

거대고리 리간드와 금속이온과의 착물에 관한 반응속도론적 연구

曹文煥·金振浩¹·朴然範²·金始中²

강원대학교 자연과학대학 화학과

고려대학교 이과대학 화학과

(1988. 7. 26 접수)

Kinetic Study of Macrocyclic Ligand-Metal Ion Complexes

Moon-Hwan Cho, Jin-Ho Kim¹, Hyu-Bum Park², and Si-Joon Kim²

Department of Chemistry, Kangweon National University, Chuncheon 200-701, Korea

²Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received July 26, 1988)

요 약. 새로운 거대고리 리간드 1, 15, 18-triaza-3, 4 : 12, 13-dibenzo-5, 8, 11-trioxa-cycloicosane (NdienOdienH₄=N₃O₃)를 합성하여 25°C 95% 메탄올 용액에서 전위차계를 이용하여 양성자 첨가반응의 평형상수를 구한 결과 log K₁ : log K₂ : log K₃는 9.1 : 8.1 : 3.6이었다. 또한 위의 리간드와 이미 합성된 리간드 1, 12, 15-triaza-3, 4 : 9, 10-dibenzo-5, 8-dioxa-cycloheptadecane (NdienOenH₄=N₃O₂)를 각각 Ni(II), Cu(II)의 금속이온과의 착물을 합성하여 수용액에서 산을 가해 착물의 산해리반응 속도 상수를 여러온도에서 분광광도법으로 측정하였다. 또한 활성화에너지(E_a)와 활성화파라메타 ΔH^{*}, ΔS^{*}를 구하였다. 그리고 이들의 자료로부터 이 반응계의 타당한 해리메카니즘을 제안하였다.

ABSTRACT. A new macrocyclic ligand 1,15,18-triaza-3,4;12,13-dibenzo-5,8,11-cycloicosane (Ndien OdienH₄=N₃O₃) has been synthesized and identified by element analysis, NMR and IR spectrophotometry. Stepwise protonation constants of ligand are determined by potentiometry in 95% methanol solution (I = 0.1 mol dm⁻³, Me₄NCl). log K₁; log K₂; log K₃ = 9.1; 8.1; 3.6. The kinetics of the acid-promoted dissociation reactions of complex cations of nickel(II) and copper(III) with Ndien Odien and Ndien Oen macrocyclic ligands having, respectively, 17 and 20 ring members, have been studied spectrophotometrically in HClO₄, NaClO₄ aqueous solutions. From the temperature effect on kinetic constant (k_{obs}), the parameters of activation (ΔH^{*}, ΔS^{*}) of dissociation reaction for ML²⁺ with H⁺ ion have been determined. We have proposed the possible mechanism of the reaction from the data obtained.

서 론

거대고리 리간드는 크게 두 계열로 나눌 수 있는데¹ 첫째는 1967년 Pedersen²이 처음 합성한 거대고리 폴리에테르이며, 둘째는 고리의 산소원자 대신 질소원자나 황원자로 일부분 또는 전부가 치환된 것이다. 이들 거대고리 리간드의 전이금속착물이 선형리간드착물에 비해 안정도가 매우 큰 것은 "ring size effect"³와 "macrocyclic effect"⁴로

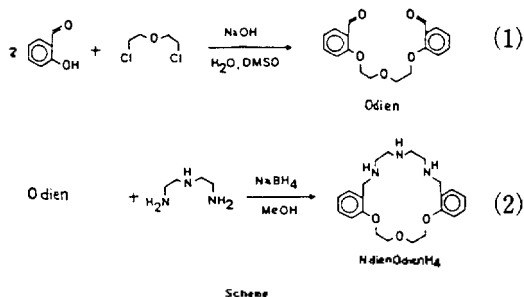
설명할 수 있다. 또한 거대분자 무기착물의 합성과 생체무기착물의 개발 등으로 착물에 관한 연구가 더욱 활발히 행하여지고 있다. 그러나 무기착물의 d-전자의 특성 및 빠른 반응의 속도측정의 곤란, 그리고 구조적인 복잡성 때문에 유기반응에 비하여 반응메카니즘의 설명이 낙후된 것은 사실이다.

