

## 아자크라운 화합물과 금속이온의 착화반응에 관한 연구

尹世重\* · 吳濟直 · 徐廷穆 · 崔錫男 · 金在炫 · 洪春杓

공주대학교 사범대학 화학교육과

(1991. 10. 14 접수)

## Complexation of Azacrown Ethers with Transition Metal Ions

Se Joong Yoon\*, Je Jik Oh, Jung Mok Suh, Suk Nam Choi,

Jae Hyun Kim, and Choon Pyo Hong

Department of Chemistry Education, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea

(Received October 14, 1991)

Macrocyclic polyethers가 알카리 및 알카리토금속 이온과 안정한 착물을 형성한다는 Pedersen의 보고가 있는 후 이 분야에 대한 관심이 세계적으로 집중되었으며 그 결과 Host-Guest Chemistry라고 하는 새로운 장을 마련하게 되었다.

Crown 화합물류와 같은 거대고리 화합물들은 유기합성, 금속이온의 포착과 분리 분석 및 이온 선택 전극 등에 많이 이용되고 있다<sup>3-6</sup>. 일반적으로 이들 거대고리 리간드는 polycyclic ether인 crown 계열과 crown 화합물 고리내의 산소 원자가 질소 또는 황 원자 등으로 일부 또는 전부 치환된 azacrown 화합물로 분류한다. 이들 거대고리 화합물의 특성은 crown 계열의 경우에는 알카리 및 알카리토금속 이온에 대하여 높은 선택성을 나타내고, azacrown 계열은 전이금속 이온에 대한 선택성이 높다<sup>6-9</sup>.

본 연구에서는 6,9-Dioxo-3,12,18-triazabicyclo[12,3,1]heptadeca-1,14,16-triene-2,13-dione(DTHTD)과 6,9,12-trioxo-3,15,21-triazabicyclo[15,3,1]heneicoso-1,17-19-triene-2,16-dione(TTHTD)인 azacrown 화합물을 합성하여 전이금속과의 착화반응에 관한 안정도 상수를 측정하였다. 실험에서 사용한 증류수는 재증류수를 사용하였고, 모든 시약은 1급 또는 특급시약을 사용하였다<sup>10</sup>. IR spectrophotometer는 Perkin Elmer 298 spectrophotometer를, NMR spectrometer는 Varian EM-360L과 Bruker AC-80 FT-NMR spectrometer를, 원소분석은 Perkin Elmer PE 240A 원소분석기를 사용하였다.

Azacrown 화합물은 diamine 화합물과 2,6-pyridine dicarbonyl dichloride로 합성하였다<sup>11</sup>. diamine 화합물은 해당된 ethyleneglycol을 dibromide 화합물로 만들고<sup>12</sup>, dibromide를 diazido 화합물로 만든 후 diazido 화합물을 환원시켜 얻었다<sup>13</sup>. Weber와 Vögtle<sup>11</sup>은 Gabriel 합성법에 의하여 만든 아미화합물로 azacrown 화합물을 만들었다. 그러나 이 방법은 수율이 작고 실험방법이 좀 어렵기 때문에 Kulstad 등<sup>13</sup>이 사용한 방법으로서 DMSO 용매하에서  $\text{NaN}_3$ 로 diazido 화합물을 만들고 이어서, 자주 사용되지 않는  $\text{H}_2\text{S}$ 를 환원제로 사용하여 아민화합물을 합성할 때 실험방법이 손쉬웠으며 수율이 86%에 달하였다. IR, NMR 및 원소분석 결과들로 보아 화합물이 합성되었음을 알 수 있었고, 문헌값과 일치하였다. Ni(II)-azacrown complexes의 안정도 상수를 측정하기 위하여 플라로그래피를 이용하였다. 실험에 사용된 용매는 50% 아세토니트릴 수용액이었고, 지지전해질은 질산칼륨, 과염소산나트륨, TEAP, 염화칼륨 등을 사용하였으나, 실험결과에 미치는 영향은 같았으므로, 0.1M 과염소산나트륨을 사용하였다. H 형태의 전해용기에 기준전극으로서 S.C.E.를 만들고, 백금으로 보조전극을 이루어 적하수은전극과 함께 3전극 시스템에서 실험하였다. 실험온도는  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 이었고, 극대억제제로서 0.001% triton X-100을 사용하였다. 적하수은전극의 모세관 특성은  $m = 1.185 \text{ mg/sec}$ ,  $t = 5.9 \text{ sec}$ 이었다. 플라로그래피를 측정하기 위한 모든 용액은, 질소를 통과시켜

Table 1. DC polarographic  $i_d/h^{1/2}$  values of  $1 \times 10^{-3} M$  Ni-THTD complex in 50% acetonitrile aqueous solution at 25°C

