

## 악틴 및 란탄족금속의 거대고리 착물(제 1보), 거대고리 리간드의 금속착물의 형성과 성질

丁梧鍊<sup>†</sup>·崔七男<sup>\*</sup>·尹皙珍<sup>\*</sup>·孫蓮秀<sup>\*\*</sup>

조선대학교 자연과학대학 환경학과

<sup>\*</sup>조선대학교 사범대학 과학교육과 화학전공

<sup>\*\*</sup>한국과학기술원

(1989. 5. 22 접수)

## Macrocyclic Complexes of Actinide and Lanthanide Metals (I). Formation and Properties of Cation Complexes with Macrocyclic Ligands

Oh Jin Jung<sup>†</sup>, Chil Nam Choi<sup>\*</sup>, Suk Jin Yuon<sup>\*</sup>, and Youn Soo Sohn<sup>\*\*</sup>

Department of Environmental Chemistry, Cho Sun University, Kwang Ju 501-759, Korea

<sup>\*</sup>Department of Science Education (Chemistry Major) Cho Sun University, Kwang Ju, 501-759, Korea

<sup>\*\*</sup>Inorganic Chemistry Lab, Korea Advanced Institute of Science & Technology, Seoul 130-650, Korea

(Received May 22, 1989)

**요약.** 본 연구에서는 동공의 크기가 다른 5종의 crown ether 과 9종의 crownand 계와 1종의 cryptand 계 거대고리 리간드를 포함하는 우라늄(IV), 토륨(IV) 및 네오디뮴(III), 사마륨(III), 홀뮴(III) 등의 희토류 금속착물을 합성 후, 고체착물의 조성식을 결정하고 적외선 스펙트럼에 의하여 구조를 확인한 다음 핵자기공명 분광법에 의하여 착물용액의 조성비와 분자내의 착물형성 site 를 결정하고 착물들의 용매화 현상과 리간드 교환반응성을 핵자기공명 분광법으로 고찰하였다. crown ether 거대고리 리간드들은 실험에 사용한 모든 금속이온과 안정한 착물을 형성하므로써 OCH<sub>2</sub> 메틸렌 양성자들은 모두 낮은 자기장 방향으로 화학적 이동을 나타냈으며 같은 금속이온에 대한 화학적 이동값은 12C4 < 15C5 < 18C6의 순으로 증가하였고 같은 리간드에 대한 희토류 착물의 화학적 이동값은 원자번호 크기에 반비례하였다. crownand 22는 우라늄(VI)과 산소 및 질소원자를 배위하는 안정한 착물을 형성하지만 희토류 금속과는 착물을 형성하지 않았다. 반면에 희토류 금속(III)이온은 cryptand 221 리간드와 모든 산소 및 질소원자를 배위자로 하는 안정한 착물을 형성할 수 있었다. 나머지 질소와 산소원자를 포함한 crownand 계열 거대고리 리간드는 우라늄(VI)과 역시 모든 산소 및 질소가 배위하는 착물을 형성하지만 희토류 금속(III)과는 착물을 형성하지 않음을 확인할 수 있었다. 우라늄(VI)과 희토류(III) 금속이온은 모든 거대고리 리간드와 1:1 착물을 형성하며 토륨(IV)이온은 12C4와 1:2 나머지 리간드와는 1:1 착물을 각각 형성함을 알 수 있었다. 이들 거대고리 리간드 착물들의 안정성은 착물의 양성자 이동결과에 잘 일치하였다. 그리고 18C6와 물을 리간드로 하는 희토류 금속(III) 착물은 아세틸아세톤 용매내에서 리간드 교환반응이 일어나지만 우라늄(VI) 착물의 경우에는 교환반응이 일어나지 않았다.

**ABSTRACT.** Metal complexes were prepared by reacting uranium (VI), thorium (IV) and rare earth metal (III) ions including Nd (III), Sm (III) and Ho (III) with macrocyclic ligands including five crown ethers, nine crownands and one cryptand ligands, and subjected to MNR studies in order to examine coordination sites of the ligands and compositions of the complexes formed. Among the macrocyclic ligands, crown ethers and crownand ligands have shown down-field shifts of the methylene protons of the ligands

by forming stable complexes with all the metal ions and the differences of chemical shifts were decreased as increasing of the cavity-size of crown ethers for the same metal ions and decreasing of the atomic number of the rare earth metals for the same ligands. It has been found that crownand 22 gave a stable complex with uranium (VI) ion by the coordination through both oxygen and nitrogen atoms of the ligand whereas no complex was formed with the rare earth metal (III) ions, which on the other hand were found to form stable complexes with cryptand 221. The rest of the crownand ligands have also been found to form stable complexes with uranium (VI) ion by coordinating through all the oxygen and nitrogen atoms of the ligands whereas no complexes were formed with the rare earth metal (III) ions. It has also been shown by  $^1\text{H-NMR}$  study that uranium (VI), thorium (IV) and rare earth metal (III) ions formed 1:1 complexes with the macrocyclic ligands except for thorium (IV) complex of 12C4 in which the mole ratio of metal to ligand is 1:2. More stable metal complexes show larger changes in chemical shifts of the coordinated ligand protons. Finally, the rare earth metal (III) complexes of 18C6 have shown ligand exchange reaction with the solvent molecules in acetylacetone slution, which was not observed for the uranium (VI) complexes.

## 서 론

Pederson<sup>1</sup>과 Lindoy<sup>2-5</sup> 등에 의하여 처음으로 합성된 질소 및 산소 주개원자를 포함하고 있는 거대고리 리간드는 고리내에 산소원자만을 가지는 crown 계 화합물과 질소원자만이 있는 리간드에 비하여 중간적 성질을 가지고 있다. 거대고리 리간드의 전이금속 착물을 hemoprotein의 보철기 등의 모델화합물<sup>6,7</sup>로서 생물무기화학분야에 상당한 관심의 대상이 되고 있다. 그리고 거대고리 효과로 인하여, 이들 거대고리 리간드 착물의 안정도 상수는 선형 리간드 착물에 비하여 크며, 거대고리 리간드들을 금속<sup>8</sup>이나 유기암모늄<sup>9,10</sup> 양이온들과 선택적으로 착물을 형성할 수 있는 능력을 가지고 있기 때문에 최근에 거대고리 화합물을 포함한 금속 착물에 대한 연구가 활발하다.

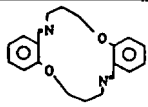

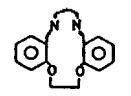
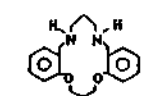
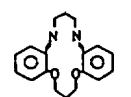
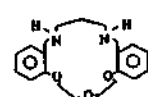
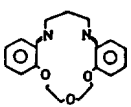
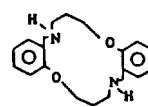
김 등<sup>11,12</sup>은  $\text{N}_2\text{O}_2$ 계 리간드와 전이금속과의 착물의 안정도 상수를 측정하고 이들 착물들의 화학적 조성과 기하학적 구조를 분광법에 의하여 결정하였고 *cis*- $\text{N}_2\text{O}_2$  및 *trans*- $\text{N}_2\text{O}_2$ 계 ligand를 합성하여 우라늄 착물을 합성하고 안정도 상수를 정한 다음 착물들의 화학적 조성 및 기하학적 결합구조에 대한 정보를 분광법으로 연구하였다.

이 연구에 의하면  $\text{N}_2\text{O}_2$ 계 거대고리 리간드들은 우라늄과는 안정한 착물을 형성하지만 란탄족 금속들은 착물을 형성하지 않았다.

Seminara 등<sup>13</sup>은 cryptand 221과 cryptand 222 리간드들을 가지고 희토류 금속들과의 착물을 합성하여 그들의 분광학적 연구를 하였지만 Spiess<sup>14</sup> 등은 수용액 중에서 cryptand 221과 222 리간드는 우라늄(VI) 금속과 착물을 형성하지 않는다고 하였다. 정 등<sup>15</sup>은 동공의 크기를 달리한 crown ether 리간드를 포함한 토륨(IV) 금속 착물을 여러 실험용매 중에서 합성하여 합성착물에 대한 용매현상을 논의하고 착물의 성질을 연구하였다. King 및 그의 여러 연구자들은 희토류 금속이온과 거대고리 화합물간의 착물을 합성하고 자외-가시선 및 적외선 흡수분광법에 의하여 분자구조 등을 예측하고 착물의 조성을 결정해 주고 있다<sup>16-27</sup>. 그 밖에도 Bombieri<sup>23-30</sup>, Charpin<sup>31</sup>, Costes<sup>32</sup>, Klimes<sup>33</sup> 등은 crown ether 우라늄(VI) 착물을 합성하여 원소분석법과 분광법에 의하여 착물의 구조 및 성질을 논의하였다.

이들의 무기화학적 연구들은 지금까지 거대고리 화합물이 참여하는 금속 착물의 구조, 착물의 안정도 상수 및 반응메카니즘<sup>34</sup>의 연구가 대부분이고 NMR spectroscopy에 의한 금속 착물의 구조결정과 착물형성에 따른 용매화 현상, 금속염의 분배 및 리간드 교환반응에 대한 연구는 극히 드물다. 그리하여 본 연구에서는 동공을 달리한 crown ether 및 cryptand계 거대고리 리간드들

Table 1. Comparison of the physical properties of the synthetic macrocyclic ligands

Ligands	Lig. No.	Ligands	Lig. No.
12 crown 4	1 <sup>a</sup>		11 <sup>b</sup>
15 crown 5			
18 crown 6	3 <sup>a</sup>		
dicyclohexano 18 crown 6	4 <sup>a</sup>	(TransOtn Ntn)	
Dibenzo 18 Crown 6(DBC)	5 <sup>a</sup>		12 <sup>b</sup>
crowndand 22	6 <sup>a</sup>	(OenNtn-H <sub>4</sub> )	
cryptand 221	7 <sup>a</sup>		
	8 <sup>b</sup>		13 <sup>b</sup>
(Oen Ntn)		(OtnNtn H <sub>4</sub> )	
	9 <sup>b</sup>		14 <sup>b</sup>
(Otn Ntn)		(OdienNtn H <sub>4</sub> )	
	10 <sup>b</sup>		15 <sup>c</sup>
(Odien Ntn)		(TransOtnNtn H <sub>4</sub> )	

<sup>a</sup>Materials purchased from Fluka and Merck. <sup>b</sup>Reference 2,3 and 35. <sup>c</sup>Reference 36.

