

질소-산소 주개 거대고리 화합물-금속착물의 수용액에서의 안정도상수

金 廷 · 尹鳳柱* · 朴煥範 · 金始中†

고려대학교 화학과, *성심여자대학 화학과

(1990. 4. 21 접수)

Stability Constants of Nitrogen-Oxygen Donor Macrocyclic Ligand-Metal Ion Complexes in Aqueous Solutions

Jeong Kim, Chang-Ju Yoon*, Hyu-Bum Park, and Si-Joong Kim†

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

*Department of Chemistry, Song-Sim College for Women, Pucheon 422-102, Korea

(Received April 21, 1990)

요 약. 고리를 구성하는 원자의 수가 15개에서 18개인 디아자 크라운계의 거대고리 화합물인 1,12-diaza-3,4:9,10-dibenzo-5,8-dioxacyclopentadecane(NtnOenH₄), 1,13-diaza-3,4:10,11-dibenzo-5,9-dioxacyclohexadecane(NtnOtnH₄), 1,13-diaza-3,4:10,11-dibenzo-15-hydroxy-5,9-dioxacyclohexadecane(Ntn(OH)OtnH₄), 1,15-diaza-3,4:12,13-dibenzo-5,8,11-trioxacycloheptadecane(NenOdienH₄) 및 1,15-diaza-3,4:12,13-dibenzo-5,8,11-trioxacyclooctadecane(NtnOdienH₄)의 양성자화와 금속이온과의 착물 형성을 전위차 적정법과 핵자기 공명법으로 연구하였다. 양성자화상수는 크라운 에테르의 염기도를 예측하는데 사용하였다. 본 연구에서 사용한 거대고리 화합물의 염기도 순서는 NenOdienH₄ < Ntn(OH)OtnH₄ < NtnOenH₄ < NtnOtnH₄ < NtnOdienH₄였다. 염기도의 이와 같은 변화를 거대고리에 대한 치환기와 양성자화가 일어날 때의 고리의 비틀림 정도로 설명하였다. 금속이온과의 착물 형성에 대한 안정도상수는 전이금속이온에 대해서는 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) 순이었으며, 중금속이온에 대해서는 Cd(II) < Pb(II) < Hg(II)의 순이었다. 금속 착물 형성에 대한 이와 같은 안정도상수의 변화에는 Co(II), Ni(II) 및 Cu(II) 착물의 경우 리간드 고리의 크기가 영향을 미치고 있었으며, Zn(II) Cd(II), Pb(II) 및 Hg(II) 착물의 경우에는 리간드의 염기도가 주로 영향을 미치고 있었다. 후전이금속 착물에 대한 ¹H와 ¹³C 핵자기공명 분광법에서는 고리의 질소원자가 산소원자보다 금속이온에 더 큰 친화력을 가짐을 알 수 있었고, 금속이온과 착물을 형성할 때에 고리의 평면성이 상실되고 있음도 밝혀졌다.

ABSTRACT. The protonation and the metal ion complexation of 15 to 18 membered diaza crown ether such as 1,12-diaza-3,4:9,10-dibenzo-5,8-dioxacyclopentadecane(NtnOenH₄), 1,13-diaza-3,4:10,11-dibenzo-hydroxy-5,9-dioxacyclohexadecane(NtnOtnH₄), 1,13-diaza-3,4:10,11-dibenzo-15-hydroxy-5,9-dioxacyclohexadecane(Ntn(OH)OtnH₄), 1,15-diaza-3,4:12,13-dibenzo-5,8,11-trioxacycloheptadecane(NenOdienH₄) and 1,15-diaza-3,4:12,13-dibenzo-5,8,11-trioxacyclooctadecane(NtnOdienH₄) were studied by potentiometry and NMR spectroscopy. The protonation constants were used to predict basicity of crown ethers. The sequence of the basicity was NenOdienH₄ < Ntn(OH)OtnH₄ < NtnOenH₄ < NtnOtnH₄ < NtnOdienH₄. Changes on the basicity were explained in terms of the effects of substituents and the degree of twistness of the macrocyclic ring. The sequence of the complex stabilities were Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) for the transition metal complexes and Cd(II) < Pb(II) < Hg(II) for the post-transition metal complexes. These changes on the stabilities were dependent on the basicity of the ligand and cavity size of the ring. For the heavy post-transition metal complexes and Zn(II) complex, the former factor was predominant and for the other transition metal complexes, the latter was affected on the

stabilities. ^1H and ^{13}C -NMR studies for heavy post-transition metal complexes indicated that the nitrogen atom has greater affinity on metal ions than oxygen atom and the planarity of the rings was lost by the complexation with metal ions.