본 연구에서는 NdienOdienH₄과 같은 새로운 리간드를 합성하여, 전위차계로 양성자 첨가반응

의 평형상수를 구하였다. 또한 위의 리간드와 이미 합성된 리간드⁵ NdienOenH₄를 각각 Ni(II), Cu(II)의 금속이온과의 착물을 합성하여 산해리반응 속도상수를 여러온도에서 분광광도법으로 측정하여 이 반응계의 속도론적 연구를 하고자 한다.

실 험

리간드와 착물의 합성. 리간드 N₃O₃는 다음 Scheme에 의해 합성하였다.



반응식 (1)처럼 환류하여 1,7-bis(2'-formyl-phenyl)-1,4,7-trioxahепtane·1/3 hydrate (= Odien·1/3 H₂O)을 얻었다. 그리고 반응식 (2)에서 얻은 N₃O₃를 에테르로 재결정하였다. 이 리간드의 녹는점은 84~85°C이며 반투명한 결정이다. 생성물에 대한 원소분석 결과와 스펙트럼은 다음과 같다.

실험값 : C, 68.8 ; H, 7.9 ; N, 10.9. C₂₂H₃₁O₃N₃

계산값 : C, 68.5 ; H, 8.1 ; N, 10.9%

IR(cm⁻¹) 3400(ν_{N-H}), 3100(ν_{O-H})

2900(ν_{C-H}), 1000~1300(ν_{C-O}, ν_{C-N})

NMR(ppm) 2,3(N-H : 3H), 2,7(N-CH₂ : 12H)

3,8(φ-CH₂ : 4H), 4,2(O-CH₂ : 8H)

7,1(φ-H : 8H)

리간드 N₃O₃는 이미 알려진 방법으로 합성하였다.

착물의 합성은 리간드를 메탄올에 10⁻³ mol 녹인 용액과 전이금속의 염화물을 10⁻³ mol 녹인 메탄올용액을 뜨겁게 하여 섞은 후 농축하여 에테르를 넣어 결정을 얻었다. 수용액에서 각 착물의 λ_{max}

은 다음과 같다.

$$[N_3O_2Ni]^{2+} = 597.2 \text{ nm}$$

$$[N_3O_3Ni]^{2+} = 597.0 \text{ nm}$$

$$[N_3O_3Cu]^{2+} = 633.2 \text{ nm}$$

반응속도 측정. 반응속도를 측정하기 위하여 먼저 반응조건에 따라 용액을 만들어 석영셀에 넣은 다음 항온된 산용액을 램다피펫으로 신속히 가한다. 이 때 시간에 따른 흡광도변화를 Hitachi Model 3200 UV/vis Recording Spectrophotometer로 각 λ_{max}에서 측정하였다. 모든 실험은 질소분위기에서 행하였으며, 온도변화는 물순환 방법과 Hitachi Model SDR-10 자동온도조절장치를 사용하였다. 사용된 석영셀 내부에는 아주 작은 자석전계가 있으므로 확산에 의한 오차는 없게 하였다.

활성화파라미터의 계산. Arrhenius식 $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$ 에 자연대수를 취하면 다음과 같다.

$$\ln K = -(E_a/RT) + \ln A \quad (3)$$

식 (3)으로부터 1/T에 대해 ln K를 도시하여 그 기울기로부터 활성화에너지 E_a를 구할 수 있다. 그리고 활성화엔탈피와 활성화엔트로피는 임의의 두 온도 T_i와 T_j에서의 Eyring 속도식 (4)와

$$k_i = \frac{KT_i}{h} e^{S^*/R} \cdot e^{-\Delta H^*/RT_i} \quad (4)$$

$$k_j = \frac{KT_j}{h} e^{S^*/R} \cdot e^{-\Delta H^*/RT_j} \quad (5)$$

식 (5)에서 온도범위가 크지 않으면 ΔH*와 ΔS*는 거의 일정한 값으로 볼 수 있으므로 위의 두 식을 연립으로 풀면

$$\Delta H^* = \frac{RT_i T_j}{T_i - T_j} \ln \left(\frac{k_i T_j}{k_j T_i} \right) \quad (6)$$

$$\Delta S^* = \frac{R}{T_i - T_j} \ln \left\{ \frac{(k_i/T_i)^{T_i}}{(k_j/T_j)^{T_j}} \right\} - R \ln \left(\frac{K}{h} \right) \quad (7)$$