포함한 우라늄(VI), 토륨(IV) 및 희토류(III) 금속 착물을 합성한 후, 고체 착물의 조성을 결정하고 적외선 스펙트럼에 의하여 구조를 진단한 다음 핵자기공명 분광법에 의하여 착물의 조성비와 분자내의 착물형성 site를 결정하고 착물생성으로 인한 양성자 화학적 이동값의 차에 따른 착물들의 안정성에 대한 상관성을 논의한 후 각 합성 착물에 대한 용매화현상과 리간드교환 반응성을 <sup>1</sup>H-NMR 방법으로 연구하였다.

### 실 험

시 약, 실험에 사용한 모든 crown ether 들은 Fluka 제품을, crownand 22과 cryptand 221은 Merck 제품인 Kryptofix<sup>®</sup>을 사용하였고, uranyl nitrate, neodymium nitrate, samarium nitrate, holmium nitrate 및 thorium nitrate 등의 금속염은 Wako 특급을 각각 사용하였다.

그리고 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>형 거대고리 리간드 및 착물합성 등에 사용된 모든 시약들은 Wako, Fluka, Sigma 또는 Aldrich 사 등의 특급시약을 그대로 사용하였고, NMR 용매인 아세톤(CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 99.8%)과 아세토니트릴(CD<sub>3</sub>CN, 99.8%)은 Aldrich 사 제품을 dimethylsulfoxide는 Merck 사의 DMSO-d<sub>6</sub>(99.9% D)를 그대로 사용하였다.

리간드 합성 및 측정기기, Table 1과 같은 거대고리 화합물들은 L. F. Lindoy<sup>2,3</sup> J. S. Bradshaw<sup>25,26</sup> 등의 방법에 따라 합성한 다음 Yanako CHN corder MT-3형의 원소분석기, Perkin Elmer 1310 FT-IR spectrophotometer, Bruker FT-80 MHz NMR spectrometer 및 Yamato MP-21의 녹는점 측정장치 등에 의해서 리간드 합성을 확인하였다.

착물 합성, 금속염[UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·

·6H<sub>2</sub>O 및 Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O]과 거대고리 리간드(Table 1)들을 메탄올, 아세토니트릴 또는 디메틸포름아미드 용매에 0.01 M 되게 녹인다음 같은 부피의 금속염 용액과 리간드 용액을 실온에서 섞었다. 이 혼합용액 100 ml를 삼구후라스크에 넣고 120분 이상 50°C에서 교반시키거나 또는 교반환류시킨 후 냉각시키므로써 결정성 착물을 얻었다. 만일 침전물이 쉽게 얻어지지 않을 경우 교반환류시킨 후 진공농축기로 용액 중의 용매를 50 ml 정도 제거시킨 다음 냉각시켜 결정성 착물을 얻었다. 이 침전물들을 메탄올과 에틸에테르 여러번 씻어 감압여과하였다. 각 착물의 녹는점을 Yamato MP-21의 녹는점 측정장치에 의하여 측정하였다. 그리고 각 착물의 녹는점의 10~20°C 이하에서 진공건조기로 24시간 이상 말린다음 P<sub>2</sub>O<sub>10</sub>이 들어있는 진공데이크에터 중에 보관하였다.

**착물분석.** 각 착물들을 Yanako CHN Corde MT-3형의 원소분석기에 의하여 탄소, 수소, 질소 및 산소의 함량을 Labtest 710형의 ICPAS(inductively coupled plasma argon spectrophotometer)에 의하여 착물 중의 각 금속 함량을, 그리고 Orion Research Inc.의 Orion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온선택성 전극(model 93-07, Plastic type)이 부착된 Orion 960 auto chemistry system에 의하여 착물 중의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온의 함량을 각각 분석하였다.

착물 중의 결정수 함량은 Perkin-Elmer의 열분석기의 TGA와 kyoto electronic model MK-20 Karl-Fisher 수분 적정장치에 의하여 분석하였으며 착물들의 적외선 스펙트럼은 Perkin-Elmer 1310 FT-IR spectrophotometer에 의하여 얻었다. 이 적외선 스펙트럼을 KBr 원판법으로 얻어서 리간드의 그것과 각각 비교하여 해석하였다.

**착물의 <sup>1</sup>H-NMR 측정.** 착물들의 화학적 이동은 Bruker FT-NMR 분광기로 80, 063 MHz와 300, 137 MHz에서 외경 10 mm인 시료관을 사용하여 측정하였다. 자기장의 균일성은 orthodichlorobenzene signal을 사용하여 분별능이 0.1 Hz 이하가 될 때까지 조절하였으며, 시료관의 온도는 Bruker B-VT 1000 온도조절장치를 사용하

여 일정하게 유지하였다.

착물들의 구조확인을 위하여 측정된 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼은 리간드의 그것과 비교하였다.

**착물의 조성.** 3.00×10<sup>-3</sup> M의 각 금속염 용액 50 ml를 조제하기 위하여 50 ml의 용량 후 라스크에 일정량의 금속염을 넣고 착물의 NMR 스펙트럼을 측정할 때 사용한 NMR 용매로 녹인다음 포션까지 용매를 채웠다. 각 금속염 용액을 정확히 3 ml씩 취하여 넣은 5 ml의 시료관에, Table 1의 거대고리 리간드들을 NMR 용매로 0.01 M 되게 조제한 용액의 부피를 일정하게 변화시켜 가면서 넣은다음 균일하게 혼합시켜, 전체 혼합시료 부피를 5 ml 되게 뭉쳤다. 이 금속염과 리간드의 혼합용액을 밀봉시켜 30~50°C에서 5시간 이상 방치한 후 30°C에서 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 측정하였다. 몰비법에 의하여 분석한 착물의 스펙트럼으로부터 OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub> 등의 양성자 화학적 이동값의 변화량을 관찰하여 착물형성에 따른 금속대 리간드의 몰비를 결정하였다.

## 결과 및 고찰

### 고체착물의 분석

**원소분석.** Table 1의 리간드들과 디옥소우라늄(VI), 토륨(IV) 및 몇 가지 희토류(III) 금속염을 반응시킨 결과 디옥소우라늄(VI)금속의 경우 모든 리간드와 고체 착물을 형성하였다. 그리고 Ho(III)을 제외한 Nd(III), Sm(III) 및 Th(IV)금속은 crown 계열 리간드 1~5 및 cryptand 221와 고체 착물을 형성하지만 디옥소우라늄(VI)금속 이외의 모든 금속이온은 crownand 리간드 6 및 8~15와는 고체 착물을 형성하지 않는다. 공동의 크기가 다르거나 주개원자의 종류나 수가 각각 다른 거대고리 리간드들을 포함하는 고체 착물의 조성을 알아보기 위한 원소분석, 금속정량 및 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온의 측정결과는 Table 2와 같다.

Table 1의 원소분석 값으로부터 착물의 조성을 결정하였다. 예컨대 12C4 리간드를 가지는 디옥소우라늄(VI) 착물의 탄소, 수소, 질소 및 우라늄(VI)의 원소분석값은 각각 15.4%, 3.81%, 4.19% 및 37.5%이었다. 이 중 탄소는 12C4 리간

Table 2. Analytical data for metal complexes

ligand No.	formula of complex	calcd. (%)				found (%)				NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)
		C	H	N	metal	C	H	N	metal	
1	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> )·4H <sub>2</sub> O	15.0	3.74	4.17	37.1	15.4	3.81	4.19	37.5	19.4
	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> )·2H <sub>2</sub> O	17.7	3.69	7.74	26.6	17.8	3.65	7.76	26.8	33.7
	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> )·2H <sub>2</sub> O	17.5	3.65	7.66	27.4	17.6	3.63	7.69	27.9	33.1
	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	19.0	3.18	5.56	23.0	19.3	3.25	5.60	23.2	23.9
2	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> )·4H <sub>2</sub> O	17.5	4.08	4.08	34.7	17.8	4.13	4.09	34.9	17.6
	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> )·H <sub>2</sub> O	21.1	3.87	7.39	25.4	21.3	3.85	7.41	26.1	31.8
	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> )·3H <sub>2</sub> O	15.9	3.45	7.43	30.8	16.4	3.51	7.46	30.7	32.3
3	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )·4H <sub>2</sub> O	19.8	4.39	3.84	32.6	20.3	4.42	3.87	32.7	16.4
	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )	24.2	4.04	7.07	24.3	24.5	4.01	7.09	25.1	30.8
	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )·2H <sub>2</sub> O	18.5	3.59	7.18	29.7	18.8	3.62	7.19	29.5	31.4
4	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> )·2H <sub>2</sub> O	29.9	5.00	3.49	29.7	30.3	5.04	3.51	29.4	15.1
	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> )·2H <sub>2</sub> O	27.0	4.51	6.31	26.1	27.3	4.54	6.32	26.3	27.3
5	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )·3H <sub>2</sub> O	29.7	3.72	3.47	29.5	30.1	3.74	3.50	29.8	14.9
	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )	34.8	3.48	6.09	21.2	34.6	3.45	6.12	21.8	26.1
	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )	35.5	3.45	6.03	21.6	35.9	3.47	6.05	22.1	26.3
6	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )·4H <sub>2</sub> O	19.8	4.67	7.69	32.7	20.6	4.72	7.73	32.9	16.9
7	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	29.0	4.83	10.6	21.8	31.3	4.92	10.5	21.2	27.2
8	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )·4H <sub>2</sub> O	29.4	3.87	7.22	30.7	29.8	3.92	7.25	31.3	15.6
9	<i>cis</i> UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )·4H <sub>2</sub> O	30.4	4.05	7.09	30.1	30.9	4.07	7.13	31.3	15.2
10	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )·4H <sub>2</sub> O	30.7	4.15	6.83	29.0	31.2	4.18	6.87	29.6	14.8
11	<i>trans</i> UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )·4H <sub>2</sub> O	30.4	4.05	7.09	30.1	30.8	4.11	7.12	30.4	15.3
12	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )·4H <sub>2</sub> O	29.3	4.12	7.20	30.6	29.9	4.16	7.23	30.9	15.2
13	<i>cis</i> UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )·4H <sub>2</sub> O	30.3	4.30	7.07	30.1	30.8	4.38	7.11	30.4	15.3
14	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	31.4	4.23	6.97	29.6	31.9	4.27	6.92	29.8	14.9

