

거대세고리와 거대네고리 리간드의 니켈(II) 및 구리(II) 착물의 합성과 니켈(II) 착물의 평면사각형-팔면체 평형

姜信杰[†] · 鄭守熒

대구대학교 자연과학대학 화학과

(1991. 4. 8 접수)

Macrotri- and Macrotera-cyclic Ni(II) and Cu(II) Complexes. Synthesis of the Complexes and the Square Planar-Octahedral Equilibrium of the Ni(II) Complexes

Shin-Geol Kang[†] and Soo-Kyung Jung

Department of Chemistry, Taegu University, Kyungsan 713-714, Korea

(Received April 8, 1991)

요 약. 포름알데히드, 테트라아민류 및 디아민류의 Ni(II) 또는 Cu(II) 이온 존재하에서의 주형축합 반응으로부터 헥사아자 거대세고리 및 거대네고리 리간드의 평형사각형 착물 $[M(L)]^{2+}$ ($M=Ni(II)$ 또는 $Cu(II)$; $L=4$ -메틸-1,3,6,8,11,14-헥사아자트리시클로[12,2,1,1^{8,11}]옥타데칸(C), 1,3,10,12,15,18-헥사아자테트라시클로[6,2,1,1^{12,15},0^{4,9}]도코산(D), 4-메틸-1,3,6,8,12,15-헥사아자트리시클로[13,3,1,1^{8,12}]에이코산(F) 또는 1,3,10,12,16,19-헥사아자테트라시클로[17,3,1,1^{12,16},0^{4,9}]테트라코산(G))를 합성하였다. 이들 착물의 여섯 원자 킬레이트고리에는 두개 씩의 1,3-디아자시클로펜탄 또는 1,3-디아자시클로헥산 고리가 있다. C와 F의 착물의 다섯원자 킬레이트고리에는 메틸기가 그리고 D와 G의 경우에는 시클로헥산 고리가 있다. 이들 니켈(II) 및 구리(II) 착물의 합성과 특성, 그리고 수용액에서의 $[Ni(L)]^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons [Ni(L)(H_2O)_2]^{2+}$ 의 평형에 미치는 리간드 구조의 영향이 논의 된다.

ABSTRACT. Template condensation reactions of formaldehyde with appropriate tetramines and diamines in the presence of Ni(II) or Cu(II) ion produce square planar complexes of hexaaza macrotricyclic and macrotetracyclic ligands $[M(L)]^{2+}$ ($M=Ni(II)$ or $Cu(II)$; $L=4$ -methyl-1,3,6,8,11,14-hexaazatrimethylcyclo[12,2,1,1^{8,11}]octadecane(C), 1,3,10,12,15,18-hexaazatetracyclo[16,2,1,1^{12,15},0^{4,9}]docosane(D) 4-methyl-1,3,6,8,12,15-hexaazatrimethylcyclo[13,3,1,1^{8,12}]eicosane(F), or 1,3,10,12,16,19-hexaazatetracyclo[17,3,1,1^{12,16},0^{4,9}]tetracosane(G). These complexes contain two 1,3-diazacyclopentane or 1,3-diazacyclohexane rings in the six-membered chelate rings. The complexes of C and F contain one methyl group and those of D and G one cyclohexane ring in the five-membered chelate ring. Synthesis and characterization of the Ni(II) and Cu(II) complexes are presented. The effects of the ligand structure on the equilibrium $[Ni(L)]^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons [Ni(L)(H_2O)_2]^{2+}$ in aqueous solutions are described.

서 론

거대고리 리간드의 전이금속 착물들은 비고리(non-cyclic) 킬레이트 착물에서는 보기 어려운 특이한 속도론적, 열역학적 및 전기화학적 특성을 나타내는 경우가¹⁻⁵ 많으므로 많은 반응의 촉매로의 이용가능성이 높을 뿐 아니라⁶⁻⁹ 생체내의 거대고리

화합물의 모델로도 이용되고 있다¹⁰⁻¹². 거대고리 착물의 이러한 특성 및 응용성은 리간드의 구조에 크게 영향을 받으므로 새로운 구조의 거대고리 착물의 합성에 대한 관심이 높다.

