

물-다이옥산 혼합용매에서 N_2O_2 계 거대고리 리간드와 전이금속이온과의 착물형성에 관한 연구

曹文煥[†] · 李相哲 · 金始中^{*}

강원대학교 자연과학대학 화학과

^{*}고려대학교 이과대학 화학과

(1987. 11. 13 접수)

Studies on the Complexation of a Nitrogen-Oxygen Donor Macrocyclic Ligand with Transition Metal Ions in Dioxane-Water Mixed Solvent

Moon-Hwan Cho[†], Sang-Chul Lee, and Si-Joong Kim.^{*}

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Kang

Weon National University, Chun Cheon 200, Korea

^{*}Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

(Received November 13, 1987)

요 약. 3, 4 : 9, 10-dibenzo-1, 12-diaza-5, 8-dioxacyclotetradecane ($NenOenH_4$)과 전이금속이온 (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+})과의 착물의 안정도상수를 50% 다이옥산-수용액에서 이온강도를 0.1로 하고, 전위차법적정으로 측정된 결과, 전이금속이온과 리간드가 만드는 착물의 안정도상수의 순서는 williams-Irving 서열과 일치한다.

ABSTRACT. The protonation constants of 3, 4 : 9, 10-dibenzo-1, 12-diaza-5, 8-dioxacyclotetradecane ($NenOenH_4$) and stability constants of its transition metal complexes have been determined by the potentiometric titration in 1 : 1 dioxane-water mixture with 0.1 ionic strength at 25°C. For a given anion system, the stability constants of the complexes are in the order of $Mn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$, which accords with the Williams-Irving series.

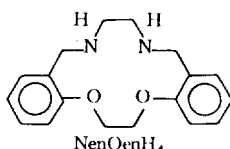
서 론

거대고리리간드와 전이금속이온과의 착물은 생체내의 porphyrin 또는 corrin 고리의 착물연구와 공업적 촉매화학의 연구에서 관심의 대상이 되어왔다.¹

거대고리리간드는 크게 두가지 계열로 나누어 지는데 첫째는 1967년 Pederson²에 의해서 알려진 crown ether 화합물이며, 둘째는 고리의 산소 원자 대신 질소 또는 황원자로 일부 또는 전부 치환된 리간드이다. crown ether 화합물은 알칼

리금속이온 및 알칼리토금속이온과 안정한 착물을 이루므로³ 착물의 구조, 착물형성의 열역학적 연구등 착물형성에 관한 무기화학적 연구와 이온의 활성화를 중심으로 하는 유기합성에의 응용, 분석화학에의 응용, 생체막에서 이온운반체의 상이동촉매등 그 응용성이 계속 증가하고 있다. 본 연구에서 사용한 리간드는 3, 4 : 9, 10-dibenzo-1, 12-diaza-5, 8-dioxacyclotetradecane ($NenOenH_4$)이며 구조는 다음과 같다.

이 N_2O_2 계 거대고리리간드는 1977년에 Lindoy⁴ 등에 의해 처음 합성되었으며 주계 원자를



산소원자만 포함하고 있는 crown ether 와 질소 원자만을 포함하고 있는 N₄계 거대고리리간드의 중간적 성질을 가지며 1980년대 초부터 많은 관심을 끌기 시작했다.⁵

Smith 와 그의 동료연구자들은 이 N₂O₂계 거대고리리간드와 Ni²⁺이온과의 착물의 안정도상수를 95%메탄올용액에서 전위차법적정으로 구하였고 Lindoy⁵ 등은 이 N₂O₂계 거대고리리간드 (Nen Oen H₄)와 Co²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ 등의 전이금속이온들과 착물의 안정도상수를 95%메탄올용액에서 전위차법적정으로 구하였다. 또한 Drummond 등⁶은 Nen Oen H₄의 거대고리리간드와 NiCl₂와의 착물구조를 X-ray를 이용하여 밝혀내었는데, 같은 고리에 있는 두개의 질소원자와 산소원자가 금속이온과 결합한 평면체구조라고 보고하였다.