$h$	$i_d/h^{1/2}$
73	0.609
69	0.602
65	0.602
61	0.604
57	0.603
53	0.604
49	0.600

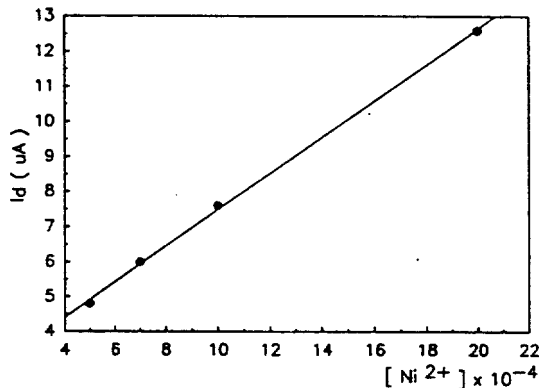


Fig. 1. Relationship between diffusion current and concentration of Nickel ion.

산소를 제거한 용매에 화합물을 녹여 만들고 실험 직전에 5분씩 다시 질소를 통과시켜 사용하였다. 착물이 환원될 때 나타나는 전류의 유형을 조사하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. 수은주의 높이 ( $h$ )를 변화시키면서 환원파의 환원전류를 조사하여 환원전류의 값이 수은주 높이의 평방근에 비례하는지를 조사하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 수은주의 높이가 50~70 cm의 범위 안에서 환원전류가 수은주의 높이의 평방근에 비례함을 알 수 있다. 또한 착물의 농도와 환원전류의 크기가 비례하는지를 조사하여 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 것과 같이 착물의 농도와 환원전류 사이에 비례관계가 성립되는 것과 Table 1의 비례관계로 보아 착물의 환원전류의 유형은 확산지배적인 전류라고 볼 수 있다. Ni(II)과 THTD 사이에 착물이 형성되는 것을 지칭해 주는 반파전위가 THTD의 농도가 증가함에 따라서 음전위쪽으로 이동되었으

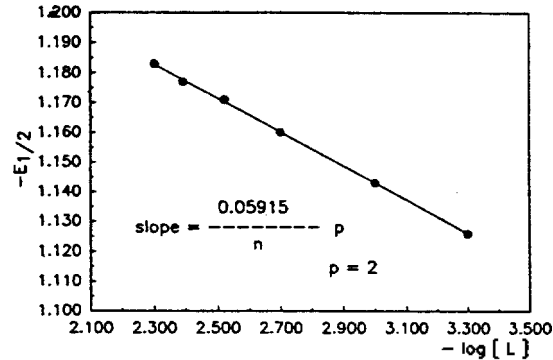


Fig. 2. Plot of half wave potential vs. concentration of THTD.

며, 플라로그래프는 선명한 하나의 환원파를 나타내었다. 착물의 반파전위( $E_{1/2}^*$ )와 금속이온의 반파전위( $E_{1/2}^0$ ), 전극반응에 관여하는 전자의 수( $n$ ), 착물의 안정도 상수( $K_f$ ), 리간드의 농도( $C_r$ ), 그리고 착물의 배위수( $P$ )와는 25°C에서 다음의 관계가 성립된다.

$$(E_{1/2}^*) - (E_{1/2}^0) = -\frac{0.05915}{n} \log K_f - \frac{0.05915}{n} \times P \log C_r$$

윗 식으로부터 착물의 반파전위를 리간드의 log 농도에 대하여 도시하면 직선이 되고 그 직선의 기울기는  $0.05915 P/n$ 이 된다. 만일 전극반응에 관여하는 전자수를 안다면 착물을 형성하는 리간드의 배위수를 알게 된다. Fig. 2은  $\log C_r$ 와  $E_{1/2}$  사이의 관계이며 이 직선의 기울기로부터 착물의 배위수가 2임을 알 수 있다.

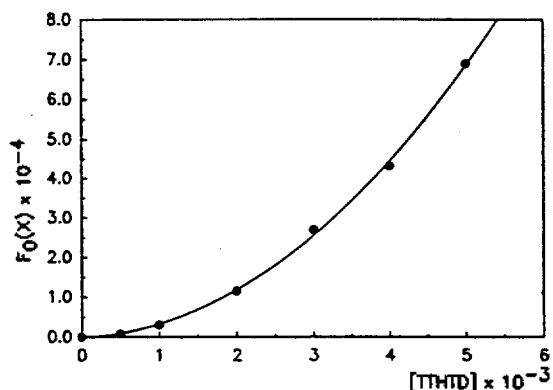
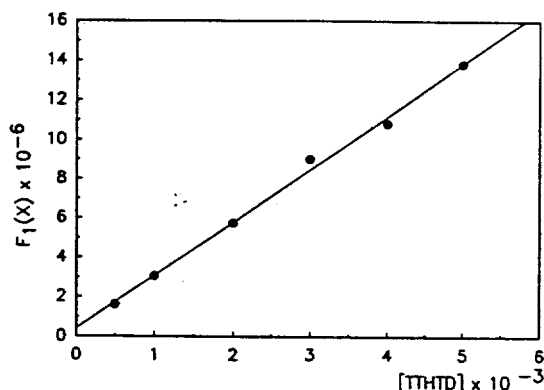
Deford와 Hume<sup>14</sup>은 금속이온이 착물을 형성함으로써 생기는 반파전위의 이동을 다음 식으로 표시하였다.

