

전이금속 이온과 Macrocyclic Ligand 사이의 반응에 관한 속도론적 연구 질소원자와 산소원자를 포함하는 거대고리 리간드를 중심으로

金振浩 · 曹文煥 · 玄東湖 · 朴煥範* · 金始中* · 李仁鍾**

강원대학교 자연과학대학 화학과

*고려대학교 이과대학 화학과

**한림대학교 자연과학대학 화학과

(1989. 7. 28 접수)

Kinetic Studies of Reaction of Transition Metal Ion with Macrocyclic Ligands. Containing Nitrogen and Oxygen Donor Atoms

Jin-Ho Kim, Moon-Hwan Cho, Dong-Ho Hyeoun, Hyu-Bum Park*,
Si-Joong Kim*, and Ihn-Chong Lee**

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

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

**Department of Chemistry, Hallym University, Chuncheon 200-702, Korea

(Received July 24, 1989)

요 약. 새로이 합성된 거대고리 리간드 1,15,18-triaza-3,4; 12,13-dibenzo-5,8,11-trioxa cycloheptadecane (NdienOdienH₄)와 이미 합성된 거대고리 리간드 1,12,15-triaza-3,4; 9,10-dibenzo-5,8-dioxa cycloheptadecane (NdienOenH₄)와 1,15-diaza-3,4; 12,13-dibenzo-5,8,11-trioxa cycloheptadecane (NenOdienH₄)를 25°C 수용액에서 전위차계를 이용하여 양성자 첨가반응의 평형상수를 구하였다. 또한 위의 세 가지 리간드 각각과 Co(II), Ni(II), Cu(II)의 금속이온과의 착물을 합성하여 25°C 수용액에서 안정도상수를 전위차법으로 구하였다. 그리고 위의 착물 수용액에 에틸렌 디아민용액을 가해 착물의 리간드 치환반응 속도상수를 분광광도법으로 측정하였다. 그리고 활성화에너지와 활성화파라메타(ΔH^* , ΔS^*)를 구하여 이 반응계의 타당한 메커니즘을 제안하였다.

ABSTRACT. The protonation constants for the macrocyclic ligands 1, 15, 18-triaza-3, 4; 12, 13-dibenzo-5, 8, 11-trioxa cycloheptadecane (NdienOdienH₄), 1, 12, 15-triaza-3, 4; 9, 10-dibenzo-5, 8-dioxa cycloheptadecane (NdienOenH₄), and 1, 15-diaza-3, 4; 12, 13-dibenzo-5, 8, 11-trioxa cycloheptadecane (NenOdienH₄) have been determined by the potentiometry in aqueous solutions (25°C, I=0.1, KNO₃). The stability constants for complexes formed in the aqueous solution (25°C, I=0.1, KNO₃) between the above ligands and the metal ions (Co (II), Ni (II), and Cu (II)) have been measured by potentiometry. The rate of the ligand substitution reaction was measured spectrophotometrically by the addition of aqueous solutions of ethylenediamine to the solution of the complex. From the study of the temperature effect on the rate constant (k_{obs}), activation parameters (E_a , ΔH^* , and ΔS^*) have been determined. The possible mechanism for the substitution reaction is proposed.

서 론

거대고리 리간드는 주계원자와 고리에 붙은 치환기의 종류에 따라 여러 금속이온과 선택적으로 착물을 형성한다¹. 이들 거대고리 리간드의 전이금속 착물이 선형리간드 착물에 비해 안정도가 매우 큰 것은 "ring size effect"²와 "macrocyclic effect"³로 설명할 수 있다. 그러므로 새로운 거대고리 화합물의 합성, 착물의 반응성 및 선택성, 고체결정의 구조 및 용액의 특성과 같은 기초연구로부터 용매추출, 이온선택성전극 및 전기화학적 sensor의 개발, 상이동촉매, 생체막 운반체의 모형 및 분리분석 등의 응용분야에 걸쳐 광범위하게 연구되어 왔다⁴. 그러나 착물의 d-전자의 특성 및 빠른 반응의 속도측정의 곤란, 그리고 구조적인 복잡성 때문에 반응메카니즘의 설명이 낙후된 것은 사실이다. 본 연구에서는 세 종류의 거대고리 리간드, 1,15,18-triaza-3,4 : 12,13-dibenzo-5,8,11-trioxa cycloeicosane = NdienOdienH₄, 1,12,15-triaza-3,4 : 9,10-dibenzo-5,8-dioxa cycloheptadecane = NdienOenH₄, 1,15-diaza-3,4 : 12,13-dibenzo-5,8,11-trioxa cycloheptadecane = NenOdienH₄를 합성하여 수용액에서 양성자 첨가 반응의 평형상수를 전위차법으로 측정하였다. 또한 위의 세 가지 리간드와 전이금속이온(Co(II), Ni