이 되어 이들 ΔH*와 ΔS*값들은 두 온도 T_i와 T_j 사이의 평균값으로 나타난다. 이 식에서 ΔH*와 ΔS*를 구하였으며, 이 때 K는 Boltzman 상

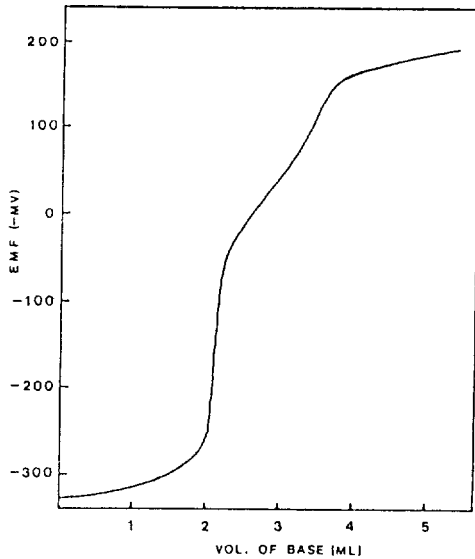


Fig. 1. Titration curve of 50 ml of protonated ligands ($8.22 \times 10^{-4} M$) with $(CH_3)_4NOH$ ($5.79 \times 10^{-2} M$).

수이고 h 는 Plank 상수이다.

결과 및 고찰

양성자 첨가반응의 평형상수. 리간드 자체의 성질을 알아보기 위해 전위차계를 이용하여 양성자 첨가반응의 평형상수를 구하였다. 95% 메탄올을 용매로 하여 리간드에 양성자를 첨가시킨 후, 다시 $(CH_3)_4NOH$ 로 적정하면서 분리되어 나온 양성자의 농도를 측정하여 구하였다. 이 때 이온 강도는 $(CH_3)_4NCl$ 을 사용하여 0.1로 맞추었다. 이러한 방법으로 측정된 적정곡선은 Fig. 1과 같다.

양성자의 농도는 아래의 식 (8)로 구하였다⁶.

$$pH_x = pH_s + \frac{(E_s - E_x)F}{RT \ln(10)} \quad (8)$$

pH_s 와 E_s 는 원용액의 pH와 기전력이며 pH_x 와 E_x 는 측정되는 용액의 pH와 기전력이다.

리간드에 양성자가 결합될 수 있는 자리는 3개이므로 아래와 같은 평형반응이 일어난다.

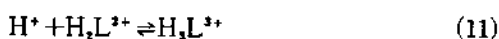


Table 1. Protonation constants of macrocyclic ligands with three binding sites^a

| Ligand | $\log K_1$ | $\log K_2$ | $\log K_3$ |
|-------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| NdienOdienH ₄ | 9.09 ± 0.01 | 8.06 ± 0.04 | 3.62 ± 0.02 |
| NdienOenH ₄ ^b | 9.47 | 8.27 | 2.16 |

^aIn 95% methanol $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, (Me_4NCl) 25°C.

^bRef. 7.

$$\beta_1 = K_1, \quad \beta_2 = K_1 \cdot K_2, \quad \beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \quad (12)$$

용액내에서 양성자의 총농도와 리간드의 총농도는 다음 식으로 주어진다.

$$\begin{aligned} H_t &= (H^+) + (HL^+) + 2(H_2L^{2+}) + 3(H_3L^{3+}) \\ &\quad - (OH^-) \\ &= (H^+) + \beta_1(H^+)(L) + 2\beta_2(H^+)^2(L) \\ &\quad + 3\beta_3(H^+)^3(L) - K_{Me}(H^+)^{-1} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} L_t &= (L) + (HL^+) + (H_2L^{2+}) + (H_3L^{3+}) \\ &= (L) + \beta_1(H^+)(L) + \beta_2(H^+)^2(L) \\ &\quad + \beta_3(H^+)^3(L) \end{aligned} \quad (14)$$