$$\begin{aligned} \Delta E_{1/2} &= (E_{1/2}^*) - (E_{1/2}^0) \\ &= \frac{RT}{nF} \ln Y_M \frac{I_c}{I_s} \sum_0^{M_j} \frac{\beta_j [X]^j}{Y_{MX_j}} \end{aligned}$$

여기서 ( $E_{1/2}^*$ )와 ( $E_{1/2}^0$ )는 착물과 금속이온의 반파전위,  $R$ 는 기체상수,  $T$ 는 절대온도,  $F$ 는 Faraday 상수,  $n$ 은 환원반응에 관여한 전자수,  $I_c$ 와  $I_s$ 는 금속이온과 착물의 확산전류상수,  $\beta_j$ 는  $j$ 번째 착물의 안정도 상수,  $[X]$ 는 리간드의 농도 그리고  $Y_M$ 과

Table 2. DC polarographic data and F-functions for Ni-TTHTD system

[TTHTD] M	$-E_{1/2}$	$\Delta E_{1/2}$	$F_0 \times 10^{-4}$	$F_1 \times 10^{-6}$	$F_2 \times 10^{-9}$
0	1.040				
$5 \times 10^{-4}$	1.126	0.086	0.082	1.62	2.44
$1 \times 10^{-3}$	1.143	0.103	0.305	3.05	2.65
$2 \times 10^{-3}$	1.160	0.120	1.15	5.75	2.68
$3 \times 10^{-3}$	1.171	0.131	2.70	9.00	2.88
$4 \times 10^{-3}$	1.177	0.137	4.31	10.80	2.60
$5 \times 10^{-3}$	1.183	0.143	6.88	13.80	2.68

Fig. 3. Plot of  $F_0(X)$  vs. concentration of TTHTD.Fig. 4. Plot of  $F_1(X)$  vs. concentration of TTHTD.

$Y_{MX}$ 는 금속이온과 착물의 활동도계수이다.

또한 윗식은 다음과 같이 바꾸어 쓸 수 있으며

$$F_0(X) = \text{antilog} \left( \frac{0.4343 nF}{RT} \Delta E_{1/2} + \log \frac{I_x}{I_c} \right) \\ = 1 + \beta_1 [X] Y_{MX} / Y_{MX_1} + \beta_2 [X]^2 Y_{MX_2} / Y_{MX_2} + \dots$$

이온강도를 일정하게 유지시켜주면 활동도 계수가 일정하므로 다음과 같이 쓸 수 있다.<sup>15</sup>

$$F_1(X) = [F_0(X) - \beta_0] / C_x \\ F_2(X) = [F_1(X) - \beta_1] / C_x \\ F_3(X) = [F_2(X) - \beta_2] / C_x \\ \vdots \\ F_j(X) = [F_{j-1}(X) - \beta_{j-1}] / C_x$$

윗 식들을 리간드 농도에 대하여 도사하면 그래프적으로 정제 안정도 상수  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$ 를 구할 수 있다. Table 2에 니켈금속에 대한 TTHTD의 농도에 따른 F-function의 값을 구하여 나타내었다.

Fig. 3는 니켈금속에 대한 TTHTD의 농도와  $F_0(X)$ 의 관계를 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이 직선이 아니고 곡선이 된 것은 니켈과 TTHTD 사이에 한 종류의 착물이 형성되는 것이 아니고 두 종류 이상의 착물이 존재함을 알 수 있다.