최근 아민류와 포름알데히드의 주형축합반응으로 부터 A, B 및 E(Fig. 1)의 Ni(II)와 Cu(II) 착물들이

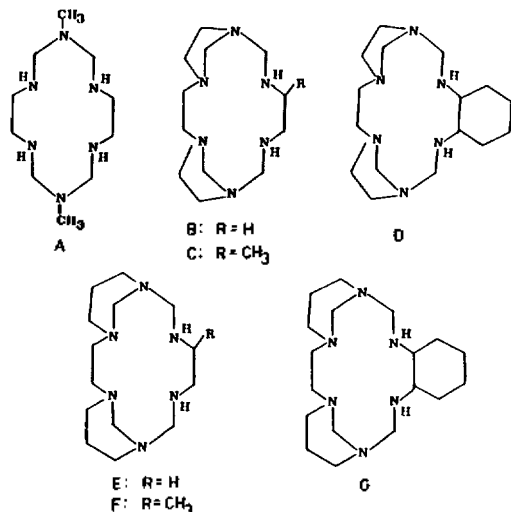


Fig. 1. Structures of the ligands.

합성된 바 있다^{13,14}. 이들 세 리간드의 착물은 모두 5-6-5-6 킬레이트 고리배열을 하고 있지만, 여섯 원자 킬레이트 고리에 6각형의 1,3-디아자시클로hex산 고리가 있는 E의 착물의 리간드장의 세기는 A의 착물이나¹³ 5각형의 1,3-디아자시클로hex탄 고리가 있는 B의 착물보다 약하며 M-N 결합길이도 B의 경우보다 길게 나타나는 등¹⁴ 거대고리 착물의 성질들은 리간드내의 작은 고리의 존재 여부와 그 크기에 영향을 받는 것으로 나타났다.

본 연구에서는 거대고리의 다섯원자 킬레이트고리에 있는 시클로hex산 고리가 착물의 성질에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 여러 아민과 포름알데히드의 주형축합반응으로부터 새로운 거대네고리 리간드인 1,3,10,12,15,18-헥사아자테트라시클로[16,2,1,1^{12,16},0^{4,9}]도코산(D)과 1,3,10,12,16,19-헥사아자테트라시클로[17,3,1,1^{12,16},0^{4,9}]테트라코산(G)의 Ni(II) 및 Cu(II) 착물을 합성하였다. 아울러 다섯원자 킬레이트고리의 탄소원자에 메틸기가 결합된 4-메틸-1,3,6,8,11,14-헥사아자트리시클로[12,2,1,1^{8,11}]옥타데칸(C)과 4-메틸-1,3,6,8,12,15-헥사아자트리시클로[13,3,1,1^{8,12}]에이코산(F)의 착물도 합성하여 리간드의 구조에 따른 착물의 성질을 비교하여 보았다.

실 험

시약 및 기기

화합물의 합성에 이용된 금속염, 아민류, 포름알데히드 및 용매 등은 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다. 화합물의 적외선 흡수스펙트럼과 전자스펙트럼은 각각 Shimadzu IR-440 Spectrophotometer 및 Perkin-Elmer Lambda 5 UV/vis Spectrometer로부터 얻었다. 전기전도도는 Metrohm Herisau Conductometer E518를 이용하여 측정하였다. ¹H- 및 ¹³C-NMR 스펙트럼은 Bruker WP 300 및 80 FT-NMR Spectrometer를 사용하여 얻었다. 화합물의 원소분석은 (주)코오롱 기술연구소에 의뢰하였다. Ni(II) 착물의 평면사각형-팔면체 평형의 평형상수를 구하기 위한 가시광선 흡수스펙트럼의 흡광도 측정은 15~35℃ 범위의 온도에서 행하였다. 측정시의 온도는 순환항온조를 이용하여 일정하게 유지시켰다. 착물의 산화-환원 전위는 Yanaco Voltammetric Analyzer P-1000과 FG-121B Function Generator 그리고 Watanabe X-Y Recorder를 이용하여 순환전압-전류법으로 측정하였다. 작업전극과 보조전극은 백금을, 기준전극으로는 포화카로멜전극(SCE)을 사용하였다. 측정은 20±1℃의 아세트니트릴 용액에서 행하였으며 시료와 지지 전해질인 (n-Bu)₄ NClO₄의 농도는 각각 1.0×10⁻³ 및 0.1 M이었다.

합 성

[Ni(C)](ClO₄)₂·H₂O. NiCl₂·6H₂O(6.0 g, 0.025 mol)를 용해시킨 메탄올용액(50 ml)에 82% 1,4,7,10-테트라아자데칸(2,2,2-tet)(4.4 ml, 0.025 mol), 99% 1,2-디아미노프로판(2.2 ml, 0.025 mol) 및 36% 포름알데히드(12.0 ml, 0.125 mol)를 저어주면서 가한다. 이 용액을 약 20시간 동안 환류시키면 용액의 색깔은 어두운 노랑색으로 변한다. 반응혼합물을 실온으로 식힌 다음 과량의 LiClO₄를 가하여 냉장고에 보관하면 노랑색의 침전물이 생성된다. 이 고체생성물을 여과하고 메탄올로 세척한 다음 뜨거운 증류수에서 재결정하였다. 수율: ~20%. Anal. Calcd for C₁₂H₃₀N₆NiCl₂O₉: C, 28.7; H, 5.56; N, 15.4%. Found: C, 29.3; H, 5.95; N, 14.8.