드에서, 수소는 12C4의 리간드와 금속염의 결정수에서 그리고 질소와 우라늄(VI)을 금속염에서 각각 온 것으로 보고 이 물질의 조성식을 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>)·4H<sub>2</sub>O로 예상하면 실험값과 이론값(15.0%, 3.74%, 4.17% 및 37.1%)은 잘 맞는다. 위에서 논의한 착물과 같이 다른 고체 착물들의 조성식을 Table 2처럼 고정시키고 계산한 각 원소들의 이론값과 실험값은 잘 맞는다.

이상의 사실로부터 12C4를 포함한 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>와 Ln<sup>3+</sup> 착물은 1:1([UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>]:[L]=1:1, [Ln<sup>3+</sup>]:[L]=1:1, Ln<sup>3+</sup>=Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>), Th<sup>4+</sup> 금속 착물은 1:2 ([Th<sup>4+</sup>]:[L]=1:2) 착물을, 12C4를 제외한 crown ether 리간드를 포함한 착물들(UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Ln<sup>3+</sup> 및 Th<sup>4+</sup>)은 1:1 착물을 각각 형성한다.

Crownand 22, cryptand 221 및 crownand 8~15을 포함한 각 금속 착물도 1:1 착물을 형성

한다. 착물 중의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온의 함량을 알아보기 위하여 착물을 증류수에 녹여서 이온선택성 전극으로 정량한 결과 Table 2의 착물 조성식의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온의 이론값과 잘 맞았다. 예를들면 crownand 22을 포함한 디옥소우라늄(VI) 착물의 경우 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 정량값은 16.91%이었다. 이 값은 이론값(17.02%)과 잘 맞으므로 이 고체 착물의 조성은 가정했던 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>·2NO<sub>3</sub><sup>-</sup>·C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O로 생각할 수 있다. 그리고 Table 2의 다른 고체 착물도 crownand 22 착물처럼 설명할 수 있다.

**착물 중의 결정수 함량 분석.** 원소 분석결과로 얻어진 Table 2의 예상된 조성식은 물분자를 포함하고 있으므로 물분자를 확인하기 위하여 열분석과 Karl-Fisher 적정을 하였다.

Fig. 1은 18C6를 가지는 토폴(IV) 착물에 대한 열분석곡선이다.

이 그림에서는 일차적으로 착물 중의 물분자가 분해하면서 흡열피이크를 160°C 부근에서 착물 중의 리간드와 금속에 약하게 결합된<sup>66</sup> 질산이온이 분해되면서 예민한 두 개의 발열피이크를 보여준다. 중요한 것은 일차 흡열피이크에서 얻어진 TGA 피이크이므로 여기에서 무게감량을 계산해

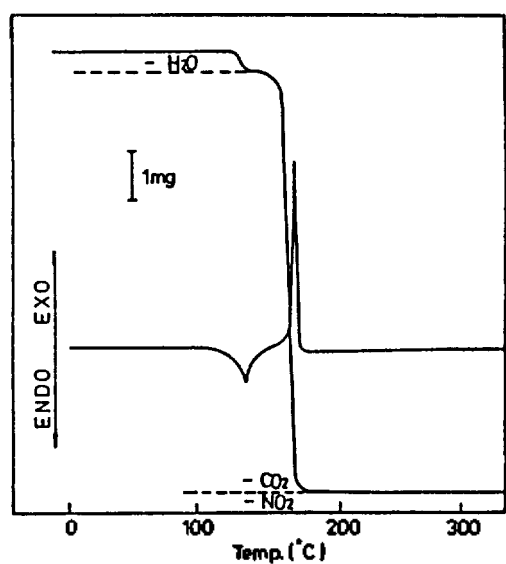


Fig. 1. Curves for thermal analysis of  $[\text{Th L}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_4$  complex, sample weight: 13.5 mg ( $L = 18$  crown 6).

보면 4.74%이었다. 이 값은 착물의 조성식  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{G}_2\text{H}_{24}\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 에서 계산한 물분자의 이론값 4.61%와 잘 맞는다.

그리고 TGA에서 계산된 결정수 함량값을 검증하기 위한 Karl-Fisher 적정결과는 잘 맞았다. 그러므로 이 착물은 2분자의 결정수를 포함함을 알 수 있다.

다른 착물에서도 같은 방법으로 해석될 수 있으며 이 결과들을 종합한 자료는 Table 3과 같다.

**적외선 스펙트럼.** Table 1의 리간드를 가지는 고체 착물의 구조를 예상하기 위하여 KBr 매질에서 측정된 이들 착물의 적외선 스펙트럼은 Fig. 2와 같다.

Fig. 2는 Oen Ntn-H<sub>4</sub> (lig. no. 10)와 Oen Ntn-H<sub>4</sub>을 가지는  $\text{UO}_2^{2+}$  착물의 적외선 스펙트럼이다. 이들 리간드와 착물의 스펙트럼을 비교한 결과 U=O의 신축진동파수  $940\text{ cm}^{-1}$ , 리간드  $(-\text{CH}_2)_2-\text{NH}$ 의 신축진동파수  $720\sim 760\text{ cm}^{-1}$ , R-NH-CH<sub>2</sub>의 신축진동파수  $2780\sim 2810\text{ cm}^{-1}$  및 C-O-C 신축진동파수  $1230\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 가 착물을 형성함에 따라 그 특성파수들이 짧은 파수 방향으로 이동하였고 특히 C-O-C와 R-O-CH<sub>2</sub>-의 파수들의 심한 이동을 보여준다.

이 현상은 거대고리 리간드 공동안에  $\text{UO}_2^{2+}$ 이 끼어들어감으로써 주개원자인 질소와 산소의 비결

Table 3. Results of thermal analysis and Kari Fisher titration

complex	weight in loss (%)		water content <sup>a)</sup> (%)
	calcd.	found	
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11.2	12.5	12.1
$\text{Nd}(\text{NO}_2)_3(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.64	6.72	6.69
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.56	6.70	6.65
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)_2$	—	ND	ND
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10.5	11.3	10.9
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.03	3.16	3.12
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9.86	10.1	9.97
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$	—	ND	ND
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.61	4.74	4.69
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.49	4.58	4.52
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)$	—	ND	ND
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9.50	10.1	9.73
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9.28	9.81	9.42
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9.25	9.73	9.40

<sup>a)</sup>Results by Kair Fisher method.

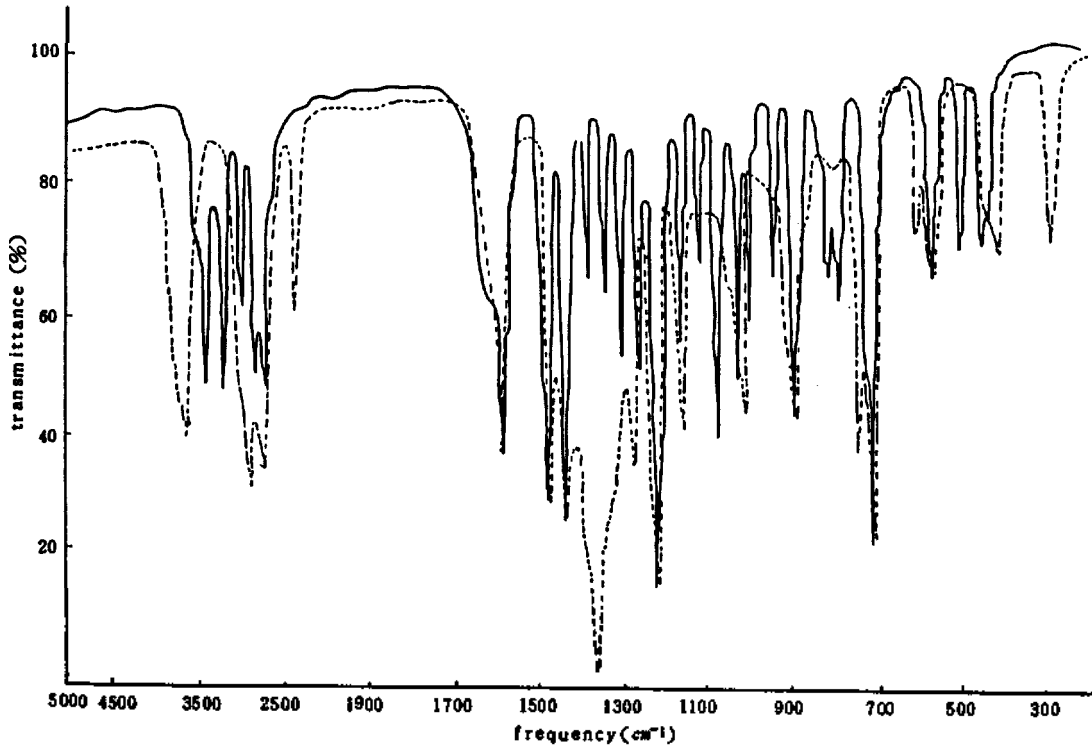


Fig. 2. IR spectra of Oen Ntn H<sub>4</sub> and its complex with UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ion.