$[OH^-]$ 는 첨가된 OH^- 이온의 농도이며, K_{Me} 는 95% 메탄올에서의 이온적이다. j 를 각 리간드당 붙어있는 양성자의 평균수로 정의하면 (13)식과 (14)식으로부터 다음이 유도된다.

$$j = \frac{H_t - (H^+) + K_{Me}(H^+)^{-1}}{L_t} \quad (15)$$

$$= \frac{\beta_1(H^+) + 2\beta_2(H^+)^2 + 3\beta_3(H^+)^3}{(1 + \beta_1(H^+) + \beta_2(H^+)^2 + \beta_3(H^+)^3)} \quad (15)$$

리간드에 양성자가 3개 이상 결합되는 경우는 직접 평형상수를 구할 수 없기 때문에 fitting method를 사용하였다. 이 방법으로 β 값들의 변화가 최소로 될 때까지 반복하여 결정된 값을 Table 1에 실었다.

고리내의 질소원자가 3개인 다른 리간드와 비교해 볼 때 비슷한 값을 보이고 있다⁷. $\log K_1$ 과 $\log K_2$ 는 상당히 큰 값을 가지나 $\log K_3$ 는 작은 값을 나타낸다. 이것은 첫번째 양성자와 두번째 양성자가 첨가될 때는 고리내의 서로 떨어져 있는 질소원자에 쉽게 첨가되나, 세번째 양성자에 첨가될 때는 이미 첨가된 두 개의 양성자에 의해 반발되기 때문인 것으로 생각된다.

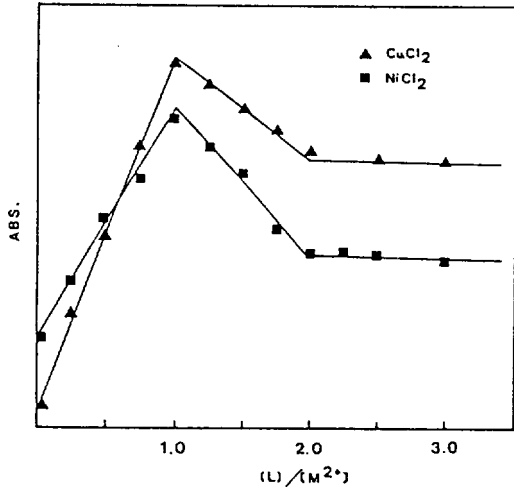


Fig. 2. Mole ratio method plot for copper chloride complex and nickel chloride complex in methanol.

착물의 조성. 메탄올용액 내에서 착물의 조성을 알아보기 위해 가시선영역에서 스펙트럼을 측정하였다. Cu(II), Ni(II)의 농도를 $4.0 \times 10^{-3} M$ 로 고정시키고 리간드의 농도를 증가시키면서 스펙트럼을 본 결과 금속이온의 농도에 대한 리간드 농도비가 1.0과 2.0에서 새로운 피크가 형성됨을 보았다. 즉 1:1과 1:2 착물이 형성됨을 알았다. 또한 몰비법으로 각 λ_{max} 에서 착물의 흡광도를 측정한 결과인 Fig. 2로부터 두 종류의 착물이 형성됨을 확인하였다.

산해리반응 속도. 본 연구에서는 $ML^{2+} + 3H^+ = M^{2+} + LH_3^{3+}$ 와 같은 반응계의 해리속도를 연구하였으며 이 때의 해리반응 속도식은 다음과 같다.

$$V = -\frac{d[ML^{2+}]}{dt} = k[ML^{2+}]^n[H^+]^m \quad (16)$$

여기에서 $[H^+]$ 를 $[ML^{2+}]$ 보다 과량을 가하여 유사 일차조건으로 해주면 $-d[ML^{2+}]/dt = k_{obs}[ML^{2+}]$ 로 된다. 이 속도상수 k_{obs} 를 얻기 위하여 각 λ_{max} 에서 얻은 흡광도의 변화를 식 (17)에 따라 t 에 대한 $\ln(A_t - A_\infty)$ 를 그린 직선의 기울기에서부터 k_{obs} 를 구하여 Table 2에 나타내었다.