[Ni(D)](ClO₄)₂. 이 화합물은 1,2-디아미노프로판 대신 85% 1,2-디아미노시클로hex산(3.4 ml, 0.025 mol)을 반응시켜서 [Ni(C)](ClO₄)₂·H₂O의 합성과 같은 과정으로 합성하였다. 생성물인 노랑색의 고

체는 뜨거운 증류수-아세트니트릴(4 : 1) 혼합용액에서 재결정하여 메탄올로 세척한 다음 공기중에서 건조시켰다. 수율 : ~10%.

$[\text{Ni}(\text{F})](\text{ClO}_4)_2$. 이 화합물은 2,2,2-tet 대신 95% 1,5,8,12-테트라아자도데칸(3,2,3-tet)(4.5 ml, 0.025 mol)을 반응시켜서 $[\text{Ni}(\text{C})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 경우와 같은 방법으로 합성하였다. 주황색의 고체생성물은 뜨거운 증류수에서 재결정하였다. 수율 : ~30%. Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{NiCl}_2\text{O}_8$: C, 32.5 ; H, 5.83 ; N, 15.2%. Found : C, 31.9 ; H, 6.15 ; N, 15.2%.

$[\text{Ni}(\text{G})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 이 화합물은 2,2,2-tet와 1,3-디아미노프로판 대신 각각 95% 3,2,3-tet(4.5 ml, 0.025 mol)와 85% 1,2-디아미노시클로헥산(3.4 ml, 0.025 mol)를 반응시켜서 $[\text{Ni}(\text{C})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 합성과 유사한 방법으로 합성하였다. 주황색의 고체생성물은 뜨거운 증류수-아세트니트릴(4 : 1) 혼합용액에서 재결정하였다. 수율 : ~15%. Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{NiCl}_2\text{O}_9$: C, 35.3 ; H, 6.21 ; N, 13.7%. Found : C, 34.9 ; H, 6.50 ; N, 13.1%.

$[\text{Ni}(\text{L})](\text{PF}_6)_2 (\text{L}=\text{C, D, F, or G})$. 약 15 ml의 따뜻한 아세트니트릴에 0.5 g의 $[\text{Ni}(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ 를 가한 혼합물에 과량의 NH_4PF_6 를 가하면, 착물은 용해되고 흰색의 NH_4ClO_4 가 침전된다. 이 혼합물을 여과한 후 여과액에 약 30 ml의 증류수를 가한 다음 실온에서 방치하면 노랑색 또는 주황색 침전물이 생성된다. 이 고체생성물은 여과하여 메탄올로 세척한 다음 공기중에서 건조시켰다. Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{NiP}_2\text{F}_{12}([\text{Ni}(\text{D})](\text{PF}_6)_2)$: C, 29.2 ; H, 4.90 ; N, 12.8%. Found : C, 29.5 ; H, 4.80 ; N, 12.2%.

$[\text{Cu}(\text{C})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 약 40 ml의 메탄올에 $\text{Cu}(\text{OAc}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5.0 g, 0.025 mol)을 녹인 다음 82% 2,2,2-tet(4.4 ml, 0.025 mol), 92% 1,2-디아미노프로판(2.2 ml, 0.025 mol) 및 36% 포름알데히드(12.0 ml, 0.125 mol)을 가하고 약 12시간 동안 환류시키면 용액의 색깔은 진한 청색으로 변한다. 이 반응혼합물을 약 3시간 더 환류시킨 후 실온에서 식히고 과량의 HClO_4 를 저어주면서 가한 다음 냉장고에 보관하면 빨강색의 결정이 생성된다. 이 생성물은 여과하여 메탄올로 세척하고 뜨거운 증류수에서 재결정하여 공기중에서 건조시켰다. 수율 : ~15%. Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{CuCl}_2\text{O}_9$: C, 28.4 ; H, 5.51

; N, 15.3%. Found : C, 28.6 ; H, 5.99 ; N, 15.5%.