Table 4. Selected infrared bands (cm<sup>-1</sup>) for ligands, metal nitrates and their complexes

band	ligands or metal nitrates	complexes
C O C	1056	1045 1040
R O CH <sub>2</sub>	1230 1250 1180 1120	1240 1214 1136 1101
CH <sub>2</sub> NH CH <sub>2</sub>	760 720	728 705
C-N	1650 1640	1598 1590
C N C	1110 1090	1075 1068
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1385 1350 1490 1480	1490 1480 1320 1315
	825 810 746 690	1042 810 800 746 743
U=O	950	910
M-O	-	368 320
M-N	-	565 525

합 전자쌍이 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 원자로 이동하여 리간드의 결합력이 약해지기 때문에, 그리고 리간드내의 고립 전자는 고리내부로 향하여 안쪽 방향성 구조를 하여 금속이온과 결합함으로써 리간드 결합각이 줄어들기 때문에<sup>47</sup> 리간드보다 짧은 파수 방향으로 이동한다고 볼 수 있다.

다른 적외 스펙트럼도 KBr 원판법으로 얻었으

며 이들도 Fig. 2의 결과와 같이 해석할 수 있었다. 그리고 금속염, 리간드 및 착물의 특성에 대한 적외선 스펙트럼을 해석한 결과를 종합한 자료는 Table 4와 같다.

Table 4의 모든 착물에서 1350~1385 cm<sup>-1</sup>의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 피이크가 강하고 넓게 퍼져있고 800~810 cm<sup>-1</sup> 부근에서 약한 피이크를 볼 수 있다. 그러나

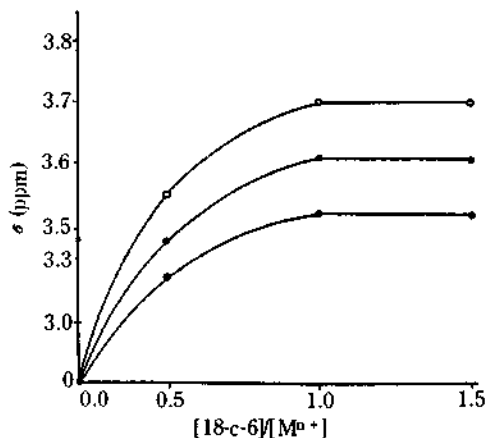


Fig. 3.  $^1\text{H}$  chemical shift of  $\text{OCH}_2$  vs. of 18 crown 6 /  $\text{M}^{n+}$  mole ratio in DMSO solution:  $\circ$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\bullet$ , Th (IV),  $\odot$ , Nd(III) [ $\text{M}^{n+}$ ] =  $3.0 \times 10^{-3}\text{M}$ .

본 실험에서 사용한 금속염과 이온성 결정인  $\text{NaNO}_3$ 나  $\text{KNO}_3$ 의 적외선 스펙트럼은  $1350\text{ cm}^{-1}$ 에서 고체 착물과 비슷한 피이크를 보여주었으나  $810\text{ cm}^{-1}$ 에서는 강하고 예민한 피이크를  $690\text{ cm}^{-1}$ 에서 약한 피이크를 보여주었다.

이 결과로부터 고체 착물에서의  $\text{NO}_3^-$ 은 금속염의  $\text{NO}_3^-$ 의 경우와는 다른 형태로 결합되어 있는, 즉 고체 착물에서는 금속이온과  $\text{NO}_3^-$  이온 상호작용이 순금속염에서 보다 약화되었다고 볼 수 있다. 그리고 모든 착물은 금속이온과  $\text{NO}_3^-$  이온 사이의 약한 상호작용으로 말미암아  $\text{C}_{2v}$  대칭구조보다  $\text{D}_{3h}$  대칭구조가 우세한 구조<sup>18</sup>를 가질 것이다.

이상의 원소 분석결과와 적외선 흡수 특성을 고려할 때 고체 착물은 이온성 결정이거나, 주개원자들이 가까워진 상태로 리간드가 변형되어 금속이온과 주개원자가 결합하여, 물분자들을 사이에 두는 수소결합에 의해서 금속이온에  $\text{NO}_3^-$  이온이 결합되어 있는 구조로 예상된다.

#### 용액 중의 착물의 조성

몰비법에 의한 Table 1의 모든 거대고리 리간드와 디옥소우라늄(VI), 톨륨(IV) 및 회토류(III) 금속이온이 만드는 착물의 리간드대 금속이온간의 결합비를 측정하기 위한  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 얻어 주요  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{NCH}_2$  및 방향족 탄화수소 등의

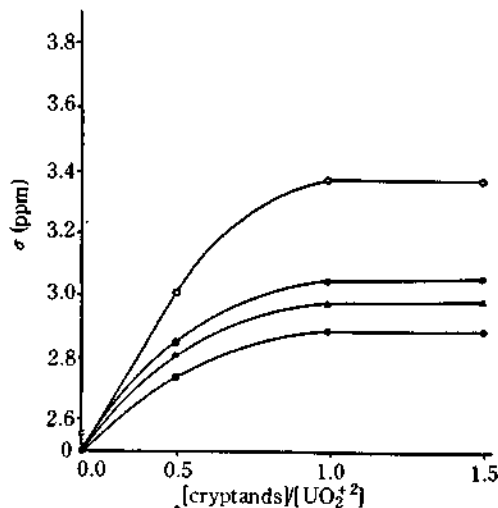


Fig. 4.  $^1\text{H}$  chemical shifts of  $\text{NCH}_2$  vs. cryptand /  $\text{UO}_2^{2+}$  mole ratio in DMSO solution:  $\circ$ , OenNtn  $\text{H}_4$ ,  $\bullet$ , Otn-Ntn  $\text{H}_4$ ,  $\odot$ , OdienNtn  $\text{H}_4$ ,  $\blacktriangle$ , Trans Otn Ntn- $\text{H}_4$ , [ $\text{UO}_2^{2+}$ ] =  $3.0 \times 10^{-3}\text{M}$ .

양성자 화학적 이동값을 분석한 결과를 대표적으로 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig. 3은 18C6를 포함한 디옥소우라늄(VI), 톨륨(IV) 및 회토류(III) 금속 착물에 대한  $\text{OCH}_2$  양성자의 화학적 이동값을, Fig. 4는 리간드 12~15의 디옥소우라늄(VI) 착물에 대한  $\text{NCH}_2$  양성자의 화학적 이동값을 각각 몰비법에 의하여 도출한 결과이다. Fig. 3과 4의 변곡점들이 둘 다  $[\text{L}]/[\text{Mn}^{n+}]$  ( $\text{M}^{n+}$ :  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$ ) = 1.0일 때 나타나는 것으로 보아 리간드와 금속이온이 1:1 착물을 형성함을 알 수 있다.

모든 착물들의 리간드와 금속이온의 비율 Fig. 3과 4착물의 경우와 같은 방법으로 해석하면 12C4를 포함한  $\text{UO}_2^{2+}$ 과  $\text{Ln}^{3+}$  착물은 1:1 ( $[\text{UO}_2^{2+}]:[\text{L}]$ ),  $[\text{Ln}^{3+}]:[\text{L}] = 1:1$ ,  $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ),  $\text{Th}^{4+}$  금속 착물은 1:2 ( $[\text{Th}^{4+}]:[\text{L}] = 1:2$ ) 착물을, 18C6, dicyclohexano-18C6 및 DBC를 포함한  $\text{UO}_2^{2+}$ 와  $\text{Th}^{4+}$  착물은 모두 1:1 착물을, 15C5를 포함한  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$  및  $\text{Th}^{4+}$  착물은 1:1 착물을 각각 형성하였다.

여기에서 모든 착물들은 앞서 논의한 고체 착물에서와 같은 몰비를 가지는 착물임을 알 수 있었다. 단지 메탄올과 디메틸설포사이드 용액 중에서



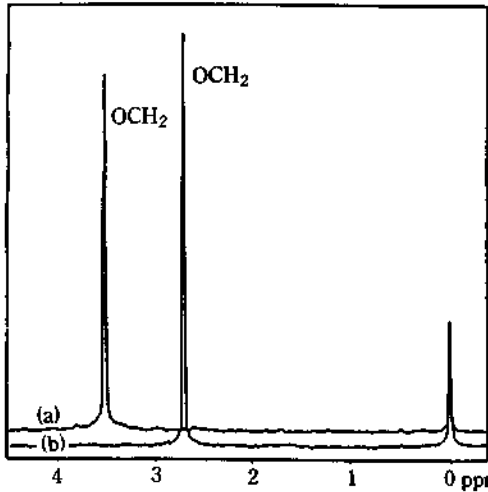


Fig. 5.  $^1\text{H}$  NMR spectra of the uranyl complex with 18 crown 6 ligand(a) and the free ligand(b) in  $\text{DMSO } d_6$ , us. TMS reference at 80 MHz.

