

전이 및 중금속이온과 1,15-diaza-3,4 : 12,13-dibenzo-5,8,11-trioxa-cyclooctadecane과의 착물형성

金始中[†] · 李明載* · 具昌賢** · 禹庚子

고려대학교 이과대학 화학과

*카톨릭 의과대학

**중앙교육평가원

(1990. 8. 17 접수)

Complex Formation of Transition and Post-Transition Metal Ions with 1,15-Diaza-3,4 : 12,13-dibenzo-5,8,11-trioxacyclooctadecane

Si-Joong Kim[†], Myung-Jae Lee*, Chang-Hyung Koo**, and Kyoungja Woo

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

*Catholic Medical University, Seoul, 137-040, Korea

**National Institute of Educational Evaluation, Seoul, 110-140, Korea

(Received August 17, 1990)

요 약. 몇 가지 전이금속이온(Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) 및 후전이금속이온(Cd(II), Hg(II), Pb(II))과 N_2O_3 계 거대고리 리간드인 1,15-diaza-3,4 : 12,13-dibenzo-5,8,11-trioxacyclooctadecane 사이에 형성되는 착물의 안정도 상수를 수용액에서 전위차 측정법으로 결정하였다. 각 착물의 안정도 상수($\log K_f$)는 25°C에서 Co(II) : 3.83, Ni(II) : 4.56, Cu(II) : 7.74, Zn(II) : 4.98, Cd(II) : 3.91, Hg(II) : 14.87, Pb(II) : 6.65이었다. 전이금속착물의 안정도 순위는 Williams-Irving 서열인 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II)와 일치하였고, 후전이금속착물의 안정도는 Cd(II) < Pb(II) < Hg(II)의 순위이었다. 한편 메탄올 용액에서 자외-가시선이온과 리간드가 1 : 1인 조성을 가졌으나, Ni(II) 착물은 1 : 1과 1 : 2 두 가지 조성을 가질 수 있음을 알았으며, 또 디메틸설폭시드 용액에서 ¹H-와 ¹³C-핵자기공명분광스펙트럼을 분석하여 후전이금속이온 착물은 주로 리간드의 질소원자가 결합에 기여함을 알았다. Cu(II)와 Zn(II)의 고체착물은 원소분석, 전기전도도, 자화율 측정, 자외-가시선 및 적외선 스펙트럼분석 등으로 Cu(II) 착물은 일그러진 팔면체, 그리고 Zn(II) 착물은 사면체 구조를 이루고 있는 것으로 예측되었다.

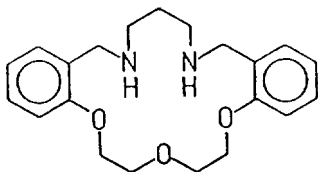
ABSTRACT. The stability constants (K_f) of the complexes of some transition and post-transition metal ions (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II)) with N_2O_3 -donor macrocyclic ligand, 1,15-diaza-3,4 : 12,13-dibenzo-5,8,11-trioxacyclooctadecane ($N_{10}O_{12}H_{14}$), have been determined by potentiometry in aqueous solution at 25°C. $\log K_f$ values of the complexes were : Co(II) : 3.83, Ni(II) : 4.56, Cu(II) : 7.74, Zn(II) : 4.98, Cd(II) : 3.91, Pb(II) : 6.65, and Hg(II) : 14.87. The order of stabilities of transition metal complexes was the same as the natural order of stability proposed by Williams-Irving. In post-transition metal complexes, the order of stabilities was Cd(II) < Pb(II) < Hg(II), and the covalent character in metal ion-donor atoms bonds appeared a dominant factor in the stability. In methanol solution, each metal ion forms 1 : 1 complex, while Ni(II) ion forms both 1 : 1 and 1 : 2 complexes. It was confirmed by ¹H- and ¹³C-NMR spectral study that the nitrogen atoms in the ligand were major contributors for the complexation of post-transition metal ions with the ligand. It was shown, by elementary analysis, electrical conductivity and magnetic susceptibility measurements, and spectral analysis, that solid Cu(II)- and Zn(II)- complexes have a distorted octahedral and a tetrahedral structure, respectively.