$[\text{Cu}(\text{D})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 이 착물은 1,2-디아미노프로판 대신 85% 1,2-디아미노시클로헥산(3.4 ml, 0.025 mol)을 반응시켜서 $[\text{Cu}(\text{C})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 합성과 유사한 방법으로 합성하였다. 생성물인 자주색고체는 뜨거운 물-아세트니트릴(5 : 1) 혼합용액에서 재결정하였다. 수율 : ~10%. Anal. Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{CuCl}_2\text{O}_9$: C, 32.6 ; H, 5.77 ; N, 14.33%. Found : C, 32.7 ; H, 5.60 ; N, 14.1%.

$[\text{Cu}(\text{F})](\text{ClO}_4)_2$. 이 화합물은 2,2,2-tet 대신 95% 3,2,3-tet(4.5 ml, 0.025 mol)를 사용하여 $[\text{Co}(\text{C})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 합성과 유사한 방법으로 합성하였다. 빨강색의 고체생성물은 뜨거운 증류수에서 재결정하였다. 수율 : ~20%. Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{CuCl}_2\text{O}_8$: C, 32.2 ; H, 5.78 ; N, 15.1%. Found : C, 31.7 ; H, 6.05 ; N, 15.4%.

$[\text{Cu}(\text{G})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 이 화합물은 2,2,2-tet 대신 95% 3,2,3-tet(4.5 ml, 0.025 mol)를 그리고 1,2-디아미노프로판 대신 85% 1,2-디아미노시클로헥산(3.4 ml, 0.025 mol)를 반응시켜서 $[\text{Cu}(\text{C})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 합성과 유사한 방법으로 합성하였다. 수율 : ~10%. Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{CuCl}_2\text{O}_9$: C, 35.0 ; H, 5.83 ; N, 13.6%. Found : C, 35.1 ; H, 6.10 ; N, 13.6%.

결과 및 고찰

착물의 합성 및 성질. 테트라아민(2,2,2-tet 또는 3,2,3-tet), 디아민(1,2-디아미노프로판 또는 1,2-디아미노시클로헥산) 및 과량의 포름알데히드를 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 함께 메탄올용액에서 환류시킨 다음 과량의 HClO_4 나 LiClO_4 를 가하면 새로운 Ni(II) 착물 $[\text{Ni}(\text{L})](\text{ClO}_4)_2 (\text{L}=\text{C, D, F 또는 G})$ 가 노랑색 또는 주황색 고체로 생성된다. 빨강색의 구리(II) 착물 $[\text{Cu}(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ 은 $\text{Cu}(\text{OAc}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 금속염으로 반응시켜서 Ni(II) 착물의 합성과 유사한 방법으로 합성하였다. 이들 Ni(II) 및 Cu(II) 착물의 생성경로는 B 또는 E의 경우와¹⁴ 유사할 것으로 보인다. 그러나 생성물의 수율은 10~30% 정도로서 B나 E의 착물의 50~80%¹⁴보다 낮았다.

합성된 Ni(II) 및 Cu(II) 착물들은 모두 물, 니

Table 1. Spectral and molar conductance data of the Ni(II) and Cu(II) complexes of the macrotri- and macrotetra-cyclic ligands

Complex	IR spectra $\nu_{N-H}, \text{cm}^{-1}$	Electronic spectra ^a $\lambda_{max}, \text{nm}(\epsilon, \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$		Molar conductance ^b $\Lambda_M, \text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$
[Ni(B)](ClO ₄) ₂ ^c	3170		456(89) ^g	
[Ni(C)](ClO ₄) ₂	3195	461(116)	460(113) ^g	231
[Ni(D)](ClO ₄) ₂	3180	459(122)	456(121) ^g	201
[Ni(E)](ClO ₄) ₂ ^c	3215		471(50) ^g	
[Ni(F)](ClO ₄) ₂	3230	473(99)	466(47) ^g	198
[Ni(G)](ClO ₄) ₂	3225	476(90)	468(27) ^g	196
[Cu(B)](ClO ₄) ₂ ^c	3165	485(155)	506(155) ^g	
[Cu(C)](ClO ₄) ₂	3195	485(158)	510(174) ^g	215
[Cu(D)](ClO ₄) ₂	3190	486(159)	511(189) ^g	207
[Cu(E)](ClO ₄) ₂ ^c	3225		527(122) ^g	
[Cu(F)](ClO ₄) ₂	3235	508(124)	531(130) ^g	208
[Cu(G)](ClO ₄) ₂	3240	510(128)	530(157) ^g	197

^aIn nitromethane solutions at 25°C otherwise unspecified, ^bIn aqueous solutions at 25°C, ^cRef. 14.