본 연구에서는 용매를 지금까지의 연구에서 주로 사용되었던 메탄올 대신에 50%다이옥산-수용액을 택하여 평형상수의 값이 어떻게 얻어지는지 살펴보았다. 이 리간드의 양성자첨가반응에 대한 평형상수를 50%다이옥산-수용액에서 (CH₃)₄NOH로 적가하여 전위차법적정으로 측정하였고, 이 리간드와 전이금속이온(Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺)과의 착물의 안정도상수를 50%다이옥산-수용액에서 전위차법적정으로 측정하였다.

여러가지 용매에서 착물의 안정도상수는 액체막을 통하는 금속이온의 이동현상을 연구하는데 필요하다. 이때 사용하는 운반체는 물에 녹지 않고 유기층에 녹는 거대고리리간드가 사용되고 있으며, Izatt⁷등에 의하면 운반체로 사용된 거대고리리간드가 금속이온과 너무 강하게 결합하거나 약하게 결합하면 효과적으로 금속이온이 액체막을 통하여 이동하지 못하게 된다고 한다. 본 연구는 50%다이옥산-수용액에서 안정도상수를 구함으로써, 운반체로 위의 거대고리리간드

를 사용하여 전이금속이온이 액체막을 통과하는 이동현상을 연구하는데 도움을 주고자 하는데 그 목적이 있다.

실 험

시약. 물은 1차증류수에 소량의 과망간산칼륨을 가하고 증류하여 얻은 것을 다시한번 더 증류하여 사용하였다. 다이옥산은 Tedia 회사제품의 ACS급을 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 그리고 (CH₃)₄NCl과 (CH₃)₄NOH는 Fluka 회사 제품의 분석용 시약을 사용하였다. 금속염 중에서 염화구리(II), 염화니켈(II)등은 Junsei 회사 제품의 GR급을 더 이상 정제하지 않고 사용하였다.

실험장치. 착물의 안정도상수의 측정에 사용한 전위차계는 Orion Model 701A Digital-ion-meter이며, 적가용액 (CH₃)₄NOH로 시료용액을 적정하는 동안에 항온기(Tecam, TE-7)를 사용하여 온도를 25±0.1°C로 유지하였다. 전극은 유리전극과 칼로멜전극이 결합된 전극(Orion combination electrode cat. NO. 910200)을 사용하였다. 또한, 측정하는 동안 용액에 질소가스를 통해 주었다.

리간드의 합성. 리간드의 합성은 Armstrong⁸ 등이 사용한 방법을 택하였다.

1,4-bis(2'-formyl-phenyl)-1,4-dioxabutane (Oen)의 합성; 메탄올 20ml에 살리실알데히드 24.4g(0.2몰)을 녹인 후, 물 400ml에 수산화나트륨 8g(0.2몰)을 녹여 두 용액을 섞어 가열하고 1,2-디브로모에탄 18.4g(0.1몰)을 넣은 후 메탄올 300ml를 넣어 질소가스를 통해 주면서 44시간 환류시킨다음 0°C로 냉각시켜 결정을 얻었다.

3,4:9,10-dibenzo-1,12-diaza-5,8-dioxacyclotetradecane(Nen Oen H₄)의 합성; 메탄올 150ml에 Oen 2.7g(0.01몰)을 녹인 후, 1,2-디아미노에탄 0.6g(0.0몰)을 가하여 15분간 환류시키고 붕산나트륨 0.5g과 사히드로붕산나트륨 1.0g을 서서히 가하여 용액의 부피가 75ml가 될 때까지 농축시켜 이 용액을 실온으로 식힌 후, 증류수 200ml를 가하여 기름층을 분류한다. 기름

층은 클로로포름 150ml로 추출하고 추출액에 무수황산나트륨을 가하여 수분을 제거시키고 부피가 20ml되게한다. 이 용액에 에테르를 천천히 가하면 흰색 침전이 생긴다. 수득률은 40%이며 클로로포름과 에테르의 혼합용매로 재결정하였다.