서 론

거대고리 리간드는 금속이온과 선택적으로 착물을 형성하는 특별한 능력 때문에 많은 관심을 끌게 되어, 이에 대한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다. 특히 주개원자로 질소나 황을 포함하고 있는 거대고리 리간드들은 크라운 에테르계통의 화합물과는 달리 전이금속이온과 중금속이온과 안정한 착물을 형성하는 것으로 알려져 있다¹⁻⁵. 1975년 Armstrong 등⁶에 의해서 처음 합성된 새로운 형태의 거대고리 리간드는 고리내의 주개원자로 질소와 산소를 모두 포함하고 있어서 산소원자만으로 되어있는 크라운 에테르계통의 화합물과 질소원자만으로 구성된 아자 크라운 계통화합물의 중간적인 특성을 나타내고 있다. 이들 질소-산소 주개 거대고리 화합물과 전이금속 이온 사이의 착물 형성에 관한 연구로는 착물의 구조^{7-15,21}, 착물의 안정도상수^{8,9,16,17,21} 및 착물 형성의 반응속도상수¹⁸⁻²⁰ 등이 보고된 바 있다. 이들 연구에 의하면 디아자 크라운 에테르와 전이금속의 고체 착물은 대체로 평면체 구조를 가지나, Zn(II)와 Cu(II)의 착물에서는 사면체 구조²¹ 또는 5-배위체 구조⁹를 지니는 것으로 보고되었다. 그리고 착물의 안정도상수는 고리의 크기에 의해 주로 영향을 받으며^{15,16}, 해리속도상수는 착물의 안정도상수의 역순위임이 알려졌다¹⁹. 그러나 지금까지의 연구는 주로 전이금속 중에서 Ni(II) 이온과의 착물 형성에 관한 연구에 집중되어 있어서 디아자 크라운 에테르와 여러 전이금속이온 사이에서 착물이 형성될 때 착물의 안정도에 영향을 주는 일반성이 있는 요인을 알아낼 수는 없으며, 후전이금속이온과의 착물 형성에 대한 안정도상수에 관한 보고는 거의 없는 실정이다.

한편, 용액 상태에서의 자유 디아자 크라운 에테르와 그 착물의 형태 연구는 -120°C 에서까지 유연한 분자의 성질때문에 보고된 바가 거의 없다. 따라서 이들 거대고리 리간드와 그 착물의 입체 구조에 관한 연구는 결정 상태를 대상으로 조사한 X-선 연구가 주종을 이루고 있다. 그러나 용액 상태에서

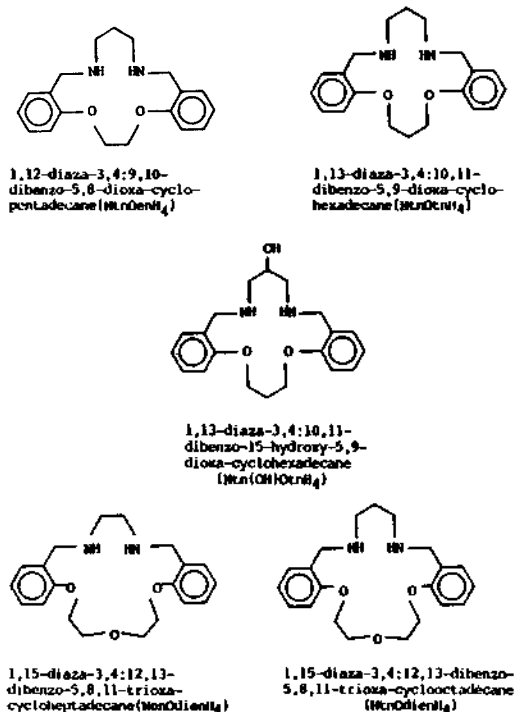
이들 분자의 형태는 X-선 결과에서 얻은 고체 상태의 형태와는 다르며, 분자의 유연성에 관한 정보를 얻기 위해서 NMR 분광법이 매우 유용한 도구로서 활용되고 있으며 몇 가지 연구가 보고된 바 있다²¹⁻²⁴. 특히 Lindoy 등²¹은 디아자 크라운 에테르 리간드의 Cd^{2+} 및 Zn^{2+} 와의 착물을 DMSO-d_6 용액에서 ^1H -NMR로 연구하여 착물의 조성과 이들 이온의 산소보다 질소원자에 대한 친화도가 상대적으로 큼을 보고하였다.

본 연구에서는 고리를 구성하는 원자의 수가 15~18개인 질소-산소 주개 거대고리 리간드와 1,12-diaza-3, 4 : 9, 10-dibenzo-5, 8-dioxacyclopentadecane(NtnOenH_4), 1, 13-diaza-3, 4 : 10, 11-dibenzo-5, 9-dioxacyclohexadecane(NtnOtnH_4), 1, 13-diaza-3, 4 : 10, 11-dibenzo-15-hydroxy-5, 9-dioxacyclohexadecane(Ntn(OH)OtnH_4), 1, 15-diaza-3, 4 : 12, 13-dibenzo-5, 8, 11-trioxacycloheptadecane(NenOdienH_4) 및 1, 15-diaza-3, 4 : 12, 13-dibenzo-5, 8, 11-trioxacyclooctadecane(NtnOdienH_4)와 전이금속 이온(Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 및 Zn^{2+}) 및 후전이금속이온(Cd^{2+} , Hg^{2+} 및 Pb^{2+})간의 착물 형성에 대한 안정도상수를 수용액에서 조사하여, 이들 착물의 안정도상수에 어떠한 요인이 영향을 미치고 있는지를 알아보고자 하였다. 본 연구에서 사용한 디아자 크라운 에테르 리간드는 Fig. 1과 같다.