트로메탄, 아세토니트릴 및 DMF 등의 극성용매에는 용해되지만, 메탄올 등에는 용해되지 않는다. 또 정성적으로 측정할 물에 대한 용해도는 리간드의 구조에 영향을 받으며 B>C>D 및 E>F>G의 순으로 감소하였다. 이들 착물은 B, E 및 다른 거대고리 착물들과¹³⁻¹⁵ 같이 비교적 진한 산 용액에서도 매우 느리게 해리된다. 즉 0.3M 질산 수용액에서 가시광선 스펙트럼의 흡광도의 변화로부터 이들 착화합물(2.0×10⁻³M)의 분해속도를 측정된 결과, 20°C에서 100시간 동안 단지 3~20%의 화합물만이 분해되었다.

착물의 적외선 및 가시광선 흡수스펙트라의 데이터와 물 전도도는 Table 1에 요약하였다. 각 용액에서 [M(L)](ClO₄)₂(M=Ni(II) 또는 Cu(II); L=C, D, F, 또는 G)의 물 전도도는 1:2 이온 화합물에 해당하는 값을 보여 준다. 적외선 흡수스펙트럼에서는 착물의 리간드에 있는 배위된 이차아민의 N-H 신축진동이 3200 cm⁻¹ 근처에서 강하게 나타났으며 일차아민기에 해당하는 피크는 나타나지 않았다. 그런데, F와 G의 Ni(II) 및 Cu(II) 착물의 N-H 신축진동 에너지는 모두 3200 cm⁻¹ 이상의 값을 보여 3200 cm⁻¹ 미만의 값을 나타내는 C와 D의 경우보다 높으며, 그 차이도 비교적 크다. 이는 여섯 원자 킬레이트고리에 1,3-디아자시클로헥산 고리가 있는 F와 G의 착물의 M-N 결합의 세기가 1,3-디아자시클로펜탄 고리가 있는 B 및 C의 경우

보다 약하기 때문이라 생각된다. 그러나 B, C 및 D 상호간과 E, F 및 G 상호간의 N-H 신축진동에 너지는 서로 유사한 값을 보이므로 다섯원자 킬레이트 고리에 있는 메틸기나 시클로헥산 고리의 영향은 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 또 음이온인 ClO₄⁻의 피크는 1100 cm⁻¹ 근처에서 강하고 넓게 나타났는데, 이 피크의 분리현상이 나타나지 않음으로 보아 고체상태에서도 ClO₄⁻는 금속이온에 배위되지 않은 상태로 있음을 알 수 있다. 니트로메탄 용액에서의 가시광선 흡수스펙트럼에서 C와 D의 Ni(II) 착물의 d-d 전이는 460 nm(ε=120 M⁻¹ cm⁻¹) 근처에서 그리고 Cu(II) 착물의 경우에는 485 nm(ε=158 M⁻¹ cm⁻¹)에서 한개 씩 넓게 나타났는데, 이는 B나 다른 14각형 헥사아자 거대고리 리간드의 네 개의 질소원자가 5-6-5-6 킬레이트 배열로 평면사각형 구조의 Ni(II) 또는 Cu(II) 착화합물의 스펙트럼과 유사하다¹³⁻¹⁵. 1,3-디아자시클로헥산 고리가 있는 F와 G의 Ni(II) 및 Cu(II) 착물은 d-d 전이에 의한 흡수 봉우리는 C나 D의 경우보다 10 nm 이상 장파장에서 나타났는데, 이 결과로부터 F와 G의 리간드장의 세기가 1,3-디아자시클로펜탄 고리가 있는 C와 D보다 약함을 알 수 있다. 그러나 C와 D 착물은 B의 경우와 그리고 F와 G의 착물은 E의 경우와 각각 유사한 d-d 전이 에너지를 보이므로, 다섯 원자 킬레이트고리에 있는 메틸기나 시클로헥산 고리의 리간드장에 미치는 영향은 거의

Table 2. ¹³C-NMR spectral data of [Ni(L)](PF₆)₂ in CD₃NO₂ solutions

L	δ, ppm						
	N-C-N		N-C-C-C-N		-CH ₂ or cyclohexane ring		other
B ^a	70.7	76.1					47.8 48.8 55.8 55.9
C	70.9	72.3			14.1		49.4 49.8 55.5 55.6
	76.7	77.2					56.9 57.4 58.3
D ^a	70.9	77.0			25.0	31.1 65.3	49.7 57.0 57.5
E	71.0	74.8	24.3				48.4 49.3 57.0 58.2
	69.7	71.1	24.3	24.5	14.2		48.4 48.6 55.9 57.2
F	74.7	75.0					57.3 57.9 58.9
	69.2	74.6	24.5		25.2	31.5 64.5	48.6 57.0 58.4

^aRef. 14.