합성된 Nen Oen H_4 는 NMR 스펙트럼과 IR 스펙트럼 그리고 녹는점 측정으로 확인하였는데 문헌치⁹와 잘 일치하였다.

m. p. 169°C. (문헌치 : 169°C), 1H NMR (CDCl₃).

δ 1.97(S, -NH), δ 2.65(S, -NH-CH₂-), δ 3.75(S, ϕ -CH₂-), δ 4.35(S, -O-CH₂-), δ 6.70~7.30(m, C₆H₄-).

IR. 760cm⁻¹, 1640cm⁻¹(C₆H₄-), 1240cm⁻¹(-O-CH₂-), 1440cm⁻¹, 1480cm⁻¹(-CH₂-NH-), 3400cm⁻¹(-NH-).

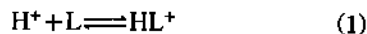
전위차법적정. 수소이온농도는 $pH_x = pH_s + \frac{(E_s - E_x)F}{RT \ln 10}$ 의 식으로 구했다. 여기서 pH_s 는 완충용액의 pH 값이며 E_s 값은 완충용액의 기전력이고, E_x 값은 전극으로 측정된 기전력이다. 이와 같이 얻은 수소이온농도는 혼합용매에서 측정된 농도이므로 $u = \text{Antilog}(-B)/[H^+]$ (u ; 보정인자, B ; 그 용액에서 pH-Meter 눈금)와 같은 보정식¹⁰을 이용하여 다시 계산하였으나 큰 차이가 없었으므로 처음식으로 측정된 수소이온농도를 사용하였다. 본 연구 중 모든 측정용액의 이온세기기는 (CH₃)₄NCl로 0.1이 되도록 맞추었다.

양성자 첨가반응의 평형상수 결정은 50% 다이옥산-수용액 50ml 속의 HCl의 농도를 $1.00 \times 10^{-3}M$ 로 맞추어 녹인 측정용액에 적가용액인 (CH₃)₄NOH(0.025M)로 적정하여 기전력을 측정하였으며 적가되는 용액의 양은 기전력의 변화가 5mV를 초과하지 않도록 주의하였다. 착물형성의 안정도상수의 결정은 양성자첨가반응의 평형상수를 결정할 때와 동일한 측정용액속에 전이금속염의 농도를 약 $5 \times 10^{-4}M$ 로 맞추어 녹인 후 (CH₃)₄NOH(0.025M)로 적가하여 기전력을 측정하였다.

결과 및 고찰

양성자 첨가반응의 평형상수 결정.¹¹ 리간드는

다음과 같이 양성자와 결합하여 평형을 이룬다.



평형상수 K_{H_1} , K_{H_2} 는 다음과 같이 주어진다.

$$K_{H_1} = \frac{[HL^+]}{[H^+][L]} \quad (3),$$

$$K_{H_2} = \frac{[H_2L^{2+}]}{[H^+][HL^+]} \quad (4)$$

\bar{P} 는 리간드주위의 양성자의 평균수이며 수소이온과 리간드의 총농도비로 나타낼 수 있다.

$$\bar{P} = \frac{2[H_2L^{2+}] + [HL^+]}{[H_2L^{2+}] + [HL^+] + [L]} \quad (5)$$

$$= \frac{2K_{H_1}K_{H_2}[H^+]^2 + K_{H_1}[H^+]}{K_{H_1}K_{H_2}[H^+]^2 + K_{H_1}[H^+] + 1} \quad (6)$$

(6)식은 다음과 같이 바꾸어 쓸 수 있다.

$$\frac{\bar{P}}{(\bar{P}-1)[H^+]} = K_{H_1} K_{H_2} \frac{(2-\bar{P})[H^+]}{(\bar{P}-1)} - K_{H_1} \quad (7)$$