서 론

질소-산소 주개원자를 가진 거대고리리간드와 전이금속이온간의 착물형성에 관해서는 이제까지 착물의 구조¹⁻⁴, 착물의 안정도³⁻⁶, 반응속도 등^{7,8} 여러 분야에 걸쳐 연구된 바 있다. 특히 착물의 안정도는 리간드의 고리의 크기^{2,5}, 리간드의 주개원자의 수와 종류 등에 주로 영향을 받으며, 착물의 해리속도는 착물의 안정도와 역순인 것으로 알려지고 있다⁷. 또 전이금속은 이들 리간드와 고체 상태에서 대체로 평면체구조를 가지나, Cu(II)와 Zn(II)의 착물은 각각 5배위 사각피라미트구조³와 사면체구조³를 가진다고 보고된 바 있다.

그러나 이제까지의 질소-산소 주개원자를 가진 거대고리리간드와 전이금속이온과의 착물의 안정도에 대해서는 다양하게 보고되었고, 특히 후전이금속의 착물의 안정도에 관해서는 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 고리를 구성하는 원자수가 18개이고, 주개원자로서 질소원자 2개, 산소원자 3개를 가진 다음 그림과 같은 N₂O₃계 거대고리 리간드와 전이금속이온(Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) 및 후전이금속이온(Cd(II), Hg(II), Pb(II))와의 착물의 안정도를 수용액에서 측정하여, 안정도에 영향을 주는 인자를 찾아보고, 또한 메탄올 용액에서 착물의 조성과 구조를 예측하고 고체상태로 합성가능한 Cu(II) 및 Zn(II) 착물의 가능한 구조를 알아보았다.



실 험

리간드와 착물의 합성. 리간드인 1,15-diaza-3,4:12,13-dibenzo-5,8,11-trioxacyclooctadecane(Nt_nOdienH₄)의 합성은 Lindoy 등이 사용한 방법을 따랐으며 녹는점(84°C)과 ¹H-, ¹³C-NMR 및 IR 스펙트럼 등이 문헌값¹과 일치함을 확인하였다.

고체착물의 합성은 메탄올 50 ml에 2×10⁻³ mol의 Nt_nOdienH₄ 리간드를 녹여 가열하면서 2×10⁻³ mol의 금속염을 50 ml 메탄올에 녹인 용액을 적가

하였다. 이 혼합용액을 70°C에서 5분간 환류시킨 후 실온까지 식히고 걸러서 생성된 금속착물 결정물 메탄올로 씻어서 얻었다.

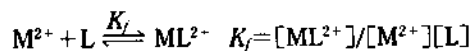
기 기. 전위차 적정법에서 전위차계는 Fisher-Accument Model 525 pH/Ion meter를 사용하였으며 염기용액의 적정에서는 같은 회사제품인 Buret/Dispenser Model 395를 사용하였다. 전극은 유리전극과 칼로멜전극이 결합된 전극(Orion Combination Electrode 91-56)을 사용하였다.

플라로그래피법에서는 Metrom Polarecord E505를 사용했으며 자외선 및 가시광선 분광광도계는 Shimadzu UV-240을, 그리고 가시선 및 근 적외선 분광광도계는 Varian Model Cary-17D를 사용하였다. IR 스펙트럼은 Simadzu-440을 사용하여 KBr 매체에서 얻었고, ¹H 및 ¹³C의 핵자기공명스펙트럼은 모두 200 MHz Bruker AM-200을 사용하여 얻었다.

전위차 적정 및 착물의 안정도상수 계산. pH 미터는 완충용액을 사용하여 보정하였는데 pH=4.01은 프탈산염 완충용액을, pH=7.41은 인산염 완충용액을 사용하였다. 모든 측정의 이온세기는 금속염이 염화물인 경우에는 KCl로, 질산염일 경우에는 KNO₃로 0.1이 되도록 조절하였다.

리간드의 양성자첨가 평형상수의 결정에서는 HNO₃(2.55×10⁻³ M) 용액 50 ml에 리간드(1.0×10⁻³ M)를 녹인 용액을 표준염기인 KOH로 적정하여 pH를 측정하였다.