나타나지 않음을 알 수 있다.

CD₃NO₂ 용액에서 얻은 [Ni(L)](PF₆)₂(L=C, D, F, G)의 ¹³C-NMR 스펙트럼의 데이터는 Table 2에 요약하였는데 피이크의 수와 위치는 각 리간드의 구조와 일치한다. 이들 화합물의 N-C-N 사슬에 있는 탄소의 피이크는 D와 G의 경우에는 두 종류의 피이크가 그리고 C와 F의 경우에는 네 개의 피이크가 69~77 ppm 사이에 나타났다. C와 F의 메틸기의 탄소 피이크는 각각 14.1 및 14.2 ppm에서 나타났다으며 D와 G의 시클로헥산 고리내의 세 종류의 탄소 피이크는 25, 31 및 65 ppm 근처에서 나타났다. N-C-C-C-N 사슬내의 중심에 있는 탄소의 피이크는 24 ppm 부근에서 두 개(F) 또는 하나(G)로 나타났다. 또 N-C-C-N 사슬의 탄소와 N-C-C-C-N 사슬의 질소원자와 결합된 탄소의 피이크들은 47~60 ppm 사이에서 나타났다.

순환전압-전류법에 의하여 측정된 Ni(II) 착물의 산화 및 환원 전위는 Table 3과 같다. C와 D의 착물의 산화 및 환원전위는 B와 그리고 F와 G의 착물은 E의 경우와 각각 매우 유사한 값을 보이는 것으로 보아, 이들 리간드에 있는 메틸기나 시클로헥산 고리가 Ni(II) 착물의 산화 및 환원에도 거의 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

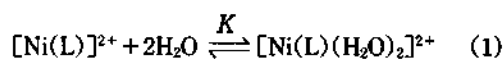
Ni(II) 착물의 평면사각형-팔면체 평형. Table 1에서 Ni(II) 착물의 수용액에서의 물 흡광도는 대체로 니트로메탄 용액에서 보다 낮은 값을 보이므로, 다른 많은 거대고리 리간드의 Ni(II) 착물의 경우와 같이^{13,16-24}, B~G의 Ni(II) 착물도 수용액에서 평면사각형의 [Ni(L)]²⁺와 물 분자가 축방향으로 배

Table 3. Redox potentials (V vs. SCE) for the Ni(II) complexes^a

L	[Ni(L)] ²⁺ → [Ni(L)] ³⁺	[Ni(L)] ²⁺ → [Ni(L)] ⁺
B ^a	+1.43(i) ^b	-1.25
C	+1.42(i) ^b	-1.28
D	+1.39(i) ^b	-1.26
E ^a	+1.25	-1.14
F	+1.24	-1.15
G	+1.21	-1.16

^aMeasured in 0.1 M (n-Bu)₄NClO₄ acetonitrile solutions. ^bi=irreversible. (Ref. 14).

위된 팔면체의 [Ni(L)(H₂O)₂]²⁺가 식 (1)과 같은 평형혼합물로 존재함을 알 수 있다.



이미 보고된 방법으로부터^{13,16-19} 구한 식 (1)의 평형상수(K)와 ΔH° 및 ΔS°값들은 Table 4와 같다. 평면사각형 착물에 두 개의 물분자가 배위되는 과정은 흡열과정이며 엔트로피도 감소하여 ΔH°와 ΔS°는 모두 음의 값을 보여주는데 이는 다른 거대고리 착물에 대한 결과와^{13,16-24} 일치한다.

일반적으로 용액 중에서의 평면사각형-팔면체 평형에서는 거대고리 리간드의 고리가 클수록, 용매 분자와 리간드간의 입체적인 장애가 약할수록 그리고 용매분자와 리간드의 이차 아민기와의 상호작용이 약할수록 용매분자의 축방향 배위가 용이할 것으로 기대된다^{17,19-23}. 1,3-디아자시클로펜탄 고리가 있는 Ni(II) 착물은 수용액에서 90% 이상이 물분

Table 4. Equilibrium constants and thermodynamic parameters for $[\text{Ni(L)}]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ni(L)(H}_2\text{O)}_2]^{2+}$ system at 25°C.