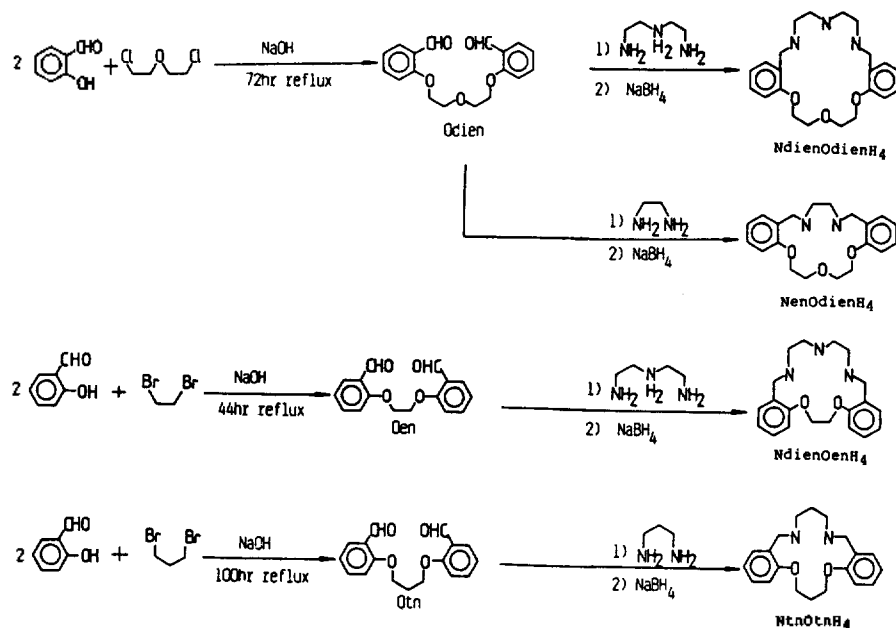
(II), Cu(II))과의 착물을 합성하여 25°C 수용액에서 안정도 상수를 전위차법으로 구하였다. 그리고 위의 착물을 수용액에서 에틸렌디아민용액을 가해 착물의 리간드 치환반응 속도상수를 여러 온도에서 각각 분광광도법으로 측정하였다. 그리고 활성화에너지와 활성화파라미터(ΔH^* , ΔS^*)를 구하여 이 반응제의 메카니즘을 고찰하였다.

실 험

리간드의 합성. 리간드의 합성은 다음 Scheme에 의해서 합성하여 에테르로 재결정하였다. 이들의 NMR, IR 스펙트럼, 원소분석과 녹는점 등은 문헌값과 잘 일치하였다⁵⁻⁷.

착물의 합성. 위에서 합성한 리간드를 메탄올에 10⁻³ mol 녹인 용액과 각 전이금속의 질산염(Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂)을 10⁻³ mol 녹인 메탄올용액을 뜨겁게 하여 섞은 후 농축하여 냉각하면 결정이 석출된다. 이 결정을 여과하고 에테르로 재결정하였으며 몰비법으로 금속이온과 리간드가 1 : 1인 착물을 형성하는 것을 확인하였다.

