25. J. J. Christensen, D. J. Eatough, and R. M. Izatt, *Chem. Rev.*, **74**, 351 (1974).
26. D. Pelissard and R. Louis, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 4589 (1972).
27. P. F. Arnaud-Neu and M. J. Schwingweil, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **11**(2), 131 (1975).
28. R. B. King and Paul R. Heckley, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3118 (1974).
29. J. S. Bradshaw, G. E. Mass, J. D. Lamb, R. M. Izatt, and J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 467 (1980).
30. H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 600 (1971).
31. M. Nagasawa and A. Holtzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 606 (1971).
32. R. M. Izatt and J. J. Christensen, "Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds," Academic Press, New York, 156, 1978.
33. E. Blasius, K. P. Janzen, M. Keller, H. Lander, T. Nguyen, und G. Scholten, *Talanta*, **27**, 107 (1980).
34. P. F. Arnaud-Neu, B. Spiess, and M. J. Schwingweil, *Helv. Chem. Acta.*, **60**, 8 (1977).
35. C. Premlatha and S. Sovndararajan, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **16**, 135 (1980).
36. A. Cassol, A. Seminara, and G. De Paoli, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **9**, 1163 (1980).
37. A. Seminara and A. Musumeci, *Inorg. Chim. Acta.*, **39**, 9 (1980).
38. G. Bombieri, G. Deradoli and F. Benetollo, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1417 (1980).
39. G. Bombieri, F. Benetollo, and E. Forselline, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1423 (1980).
40. G. Bombieri and G. Depaoli, *Inorg. Chim. Acta.*, **18**, L23 (1976).
41. G. Bombieri and G. Depaoli, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 799 (1978).
42. G. Bombieri and G. Depaoli, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1889 (1978).
43. P. Charpin, R. M. Costes, G. Folcher, and P. Plurien, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **13**, 341 (1977).
44. R. M. Costes, G. Folcher, N. Keller, P. Plurien, and P. Pligny, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **11**, 469 (1975).
45. J. Klimes, A. Knochel, and G. Gudolph, *Inorg. Nucl. Chem.*, **15**, 45 (1977).
46. R. M. Costes, G. Folcher, P. Plurien, and P. Rieny, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **11**, 13 (1976).
47. J. Claude, G. Bünzli, and D. Wessner, *Helv. Chem. Acta.*, **61**, 1454 (1978).
48. 孫連秀, "자외-가시선 분광 분석", 동화기술, 서울, 120, 1986.
49. D. H. Williams and L. Fleming, "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry" McGraw-Hill, London, 20, 1980.
50. R. M. Izatt and J. J. Christensen, "Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds" Academic Press, New York, 114, 1978.
51. J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry," Happer & Row, New York, 75, 1983.
52. W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).