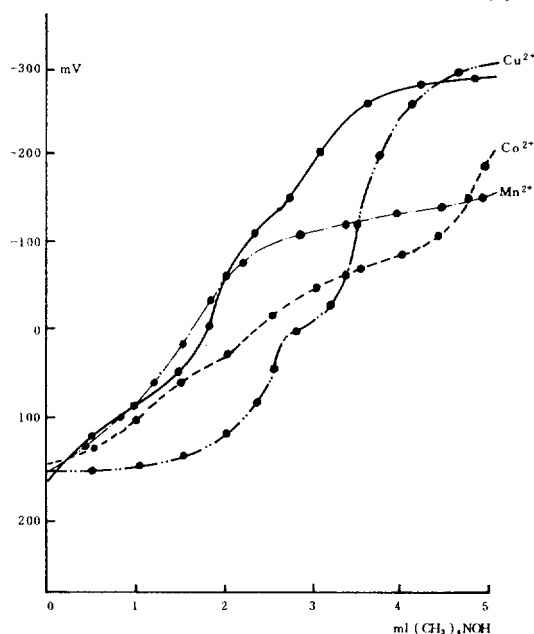


Fig. 1. Potentiometric titration curve in 50% dioxane-water solution. 50ml of protonated ligand NenOen H_4 , LH_2^{2+} ($5.00 \times 10^{-4}M$) with (CH₃)₄NOH(0.025M): 50ml of protonated ligand NenOen H_4 , LH_2^{2+} ($5.00 \times 10^{-4}M$) plus M^{2+} ($5 \times 10^{-4}M$) with (CH₃)₄NOH(0.025M).

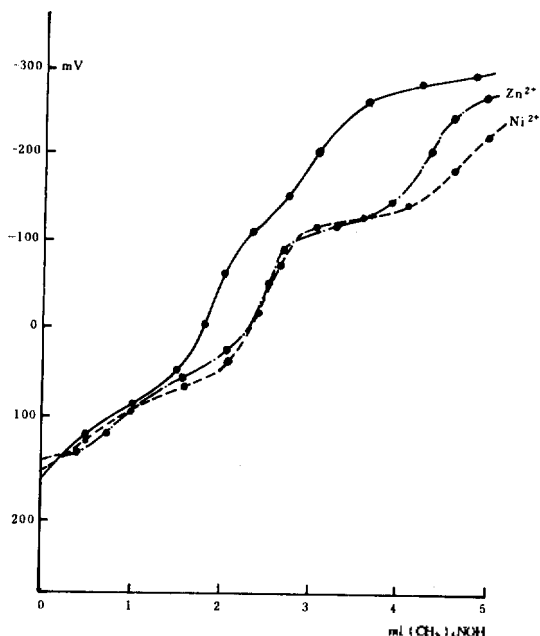


Fig. 2. Potentiometric titration curve in 50% dioxane-water solution. 50ml of protonated ligand NenOenH₄, LH₂²⁺(5.00×10⁻⁴M) with (CH₃)₄NOH(0.025M); 50ml of protonated ligand NenOenH₄, LH₂²⁺(5.00×10⁻⁴M) plus M²⁺(5×10⁻⁴M) with (CH₃)₄NOH(0.025M).

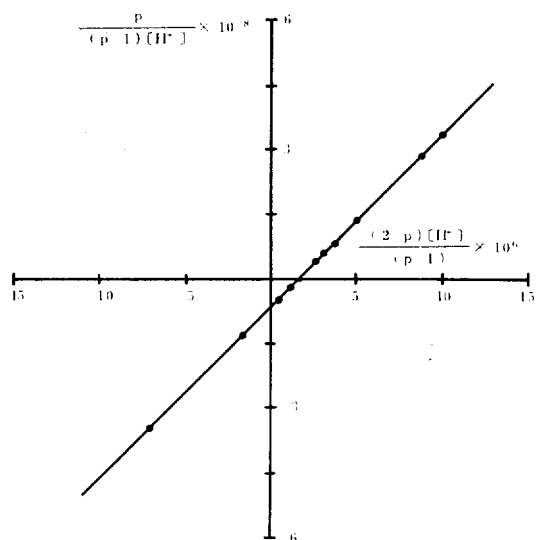


Fig. 3. Plot for titration data of [Nen Oen H₄]=5.00×10⁻⁴M, [HCl]=1.00×10⁻³M, I=0.1, (CH₃)₄NCl at 25°C.