반응속도 측정. 반응속도를 측정하기 위하여 먼저 반응조건에 따라 용액을 만들어 석영셀에 넣은 다음 항온된 에틸렌디아민용액을 램다피펫으로 신

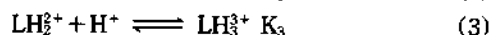
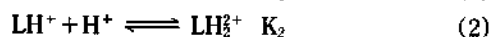


Scheme

속히 가한다. 이 때 시간에 따른 흡광도의 변화를 Hitachi Model 3200 UV/Visible Recording Spectrophotometer로 각 λ_{\max} 에서 측정하였다. 모든 실험은 질소분위기에서 행하였으며, 온도변화는 물순환 장치와 Hitachi Model SDR-10 자동온도 조절장치를 사용하였다. 사용된 석영셀 내부에 아주 작은 자석 것계를 넣어 확산에 의한 오차를 없도록 하였다. 활성화파라미터, ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger 는 k 값들의 온도에 대한 변화를 측정하여 계산하였다.

결과 및 고찰

양성자 첨가반응의 평형상수. 리간드 자체의 성질을 알아보기 위해 전위차계(Fisher-Accument Model 525 pH/Ion meter)를 이용하여 양성자 첨가반응의 평형상수 K_1 , K_2 , K_3 를 구하였다.



25°C 수용액에서 ($I=0.1$, KNO_3) 일정량의 리간드 ($1.0 \times 10^{-3}M$, 50 ml)에 양성자(HNO_3)를 첨가시킨 후 다시 KOH 용액으로 적정(Fisher-Burette/Dispenser Model 325) 분리되어 나온 양성자의 농도를 측정하여 구하였다. 상수의 계산은 MINQUAD FORTRAN program⁸을 이용하였으며 Table 1에 나타내었다. 각 상수를 비교해 보면 $\log K_1$ 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 첨가되지만 세번째 양성자가 첨가될 때는 이미 첨가된 두 개의 양성자에 의해 반발되기 때문인 것으로

Table 1. Protonation constants of ligands in aqueous solutions at 25°C ($I=0.1$, KNO_3)

Ligand	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
Ndien Odien H_4	9.36(0.01)	17.94(0.01)	21.16(0.01)
Ndien Oen H_4	9.68(0.02)	18.54(0.01)	20.18(0.17)
Nen Oen H_4	9.20(0.07)	15.81(0.11)	—
NtnOtn H_4 ^a	9.95	17.66	—

Values in parenthesis are standard deviations.

^aG. Anderegg, A. Ekstrom and L. F. Lindoy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 2670.

생각되며 이러한 현상은 95% 메탄올용액에서 측정 한 전 논문⁹과 같은 현상을 보였다.

착물의 조성. 수용액에서 착물의 조성을 알아보기 위해 가시-근적외선 스펙트럼을 측정하였다. 금속이온($Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$)의 농도를 $4.0 \times 10^{-3}M$ 로 고정시키고 리간드의 농도를 증가시키면서 스펙트럼을 본 결과 금속이온의 농도에 대한 리간드의 농도비가 1.0과 2.0에서 새로운 피크가 형성됨을 보았다. 즉 1:1과 1:2 착물이 형성됨을 알았다($Ni^{2+}-NdienOenH_4$ 의 경우 1:1 착물의 $\lambda_{\max}=368$ nm, 1:2 착물의 $\lambda_{\max}=384$ nm) 또한 몰비법으로 각 λ_{\max} 에서 착물의 흡광도를 측정할 결과인 Fig. 1로부터 두 종류의 착물이 형성됨을 확인하였다.