또한, 리간드의 착물의 ^1H -NMR 스펙트럼과 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 얻어서 짝지움상수와 화학적 이동값의 변화를 조사하여 착물 형성시 용액에서 착물의 형태 변화를 알아보았다.

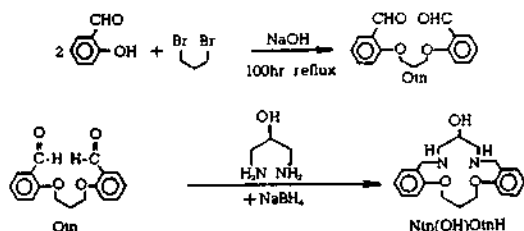
실 험

시약. 증류수는 증류 후 이온수지를 통과시킨 2차 증류수를 사용하였고, KCl(Kanto사 제품, G.R.급)은 200°C 건조기에서 24시간 건조 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 염산과 질산은 Merck사 제품, C.R.급 시약을 사용하였으며, 산의 농도는 KOH 용액으로 적정하여 결정하였다. 또한 염화

Fig. 1. N₂O₂ and N₂O₃ Donor macrocyclic ligands.

코발트(II), 염화니켈(II), 염화구리(II), 염화아연(II), 질산화카드(II), 질산화수은(II) 및 질산화납(II) 등의 염(Merck사 제품, G.R.급)은 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

리간드 합성. N₂O₂계 및 N₂O₃계 거대고리 리간드는 모두 Armstrong과 Lindoy 등^{13,14}이 제안한 방법을 이용하여 합성하였으나, Ntn(OH)OtnH₄ 리간드는 위의 방법과 비슷한 방법으로 합성하였으며, 합성 경로는 다음과 같다.



합성된 Ntn(OH)OtnH₄의 녹는점은 116°C였고, ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼으로 확인하였다.

¹H-NMR(CDCl₃): δ 2.2(s, -NH, -OH), δ 2.3(m, OCH₂CH₂CH₂O), δ 2.6(t, NCH₂), δ 3.7(m,

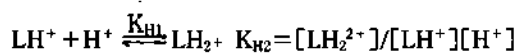
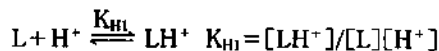
CH-OH), δ 3.8(s, φCH₂), δ 4.3(t, OCH₂), δ 6.7~δ 7.3(m, φ)

¹³C-NMR(CDCl₃): δ 30(OCH₂CH₂O), δ 49(NCH₂), δ 53(φCH₂), δ 65(OCH₂), δ 68(CH₂OHCH₂), δ 114~δ157(φ)

측정기기 및 측정조건. 전위차 적정은 전위차계(Fisher-Accument Model 525 pH/Ion Meter)와 결합전극(Orion Combination Electrode Cat. No. 810200)을 사용하였다. 핵자기공명 분광기는 Bruker사 제품 AM-200 200 MHz FT-NMR을 이용하였다.

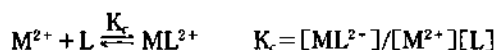
모든 리간드의 양성자화상수는 리간드의 농도를 약 1×10⁻³M, 산의 농도를 약 2.5×10⁻³M로 하여 측정하였으며, 리간드와 금속이온간의 안정도상수는 리간드와 금속염의 농도를 5×10⁻³M, 산의 농도는 1.3×10⁻³M로 하여 측정하였다. 또한 모든 수용액은 KCl이나 KNO₃로 이온세기를 0.1로 조절하였다.

양성자화상수 및 안정도상수의 결정. 리간드의 양성자화는 다음과 같은 단계로 일어난다고 가정하였다.



위 식에서 리간드의 양성자화상수 K_{H1}과 K_{H2}는 리간드와 산을 함께 녹인 수용액을 KOH 수용액으로 적정하여 수소이온의 농도를 구하고, Beck 등²⁵이 제안한 식을 이용하여, 이미 보고된 바와 같은 그래프적 처리에 의하여 결정하였다²⁶.

한편, 착물의 안정도상수를 구하기 위한 적정 곡선을 Fig. 2에 보였다. Beck 등²⁵이 제안한 식을 이용하면 1:1 착물에 대한 안정도상수를 구할 수가 있었다. 즉, 착물은 다음과 같은 단계로 형성된다고 가정하였다.



그러면,

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})} = K_c[L] \quad (2)$$

\bar{n} : 금속이온 주위의 리간드 평균 배위수

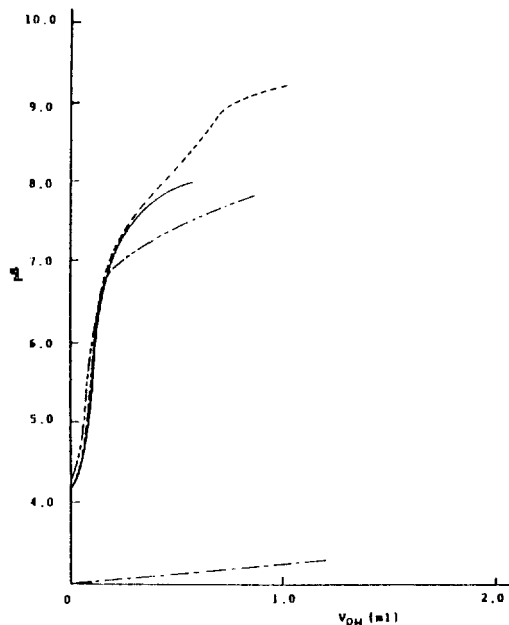


Fig. 2. Titration curves for stability constants of post-transition metal ion with NtnOtnH₄ ligand in aqueous solutions at 25°C (----; Cd²⁺ —; Zn²⁺ - · - ·; Pb²⁺ · · · ·; Hg²⁺).