$$-\ln\left(\frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty}\right) = k_{obs}t \quad (17)$$

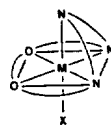
Table 2. Observed dissociation rate constants as a function of temperature

| T(K) | $k \times 10^3$ (sec ⁻¹) | | |
|------|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | Ni-N ₃ O ₃ | Cu-N ₃ O ₃ | Ni-N ₃ O ₂ |
| 281 | 0.50 ± 0.04 | 0.70 ± 0.03 | 0.37 ± 0.01 |
| 288 | 1.14 ± 0.07 | 1.52 ± 0.06 | 0.78 ± 0.05 |
| 298 | 2.80 ± 0.05 | 3.82 ± 0.02 | 2.03 ± 0.09 |
| 303 | 4.51 ± 0.14 | 6.12 ± 0.17 | 3.33 ± 0.15 |

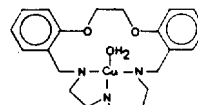
concentration of complexes are $3.0 \times 10^{-3} M$, concentration of HClO₄ is $6 \times 10^{-2} M$. Ionic strength is 0.1M (NaClO₄)

여기에서 A_0 , A_t 및 A_∞ 는 반응초기, 시간 t 및 평형에서의 흡광도를 각각 나타낸다. 시간 t 에 대한 $\ln(A_t - A_\infty)$ 사이의 관계는 최소한 2~3번 반감기 동안 직선이었다.

이때 사용한 모든 착물은 1:1 착물만을 사용하였고 농도는 $3 \times 10^{-3} M$ 이었으며 과염소산의 농도는 $6 \times 10^{-2} M$ 이었다. 이온강도는 과염소산나트륨을 사용하여 0.1로 하였다. 또한 온도변화에 따른 각 착물의 속도상수를 측정하여 Table 2에 나타내었다. 표에 나타난 각 속도상수를 보면 Ni-N₃O₂ < Ni-N₃O₃ < Cu-N₃O₃의 순서이다. 또한 온도가 증가할수록 모든 속도상수가 증가하였다. 95% 메탄올에서 N₃O₂의 양성자 첨가반응의 평형상수와 착물의 안정도상수를 구한 결과⁷에 의하면 Cu(II)의 안정도상수가 Ni(II)보다 큰 값을 가지며 리간드 N₃O₂가 Ni(II)와 착물을 이루는 17- 또는 18-membered 고리일 경우는 구조 I와 같은 정팔면체구조를 갖지만 그 이상의 크기를 갖는 리간드와 Cu(II) 착물의 경우는 구조 II와 같은 일그러진 평면사각형구조를 갖는다고 예측하였다. 그러므로 N₃O₃-M²⁺ 착물에서도 구조 II와 유사한 구조를 갖는다고 생각된다.



structure I



structure II

즉 N₃O₃에서 질소원자들만이 작용하며 산소원자는 작용하지 못하고 1개의 물분자가 작용하는 일

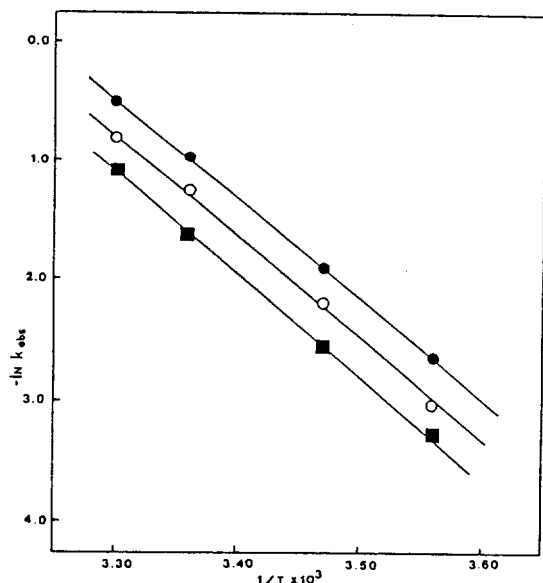
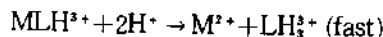
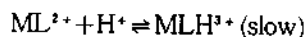


Fig. 3. Arrhenius plot of $\ln k$ vs. $1/T$. N_3O_3 -Cu(●), N_3O_3 -Ni(○), N_3O_2 -Ni(■).