Fig 4은 TTHTD의 농도와  $F_1(X)$ 에 대한 그림이다. 여기에서 절편의 값 즉  $\beta_1$ 을 구할 수 있다. 측정된 값은  $3.99 \times 10^5$ 이며 log 값은 5.60이다. 또한 Fig. 4 TTHTD의 농도와  $F_2(X)$ 에 대한 그림이다. 여기에서도 절편의 값 즉  $\beta_2$ 를 구할 수 있다. 측정된 값은  $2.57 \times 10^9$ 이며 log 값은 9.41이다. Fig. 5에서 기울기가 0인 것으로 보아  $\beta_3$  값은 없음을 알 수 있으며, 니켈과 TTHTD 사이에는 2개의 착물이 존재함을 알 수 있으며 Fig. 2의 결과와도 같다. 또한 이들 착물은 농도에 따라 1:1 혹은 1:2 착물을 이룰 것으로 여겨지며 그 구조는 Brighli 등<sup>16</sup>이 제안한 가능한 구조 중에서 TTHTD의 두 개의 질소원자들의 전자배치가 endo-endo 혹은 endo-exo를 이룰 경우 exclusive 혹은 external 한 1:1 착물을 형성할 것

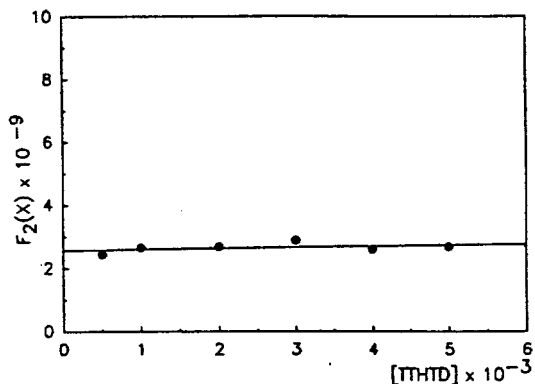


Fig. 5. Plot of  $F_2(X)$  vs. concentration of TTHTD.

으로 예측되고, TTHTD의 질소원자들이 exo-exo 전자배치를 이룰 경우 external-external 한 1:2 착물이 예상된다. Yang<sup>17</sup>의 보고에 의하면 TTHTD와 알카리 금속과의 착화반응에서 착물을 이루는 안정도 상수값은 상당히 작다고 보고하였는데, 알카리금속과 TTHTD의 안정도 상수값은 log 값으로 2 내외가 되었고 나트륨이온과는 1.68이었다. 플라로그래피에서 사용한 지지전해질이 과염소산화나트륨으로 나트륨이온이 존재하고 있기 때문에 니켈이온 이외에 실험된 다른 이온들과의 안정도 상수는 나트륨과의 안정도 상수값인 1.68보다 작다고 볼 수 있다. 따라서 TTHTD와 이온사이에 이루어지는 착물의 안정도 상수 값으로 볼 때 다른 이온에 비하여 니켈 이온과의 착물은 잘 이루어지는 것으로 보아 TTHTD가 니켈에 대하여 선택성이 있음을 알 수 있다. 그리고 DTHTD와 여러 금속 사이에는 본 실험조건에서는 착물이 이루어지지 않는 것을 알 수 있었다. 금속착물의 형성 능력은 주개원자의 특성, cavity size 등 여러 요인에 의하여 좌우된다고 알려져 있다. 또한 착물을 형성할 때의 용매 등의 환경에도 영향을 받는다. 주개원자, cavity size, 용매

등에 대하여 계속적인 연구가 필요하다.

본 연구 논문은 1990년 교육부 지원 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 지원 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며, 이에 대해 깊은 감사를 드린다.

인 용 문 헌

1. C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
2. D. J. Cram, *Science*, **183**, 803 (1974).
3. J. J. Christensen, *Chem. Rev.*, **74**, 31 (1974).
4. V. Gold, *Advanced in Physical Organic Chemistry*, Vol. 17, Academic Press, 1980.
5. R. M. Izatt, *Science*, **164**, 443 (1969).
6. K. E. Krakowiak, *Chem. Rev.*, **89**, 929 (1989).
7. M. Hiraoka, *Crown Compounds*, Kodansha, 1982.
8. G. W. Gokel, *Macrocyclic Polyether Syntheses*, Springer-Verlag, 1982.
9. J. D. Dunitz, *Structure and Bonding*, Vol. 16, Springer-Verlag, 1973.
10. B. B. Park and S. N. Choi, *공주대 과학교육연구*, **20**, 77 (1988).
11. E. Weber and F. Vögtle, *Chem. Ber.*, **109**, 1803 (1976).
12. S. K. Kwon, K. Y. Choi, and S. K. Choi, *J. Poly. Sci.*, **25**, 1781 (1987).
13. S. Kulstad and L. A. Malmsten, *Acta Chem. Scand.*, **B33**, 469 (1979).
14. D. D. Deford and D. N. Hume, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5321 (1951).
15. D. S. Jain, A. Kumar, and J. N. Gaur, *J. Electroanal. Chem.*, **17**, 201 (1968).
16. M. Brighli *et al.*, *Inorg. Chem.*, **24**, 80 (1985).
17. J. H. Yang, Thesis for degree of doctor, chungbuk university, 1991.