Fig. 1과 Fig. 2는 양성자화된 리간드의 적

정곡선과 착물의 적정곡선을 나타낸 것이다.

양성자화된 리간드의 적정곡선에서 두개의 변곡점이 나타나는 것은 두개의 amine 기의 중화 때문이고 착물의 적정곡선은 전이금속이온과 리간드가 1:1착물을 형성할 때 얻어진 것이다.

양성자 첨가반응의 평형상수, K_{H1}, K_{H2}는 (7)식을 이용하여 최소자승법으로 Fig. 3과 같이 구한 결과, logK_{H1}은 7.78, logK_{H2}는 6.81을 얻었다.

착물의 안정도상수 결정¹¹. 금속주위의 리간드의 평균수 \bar{n} 는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\bar{n} = \frac{[L]_T - \{X - [H^+] + [OH^-]\} / \bar{P}}{C_M} \quad (8)$$

X; (CH₃)₄NOH 적가에 따른 부피변화를 고려한 남은 HCl의 농도.

C_M; 금속의 총농도.

[L]_T; 리간드의 총농도.

(6)식에 의해 \bar{P} 를 b/a라고 하면 (8)식은 다음과 같이된다.

$$\bar{n} = \frac{[L]_T - \frac{ac}{b}}{C_M} = \frac{b[L]_T - ac}{bC_M} \quad (9)$$

$$a = 1 + K_{H1}[H^+] + K_{H1}K_{H2}[H^+]^2$$

$$b = K_{H1}[H^+] + 2K_{H1}K_{H2}[H^+]^2$$

$$c = X - [H^+] + [OH^-]$$

자유리간드의 농도[L]은 다음과 같다.

$$[L] = \frac{[L]_T - \bar{n}C_M}{1 + K_{H1}[H^+] + K_{H1}K_{H2}[H^+]^2} = \frac{ac/b}{a} = \frac{c}{b} \quad (10)$$

또한, \bar{n} 는 다음과 같이 정의할 수도 있다.

$$\bar{n} = \frac{[ML]}{[M] + [ML]} = \frac{C_M - [M]}{[M](1 + \beta[L])} \quad (11)$$

[M]; 자유금속의 농도.

β ; 안정도상수.

(11)식은 (12)식과 같이 바꾸어 쓸 수 있다.

$$[M] = \frac{C_M}{\bar{n}(1 + \beta[L]) + 1} \quad (12)$$

$$\text{안정도상수, } \beta = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{C_M - [M]}{[M][L]} \quad (13)$$

(13)식에서 (14)식을 유도할 수 있다.

$$[M] = \frac{C_M}{1 + \beta[L]} \quad (14)$$

$$(12) = (14) \text{ 하면 } \bar{n} = \frac{\beta[L]}{1 + \beta[L]} \quad (15)$$

$$(9) = (15) \text{ 에서 } [L] = \frac{b[L]_T - ac}{\beta(bC_M - b[L]_T) + ac} \quad (16)$$

(10) = (16)에서

$$\frac{c}{b} = \frac{1}{\beta} \frac{b[L]_T - ac}{b(C_M - [L]_T) + ac} \quad (17)$$

착물의 안정도상수는 (17)식에 의하여 최소자승법으로 구하였으며 여러 전이금속이온 중 안정도상수가 제일 큰 Cu²⁺의 안정도상수를 구한 그래프를 Fig. 4에 보였다.