양성자첨가 평형상수는 Rossotti⁹가 제안한 식을 이용해서, 리간드의 양성자첨가 반응에서 수소이온 농도를 측정하고, 1:1 착물에 대한 안정도상수는 Beck 등⁹이 제안한 다음 식을 이용하여 구했다.



$$\bar{n} / (1 - n) = K_f \alpha_0^H (L_T - \bar{n} M_T) = K_f [L] \quad (1)$$

여기서 K_f 는 착물의 안정도상수, \bar{n} 는 금속주위의 리간드의 평균수, L_T 및 M_T 는 각각 리간드 및 금속이온의 총농도, $[L]$ 은 자유리간드의 농도이고, α_0^H 는 다음과 같다.

$$\alpha_0^H = 1 / (1 + K_{H1}[H^+] + K_{H1}K_{H2}[H^+]^2) \quad (2)$$

여기서 K_{H1} 및 K_{H2} 는 각각 첫째 및 둘째 양성자 첨가

평형상수이다. 식 (1)에 의해서 $[L]$ 대 $\bar{n}/(1-\bar{n})$ 를 도시하면 그 기울기가 K_f 이므로 최소자승법으로 계산하여 착물의 안정도상수 K_f 를 구한다.

폴라로그래피법에 의한 착물의 조성. 모든 측정의 지지 전해질로는 0.01 M TEAP(tetraethylammoniumperchlorate)를 사용하였으며 측정하는 동안 용액속에 녹아 있는 산소를 제거하기 위해 정제한 질소가스를 통과시켰다. 측정시 수은의 유출속도는 0.25 mg/sec, 수은방울의 수명은 1 sec, 수은주의 높이는 6 cm로 고정하였다. 메탄올 용액에서 착물의 조성은 금속염의 농도를 5.0×10^{-4} M로 고정하고 리간드의 농도를 변화시키면서 측정하였으며, 조성을 구하는 계산 방법¹⁰은 다음과 같다.

폴라로그래피에서 전극전위 E 와 반과전위 $E_{1/2}$, 이 범위의 전극전위에서 흐르는 전위 i , 그리고 확산 전류 i_d 사이에는 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$E = E_{1/2} - (0.0591/n) \log [i/(i_d - i)] \quad (3)$$

식 (3)에서 E 와 $\log [i/(i_d - i)]$ 의 관계를 도시하면 직선이 되며 $E_{1/2}$ 은 기울기 $-(0.0591/n)$ 에서 산화-환원반응에서 주고받는 전자수 n 과 절편으로부터 구한다.

금속이온 M^{n+} 이 적허수전극에서 산화-환원반응이 가역적으로 일어난다면 반응은 착화제를 첨가한 경우에 다음과 같이 착화제 X^- 의 농도와 착물의 안정도상수 K_f 에 따라 이동함을 볼 수 있다.

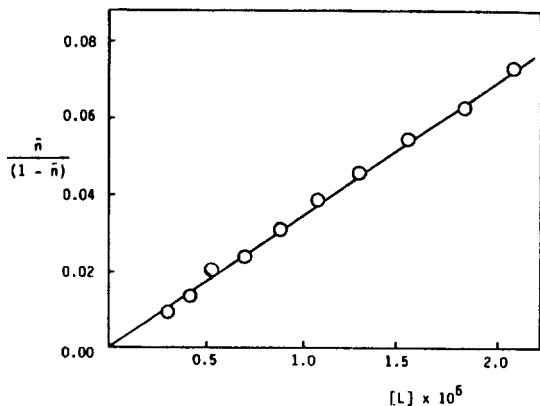
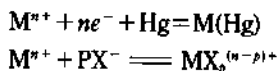


Fig. 1. Plot of $\bar{n}/(1-\bar{n})$ vs. $[L]$ for complexation of Ni^{2+} ion with NtnOdienH₄ ligand in aqueous solution. \bar{n} : Average coordination number, $[L]$: Ligand concentration.



$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_f - E_{1/2} = (0.0591/n) (\log K_f - P \log [X^-]) \quad (4)$$

여기서 $(E_{1/2})_f$ 는 착화제 X^- 의 농도가 $[X^-]$ 일 때의 반과전위이고 $E_{1/2}$ 는 착화제가 없을 때의 반과전위이며, 식 (4)에서 $\Delta E_{1/2}$ 를 $\log [X^-]$ 에 대하여 도시하면 직선이 얻어지고 기울기로부터 조성 P , 절편으로부터 K_f 를 구할 수 있다.