$\text{Ho}^{3+}$ 의 거대고리 착화합물을 얻을 수 없다. 그리하여  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 와 Table 1의 리간드를 물비법에 의하여 착물을 합성한 다음  $\text{OCH}_2$ 와  $\text{NCH}_2$ 의 양성자 이동값을 측정한 결과 1:1 착물에서 변곡점이 일어났다.

Bünzli<sup>46</sup> 등의 연구결과를 근거로하여  $\text{Ho}(\text{III})$  착물을 해석하자면 일반적으로,  $\text{Ho}(\text{III})$  착물은 10~12배위를 하고, 앞에서 논의한대로  $\text{Ho}^{3+}$ 에 결합하는  $\text{NO}_3^-$ 의 정량적인 값이 달라지게 되어 1:1 물비를 가지는 이 착물의 조성식은  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 으로 생각할 수 있다.

**합성착물의  $^1\text{H-NMR}$**

합성된 고체 착물들의 구조적 정보를 얻기 위하여 각 착물들을 적당한 NMR 용매에 녹여  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 얻었다. 이들 고체 착물들의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 중에서 몇 가지 대표적인 스펙트럼들을 Fig. 5~7에 나타내었다.

Fig. 5는 18C6 리간드의 디옥소우라늄 착물에 대한 80 MHz-FT- $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼으로 메틸렌 수소의 화학적 이동이 단일피이크로 3.54(s, 24 H,  $\text{O-CH}_2$ )ppm에서 나타났다.

이 피이크는 18C6 리간드의 메틸렌 수소피이크 (2.74 ppm)와 비교하여 볼 때 훨씬 낮은 자기장 방향으로 화학적 이동을 하였음을 알 수 있다.

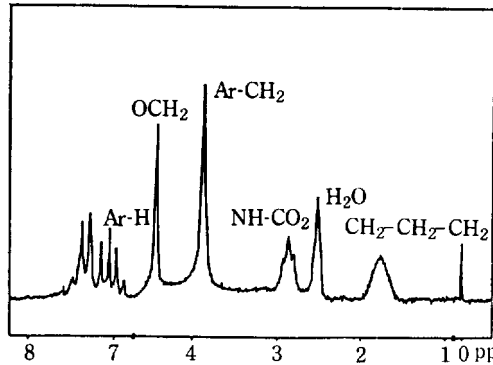


Fig. 6.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the uranyl(II) complex with OenNtn  $\text{H}_4$  ligand in  $\text{DMSO } d_6$ , TMS reference at 80 MHz.

이 사실은 18C6 분자 중의 여섯 개 산소원자의 비결합 전자쌍이 큰 하전을 갖는 우라늄(VI)금속에 배위결합함으로써 산소원자에 이웃하는 양성자들이 화학적 이동한 결과로 볼 수 있다.

공동의 크기를 달리한 모든 crown ether 들을 포함한 우라늄(VI), 토륨(IV) 및 다른 희토류(III) 착물에서도 모두 Fig. 5와 비슷한 결과들을 얻을 수 있었다.

이러한 결과들은 일부 crown ether 리간드 착물에서 얻은 Costes<sup>32</sup>, Klimes<sup>33</sup> 및 Devas<sup>37</sup> 등의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼의 화학적 이동 결과와 잘 일치한다. Fig. 6은 OenNtn- $\text{H}_4$  거대고리 리간드를 포함한 디옥소우라늄 금속 착물의 80 MHz-FT  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼이다.

이 착물 스펙트럼에 나타난 1.78(q, 2H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 2.61(s, 2H,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2.84(t, 4H,  $\text{NH-CH}_2$ ), 3.86(s, 4H, Ar-CH), 4.14(s, 4H,  $\text{O-CH}_2$ ) 및 6.86~7.58(t, 8H, Ar-H)ppm 피이크들을 유리 리간드인 OenNtn- $\text{H}_4$ 의  $^1\text{H-NMR}$  피이크들과 비교하여 볼 때 앞의 Fig. 5에서와 마찬가지로 착물의 모든 피이크들은 낮은 자기장 방향으로 화학적 이동을 하였다. 이 사실은 거대고리 리간드 중의 질소와 산소원자의 비결합 전자쌍이 디옥소우라늄(VI)금속에 배위결합한 결과로 해석할 수 있다.

Table 1의 리간드 번호 8~15의 거대고리 리간드들의 디옥소우라늄(VI) 착물들에 대하여는

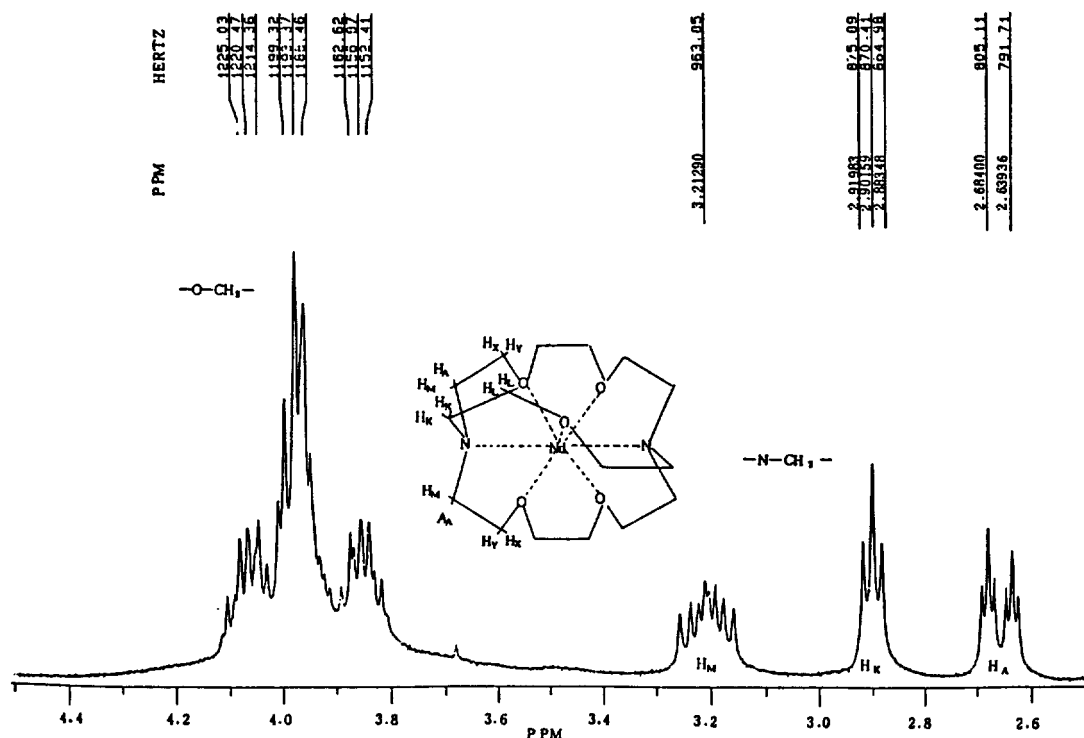


Fig. 7. <sup>1</sup>H NMR spectrum of neodymium(II) complex with cryptand 221 in CD<sub>3</sub>CN solution, TMS reference at 300 MHz.

Fig. 6과 비슷한 결과를 얻었으나 같은 리간드들과 고체 착물을 형성하지 않는 희토류금속(III)의 경우에는 물비법으로 측정된 모든 <sup>1</sup>H-NMR 피이크들의 위치가 리간드만의 그것과 거의 일치하였다.

이 사실로 보아 8~15 리간드들은 우라늄(VI) 금속과 안정한 착물을 형성하지만 희토류(III)금속들과는 착물을 형성하지 못한다는 다른 방법의 연구결과<sup>11,12,38</sup>와 잘 일치함을 알 수 있다.

cryptand 221 거대고리 리간드를 포함한 네오디움(III)금속 착물의 300 MHz-FT <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼은 Fig. 7과 같다.

이 그림에 나타난 네오디움(III)금속 착물의 2.63~3.26(m, 12H, -N-CH<sub>2</sub>)ppm 피이크와 3.81~4.53(m, 24H, -O-CH<sub>2</sub>)ppm 피이크들을 유리 리간드의 <sup>1</sup>H-NMR 피이크들(Table 2)과 비교하여 볼 때 착물의 피이크들은 낮은 자기장 방향으로 화학적 이동을 하였으며 이 결과는 앞의 Fig. 6과 같이 해석할 수 있다.