본 실험에서 구한 안정도상수의 값은 Table 1에서 보는 바와 같이 Mn²⁺ < Co²⁺ < Ni²⁺ < Cu²⁺ > Zn²⁺이다

Calvin¹²과 Melchior는 리간드와 전이금속이

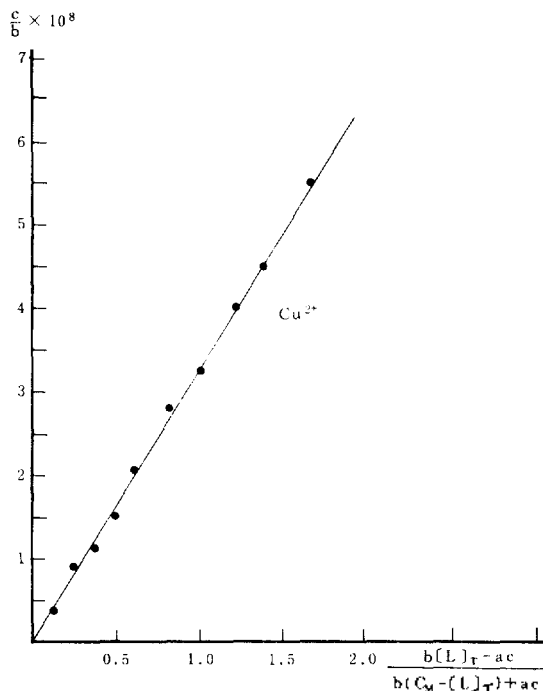


Fig. 4. Plot for titration data of Cu²⁺-ligand (Nen Oen H₄). [Cu²⁺] = 4.69 × 10⁻⁴M, I = 0.1, (CH₃)₄NCl at 25°C.

온과의 착물의 안정도상수는 전이금속이온의 2차이온화에너지의 크기 순서와 비례한다고 보고하였으며 Van Uitert¹³와 Fernelius는 착물의 안정도상수와 전이금속이온의 전기음성도와의 그래프를 그려본결과, 거의 직선관계가 얻어진다고 보고한 바 있다.

위의 보고된 내용은 착물의 안정도상수에 대해 절대적인 순서를 가리키는 것이 아니며 특정 착물에 따라 순서가 바뀔 수 있으므로 이 내용을 본 실험결과에 절대적으로 적용하는 것은 논리적이 아니나 본 실험결과와 대략 일치하므로 참고적으로 인용하였다.

Lindoy와 그의 공동연구자¹⁴에 의한 N₂O₂계 거대고리리간드와 NiCl₂와 착물에 대한 X-ray 연구 결과, 착물의 안정도는 리간드의 동공(cavity)크기와 관계가 있으며, N₂O₂계 거대고

Table 1. Formation constants for transition metal complexes with NenOenH₄-macrocyclic ligand

Metal ions	log K
Mn ²⁺	4.0 ± 0.2
Co ²⁺	4.5 ± 0.2
Ni ²⁺	5.1 ± 0.2
Cu ²⁺	7.6 ± 0.1
Zn ²⁺	4.3 ± 0.1

*Measured in 50% dioxane-water Solutions. I = 0.1 with (CH₃)₄NCl. 25°C.

Table 2. The value of second ionization energies and electronegativities of the transition metal ions

Metal	^a 2nd ionization energies (eV) of elements.	^b electronegativities of elements.
Mn	15.7	1.55
Co	17.3	1.88
Ni	18.2	1.91
Cu	20.2	2.00
Zn	17.9	1.65

^a M. Calvin and N. C. Melchior, Effect of Metal Ion on Stability of Chelate Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3270 (1948). ^b L. Pauling, "The nature of the chemical bond." 3rd, ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., (1960) p. 93.

리리간드가 전이금속이온의 반경과 비슷하기 때문에 가장 안정한 착물을 형성한다고 보고하였다. 이들이 보고한 바에 의하면 NiCl_2 와 Nen-Oen H_4 가 착물을 형성하였을 때 Ni^{2+} 의 Pauling 공유반경이 1.39\AA , Nen-Oen H_4 의 동공반경이 1.31\AA 이므로 금속공유반경에 대한 동공의 비가 0.94가 되므로 착물을 잘 이루며 동공의 크기가 더 큰 16-membered ring N_2O_2 계 거대고리리간드가 전이금속이온의 반경과 비슷하기 때문에 가장 안정한 착물을 형성하며 $[\text{Ni}(\text{Nen-Oen H}_4)\text{Cl}_2]$ 의 구조는 trans-octahedral이며 high-spin 착물을 형성한다고 하였다.