결과 및 고찰

착물의 안정도상수. NtnOdienH₄의 수용액에 질산을 가하여 표준 염기로 적정하여, 이미 보고된 바에 따라^{8,9} 리간드의 양성자 첨가 반응의 평형상수를 결정한 결과, $\log K_{H_1} = 10.00$ 및 $\log K_{H_2} = 8.16$ 이었다. 이 값을 식 (2)에 이용하고 식 (1)에 의하여 $[L]$ 값 대 $\bar{n}/(1-\bar{n})$ 값을 도시하면 직선이 얻어지는데, 이 그래프 중 Ni(II) 착물에 관한 것을 대표적으로 Fig. 1에 나타냈다. 이 그래프의 직선의 기울기로부터 최소자승법으로 구한 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), 및 Pb(II) 착물의 안정도상수를 Table 1에 나타냈다.

Table 1을 보면 전이 금속착물의 안정도상수는 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II)의 순위인데, 이것은 Williams-Irving 계열과 일치한다. 따라서 각 착물은 수용액에서 금속이온이 리간드, 용매 분자, 또는 음이온과 더불어 팔면체 구조를 이루고 있을 것으로 예측된다.

한편 후전이 금속착물의 안정도상수는 Hg(II) < Cd(II)의 순위인데, 이는 금속이온의 편극력의 순위와

Table 1. Stability constants for complexes of transition and post-transition metal ions with NtnOdienH₄ ligand in aqueous solution at 25°C

Metal ion	$\log K_f^a$	Metal ion	$\log K_f^b$
Co ²⁺	3.83 ± 0.04	Cd ²⁺	3.91 ± 0.02
Ni ²⁺	4.56 ± 0.03	Hg ²⁺	14.87 ± 0.05
Cu ²⁺	7.74 ± 0.03	Pb ²⁺	6.65 ± 0.09
Zn ²⁺	4.98 ± 0.06		

^a $\mu = 0.1$ of KCl; ^b $\mu = 0.1$ of KNO₃.

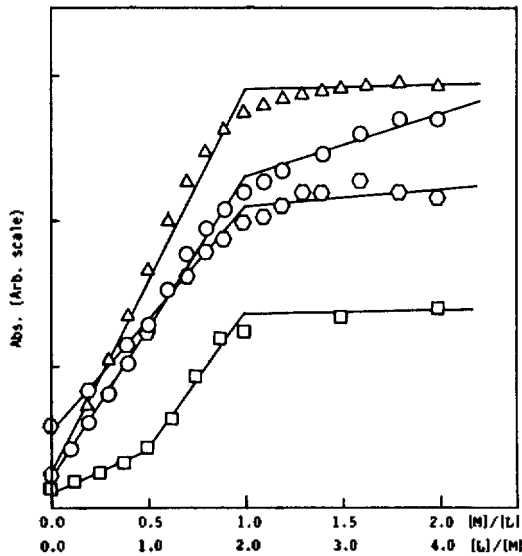


Fig. 2. Dependence of absorption on the mole ratio of metal ions and the ligand, NtnOdienH₄ at selective wavelength in methanol solution. Ni²⁺ (□, 650 nm), Cu²⁺ (△, 744 nm), Zn²⁺ (○, 278 nm), Pb²⁺ (○, 245 nm).

Table 2. Composition of NtnOdienH₄ complexes in methanol solution*

Metal ion	Coordination number
Co ²⁺	1.02
Cd ²⁺	0.97
Zn ²⁺	1.10

*Determined by polarographic method at 25°C.

일치한다. 즉, Hg(II)와 Pb(II) 이온은 란탄족수축현상으로 편극력이 Cd(II) 이온보다 크며, Hg(II) 이온의 편극력은 Pb(II) 이온보다 크고 또 Hg(II) 이온은 전자받개 성질이 b 부류금속에 속하기 때문에 가장 큰 안정도를 가진다고 생각된다.

용액에서의 착물의 조성과 구조. Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II)와 NtnOdienH₄와의 착물의 조성을 조사하기 위하여 메탄올에 녹여서 금속이온과 리간드와의 몰비변화에 따라 자외선 및 가시선 영역의 선택된 파장에서 흡광도를 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 그 결과 Cu(II), Zn(II), Pb(II)의 착물의 금속이온과 리간드와의 몰비는 1 : 1이었으나, Ni(II) 착물의 그것은 리간드의 농도에 따라 1 : 1과 1 : 2이었다.