이 착물의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 좀 더 자세히 살펴보면, 3.81~4.53 ppm에 나타난 -OCH<sub>2</sub>-의 공명피이크들은 유리 리간드의 경우와 마찬가지로 서로 자기적 환경이 다른 수소간의 상호작용으로 인하여 복잡한 다중선으로 나타난다. 그러나 질소 원자에 결합되어 있는 메틸렌수소, 즉 -N-CH<sub>2</sub>-의 경우에는 유리 리간드의 경우에 비하면 역시 더 많은 공명피이크들로 나타나지만 이들 공명피이크들은 스핀-스핀 짝지음법으로 해석이 가능하였다. 즉 유리 리간드의 경우 -N-CH<sub>2</sub>-의 양성자 피이크가 2.64~2.69 ppm에서 불규칙한 다중선으로 나타나는 것은 질소 원자에 결합되어 있는 -N-CH<sub>2</sub>- 양성자들과 이웃한 -CH<sub>2</sub>-O- 양성자간의 상호작용이 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 결합축의 제한된 회전 때문에 복잡해지는 것으로 추측되지만 일단 이 cryptand 221 리간드가 네오디움(III)금속과 착물을 형성한 경우에는 리간드의 질소 및 산소 원자가 네오디움(III)금속 원자와 배위결합을 형성하므로서 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 결합축이 거의 고정되기 때문에

Table 5. <sup>1</sup>H NMR data\* for ligands 1~7 and their metal complexes ( ppm vs. TMS)

compds	OCH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	compds	OCH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NCH <sub>2</sub>	aromatic
1	2.79(s.16)		4	2.75(s.24)			
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> )·4H <sub>2</sub> O	3.21(s.16)	2.86(s.8)	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> )·2H <sub>2</sub> O	3.64(s.24)	2.94(s.4)		
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> )·2H <sub>2</sub> O	3.18(s.16)	2.83(s.4)	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> )·2H <sub>2</sub> O	3.62(s.24)	2.90(s.4)		
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> )·2H <sub>2</sub> O	3.12(s.16)	2.83(s.4)	5	2.70(s.24)			6.16
Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> )·H <sub>2</sub> O	3.06(s.16)	2.83(s.2)	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )·3H <sub>2</sub> O	3.60(s.24)	2.92(s.4)		7.02(t.8)
Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3.05(s.32)		Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )	3.58(s.24)	2.82(s.6)		6.93
2	2.27(s.20)		Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )	3.56(s.24)	2.80(s.6)		8.0(t.8)
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> )·4H <sub>2</sub> O	3.52(s.20)	2.92(s.8)	6	3.06		2.08	6.95
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> )·H <sub>2</sub> O	3.52(s.20)	2.90(s.2)	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )·4H <sub>2</sub> O	3.35(m.16)		2.62(m.8)	7.92(t.8)
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> )·H <sub>2</sub> O	3.46(s.20)	2.86(s.2)		3.82	2.88(s.8)	2.52	6.93
Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> )·H <sub>2</sub> O	3.38(s.20)	2.90(s.2)	7	4.02(m.16)		2.16(m.8)	7.92(t.8)
Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> )·3H <sub>2</sub> O	3.46(s.20)	2.86(s.6)	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )·2H <sub>2</sub> O	3.55		2.64	6.93
3	2.74(s.24)		Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )·2H <sub>2</sub> O	3.76(m.20)		2.69(m.12)	8.1(t.8)
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )·4H <sub>2</sub> O	3.68(s.24)	2.95(s.8)	Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )·H <sub>2</sub> O	3.81		2.63	
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )	2.62(s.24)			4.53(m.20)		3.26(m.12)	
Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )·2H <sub>2</sub> O	3.60(s.24)	2.91(s.4)		3.72		2.59	
				4.42(m.20)		3.27(m.12)	
				3.45		2.51	
				4.02(m.20)		3.30(m.12)	

Fig. 7에 표시된 바와 같이 착물의 분자 모형에 따라 스핀-스핀 짝지움 법으로 해석할 수 있었다.

그림 (Fig. 7)의 착물 분자 모형을 보면 각 질소 원자에 결합되어 있는 세 개의 메틸렌기 양성자들 중 두 개의 H<sub>K</sub> 양성자들은 이웃한 두 개의 H<sub>L</sub> 양성자들과 eclipsed conformation으로 인하여 자기적 환경이 동등하므로 삼중선으로 나타나지만 나머지 두 개의 메틸렌기는 자기적으로 서로 동등하나 각 메틸렌기의 두 양성자 H<sub>A</sub>와 H<sub>M</sub>은 이웃한 양성자 H<sub>X</sub>, H<sub>Y</sub>와 staggered conformation 때문에 서로 다른 환경을 갖게 된다. 즉 양성자 H<sub>K</sub>는 이웃 H<sub>X</sub>, H<sub>Y</sub>와 동거리에 위치하므로써 동등한 상호작용을 하게 되어 그림에서와 같이 AMX<sub>2</sub> 패턴으로 나타난다. 이 때 짝지움 상수는 J<sub>AM</sub>=13.7 HZ, J<sub>AX</sub>=J<sub>AY</sub>=3.36 Hz 이었다. 한편 H<sub>M</sub>은 H<sub>X</sub>, H<sub>Y</sub>와 다소 다른 상호작용 때문에 AMXY 패턴을 나타낼 수 있음을 분자 모형으로부터 확인할 수 있었으며 이 때 J<sub>MX</sub>=9.00 Hz, J<sub>MY</sub>=5.49 Hz 와

3.36 Hz로 나타남을 알 수 있었다. 그리고 한 개의 산소원자로 인한 자기적 환경이 동등한 대칭구조의 N-CH<sub>2</sub>의 스펙트럼은 삼중선으로 나타나며, 이 대칭적 동등구조의 β-CH<sub>2</sub> 양성자들의 짝지움 상수 J<sub>KL</sub>=5.49 Hz 이었다.

Table 1의 거대고리 리간드(1~15)와 그들을 포함한 금속 착물들에 대한 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼의 자료들을 비교 해석한 결과를 Table 5 및 6에 종합하였다.

**Crown ether 착물.** Table 5의 리간드 1~5는 동공의 크기를 달리한 crown ether로서 그들의 금속 착물에 대한 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 비교해 보면 리간드에서 연유된 OCH<sub>2</sub>의 메틸렌 양성자, 리간드로서 행동한 결정수에서 온 양성자 및 DBC 리간드의 방향족 탄화수소에서 온 양성자들의 화학적 이동에 비하여 각 리간드를 포함한 착물들의 그것들은 낮은 자기장 방향으로 이동하였다.

OCH<sub>2</sub>의 화학적 이동결과를 예로 들어보자면 동

Table 6. <sup>1</sup>H NMR data for ligands 8~15 and their metallic complexes. ( ppm vs. TMS)

comps	OCH <sub>2</sub>	NCH <sub>2</sub>	Ar CH <sub>2</sub>	N - CH·	aromatic
8	4.35(s.4)	3.63(s.4)		8.70(s.2)	6.60 8.00(m.8)
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )·4H <sub>2</sub> O	4.41(s.4)	3.79(s.4)		9.58(s.2)	7.82 8.58(m.8)
9	4.20(m.4)	3.64(m.4)		8.70(s.2)	6.80 8.00(m.8)
cis UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )·4H <sub>2</sub> O	4.35(m.4)	3.79(m.4)		9.56(s.2)	7.82 8.53(m.8)
10	4.20(s.4)	3.63(m.4)		8.62(s.2)	6.80 8.00(m.8)
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )·4H <sub>2</sub> O	4.57(s.4)	3.85(m.4)		9.50(s.2)	7.80 8.57(m.8)
11	4.32(m.4)	4.06(m.4)		8.29(s.2)	6.92 7.58(m.8)
trans UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )·4H <sub>2</sub> O	4.52(m.4)	4.20(m.4)		9.22(s.2)	7.07 7.92(m.8)
12	4.31(s.4)	2.63(t.4)	3.72(s.4)		6.70 7.40(t.8)
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )·4H <sub>2</sub> O	4.56(s.4)	3.38(t.4)	3.84(s.4)		7.26 7.95(t.8)
13	4.26(t.4)	2.62(t.4)	3.73(s.4)		6.80 7.30(t.8)
cis UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )·2H <sub>2</sub> O	4.58(t.4)	2.89(t.4)	3.84(s.4)		7.28 7.92(t.8)
14	4.26(s.4)	2.64(t.4)	3.73(s.4)		6.70 7.40(t.8)
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )·3H <sub>2</sub> O	4.58(s.4)	3.05(t.4)	4.01(s.4)		7.02 7.90(t.8)
15	4.31(s.4)	2.64(s.4)	3.74(s.4)		6.80 7.30(t.8)
trans UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )·4H <sub>2</sub> O	4.52(s.4)	2.93(s.4)	3.96(s.4)		7.06 7.62(t.8)

\*Spectra were recorded in DMSO d<sub>6</sub> at FT 80 MHz on a Bruker spectrometer except for compound 7 and its complexes which were recorded in CD<sub>3</sub> CN at FT 300 MHz on a Bruker spectrometer.

일 리간드에 대해서 희토류금속 착물의 화학적 이동값은 원자번호 증가에 대하여 반비례하였으며 리간드 종류에 따라 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>을 제외한 모든 금속이온이 배위결합한 착물의 화학적 이동값은 12C4 < 15C5 < dicyclohexano-18C6 ≤ DBC ≤ 18C6 순으로 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>의 착물의 화학적 이동값은 12C4 < dicyclohexano-18C6 ≤ DBC ≤ 18C6 < 15C6 순으로 각각 증가하였다.

이는 리간드 공동의 크기와 금속이온의 크기비, crown ether 고리의 입체적 장애 및 양이온전하 등에 따라 착물의 안정도가 달라지며<sup>36,40</sup> 특히 Izatt 등<sup>36</sup>의 보고에 의하면 공동의 크기를 달리한 crown ether 을 포함한 알칼리(I), 알칼리토금속(II), Ag<sup>+</sup> 및 Cu<sup>2+</sup> 착물의 안정도 상수를 측정 계산한 결과, 공동의 크기와 금속이온의 크기의 차이가 작을수록 착물의 안정도 상수가 커진다고 하였다. 이상의 실험결과<sup>36</sup>와 본 연구결과인 화학적 이동값을 비교하여 해석하여 보면 금속이온이 배위결합한 공동의 크기가 다른 거대고리 종류에 따라 리간드에 포함된 산소원자에 이웃한 H-C-H의 양성자 화학적 이동값의 크기는 착물의 안정도 상수의 크기와 상관성이 있음을 알 수 있다.