착물의 안정도상수. 착물의 안정도상수는 식 (4)와 같이 주어진다.

$$M^{2+} + L \rightleftharpoons ML^{2+} \quad K = \frac{[ML^{2+}]}{[M^{2+}][L]} \quad (4)$$

측정방법은 양성자 첨가반응의 평형상수 측정과 같은 방법인 전위차적정법으로 측정하여 위와 같은 program을 이용해서 계산하였다. 적정곡선 중에서 $NdienOenH_4-M^{+2}$ 의 경우를 Fig. 2에 나타냈으며 안정도상수를 Table 2에 나타내었다. 각 리간드에 대한 전이금속이온의 안정도상수를 비교하면 Co^{2+}

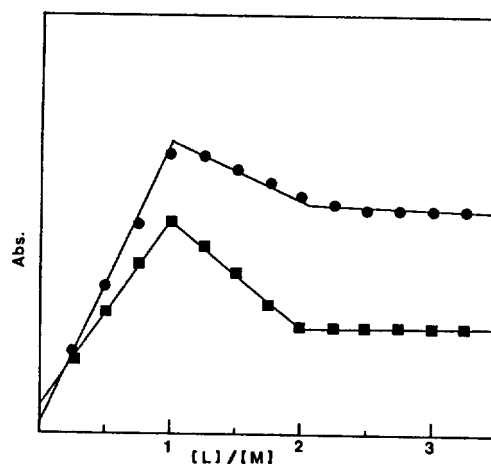


Fig. 1. Plots of absorbance vs. the mole ratio of metal ions to the ligand, NdienOen H_4 .

$Cu(II)$; ● 650 nm, $Ni(II)$; ■ 370 nm.

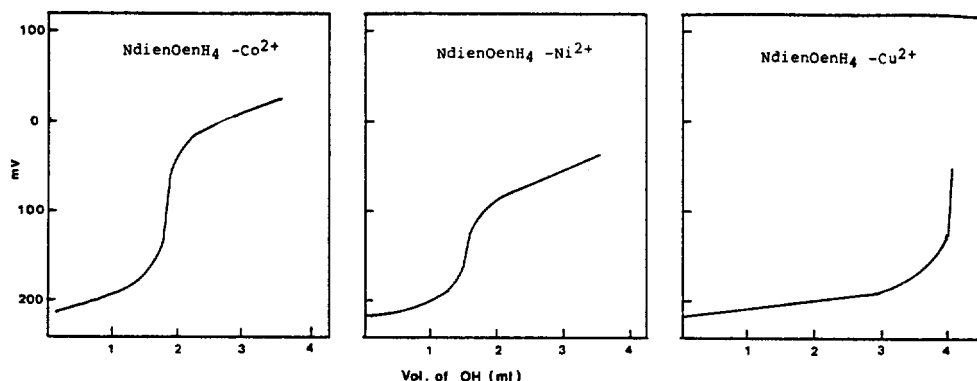


Fig. 2. Titration curves for transition metal ion complexes with NdienOenH₄ ligand in aqueous solution at 25 °C (I = 0.1, KNO₃).

Table 2. Stability constant of some metal ion complexes with macrocyclic ligands in aqueous solutions at 25 °C (I = 0.1, KNO₃)

	log K			
	NenOdienH ₄	NdienOenH ₄	NdienOdienH ₄	NtnOtnH ₄
Co ²⁺	3.82(0.01)	6.94(0.04)	7.45(0.02)	
Ni ²⁺	5.83(0.01)	9.41(0.01)	9.61(0.02)	5.2(0.2) ^a
Cu ²⁺	8.60(0.01)	13.36(0.01)	14.27(0.01)	

Values in parenthesis and standard deviations, ^aG. Anderegg, A. Ekstrom and L. F. Lindoy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 2670.

<Ni²⁺><Cu²⁺>의 순위를 갖는다. 이것은 팔면체 구조를 가지는 큰 스핀 착물의 안정도상수의 크기순서를 설명하는 Williams-Irving 서열¹⁰과 잘 일치한다. 또한 각 이온에 대한 리간드의 순위를 보면 NenOdienH₄(N₂O₃) < NdienOenH₄(N₃O₂) < NdienOdienH₄(N₃O₃)이다. 이것은 전이금속이온과 리간드의 크기를 비교해 보면, 리간드의 고리크기가 금속이온의 크기보다 훨씬 크므로 "macrocyclic effect"³는 적용되지 않음을 알 수 있으며 N₃O₂와 N₂O₃를 비교해 볼때 고리크기는 같지만 주배원자가 다르다. 산소원자가 질소원자로 바뀐 N₃O₂ 리간드의 안정도상수가 큰 것으로 보아 질소원자가 산소원자보다 전이금속이온과 강한 결합을 이룬다고 생각된다. 또한 N₃O₂와 N₃O₃의 안정도상수를 비교해 보면 N₃O₃의 고리크기가 큰데도 불구하고 안정도상수가 큰 것은 N₃O₃ 리간드 flexibility 증가와 주배원자 갯수의 증가에 따른 결과라고 생각된다. 한편 Lindoy¹¹는 X-선 연구에 의하여 니켈(II)이온과 N₂O₂계 리간드가 이루는 착물의 구조는 고리내의 두 개의