Table 3. Activation energies and activation parameters

| | E_a (kJ/mol) | ΔH^\ddagger (kJ/mol) | ΔS^\ddagger (J/mol·K) |
|--------------|----------------|------------------------------|-------------------------------|
| Ni- N_3O_3 | 70.8 | 68.8 | -26.4 |
| Cu- N_3O_3 | 69.3 | 67.8 | -27.3 |
| Ni- N_3O_2 | 71.5 | 68.9 | -29.9 |

그러진 평면사각형구조로 생각된다. 그러므로 이 경우에는 "macrocyclic effect"가 감소하여, 안정도상수가 매우 감소됨이 예측되어 용액열량계법⁹⁻¹²으로 안정도상수를 구하는 중에 있으므로, 좀 더 자세한 결과가 밝혀지리라 생각된다. 그러므로 리간드를 N_3O_2 보다 큰 N_3O_3 을 이용하여 해리속도상수를 구한 결과에서는 안정도상수가 크다고 생각되는 N_3O_3 -Cu의 경우가 N_3O_3 -Ni보다 더 큰 속도상수를 갖는 것으로부터 다음과 같은 메카니즘을 생각할 수 있다. 즉 N_3O_3 와 같이 커다란 거대고리 리간드착물에 산을 가하면 금속이온과 수소이온이 동시에 결합된 중간체 $[MLH^{3+}]$ 를 거친 다음, 금속이 완전히 해리되어 양성자화 $[LH_3^{3+}]$ 된 리간드가 생성된다고 생각된다. 그 결과 생성상수가 $NiLH^{3+}$ 보다 큰 $CuLH^{3+}$ 의 경우에서 큰 속도상수가 얻어졌다고 생각된다.



$$V = \frac{-d[ML^{2+}]}{dt} = k[ML^{2+}][H^+]$$

$$= k_{obs}[ML^{2+}] \quad (\because [H^+] \gg [ML^{2+}])$$

온도변화에 따른 속도상수의 변화로부터 식 (14)와 식 (15)을 이용하여 활성화파라미터를 구한 결과를 Fig. 3와 Table 4에 나타내었다. 활성화파라미터, ΔH^\ddagger 가 양의 값을 가지며, ΔS^\ddagger 가 음의 값을 갖는 것으로부터, 활성화상태가 회합성인 전이상태를 거쳐 진행되는 위의 반응메카니즘이 타당하다고 생각된다.

이 연구는 문교부 기초과학 육성연구비로 수행되었음에 이에 감사를 포함합니다.

인용문헌

1. L. F. Lindoy, *C.S. Review*, **4**, 421 (1975).
2. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 701 (1967).
3. (a) Y. Hung, L. Y. Martin and D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4027 (1977); (b) J. J. Christensen, D. J. Eatough, and R. M. Izatt, *Chem. Rev.*, **74**, 351 (1974).
4. J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **49**, 857 (1977).
5. K. R. Adam, L. F. Lindoy, and H. C. Lip, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **74** (1981).
6. D. B. Rorabacher, W. J. Mckellar, F. R. Shu, and S. M. bonavita, *Anal. Chem.*, **43**, 561 (1971).
7. K. R. Adam, A. J. Leong, L. F. Lindoy, and A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4645 (1983).
8. A. Ekstrom, L. F. Lindoy, and R. J. Smith, *Inorg. Chem.*, **19**, 724 (1980).
9. J. D. Lamb, J. E. King, J. J. Christensen, and R. M. Izatt, *Anal. Chem.*, **53**, 2127 (1981).
10. J. J. Christensen, J. Ruckman, D. J. Eatough, and R. M. Izatt *Thermochim. Acta*, **3**, 203 (1972).
11. D. M. Eatough, J. J. Christensen, and R. M. Izatt, *ibid.*, **3**, 219 (1972).
12. D. M. Eatough, R. M. Izatt, and J. J. Christensen, *ibid.*, **3**, 233 (1972).