또한 Armstrong¹⁵ 등에 의하면 Co^{2+} 의 경우, $[\text{Co}(\text{Nen-Oen H}_4)(\text{NCS})_2]$ 와 같은 착물을 이루는 때 뒤틀린 octahedral 구조를 갖는다고 보고하였다.

Zn^{2+} 는 X-ray 구조에 의하면¹⁶ $[\text{Zn}(\text{Nen-Oen H}_4)_2]$ 와 같은 착물을 형성할 수 있는데 착물에서 Zn^{2+} 는 산소와 배위되어 있지 않고 거대고리의 동공밖에서 질소원자와 배위되어 사면체를 이루는 것으로 보고되었다.

Ni^{2+} 의 경우, 거대고리리간드의 동공반경과 금속공유반경의 비가 1이 될 때 안정한 착물이 형성된다고 보고되었는데 Cu^{2+} 의 경우⁵는 반경비의 개념이 적용되지 않으며 $[\text{Cu}(\text{Nen-Oen H}_4)\text{Cl}]^+$ 는 질소, 산소원자들과 염소이온이 배위한 사각피라밋구조를 이룬다고 보고하였다. d^9 계인 Cu^{2+} 이온은 다른 전이금속이온과 다른 경향을 나타내는데 이는 Jahn-Teller distortion에 의하여 더 안정화되는 것으로 생각된다.

착물의 안정도 순위는 Table 1에서 보는바와 같이 $\text{Mn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 이고 이 순위는 Williams-Irving 서열과 잘 일치하는 것을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

1. W. S. Caughey, J. O. Alben, W. Y. Fujimoto, and J. L. York, *J. Am. Chem. Soc.*, **31**, 2631 (1966).
2. C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 7017 (1967).
3. J. M. Lehn and J. P. Sauvage, *Chem. Comm.*, 440 (1971).
4. L. F. Lindoy, L. G. Armstrong, P. G. Grimsley, H. C. Lip, V. A. Norris, and R. J. Smith, *J. Inorg. Chem.*, **17**, 2350 (1978).
5. L. F. Lindoy, H. C. Lip, J. H. Rea, R. J. Smith, K. Henrick, M. Mcpartlin, and P. A. Tasker, *J. Inorg. Chem.*, **19**, 3360 (1980).
6. L. A. Drummond, K. Henrick, M. J. L. Kanagasundaram, L. F. Lindoy, M. Mcpartlin, and P. A. Tasker, *J. Inorg. Chem.*, **21**, 3923 (1982).
7. R. M. Izatt, J. D. Lamb and J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7 (1983).
8. L. G. Armstrong and L. F. Lindoy, *J. Inorg. Chem.*, **14**, 1322 (1975).
9. P. G. Grimsley, L. F. Lindoy, H. C. Lip, R. J. Smith, and J. T. Baker, *Aust. J. Chem.*, **30**, 2095 (1977).
10. L. G. V. Uitert and C. G. Hass, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 451 (1953).
11. F. A. Neu, M. J. S. Weill, R. Louis, and R. Weiss, *J. Inorg. Chem.*, **18**, 2956 (1979).
12. M. Calvin and N. C. Melchior, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3270 (1948).
13. L. G. V. Uitert and W. C. Fernelius, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 375 (1954).
14. K. Henrick, L. F. Lindoy, M. Mcpartlin, P. A. Tasker, and M. P. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1641 (1984).
15. L. G. Armstrong, L. F. Lindoy, M. Mcpartlin, G. M. Mockler, and P. A. Tasker, *J. Inorg. Chem.*, **16**, 1665 (1977).
16. C. W. G. Ansell, K. P. Dancey, M. Mcpartlin, P. A. Tasker, and L. F. Lindoy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1789 (1983).