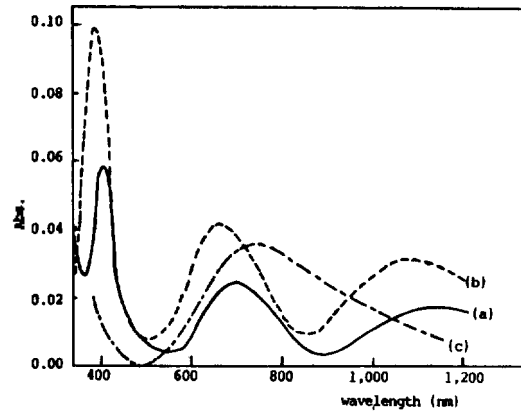


Fig. 3. Visible-near infrared spectra of Ni(II)- and Cu(II)-complexes in methanol: (a) [Ni²⁺]:[NtnOdienH₄]=1:1; (b) [Ni²⁺]:[NtnOdienH₄]=1:2; (c) [Cu²⁺]:[NtnOdienH₄]=1:1.

한편, Co(II)와 Cd(II)의 몰비는 플라로그래피법의 식 (4)에 따라 도시하여 결정하였으며 그 결과를 Zn(II) 착물과 함께 Table 2에 나타냈다. 즉 세 금속 이온은 메탄올 용액에서 각각 금속이온과 리간드의 몰비가 1 : 1인 착물을 형성한다.

메탄올용액에서의 착물의 구조를 알아보기 위한 가시-근적외선영역에서의 흡광도 측정은 Ni(II)와 Cu(II) 착물에 대해서만 가능하였다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 Ni(II) 착물의 흡광곡선은 몰비가 1 : 1일 때와 1 : 2일 때 3개의 거의 대칭인 피크가 나타나는데, 이는 d⁸ 전자계인 금속이온의 팔면체 구조일 때 관찰되는 현상이며, 또 Cu(II) 착물의 경우는 폭 넓은 한 개의 피크가 나타나는데 이는 d⁹ 전자계의 금속이온 착물이 일그러진 팔면체, 즉 이등축 결정장을 이룰 때 나타나는 현상이다. 따라서 Ni(II)- 및 Cu(II)-NtnOdienH₄ 착물은 메탄올 용액에서 존재하는 음이온과 더불어 아마도 일그러진 팔면체 구조를 이루고 있다고 예측된다.

한편 Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II)와 NtnOdienH₄와의 착물의 구조를 예측하기 위하여는 이들 착물이 녹는 디메틸술폰을 용매로 사용하여 먼저 NtnOdienH₄의 ¹H- 및 ¹³C-NMR 스펙트럼을 얻은 다음, 여기에 ZnCl₂, Cd(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂염을 금속이온과 리간드의 몰비가 1 : 3이 되도록 첨가하여 화학적 이동의 변화를 조사하였다. NtnOdienH₄와 Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온의 착물에 대한 ¹H-NMR 스

Table 3. The ¹H-NMR chemical shifts of NtnOdienH₄-post-transition metal ion complexes in ⁶D-DMSO

Complex	Resonance lines (ppm)				
	-NCH ₂ C*H ₂	-NH	-NCH ₂	-φCH ₂	-OCH ₂ CH ₂
ligand	1.52	2.08	2.50	3.66	3.85 4.12
Zn ²⁺	1.55	3.02	2.55	3.73	3.87 4.17
Cd ²⁺	1.55	3.20	2.55	3.81	3.87 4.17
Pb ²⁺	1.57	3.15	2.60	3.75	3.87 4.17

Table 4. The ¹³C-NMR chemical shifts of NtnOdienH₄-post-transition metal ion complexes in ⁶D-DMSO

Complex	Resonance lines (ppm)					Aromatic C		
	-NCH ₂ C*H ₂	-NCH ₂	-φCH ₂	-OCH ₂ CH ₂				
ligand	28.9	46.2	47.8	67.7 69.6	111.7,	120.3,	127.8	
Zn ²⁺		46.2	47.9	67.7 69.6	129.2,	129.9,	156.6	
Cd ²⁺	27.9	46.4	48.2	67.6 69.6	111.8,	120.5,	156.7	
Pb ²⁺	28.1	46.0	47.8	67.7 69.5	128.4,	130.3,	156.7	
					111.6,	120.5,	127.1	
					128.5,	130.5,	156.7	
					111.8,	120.5,	127.5	
					128.5,	130.5,	156.6	

Table 5. Elementary analysis data for complexes in solid state

Complex	% metal		% C		% H		% N	
	calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found
Cu-NtnOdienH ₄ ·Cl ₂ ·1/3H ₂ O	12.79	11.7	50.76	51.09	5.81	5.87	5.64	5.53
Zn-NtnOdienH ₄ ·Cl ₂ ·H ₂ O	12.80	11.6	49.83	50.24	5.92	5.94	5.48	5.38