L	K^a	$-\Delta H^\circ$ kcal·mol ⁻¹	$-\Delta S^\circ$ cal·mol ⁻¹ K ⁻¹
A ^b	0.44(30)	4.3	15.3
B ^c	0.07(7)	3.1	15.9
C	0.03(3)		
D	(<1)		
E ^c	0.64(39)	5.9	20.9
F	1.10(52)	6.3	21.1
G	2.33(70)	6.2	19.3

^aPercent of the octahedral species in parenthesis. ^bRef. 13. ^cRef. 14.

자가 배위되지 않은 상태로 존재하는데, K 값은 A의 경우¹³보다 현저히 작으며 리간드의 구조에 따라 $B > C > D$ 의 순으로 감소하는 경향을 보인다. 이 결과는 이들 리간드의 소수성 그룹과 축방향의 물분자간의 입체적인 장애가 A의 경우보다 클 뿐 아니라 $B < C < D$ 의 순으로 커지기 때문인 것으로 생각된다. 그러나, 1,3-디아자시클로hex산 고리가 있는 E~F의 경우에는 K 값이 A와 유사하거나 더 크며 $E < F < G$ 의 순으로 비교적 큰 폭으로 증가하는 등 B~D의 결과에서 기대한 것과는 상반되는 특이한 경향을 보여 주었다. 또 이들 착물의 경우 ΔH° 와 ΔS° 값도 A와 B보다 크다. 이 결과로부터 E~G의 착물의 평형에는 B~D의 경우와는 다른 요인이 보다 중요하게 작용하고 있음을 알 수 있다. 그런데, $[\text{Ni(E)}](\text{ClO}_4)_2$ 의 Ni-N 결합길이는 1.95Å으로 $[\text{Ni(B)}](\text{ClO}_4)_2$ 의 1.92Å보다 길므로¹⁴, F와 G의 착물의 Ni-N 결합길어도 C와 D의 경우보다 길 것으로 생각된다. 또 리간드에 있는 메틸기나 시클로hex산 고리가 착물의 스펙트럼이나 산화 및 환원전위 등에 거의 영향을 미치지 않았으므로, Ni-N 결합길이에 미치는 이들의 영향도 거의 없을 것으로 생각된다. 따라서 B~D의 착물 상호간이나 E~F 착물 상호간의 Ni-N 결합길이는 서로 유사할 것으로 기대된다. 평면사각형의 Ni(II) 거대고리 착물이 팔면체 구조로 바뀌면 Ni-N 결합 길이가 길어져야 하는데, 고리의 크기가 클수록 이 과정이 용이한 것으로 알려져 있다¹⁶⁻²⁵. 또 고리가 크면 축방향에 배위된 물분자와 리간드간의 입체적인 장애도 감소하므로,

E~G의 착물의 K 값이 B~D보다 현저히 큰 이유는 고리가 크기 때문인 것으로 생각된다. K 값이 리간드의 구조에 따라 $E < F < G$ 의 순으로 증가하는 경향으로부터, F와 G에 있는 메틸기와 시클로hex산 고리는 축방향에 배위된 물분자와의 직접적인 입체 장애를 거의 일으키지 않음을 알 수 있다. 반면, 이들은 리간드의 이차 아민기와 가까이 있으므로 이 이차아민과 물 분자간의 수소결합 등의 상호작용에는 비교적 큰 영향을 줄 수 있을 것으로 보인다. 즉 물분자의 축방향 배위가 $E < F < G$ 의 순으로 용이해지는 주 이유는 물 분자와 이차 아민간의 상호작용이 주변의 입체적인 영향으로 $E > F > G$ 의 순으로 약해지기 때문일 것으로 생각된다.

평면사각형 Ni(II) 착물의 축방향에 물분자가 배위되어 팔면체 구조로 바뀌기 위해서는 평면의 Ni-N 결합길이가 길어지는 흡열과정과 축방향에 두 개의 Ni-OH₂ 결합이 생성되는 발열과정을 함께 거쳐야 하는데, ΔH° 가 음의 값을 보이는 것은 결합 생성에 따른 발열과정의 영향이 보다 크기 때문으로 설명되어 왔다¹⁶⁻¹⁹. 따라서 E~G의 착물에 대한 ΔH° 가 A나 B의 경우 보다 큰 음의 값을 보이는 이유는 이들 착물의 Ni-N 결합길이가 더 길고 그에 따라 리간드와 배위된 입체장애도 감소하여 보다 강한 Ni-OH₂ 결합이 생성될 수 있기 때문이라 볼 수 있다. ΔS° 가 음의 값을 보이는 것은 평형에서 두 개의 물 분자가 축방향으로 배위되기 때문인데, 이 값의 크기는 배위된 물분자와 주변의 다른 물 분자간의 수소결합 등의 상호작용의 정도에도 비교적 큰 의존성을 보이는 것으로 알려졌다^{14,22}. E~G 착물이 A와 B의 경우 보다 큰 엔트로피의 변화를 보이는 이유도 이 수소결합 정도의 차이 때문인 것으로 볼 수 있다. 즉 E~G의 착물의 경우 A나 B의 경우 보다 입체적인 장애가 약하여 배위된 물분자와 주변의 물분자간의 수소결합이 더 용이할 것으로 기대된다.