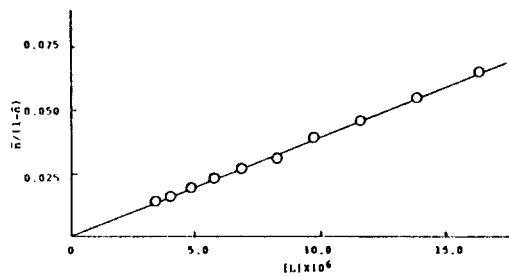


Fig. 3. $\bar{n}/(1-\bar{n})$ vs $[L]$ Plot for stability constant of Cd²⁺ ion with NtnOtnH₄ ligand.

따라서 $\bar{n}/(1-\bar{n})$ 대 $[L]$ 을 도시하면 Fig. 3에서와 같이 직선의 기울기로부터 착물의 안정도상수 K 를 구할 수가 있다.

결과 및 고찰

리간드의 양성자화상수. Table 1은 디아자 크라운 에테르의 고리를 구성하는 원자의 수가 15~18개인 N₂O_m ($m=2, 3$)계 거대고리 리간드의 염산과 질산에 의한 양성자화상수를 나타낸 것이다. Table

1을 보면 염산이나 질산에 의한 양성자화상수는 거의 같았으며, 따라서 리간드의 양성자화에 미치는 음이온의 효과는 거의 없음을 알 수 있다.

한편, 양성자화상수는 리간드의 염기도에 대한 척도가 될 수 있으므로, 리간드의 염기도는 NenOdienH₄ < Ntn(OH)tnOH₄ < NtnOenH₄ < NtnOtnH₄ < NtnOdienH₄임을 알 수가 있다. 리간드의 구조와 염기도간의 관계를 고찰해 보기 위해서, 주개원자의 수는 같으나 고리의 크기가 다른 NtnOenH₄, NtnOtnH₄와, Ntn(OH)OtnH₄(N₂O₂계), 그리고 NenOdienH₄와 NtnOdienH₄(N₂O₃계)의 양성자화상수를 비교하여 보았다.

먼저 N₂O₂계 거대고리 리간드의 양성자화상수를 살펴보면, NtnOenH₄보다 NtnOtnH₄의 양성자화상수가 더 크다. 그러나 Ntn(OH)OtnH₄의 경우는 고리의 크기가 NtnOtnH₄와 같음에도 불구하고 NtnOenH₄보다도 양성자화상수는 더 작다. 이는 리간드의 염기도에 미치는 치환기의 효과를 반영한 것이다. 즉, OH⁻기는 전자를 끌어당기는 치환기이므로 주개원자인 질소의 염기성을 감소시킨 결과라고 해석된다¹⁶.

한편, N₂O₃계 리간드의 경우에는 양성자화상수가 NenOdienH₄보다 NtnOdienH₄가 더 큰 값을 가진다. 이는 두 질소 주개원자가 에틸렌기에 의해 연결된 경우보다 프로필렌기에 의해 연결된 경우가 양성자화가 일어날 때 고리의 비틀림 장애를 덜 받기 때문인 것으로 생각된다.

이상의 결과를 종합해 보면, N₂O_m ($m=2, 3$)계 거대고리 리간드의 염기도는 치환기와 양성자화가 일어날 때의 고리의 비틀림 정도의 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

전이금속착물의 안정도. Table 2는 N₂O_m ($m=2, 3$)계 거대고리 리간드와 전이금속착물의 안정도상수를 나타낸 것이다. Table 2를 보면 모든 거대고리 리간드 착물의 안정도상수는 William-Irving의 순서와 일치하고 있다. 즉, 모든 리간드에서 착물의 안정도상수는 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II)의 순이었다.

또한, N₂O₃계 리간드 착물의 안정도상수는 N₂O₂계 리간드 착물의 값보다 대체로 더 큰 값을 갖는다. 이는 착물 형성시 리간드의 산소원자의 기여 때문에

Table 1. Protonation constants of N_2O_m -Macrocyclic ligands with HCl and HNO_3 in aqueous solutions at 25°C

Macrocycle	Acid			
	HCl		HNO_3	
	log K_{H1}	log K_{H2}	log K_{H1}	log K_{H2}
NtnOenH ₄ (15)	9.54+0.02 (9.69) ^a	7.74+0.03 (7.63) ^a	9.61	7.65
NtnOtnH ₄ (16)	10.1 + 0.2 (9.95) ^a	7.81+0.06 (7.71) ^a	—	—
Ntn(OH)OtnH ₄ (16)	9.35+0.16	7.19+0.1	9.31+0.12	7.16+0.08
NenOdienH ₄ (17)	9.10+0.02	6.66+0.02	9.20+0.07	6.61+0.11
NtnOdienH ₄ (18)	10.1	8.16	9.99+0.04	8.10+0.02

^aG. Anderegg, A. Ekstrom, L. F. Lindoy and R. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2970(1980).