펙트럼의 화학적 이동을 Table 3에 나타냈다. 모든 착물에서 산소 주개원자에 인접한 OCH₂ 공명선의 화학적 이동은 거의 변화가 없으나, 질소 주개원자에 인접한 φCH₂와 NCH₂ 및 NH 공명선은 낮은 쪽으로 이동하였다. 이들 공명선의 낮은 쪽 이동은 금속양 이온과 질소 주개원자간의 상호작용으로 인하여, 리간드 질소주개원자의 전자밀도가 금속이온쪽으로 이동했기 때문이다.

또 Table 4에는 NtnOdienH₄ 리간드와 Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 금속착물의 ¹³C-NMR 스펙트럼에서 얻은 화학적 이동을 나타냈는데, 고리를 구성하는 탄소원자의 공명선 중 Zn(II), Cd(II), Pb(II) 착물의 질소원자에 직접 결합한 탄소원자만 낮은 쪽으로 약간 이동하고 나머지는 대부분 변화가 없거나 높은 쪽으로 이동했다. 이는 양의 전하를 갖는 착이온 주위에 음이온이 회합하게 되어 고리를 구성하는

원자의 전자밀도에 영향을 주기 때문에 일부 공명선이 높은 쪽으로 이동하는 것이라 생각할 수 있다. 이러한 음이온의 영향에도 불구하고 질소원자에 직접 결합한 탄소원자 공명선의 낮은 쪽 이동으로 보아 착물형성에 질소원자가 기여한다는 정보를 얻을 수 있다. 그리고 벤젠 탄소원자의 공명선 중에서 일부는 낮은 쪽으로 이동한 것을 볼 수 있는데, 이는 착이온과 음이온의 상호작용으로 인한 벤젠고리 전류의 섭동에 의한 것으로 생각된다.

이상과 같이 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR 스펙트럼 연구로부터 NtnOdienH₄ 리간드와 Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온과의 착물형성에는 리간드의 질소원자가 착화반응에 크게 기여하고 산소원자는 아주 약하게 관여하며, 금속이온의 나머지 배위수는 음이온이나 용매분자에 의하여 만족되고 있는 것으로 추측된다.

Cu(II) 및 Zn(II) 착물의 고체상에서의 구조.

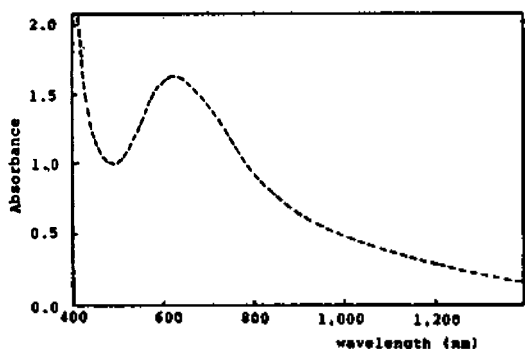


Fig. 4. Visible-near infrared spectrum of Cu(II)-NtnOdienH₄ complex in solid state.

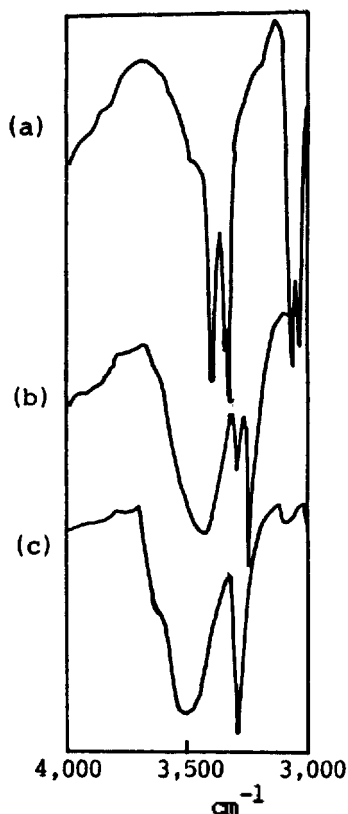


Fig. 5. Infrared spectra of the metal complexes with NtnOdienH₄ at selective frequency. (a) NtnOdienH₄; (b) Cu(NtnOdienH₄)Cl₂·1/3H₂O; (c) Zn(NtnOdienH₄)Cl₂·H₂O.