결 론

B나 E의 Ni(II) 및 Cu(II) 착물의 다섯원자 킬레이트고리에 메틸기가 치환되거나 시클로hex산 고리가 형성되더라도 리간드장의 세기에는 큰 변화가 없음을 알았다. 이러한 리간드 구조의 변화가 Ni(II)

착물의 산화 및 환원 전위에도 거의 영향을 미치지 않지만, 식 (1)의 평형에 미치는 영향은 비교적 큼을 알 수 있었다. 또 이 평형의 K 값이 리간드의 구조에 따라 $B > C > D$ 및 $E < F < G$ 의 순서로 각각 증가 및 감소하는 결과로부터, B와 E의 다섯 원자 킬레이트 고리내의 구조의 변화가 평형에 미치는 영향은 서로 다름을 알았다. 즉, B~D의 Ni(II) 착물에 대한 수용액에서의 물분자의 축방향 배위에는 리간드와 물 분자간의 직접적인 입체장애가 중요한 요인으로 작용하지만, Ni-N 결합길이가 더 긴 E~G의 경우에는 물 분자와 배위된 이차아민과의 상호작용의 영향이 보다 중요해짐을 알았다.

인 용 문 헌

- (a) R. M. Clay, M. Micheloni, P. Paoketti, and W. V. Steele, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4119 (1979); (b) A. Anchini, L. Fabbri, P. Paoketti, and W. V. Steele, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 577 (1978).
- (a) C. -T. Lin, D. B. Rorabacher, G. R. Cayley, and D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **18**, 919 (1978); (b) D. A. Margerum and D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2151 (1970).
- A. M. Tait, F. V. Lovecchio, and D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **16**, 2206 (1977).
- L. Fabbri, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1063 (1979).
- L. Fabbri, A. Poggi, and P. Zanello, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2191 (1983).
- M. Beley, J. P. Colin, R. Ruppert, and J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** 7461 (1986).
- R. Breslow, D. Berger, and D. -L. Haung, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3686 (1990).
- J. D. Koola and J. K. Kochi, *Inorg. Chem.*, **26**, 908 (1987).
- B. Fisher and R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7363 (1980).
- R. W. Hay, "Bio-Inorganic Chemistry", John-Wiley & Sons Press (1984).
- E. Kimura, C. A. Dalimunte, A. Yamashita, and R. Machida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1041 (1985).
- D. H. Busch, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 392 (1977).
- M. P. Suh and S. -G. Kang, *Inorg. Chem.*, **27**, 2544 (1988).
- M. P. Suh, S. G. Kang, V. I., Goedken, and S. H. Park, *Inorg. Chem.*, **30**, 365 (1991).
- M. P. Suh, W. Shin, S. -G. Kang, M. S. Lah, and T. -M. Chung, *Inorg. Chem.*, **28**, 1602 (1989).
- R. W. Hay, B. Jeragh, B. Kaitner, and B. L. Ruhl, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1531 (1982).
- P. Moore, J. Sachinidis, and G. R. Willey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1323 (1984).
- J. H. Coates, D. A. Hadi, S. F. Lincoln, H. W. Dodgen, and J. P. Hunt, *Inorg. Chem.*, **20**, 707 (1981).
- E. Iwamoto, T. Yokoyama, S. Yamasaki, T. Yabe, T. Kumamaru, and Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1935 (1988) and references therein.
- G. S. Vigee, C. L. Watkins, and H. F. Bowen, *Inorg. Chem. Acta.*, **35**, 255 (1979).
- M. Sugimoto, M. Nonoyama, T. Ito, and J. Hujita, *Inorg. Chem.*, **22**, 950 (1983).
- L. Fabbri, *J. Chem. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1857 (1979).
- M. Ciampolini, L. Fabbri, M. Licchelli, A. Perotti, F. Pezzini, and A. Poggi, *Inorg. Chem.*, **25**, 4231 (1986).
- M. F. Richardson and R. E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** 4134 (1972).
- R. Bemb, V. K. Bhardwar, J. R. Singh, K. Taneja, and S. Aftab, *Inorg. Chem.*, **23**, 4153 (1984).