Table 2. Stability constants of the N_2O_m -macrocyclic ligands with transition metal ions in aqueous solutions at 25°C

Macrocycle	Stability constant(log K _s)			
	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
NtnOneH ₄ (15)	3.39+0.06	4.49+0.17	6.94+0.02	4.02+0.03
NtnOtnH ₄ (16)	3.74+0.05	5.02+0.01 (5.2) ^a	7.73+0.01 (7.7) ^a	4.08+0.08
Ntn(OH)OtnH ₄ (16)	3.56+0.17	4.93+0.07	7.31+0.02	3.71+0.01
NenOdienH ₄ (17)	3.82+0.01	5.31+0.15	8.60+0.08	4.07+0.06
NtnOdienH ₄ (18)	3.83+0.04	4.56+0.03	7.74+0.03	4.98+0.06

^aG. Anderegg, A. Ekstrom, L. F. Lindoy, and R. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2970(1980).

나타나는 현상이라고 생각된다. 즉, N_2O_3 계 리간드는 산소 주개원자의 수가 N_2O_2 계 리간드보다 하나 더 많고, 이 산소원자와 금속이온간의 약한 정전기적 인력이 착물 형성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.²⁶

한편, N_2O_2 계 리간드와 Co(II), Ni(II) 및 Cu(II) 착물의 안정도상수를 보면 NtnOenH₄<Ntn(OH)OtnH₄<NtnOtnH₄의 순이었다. 그러나 이들 리간드의 염기도는 Ntn(OH)OtnH₄<NtnOenH₄<NtnOtnH₄이므로 착물의 안정도상수는 리간드의 염기도와는 관계가 없음을 알 수 있다. 더욱이 N_2O_3 계 착물의 안정도상수를 보면, 리간드의 염기도가 더 작은 NenOdienH₄ 착물이 NtnOdienH₄ 착물보다 대체로 더 큰 값을 갖는 것으로 보아 이와 같은 결론을 뒷받침할 수 있다.

다음은 리간드 고리의 크기와 착물의 안정도상수간의 관계를 살펴보았다. 그런데 Table 2를 보면 Ne-

nOdienH₄ 리간드의 모든 착물은 N_2O_m 계 착물 중에서 가장 큰 안정도상수 값을 나타내고 있다. 이는 리간드 고리 크기 효과를 반영한 결과로 생각된다. 즉, Co(II), Ni(II) 및 Cu(II)는 이온의 크기가 거의 같다. 그러므로 금속이온의 크기가 리간드의 고리 크기와 잘 일치할 때 가장 안정한 착물을 형성할 것이다. Henrick 등¹⁵과 Anderegg 등¹⁶ 및 Adam 등⁸은 14~17개의 고리 구성원자를 갖는 N_2O_2 계 거대 고리 리간드와 Ni(II) 이온과의 착물 연구에서, NtnOtnH₄ 착물의 안정도상수가 가장 크며, 이 때 리간드 고리 크기 대 이온 크기의 비가 1에 가장 가깝다고 보고하였다.

따라서 이상의 결과를 종합하면 N_2O_m (m=2, 3)계 거대고리 리간드와 전이금속이온(Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺) 착물의 안정도상수에는 리간드 고리의 크기와 주개 원자의 종류 및 수가 주된 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

한편, Zn(II) 착물의 안정도상수를 보면, 앞에서 설명한 현상과는 다른 경향성을 가진다. 즉, N_2O_2 계와 N_2O_3 계 리간드의 Zn(II) 착물의 안정도상수는 $Ntn(OH)OtnH_4 < NtnOenH_4 \approx NtnOtnH_4 \approx NenOdienH_4 < NtnOdienH_4$ 의 순이고, N_2O_3 계 리간드의 Zn(II) 착물의 안정도상수가 N_2O_2 계 착물의 경우보다 대체로 더 크며, 각 리간드계에서 착물의 안정도는 리간드의 염기도와 일치하는 순위를 가지고 있다.