질소와 산소원자들이 금속이온과 결합하고 나머지 두 리간드는 물분자가 결합한 팔면체 구조라고 보고하였으며 N₃O₂계의 리간드는 두 개의 산소원자와 세 개의 질소원자가 금속이온과 결합하고 나머지 리간드는 물분자가 결합한 위치이동된 일그러진 팔면체 구조임을 예측하였다⁶.

리간드 치환반응속도. 본 연구에서는 ML²⁺ + 3 en ⇌ M(en)₃²⁺ + L와 같은 반응계의 치환반응속도를 측정하였다. 이 때의 반응속도식은 다음과 같다.

$$V = -\frac{d[ML^{2+}]}{dt} = k[ML^{2+}]^m[en]^n \quad (5)$$

여기에서 [en]을 [ML²⁺]보다 과량으로 하여 유사일차조건으로 해주면 $-d[ML^{2+}]/dt = k_{obs}[ML^{2+}]$ 로 된다. 이 속도상수 k_{obs} 를 얻기 위하여 각 λ_{max} (N₃O₃Ni=597.0 nm, N₃O₂Ni=597.2 nm, N₂O₂Ni=624.0 nm)에서 얻은 흡광도의 변화를 식 (6)에 따라 시간(t)에 대한 $\ln[(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)]$ 를 그린 후, 직선의 기울기에서부터 k_{obs} 를 구하여

Table 3. Observed substitution reaction rate constants as a function of temperature

T (K)	k = 10 ⁻² (sec ⁻¹)		
	Ni-NdienOdien	Ni-NdienOen	Ni-NtnOtn
281	6.08(0.02)	2.42(0.03)	0.49(0.01)
288	9.98(0.03)	4.21(0.04)	1.02(0.03)
298	18.30(0.01)	8.53(0.04)	2.27(0.02)
303	25.67(0.07)	12.27(0.05)	3.69(0.03)

Values in parenthesis are standard deviations

The concentration of complexes are 3.0 × 10⁻³M

The concentration of ethylenediamine is 6.0 × 10⁻²M

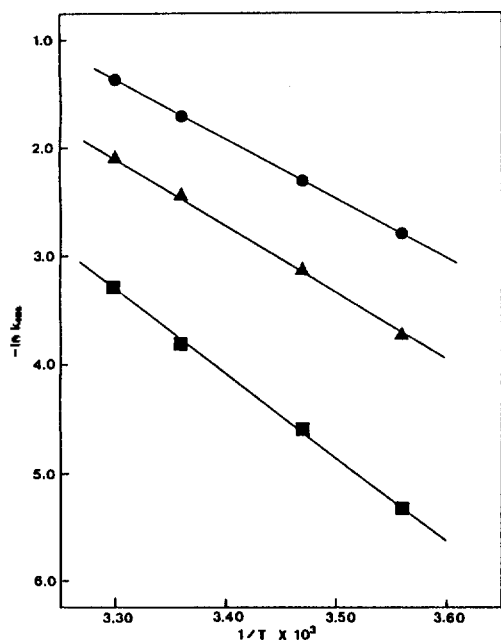


Fig. 3. Arrhenius plot of $-\ln k$ vs. $1/T$. $N_3O_3-Ni^{2+}$ (●), $N_3O_2-Ni^{2+}$ (▲) $N_2O_2-Ni^{2+}$ (■).