앞에서 연구한 금속이온의 착물 중 고체상태로 얻어지는 Cu(II)와 Zn(II) 착물에 관하여, 원소분석한 데이터로부터 가능한 화학식은 Table 5와 같이 Cu

Table 6. Infrared spectra data for Cu(II)- and Zn(II)-NtnOdienH₄ complexes in solid state

Complex	Selected IR (cm ⁻¹)			
	v _{N-H} (Δv)	v _{C-N-C} (Δv)		v _{O-C} (Δv)
		asymm.	symm.	symm.
NtnOdienH ₄	3320	1125	1104	1071
Cu-NtnOdienH ₄ -Cl ₂ ·1/3H ₂ O	3247(73)	1100(25)	1091(13)	1069(2)
Zn-NtnOdienH ₄ -Cl ₂ ·H ₂ O	3281(39)	1112(13)	1096(8)	1069(2)

(NtnOdienH₄)Cl₂·1/3H₂O, 그리고 Zn(NtnOdienH₄)Cl₂·H₂O라고 예측된다.

한편 Fig. 4는 고체 Cu(II)-NtnOdienH₄ 착물의 가시-근적외선스펙트럼이다. 이 흡광곡선을 보면 625 nm에서 비대칭이고, 폭넓은 피크가 존재하는데, 이는 일그러진 팔면체인 이등축구조에서 *d-d* 전자전이에 의한 것이므로, Cu(II)-NtnOdienH₄ 착물은 이등축구조를 이루고 있다고 생각된다. 또한 이들 고체착물은 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 3500 cm⁻¹ 부근에서 H₂O의 O-H 신축진동피크가 존재하는 것으로 보아 물분자를 포함하고 있다고 생각된다.

그리고 Table 6에 나타낸 바와 같이 리간드 자체의 N-H 신축 진동 피크는 3320 cm⁻¹(Cu(II) 착물), 3281 cm⁻¹(Zn(II) 착물)로써 각각 74, 39 cm⁻¹씩 장파장으로 이동했다. 그리고 C-N-C의 비대칭과 대칭 신축 진동 피크는 Cu(II) 착물이 각각 25, 13 cm⁻¹, Zn(II) 착물이 각각 13, 8 cm⁻¹씩 장파장으로 이동했다. 한편, φ-O-C에 대한 비대칭 신축 진동 피크는 뭉쳐져서 분리할 수 없었으며 대칭 신축 진동 피크는 리간드와 착물이 거의 같은 위치에서 나타났다. 이로부터 앞에서 언급한 바와 같이 NtnOdienH₄ 리간드와 Cu(II), Zn(II) 이온과의 착물은 고체상태에서 금속이온에 질소원자가 크게 기여하고 있으며, 산소원자는 아주 미약하게 관여하고 있다고 생각된다.

한편 고체 착물의 전해질로서의 조성을 알기 위하여 물 전기전도도를 디메틸술폰용액에서 측정하여 그 결과를 Table 7에 나타냈다. Cu(II) 착물은 25.1 ohm⁻¹cm²mole⁻¹, Zn(II) 착물은 2.0 ohm⁻¹cm²mole⁻¹값을 나타냈는데, Geary가 보고한 양이온과

Table 7. Some physical data for the complexes of Cu(II) and Zn(II) with NtnOdienH₄ in DMSO

Complex	ohm ⁻¹ cm ² mole ⁻¹ in DMSO (1×10 ³ M)	Decomp. or Melt. T. (°C)	Magnetic Moment (μ _B)
[Cu(NtnOdienH ₄)Cl]Cl·1/3H ₂ O	25.1	190~191	1.71
[Zn(NtnOdienH ₄)Cl ₂]·H ₂ O	2.0	200~203	

음이온종이 1 : 1인 전해질의 디메틸술폰복사이드 용액은 물 전기전도도가 23~42 ohm⁻¹cm²mole⁻¹인 것을 참고하면¹¹ Cu(II) 착물은 양이온과 음이온의 2 가지 이온종으로 구성되고, Zn(II) 착물은 이온종을 포함하고 있지 않다고 생각된다.

또한 Cu(II) 착물의 자기모멘트를 Gouy 천칭계로 측정된 결과 1.71 μ_B이었는데(Table 7), 이는 이미 보고된 Cu(II) 착물의 자기모멘트가 1.7~2.2 μ_B임을 고려하면¹² Cu(II)-NtnOdienH₄ 착물은 Cu(II) 이온이 리간드의 공동에 존재하고 2개의 질소주개, 3개의 산소주개, 1개의 염화이온의 결합한 일그러진 팔면체를 이루고 있을 것으로 예측된다.