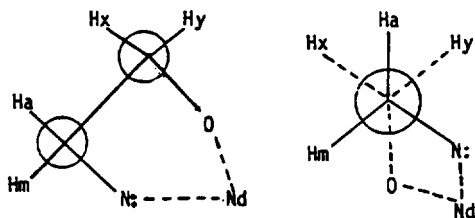
즉, 공동의 반지름은 12C4(0.72~0.81 Å), 15

C5(0.86~0.92 Å), 18C6(1.34~1.43 Å)이며<sup>36</sup> 희토류금속의 유효이온반지름은 Ho<sup>3+</sup>(1.26 Å), Sm<sup>3+</sup>(1.38 Å), Nd<sup>3+</sup>(1.41 Å)이다. 그리고 U<sup>6+</sup>이 1.00 Å, Th<sup>4+</sup>이 1.35 Å이므로<sup>41</sup> 희토류(III)와 토륨(IV)금속이온은 12C4나 15C5보다 18개의 고리원자를 가지는 18C6, DBC 및 dicyclohexano-18C6가 더욱 안정한 착물을 형성할 것이며, 디옥소우라늄(VI)금속 착물은 공동의 크기와 금속이온의 크기가 가장 작은 15C5가 가장 안정한 착물을 만들 것이다. 그리고 18C6의 희토류(III)금속 착물의 안정도 상수 크기는 Ho<sup>3+</sup> < Sm<sup>3+</sup> < Nd<sup>3+</sup> 순으로 증가할 것으로 예측된다. 이상의 결과로부터 거대고리 리간드들 중의 산소원자의 비결합전자쌍이 양전하를 가지는 금속이온을 끌어당기는 능력에 따라 산소에 이웃하는 양성자들의 화학적 이동값이 달라짐을 알 수 있다. 그러므로 화학적 이동값의 차이는 착물의 안정도 크기와 상관성이 있음을 보여준다.

**Cryptand 221 착물.** cyclic hydrocarbon의 H<sub>eq</sub>와 H<sub>ax</sub>의 화학적 이동값의 차이는 C-C bond의 비등방성에서 오는 것도 사실이나 주위에 비결합전자쌍을 갖는 heteroatom이 있을 경우 n-σ\* 상호작용에 의한 서로 다른 차폐효과 때문에 화학

적 이동의 차이가 더욱 커짐을 보여준다<sup>42</sup>.

Table 5의 Nd 원자에 배위되어 있는 cryptand 221 착물의 경우는 위의 예와 똑같은 계는 물론 아니지만 다음 국부적인 그림에서처럼 ethylene



C-C가 staggered conformation을 하고 있다면 Ha와 Hm이 이웃 질소원자의 lone pair나 또는 이웃 C-O bond에 대하여 자기적으로 다른 환경에 있을 수 있고, 위의 분자 모형에서와 같은 conformation이 가능한 이유는 보다 단순한 cryptand 22 리간드와는 달리 cryptand 221의

Nd 착물에서는 국부적인 의 5-member-

ed ring에서 C-C bond의 free rotation이 거의 불가능하기 때문에 한 탄소에 붙어있는 Ha와 Hm의 화학적 이동값의 차가 0.5 ppm 이상 나타난다고 생각된다.

이러한 착물의 분자 모형에서 주목할 것은 리간드의 각 질소원자에 결합되어 있는 세 개의 메틸렌기 중 2개는 자기적으로 동등하며 나머지 한 개의 메틸렌기와 다르다는 사실인데 아마도 그 이유는 리간드의 질소 및 산소원자들의 비결합 전자쌍들이 네오디움 금속원자의 빈 f-orbital에 배위할 때 f-orbital들의 기하학적 형태 때문에 두 질소원자 사이에 있는 세 쌍의 산소 배위원자가 기하학적으로 동등한 배위를 하지 못하고 두 쌍의 산소원자만이 서로 동등한 배위결합을 한 것으로 생각할 수 있다. 즉 유리 리간드의 경우에는 두 개의 질소원자를 잇는 분자축이 대략 C<sub>2</sub>-axis로 볼 수 있으나 네오디움 착물을 형성할 경우에는 이 3-fold axis가 깨어지는 것으로 볼 수 있다.

**Crownand 착물.** 희토류(III) 금속들은 crownand 22 및 리간드 8~15와 고체 착물을 만들 수 없어 이들 각 금속과 crownand 22와 리간드

8~15를 NMR 용매에 각각 혼합시켜 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 각각 측정된 결과 이들의 화학적 이동값은 리간드의 그것과 거의 동일하였다. 이런 사실로 보아 희토류(III) 금속이온은 crownand 22나 리간드 8~15와 착물을 형성하지 못하지만 디옥소우라늄(VI)과는 안정한 착물을 형성한다는 다른 방법의 연구결과<sup>12-14,38</sup>와 잘 일치한다.

+3가의 희토류 금속이온은 강하게 수화되어 있어 착물을 형성하기 위해서는 이 수화에너지<sup>43</sup>를 극복해야 하므로 착물형성이 쉽지 않은 것으로 생각되며 Pearson의 분류에 의하면 +3가의 희토류 금속이온은 hard acid로서 질소 주개원자를 가지고 있는 리간드 보다는 산소원자를 갖고 있는 물분자나 crown ether과 결합하기 쉽다. 이상의 연구결과로 보아 crownand 금속 착물의 경우 공동-금속이온 반지름비의 개념 뿐만 아니라 금속이온과 리간드간의 배위결합 및 금속이온의 수화 정도가 복합적으로 적용될 것으로 생각된다.

Table 6의 불포화계 거대고리 리간드인 8~11은 디옥소우라늄(VI)과의 안정한 착물생성으로 인하여 리간드 분자내의 비결합전자쌍의 비결합 성격이 감소되어 OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub> 및 NCH의 양성자들이 낮은 자기장 방향으로 화학적 이동을 하였다. 리간드 6 및 8~15를 포함한 디옥소우라늄(VI) 착물도 앞에서 논의한 crown ether 착물과 같은 의미로 해석할 수 있다. 즉 리간드 12~15를 포함한 디옥소우라늄 착물은 리간드 8~11의 착물과 비슷한 구조로 설명될 수 있으며 OCH<sub>2</sub>나 NCH<sub>2</sub>의 양성자들의 화학적 이동값이 리간드 8~11의 금속 착물에서 보다 낮은 자기장 방향으로 훨씬 이동한 것으로 보아 리간드 12~15의 금속착물은 리간드 8~11의 금속착물보다 더욱 안정한 착물을 형성한다고 할 수 있다. 리간드 6 및 8~15의 crownand 금속 착물에서 방향족 탄화수소기를 갖지 않는 리간드 6의 금속 착물과 방향족 탄화수소기를 갖는 리간드 8~15의 금속 착물의 구조를 비교하여 보면 리간드 8~15의 금속 착물의 경우 유리 리간드에 대한 OCH<sub>2</sub>와 NCH<sub>2</sub> 양성자의 화학적 이동값의 차가 리간드 6의 금속 착물의 경우보다 감소하였는데 이는 리간드 8~15가 금속 착물을 만들 때 그들의 고리에 포함된 질소의

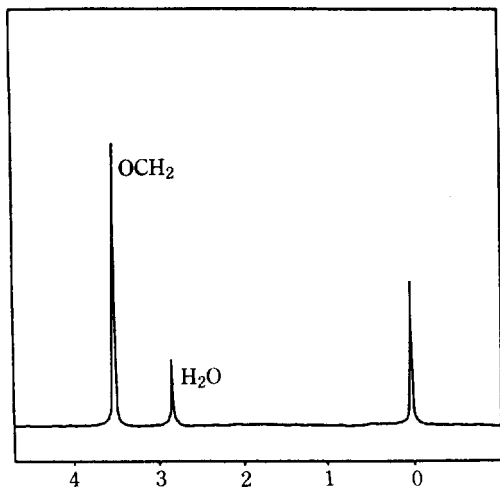


Fig. 8.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the thorium(IV) complex with 15C5 ligand in acetone  $\text{d}_4$ . This complex is synthesized in methanol solvent at 80 MHz.

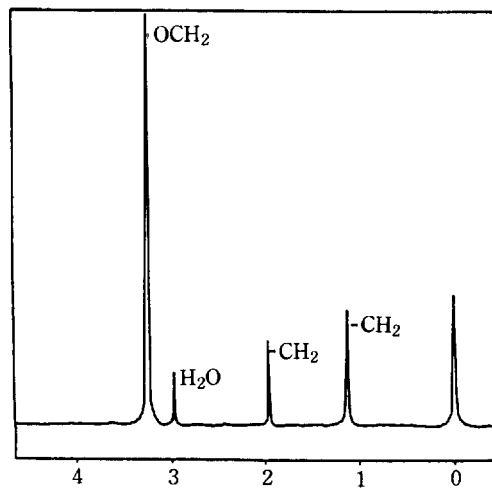


Fig. 9.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the  $[\text{ThL}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_4$  complex ( $\text{L} = 15$  crown 5) in  $\text{DMSO } \text{d}_6$ . This complex is synthesized in acetylacetone solvent at 80 MHz.

주개원자들은 그들의 양쪽방향에 거대한 벤젠고리의 입체적 장애<sup>14</sup>와 공동과 금속이온의 크기의 비<sup>16</sup>의 증가 때문이며 리간드 6의 금속 착물보다 불안정한 착물구조를 갖는 것으로 판단된다. 이상의 사실은 리간드 8~11를 포함한 디옥소우라늄(VI) 착물의 안정도 상수값<sup>15</sup>을 폴리로그래피법에 의하여 구한 결과와 리간드 6 및 12~15를 포함한 디옥소우라늄(VI) 착물의 안정도 상수값<sup>11,12</sup>을 전위차법에 의하여 구한 결과들과 잘 일치한다.

#### 착물의 용매화 현상

용매의 종류에 따라 착물의 구조가 어떻게 달라지는가 알아보기 위하여 우선 메탄올과 아세틸아세톤 용매 중에서 15C5를 포함한 토륨(IV) 착물을 합성하여  $\text{DMSO-d}_6$  용매에서 측정된  $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼을 Fig. 8 및 9에 대표적으로 표시하였다.