Table 3에 나타내었다.

$$-\ln\left(\frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty}\right) = k_{obs} t \quad (6)$$

여기에서 A_0 , A_t 및 A_∞ 는 반응초기, 시간 t 및 평형에서의 흡광도를 각각 나타낸다. 시간 t 에 대한 $\ln(A_t - A_\infty/A_0 - A_\infty)$ 사이의 관계는 최소한 반감기의 2배 내지 3배 동안 직선성을 나타내었다. 이 때 사용한 모든 착물은 1:1 착물만을 사용하였고, 농도는 $3 \times 10^{-3}M$ 이었으며 에틸렌디아민의 농도는 6×10^{-2}

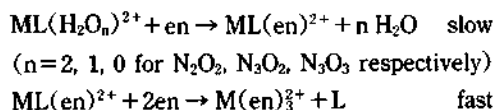
Table 4. Activation energies and activation parameters

Complex	E_a (KJ/mol)	ΔH^\ddagger (KJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/mol K)
Ni-NdienOdien	44.69	44.80	-111.4
Ni-NdienOen	50.93	50.38	-98.2
Ni-NtnOtn	64.44	64.26	-66.4

M 이었다. 또한 온도변화에 따른 각 착물의 속도상수를 Table 3에 나타내었다. 표에서 각 속도상수를 보면 $N_2O_2-Ni^{2+} < N_3O_2-Ni^{2+} < N_3O_3-Ni^{2+}$ 의 순서이다.

한편, $Ni(en)_3^{2+}$ 의 안정도상수¹²는 4.0×10^{18} 이므로 위의 반응은 잘 진행되었다.

일반적으로 니켈(II)은 N_2O_2 와 같은 16-membered 고리인 리간드와 착물을 형성할 경우 정팔면체 구조를 갖지만 17- 또는 18-membered 고리의 경우는 일그러진 팔면체 구조를 갖는 반면 그 이상의 크기를 갖는 리간드와 Cu(II)의 착물의 경우는 일그러진 평면사각형 구조를 갖는다고 예측되어 왔다⁵. 그러므로 양성자에 의한 착물의 산해리반응속도를 측정할 전 논문⁹에서와 같이 20-membered 고리인 $N_3O_3-Ni^{2+}$ 착물의 경우도 이와 유사한 구조를 갖는다고 생각된다. 그러므로 평면사각형구조를 갖는 $N_3O_3-Ni^{2+}$ 의 경우 반응속도가 가장 빠르며, 일그러진 팔면체 구조를 갖는 $N_3O_2-Ni^{2+}$ 의 경우가 그 다음이고, 정팔면체 구조를 갖는 $N_2O_2-Ni^{2+}$ 의 경우 반응속도가 가장 느리게 나타났다고 생각된다. 이것으로부터 다음과 같은 메카니즘을 생각할 수 있다.



en 리간드에 대해 유사 1차 반응조건을 적용하면

$$\text{속도식은 } -\frac{d[ML^{2+}]}{dt} = k_{obs}[ML^{2+}] \text{로 표현된다.}$$

즉 거대고리 착물에 에틸렌디아민을 가하면 거대고리 리간드가 떨어져나가기 전에 거대고리 리간드와 에틸렌디아민분자가 동시에 금속이온과 결합된 중간체 $ML(en)^{2+}$ 를 거친 다음 치환반응이 완결되는 메카니즘이다. N_2O_2-Ni 계 착물에서 에틸렌디아민과 비슷한 두 자리수 리간드인 1,10-phenanthroline와