이와 같은 결과는 착물의 안정도상수에 리간드의 염기도와 고리 크기가 영향을 미치고 있기 때문에 나타나는 것으로 설명된다. 즉, Kodama 등⁵은 12~15개의 고리 구성원자를 갖는 N_4 계 거대고리 리간드의 Hg(II) 착물에 관한 연구에서 이온의 크기가 리간드 고리의 크기보다 더 큰 경우, 거대고리 효과가 나타나지 않음을 지적하였는데, Zn(II) 이온의 이온 반지름은 0.74 \AA 으로써 Ni(II) (0.69 \AA)나 Cu(II) (0.72 \AA)에 비해 큰 값을 가진다. 또한, Henrick 등¹⁵은 14~16개의 고리원자를 갖는 N_2O_2 계 거대고리 리간드와 Ni(II) 이온간의 착물구조에 관한 연구에서 리간드 고리의 크기는 주개원자의 종류에 상관없이 고리 구성원자가 하나 늘어날 때마다 약 0.05 \AA 씩 증가하며, 고리를 구성하는 원자가 16개일 경우 리간드 고리의 지름이 1.40 \AA 임을 보고하였는데, 이들의 연구결과로부터 N_2O_m 계 거대고리 리간드 고리의 크기를 예상할 수 있다. 즉, 리간드 고리의 크기가 $NtnOenH_4$ 는 1.35 \AA , $NtnOtnH_4$ 와 $Ntn(OH)OtnH_4$ 는 1.40 \AA , $NenOdienH_4$ 는 1.45 \AA 그리고 $NtnOdienH_4$ 는 1.50 \AA 정도임을 추측할 수 있다. 또한, Lindoy 등¹⁶은 14~17개의 고리 구성원자를 갖는 N_2O_2 계 거대고리 리간드의 Zn(II) 고체 착물에 관한 X-선 연구에서 Zn(II) 이온은 리간드 고리의 내부에 들어가지 못하고 리간드 고리의 바깥에서 착물을 형성하며, 이 때 착물의 구조는 2개의 질소원자와 2개의 음이온이 배위되는 사면체 구조를 가짐을 보고하였다.

이상의 연구 결과로부터 Zn(II) 이온은 N_2O_2 계 거대고리 리간드와 착물을 형성할 때는 리간드 고리의 바깥에서 착물을 형성할 것이므로 착물의 안정도는 주로 리간드의 염기도에 의해 영향을 받을 것이라는 것을 짐작할 수가 있다. 그러나 N_2O_3 계

Table 3. Stability constants of N_2O_m -macrocyclic ligands with heavy metal ions in aqueous solutions at 25°C

Macrocyclic	Stability constant(log K _f)		
	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
NtnOenH ₄ (15)	3.48+0.06	13.9+0.01	—
NtnOtnH ₄ (16)	3.60+0.08	14.9+0.01	6.22+0.03
Ntn(OH)OtnH ₄ (16)	3.27+0.09	13.3+0.0	4.97+0.03
NenOdienH ₄ (17)	4.54+0.04 ^a	12.9+0.1 ^a	5.00+0.1 ^a
NtnOdienH ₄ (18)	3.91+0.02 ^a	14.6+0.1 ^a	6.65+0.09 ^a

^aJ. Korean Chem. Soc., in press.

리간드와 착물을 형성할 때는 리간드의 고리 크기가 N_2O_2 계 리간드보다는 더 클 것이므로 Zn(II) 이온이 리간드의 고리 내부에 위치한 형태의 착물 형성이 가능할 것으로 추측된다. 따라서 NenOdienH₄ 리간드의 Zn(II) 착물은 리간드의 염기도가 가장 낮음에도 불구하고 안정도상수는 비교적 큰 값을 가지며, NtnOdienH₄ 리간드의 Zn(II) 착물은 리간드의 염기도도 클 뿐만 아니라, 고리의 크기도 충분히 크므로 착물의 안정도상수는 가장 큰 값을 갖는 것으로 생각된다.

후전이금속착물의 안정도상수. Table 3은 N_2O_m ($m=2, 3$)계 거대고리 리간드와 후전이금속이온간의 착물 형성에 대한 안정도상수를 나타낸 것이다. 모든 리간드 착물에서 안정도상수의 크기는 Cd(II) < Pb(II) < Hg(II)의 순이었으며 Hg(II) 이온은 모든 리간드와 매우 안정한 착물을 이루고 있었다.

한편, 리간드 변화에 따른 착물의 안정도상수는 리간드 고리의 크기와는 상관없이 대체적으로 리간드의 염기도와 관계가 있는 것으로 나타났다. 이는 후전이금속이온의 반지름이 Cd²⁺ (0.97 \AA), Hg²⁺ (1.10 \AA) 및 Pb²⁺ (1.20 \AA)로써 리간드의 고리 크기보다 더 크므로, 리간드의 고리 바깥에서 착물을 형성하기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다. 따라서 N_2O_m ($m=2, 3$)계 거대고리 리간드와 후전이금속이온간의 착물 형성에는 리간드의 염기도가 주로 기여한다고 볼 수 있다.

디아자 크라운 에테르-후전이금속착물의 용액에서의 구조. N_2O_2 계 거대고리 리간드-중금속착물의 용액 상의 구조 변화를 조사하기 위해서 NtnOtnH₄

와 $Ntn(OH)OtnH_4$ 리간드를 디메틸술폭시드에 녹인 후 과량의 $ZnCl_2$, $Cd(NO_3)_2$ 및 $Pb(NO_3)_2$ 를 첨가하여 화학적 이동과 짝지움상수의 변화를 조사하였다.