15C5 거대고리 리간드에서 연유된  $\text{OCH}_2$  메틸렌의 양성자, 결정수에서 온 양성자 및 용매화된 아세틸아세톤의 메틸 및 메틸렌 양성자들의  $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼과 비교한 결과 착물의 피이크들은 낮은 자기장 방향으로 이동하였다.

이 사실은 착물생성으로 인하여 리간드의 결정수 중의 산소원자 및 아세틸아세톤 분자 중의  $\text{C}=\text{O}$ 의 산소원자의 비결합 전자쌍이 큰 하전음

가지는 토륨(IV)금속에 배위결합함으로써 산소원자에 이웃하는 양성자들이 낮은 자기장 방향으로 화학적 이동하였음을 보여준다.

Fig. 8의 메탄올 용매 중에서 합성한 착물에서 나타나지 않았던  $^1\text{H}$ -NMR 피이크들이 Fig. 9의 1.98과 1.13 ppm에서 각각 2개의 단일피이크를 각각 보여준다.

이 결과는 용매로 사용한 아세틸아세톤이 착물이 생성될 때 용매화함으로서 아세틸아세톤의  $\text{CH}_3$  양성자는  $\text{CH}_3$  주위에 있는  $\text{C}=\text{O}$ 기의 전자밀도와  $\text{Th}^{4+}$ 의 큰 하전의 영향 때문에 유리아세틸아세톤분자의  $\text{CH}_3$ 의 양성자보다 낮은 자기장 방향으로 1.13 ppm 만큼 화학적 이동이 되었다.

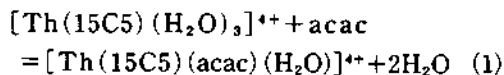
그리고  $-\text{CH}_2-$ 의 차폐효과가  $-\text{CH}_3$ 보다 적기 때문에 화학적 이동값  $-\text{CH}_2-$ 가  $-\text{CH}_3$ 보다 크다. 그러므로 1.98 ppm의 단일피이크는 아세틸아세톤에서 온  $-\text{CH}_2-$ 의 피이크로 볼 수 있다.

모든  $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼에 대한 각 양성자 피이크들의 면적비는 이론값과 거의 일치하였다.

앞에서 논의한 바와 같이 메탄올 용매 중에서 합성한 15C5를 가지는 토륨(IV) 착물은 3개의 결정수를 가지는 1:1 착물( $[\text{Th}^{4+}] : [\text{15C5}]$ )로 토륨(IV)이온은 8개의 산소 배위자를 가진다.

이상의 사실로부터 아세틸아세톤 용매 중에서는

합성한 15C5을 포함한 톨륨(IV) 착물은 아세틸아세톤 분자 중의 C=O기가 2차 리간드로서 메탄올 용매 중에서 합성한 톨륨(IV) 착물 중의 물분자를 치환시킴으로써 다음과 같은 리간드 교환반응이 일어남을 알 수 있다.



(1)의 결과에서 톨륨이온은 8배위자로 일정하므로 1개의 아세틸아세톤분자 중의 두 개의 카르보닐 산소원자가 배위군으로 행동함을 보여준다.

그리고, (1)의 반응을 입증하기 위하여 치환반응이 일어난 후 일정량의 중류수를 첨가한 후 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 얻어 분석한 결과 2.91 ppm의 결정수의 양성자 피이크의 면적비는 Fig. 9와 거의 비슷하였으나 2.33 ppm에서 나타난 넓은 유리 물분자의 양성자 피이크의 면적비는 Fig. 9보다 약간 증가하였다.

한편 (1)의 반응에서 생성된 백색침전물을 에틸에텔, 사염화탄소 및 메탄올로 여러번 씻고 진공 오븐에서 140°C로 건조시킨 다음 Karl-Fischer 수분적정장치와 적외선 분광분석법에 의해서 확인한 결과<sup>16</sup> 수분함량의 이론치와 착물 중의 주요 진동파수영역과 잘 일치하였으므로 (1)의 리간드 교환반응이 일어남을 알 수 있다.

본 연구는 1987년도 문교부 기초과학육성 연구비지원으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

### 인 용 문 헌

1. C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
2. L. F. Lindoy, H. C. Lip, L. F. Power, and J. H. Rea, *Inorg. Chem.*, **15**, 1724 (1976).
3. L. C. Armstrong and L. F. Lindoy, *Inorg. Chem.*, **14**, 1322 (1975).
4. F. Cramer and W. Dietche, *Chem. Ber.*, **92**, 378 (1959).
5. M. Mikolajczk, J. Drabowicz, and F. Cramer, *J. Chem. Soc. D*, **7**, 317 (1971).
6. D. K. Cabbines and D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6540 (1969).

7. D. T. Sawyer and J. C. Valentine, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 393 (1981).
8. J. D. Lemb, R. M. Izatt, and J. J. Christensen "chemistry of macrocyclic compounds" melson, G., Ed, plenum press: New York, (1979).
9. R. M. Izatt, N. E. Izatt, B. E. Christensen, and B. L. Haymore, *Science*, **199**, 944 (1978).
10. M. Newcomb, J. M. Timko, D. M. Walba, and D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6392 (1977).
11. S. J. Kim, C. G. Chang, and Y. K. Shin, *J. Kor. Chem. Soc.*, **30**, 6, 526 (1986).
12. S. J. Kim, C. W. Nam, and M. Y. Suh, The 12th International Symposium on Macrocyclic Chemistry, Hiroshima, Japan, 71 (1987).
13. A. Seminara and A. Musumeci, *Inorg. Chim. Acta.*, **39**, 9 (1980).
14. P. F. Arnaud-Neu, B. Spiess, and M. J. Schwingweil, *Helv. Chim. Acta.*, **60**, 8 (1977).
15. H. J. Jung, O. J. Jung, and H. C. Suh, *J. Kor. Chem. Soc.*, **31**, 3, 250 (1987).
16. R. B. King and P. R. Heckley, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3118 (1974).
17. J. S. Bradshaw, G. E. Mass, J. D. Lamb, R. M. Izatt, and J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **192**, 467 (1980).
18. H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 600 (1971).
19. M. Nagasawa and A. Holtzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 606 (1971).
20. R. M. Izatt and J. J. Christensen. "Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds", Academic Press, New York, 156, 1978.
21. E. Blasius, K. P. Janzen, M. Keller, H. Lander, T. Nguyen, und G. Scholten, *Talanta*, **27**, 107 (1980).
22. P. F. Arnaud-Neu, B. Spiess, and M. J. Sewingweil, *Helv. Chim. Acta.*, **60**, 8 (1977).
23. C. Premlatha and S. Sovndararajan *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **16**, 135 (1980).
24. A. Cassol, A. Seminara, and G. De Paoli, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **9**, 1163 (1980).
25. A. Seminara and A. Musumeci, *Inorg. Chim. Acta.*, **39**, 9 (1980).
26. G. Bombieri, G. Deradoli, and F. Benetollo, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1417 (1980).
27. G. Bombieri, F. Benetollo, and E. Forselline, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1423 (1980).

28. G. Bombieri and G. Depaoli, *Inorg. Chim. Acta.*, **18**, L23 (1976).
29. G. Bombieri and G. Depaoli, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 799 (1978).
30. G. Bombieri and G. Depaoli, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1889 (1978).
31. P. Charpin, R. M. Costes, G. Folcher, and P. Plurien, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **13**, 341 (1977).
32. R. M. Costes, G. Folcher, N. Keller, P. Plurien, and P. Pligny, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **11**, 469 (1975).
33. J. Klimes, A. Knochel, and G. Gudolph, *Inorg. Nucl. Chem.*, **15**, 45 (1977).
34. K. R. Adam, L. F. Lindoy, H. C. Lip, J. H. Rea, B. W. Skelton, and A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton*, **74** (1981).
35. J. S. Bradshaw, G. E. Mass, D. J. Lamb, R. M. Izatt, and J. J. Christensen, *Chem. Rev.*, **79**, 37 (1979).
36. R. M. Izatt, R. E. Terry, B. L. Haymore, L. D. Hansen, N. K. Dally, A. G. Arondet, and J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 415 (1980).
37. D. Devas, J. Van Daalen, A. C. Knecht, Th. C. Van Heyningen, L. P. Otto, M. W. Vonk, A. J. M. Wijosoman, and W. L. Driessen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1319 (1975).
38. H. J. Jung, C. N. Choi, and O. J. Jung, *J. Kor. Chem. Soc.*, **32**, 3 (1988).
39. R. M. Izatt, D. P. Nelson, M. J. Schwitting, B. L. Haymore, J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1619 (1977).
40. K. H. Wong, G. Koniser, and J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **11**, 45 (1974).
41. R. J. Williams, *J. Phys. Chem.*, **58**, 721 (1954).
42. J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry", p.144 Harper & Row, New York, USA, 1978.
43. J. B. Lambert, H. F. Shurvel, L. Verbit, R. G. Cooks, and G. H. Stout, "Organic Structural Analysis", Macmillan Publishing Co. p.39 Inc., New York, USA, 1978.
44. J. H. Burns and C. F. Baes, *J. Inorg. Chem.*, **20**, 616 (1981).
45. H. Irving and R. J. Williams, *J. Chem. Soc.*, 3192 (1953).
46. J. C. G. Bunzli, B. Klein, D. Wesnner, and N. W. Alcock, *Inorg. Chim. Acta.*, **59**, 269 (1982).
47. B. Metz, D. Moras and B. Weiss, *Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 785 (1974).
48. G. Wilkinson, "Comprehensive Coordination Chemistry" Pergamon Book Ltd., Oxford, **Vol.3**, 1085-1103, 1987.