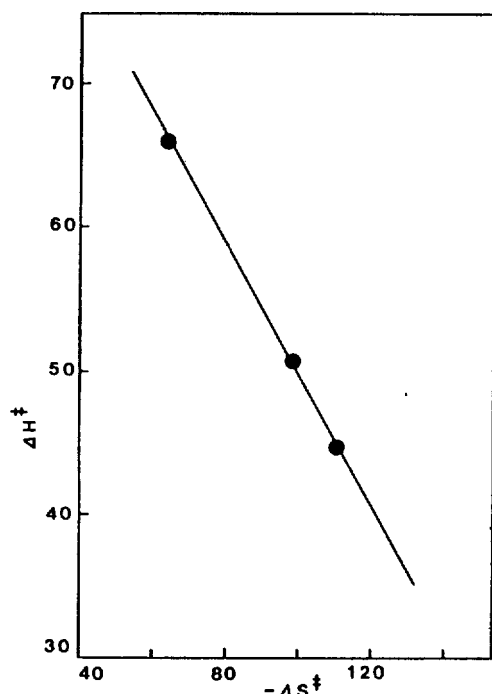


Fig. 4. ΔH^\ddagger vs. ΔS^\ddagger for substitution reaction of NiL_2^+ .

의 리간드치환반응을 연구한 결과¹³에서도 위와같은 회합성의 중간체를 거치는 속도결정단계가 제안된 바 있다. 온도변화에 따른 속도상수의 변화로부터 활성화파라미터를 구한 결과를 Fig. 3과 Table 4에 나타내었다. 활성화파라미터 ΔH^\ddagger 가 양의 값을 가지며, ΔS^\ddagger 가 큰 음의 값을 갖는 사실과 ΔH^\ddagger 가 작을수록 $-\Delta S^\ddagger$ 가 클수록 반응속도가 크게 나타난 결과로부터 활성화상태가 회합성인 전이상태를 거쳐 진행되는 위의 반응메카니즘이 타당하다고 생각된다. 또한 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 의 상관관계를 Fig. 4에 나타내었다. ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 의 관계가 직선관계를 갖는 경우 일정범위의 온도에서 반응메카니즘이 유사하다는 사실¹⁴부터, 위의 세 가지 착물의 리간드치환반응메카니즘은 동일한 것으로 된다.

이 연구는 1988년도 문교부 기초과학육성연구비로 수행되었음에 이에 감사를 표합니다.

인 용 문 헌

- R. M. Izatt and J. J. Christensen, *Progress in Macrocyclic Chemistry* Vol.3, "Synthesis of Macrocycles", Wiley, 1987.
- (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).
- J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **49**, 857 (1977).
- (a) N. K. Dalley, S. B. Larson, J. S. Smith, K. L. Matheson, R. M. Izatt, and J. J. Christensen, *J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 463 (1981); (b) J. R. Beadle, R. K. Khanna, and G. W. Gokel, *J. Org. Chem.*, **48**, 1242 (1983); (c) B. A. Bolto, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A14**, 107 (1980); (d) C. J. Yoon, S. S. Lee, and S. J. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 163 (1984).
- K. R. Adam, L. F. Lindoy, and H. C. Lip, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **74**, (1981).
- K. R. Adam, A. J. Leong, L. F. Lindoy, H. C. Lip, B. W. Skelton, and A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4645 (1983).
- L. F. Lindoy and J. T. Baker, *Aust. J. Chem.*, **30**, 2095 (1977).
- (a) D. Gaus and A. Sabatini, *Inorg. Chim. Acta*, **18**, 237 (1976); (b) D. Gaus and A. Sabatini, *Talanta*, **21**, 53 (1974).
- M. H. Cho, J. H. Kim, H. B. Park, and S. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **33**, 366 (1989).
- H. Irving, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 3192 (1953).
- L. A. Drummond, K. Hemrick, M. J. L. Kansgan-sundaram, L. F. Lindoy, M. McPatlin, and P. A. Tasker, *Inorg. Chem.*, **21**, 2923 (1982).
- F. Basolo, and R. C. Johnson, "Coordination Chemistry", p.129. W. A. Benjamin, Inc. U.S.A. 1964.
- A. Ekstrom, A. J. Leong, L. F. Lindoy, A. Rodger, B. A. Harrison, and P. A. Tregloan, *Inorg. Chem.*, **22**, 1404 (1983).
- (a) R. G. Wilkins, "The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes", Allyn and Bacon, London, 1974; (b) A. Ekstrom, L. F. Lindoy, and R. J. Smith, *Inorg. Chem.*, **19**, 724 (1980).