한편 Zn(II) 착물의 고체상태에서의 가능한 구조는 원소분석으로부터 추정된 화학식과 용액에서의 질소주개 원자의 결합성 등을 고려할 때 Zn(II) 이온에 대하여 리간드는 두 자리 리간드로서 2개의 질소 원자가 킬레이트의 형태로 결합하고 Zn(II)의 배위수의 남은 두 자리는 염화이온이 차지하여 아마도 사면체의 구조를 이루고 있는 것으로 예측된다. 이에 대해서는 17~19 membered N₂O₃계 리간드의 Zn(II)와의 고체착물에 관한 X-선 연구 결과^{4,13} Zn(II) 이온은 리간드의 공동 밖에서 2개의 질소원자가 배위하고 있다는 보고를 참고하면 큰 무리는 없을 것으로 생각된다.

결 론

NtnOdienH₄ 거대고리리간드와 몇 가지 전이금속 이온 및 후전이금속이온과의 착물형성에 관한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수용액에서 NtnOdienH₄ 거대고리리간드와 전이금속이온과의 착물안정도 순서는 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II)로 Williams-Irving 서열과 일치한다.
2. 리간드와 후전이금속이온, Cd(II), Hg(II) 및 Pb(II) 이온과의 착물의 착물의 안정도순서는 Cd(II) <

Pb(II) < Hg(II)인데, 이는 세 금속이온의 편극력의 순위이며, 특히 Hg(II) 착물의 큰 안정도는 Hg(II) 이온이 b 부류 금속으로서 리간드의 주개원자와 센 결합을 형성하기 때문이다.

3. 메탄올 용액에서 각 금속이온은 리간드와의 조성이 1 : 1인 착물을 형성하며, Ni²⁺ 이온은 리간드와의 농도비에 따라 1 : 1, 1 : 2 착물을 형성한다. 이때 Ni(II), Cu(II) 이온은 리간드, 음이온, 용매분자와 함께 팔면체 또는 이등축 구조인 팔면체 착물을 형성하는 것으로 추측된다. 그리고 디메틸술폰복사이드 용액에서 Zn(II), Cd(II), Pb(II) 이온의 착물형성에는 리간드의 질소원자가 주로 기여한다.

4. Cu(II)의 고체착물은 리간드 고리내의 2개 질소, 3개 산소원자와 1개의 염화이온이 배위되는 1 : 1 조성의 6배위 이등축 팔면체 구조를, Zn(II)의 고체 착물은 리간드의 두 질소원자와 두 개의 염화이온이 배위하는 1 : 1 조성의 사면체 구조를 이루고 있다고 추측된다.

본 연구는 1990년 한국과학재단 연구비지원(과제 번호 901-0305-003-2)에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. D. 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).
2. K. Henrick, L. F. Lindoy, M. McPartlin, P. A. Tasker, and M. P. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1641 (1984).
3. 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).
4. L. F. Lindoy, H. C. Lip, J. H. Rea, R. J. Smith, K. Henrick, M. McPartlin, and P. A. Tasker, *ibid.*,

- 19, 3360 (1980).
5. G. Anderegg, A. Ekstrom, L. F. Lindoy and R. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2670 (1980).
6. L. F. Lindoy, H. C. Lip, L. F. Power, and J. H. Rea, *Inorg. Chem.*, **15**, 1924 (1976).
7. A. Ekstrom, L. F. Lindoy, and R. J. Smith, *Inorg. Chem.*, **19**, 724 (1980), L. F. Lindoy, and R. J. Smith, *ibid.*, **20**, 1314 (1981).
8. H. Rossotti, "The Study of Ionic Equilibria", Longman group Ltd., London, 1978.
9. N. T. Beck, "The Chemistry of Complex Equilibria", Van Nostrand Reinhold, London, 1970.
10. A. M. Bond, "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry", Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1980.
11. W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
12. W. W. Porterfield, "Inorganic Chemistry", Addison-Wesley, Sydney, 1983.
13. K. R. Adam, K. P. Dancey, B. A. Harrison, A. J. Leong, L. F. Lindoy, M. McPartlin, and P. A. Tasker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1351 (1983).