Table 4와 5는 $NtnOtnH_4$ 와 $Ntn(OH)OtnH_4$ 의 후전이금속착물에 대한 화학적 이동의 변화를 보인 것이다. 이들 화학적 이동의 변화는 금속 양이온과 리간드의 주개원자 간의 상호 작용에 의한 수소 핵의 환경 변화에 기인한 것이다. Table 4와 5를 보면 모든 착물에서 산소 주개원자에 인접한 OCH_2 공명선의 화학적 이동은 거의 일정하였으나 질소 주개원자에 인접한 CH_2 와 NCH_2 및 NH 공명선은 모두가 저자기장 방향으로 이동하고 있다. 이들 공

명선의 저자기장 이동은 금속 양이온과 주개원자간의 상호작용으로 주개원자의 전기음성도가 증가한데 기인한 것이다²⁷. 따라서 이들 리간드와 후전이금속 이온간의 착물 형성은 주로 질소원자의 기여라고 볼 수 있다.

한편, 착물 형성시 리간드 구조의 형태 변화는 짝지움상수를 통해서 알아보았다. 일반적으로 크라운 에테르는 착물을 형성함으로써 분자의 유연성이 감소하게 되며, 용액내에서 분자 전체의 유연성은 미시적 관점에서 보아 고리내의 두 인접 메틸렌기에 붙어있는 원자의 부자유회전의 연쇄적인 결과이다. 인접양성자(H-H')사이의 평균 각도가 클수록 리간드 분자는 평면적인 구조보다는 구부러진 입체구조를 갖게되며, 인접한 양성자간의 평균각도와 짝지움상수간의 관계는 Karplus²⁸ 관계식에 의해 정성적으로 설명된다.

Table 6은 $NtnOtnH_4$ 와 $Ntn(OH)OtnH_4$ 리간드의 중금속 착물의 NCH_2*CH_2 와 OCH_2*CH_2 공명선의 짝지움상수의 변화를 나타낸 것이다. 전반적으로 착물의 형성에 따라 짝지움상수는 감소하고 있으며, OCH_2*CH_2 보다는 NCH_2*CH_2 의 감소 폭이 더 크다. Karplus 관계 곡선에 의하면 짝지움상수의 감소는

Table 4. The 1H chemical shift(ppm) of $NtnOtnH_4$ -post-transition metal ion complexes

Complex	Resonance line(ppm)			
	OCH_2	Ar- CH_2	NCH_2	NH
ligand	4.21	3.59	2.46	3.17
Zn(II)	4.21	3.69	2.50	3.29
Cd(II)	4.22	3.83	2.51	3.36
Pb(II)	4.22	3.64	2.50	3.29

Table 5. The 1H chemical shift(ppm) of $Ntn(OH)OtnH_4$ -post-transition metal ion complexes

Complex	Resonance line(ppm)		
	OCH_2	Ar- CH_2	NCH_2
ligand	4.21	3.58	2.44
Zn(II)	4.21	3.78	2.50
Cd(II)	4.23	3.77	2.64
Pb(II)	4.23	3.84	2.65

Table 6. The coupling constants(Hz) of selective resonance lines

Complex	$NtnOtnH_4$		$Ntn(OH)OtnH_4$	
	NCH_2*CH_2	OCH_2*CH_2	NCH_2*CH	OCH_2*CH_2
ligand	6.2	5.9	5.8	5.8
Zn(II)	s	s	s	4.8
Cd(II)	s	5.3	5.5	5.7
Pb(II)	5.9	5.7	5.5	5.7

Table 7. The ^{13}C chemical shift(ppm) of $NtnOtnH_4$ -post-transition metal ion complexes

Complex	Resonance line(ppm)					
	OCH_2	NCH_2	Ar- CH_2	OCH_2*CH_2	NCH_2*CH_2	Aromatic C
ligand	65.9	48.6	47.0	29.4	28.9	156.9, 130.4, 130.0 127.9, 120.8, 114.0
Zn(II)	68.4	44.3	41.8	29.4	18.5	157.3, 130.0, 129.0 123.2, 120.6, 111.5
Pb(II)	66.2	47.2	46.8	29.0	25.7	157.1, 131.0, 129.2 126.7, 120.9, 113.5

Table 8. The ^{13}C chemical shift(ppm) of $\text{Ntn}(\text{OH})\text{OtnH}_4$ -post-transition metal ion complexes

Complex	Resonance Line(ppm)					
	NCH_2^*CH	OCH_2	NCH_2	Ar-CH_2	$\text{OCH}_2^*\text{CH}_2$	Aromatic C
ligand	68.4	65.9	53.0	48.3	29.3	156.9, 130.4, 130.0 128.0, 120.9, 114.0
Zn(II)	67.0	62.3	51.5	45.8	29.0	157.3, 121.1, 129.3 124.1, 130.4, 112.3
Cd(II)	66.8	65.7	51.6	48.1	29.5	157.6, 131.6, 130.0 126.0, 121.6, 113.9
Pb(II)	65.8	65.8	52.3	46.0	28.9	157.0, 131.3, 129.6 125.8, 121.2, 113.6

인접양성자(H-H') 사이의 평균각도가 증가하여 리간드가 더욱 구부러진 구조를 갖게됨을 의미한다.

한편, 착물을 형성한 리간드의 형태가 구부러진 구조를 갖게되면 양의 전하를 갖는 착이온 주위에 밀집하게 되는 음이온의 영향으로 고리를 구성하는 원자의 전기음성도는 증가하게 된다. 이러한 현상은 NMR-스펙트럼에서 공명선의 고자기장 이동으로 나타나게 된다²⁹. 이를 조사하기 위하여 NtnOtnH_4 와 $\text{Ntn}(\text{OH})\text{OtnH}_4$ 리간드와 그 중금속 착물의 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 조사하여 Table 7과 8에 나타내었다.

Table 7과 8을 보면 착물에서 고리를 구성하는 탄소원자의 화학적 이동은 대부분이 고자기장 이동을 하고 있다. 그러나 벤젠고리의 탄소원자 일부가 저자기장 이동을 나타내고 있는데, 이는 착이온과 음이온의 상호작용으로 인한 벤젠 고리 전류의 섭동에 기인한 것으로 생각된다. 따라서 NtnOtnH_4 와 $\text{Ntn}(\text{OH})\text{OtnH}_4$ 리간드는 착물을 형성함에 따라 분자의 평면성이 감소하며 더욱 구부러진 구조를 갖게 된다고 판단된다.

이 연구는 1989년도 한국과학재단의 재정지원으로 이루어졌으므로 저자들은 재단 당국에 감사를 표한다.

인 용 문 헌

1. R. M. Izatt, R. E. Terry, L. D. Hansen, A. G. Avonder, J. S. Bradshaw, N. K. Dalley, T. E. Jensen, J. J. Christensen, and B. L. Haymore, *Inorg. Chim. Acta*, **30**, 1(1978).
2. J. G. Desreux, E. Merciny, and M. F. Loncin, *Inorg. Chem.*, **20**, 987(1981)
3. L. S. Sokol, L. A. Ochrymowycz, and D. B. Rorbacher, *Inorg. Chem.*, **20**, 3189(1981)
4. F. Arnaud-Neu, M. J. Schwing-Weill, R. Louis, and R. Weiss, *Inorg. Chem.*, **18**, 2958(1979)
5. M. Kodama and E. Kimura, *J. C. S. Dalton*, 2335 (1976).
6. L. G. Armstrong and L. F. Lindoy, *Inorg. Chem.*, **14**, 1322(1975).
7. L. G. Armstrong, L. F. Lindoy, M. Mcpartlin, G. M. Mockler, and P. A. Tasker, *Inorg. Chem.*, **16**, 1665(1977).
8. K. R. Adam, L. F. Lindoy, R. J. Smith, G. Anderegg, K. Henrick, M. McPartlin, and P. A. Tasker, *J. C. S. Chem. Comm.*, 812(1979).
9. K. R. Adam, G. Anderegg, L. F. Lindoy, H. C. Lip, M. McPartlin, J. H. Rea, R. J. Smith, and P. A. Tasker, *Inorg. Chem.*, **19**, 2956(1980).
10. K. R. Adam, L. F. Lindoy, H. C. Lip, J. H. Rea, B. W. Skelton, and A. H. White, *J. C. S. Dalton*, 74(1981).
11. L. A. Drummond, K. Henrick, M. J. L. Kanagasundaram, L. F. Lindoy, M. McPartlin, and P. A. Tasker, *Inorg. Chem.*, **21**, 3923(1982).
12. H. J. Goodwin, K. Henrick, L. F. Lindoy, M. McPartlin, and P. A. Tasker, *Inorg. Chem.*, **21**, 3261(1982).
13. 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).

14. C. W. G. Ansell, K. P. Dancey, M. McPartlin, P. A. Tasker, and L. F. Lindoy, *J. C. S. Dalton*, 1789 (1983).
15. K. Henrick, L. F. Lindoy, M. McPartlin, P. A. Tasker, and M. P. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1641 (1984).
16. G. Anderegg, A. Ekstrom, L. F. Lindoy, and R. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2670(1980).
17. L. F. Lindoy, H. C. Lip, L. F. Power, and J. H. Rea, *Inorg. Chem.*, **15**, 1724(1976).
18. A. Ekstrom, L. F. Lindoy, H. C. Lip, R. J. Smith, H. J. Goodwin, M. McPartlin, and P. A. Tasker, *J. C. S. Dalton*, 1027(1979).
19. A. Ekstrom, L. F. Lindoy, and R. J. Smith, *Inorg. Chem.*, **19**, 724(1980).
20. L. F. Lindoy and R. J. Smith, *Inorg. Chem.*, **20**, 1314(1981).
21. L. F. Lindoy, H. C. Lip, J. H. Rea, R. J. Smith, K. Henrick, M. McPartlin, and P. A. Tasker, *Inorg. Chem.*, **19**, 3360(1980).
22. F. Wada and T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 421(1980).
23. D. Live and S. I. Chan, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3769(1976).
24. P. G. Grimsley, L. F. Lindoy, H. C. Lip, R. J. Smith, and J. T. Baker, *Aust. J. Chem.*, **30**, 2095 (1977).
25. N. T. Beck, "The Chemistry of Complex Equilibria", Van Nostrand Reinhold, London, 1970.
26. C. G. Chang, Y. K. Shin, and S. J. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **30**, 526(1986).
27. K. H. Wong, G. Konizer, and J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 666(1970).
28. R. M. Silverstein, *J. Chem. Ed.*, **57**, 343(1980).
29. G. A. Melson, "Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds", Chap.9, Plenum Press, New York, 1979.