

## Nd(III)과 B15C5 치환체와의 착물의 구조에 관한 연구

金海仲 · 辛永國<sup>†</sup> · 金始中

고려대학교 이과대학 화학과

<sup>†</sup>충북대학교 자연과학대학 화학과

(1995. 4. 24 접수)

## Structural Studies on Complexes of Substituted B15C5 with Nd(III)

Hae-Joong Kim, Young-Kook Shin<sup>†</sup>, and Si-Joong Kim

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

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

(Received April 24, 1995)

**요 약.** 아세톤(Ac-d<sub>6</sub>)에서 B15C5과 Nd(III)과의 착물형성에 따른 조성비와 구조를 NMR를 이용하여 연구하였다. 일정한 농도의 B15C5에 Nd(III)의 농도 증가에 따른 공명선이 저자기장 이동되었으며, 착물의 조성비가 1:1임을 알 수 있었다. 수소피크의 미넛힘 현상은 Nd(III)과 산소원자와의 상호작용에 기인한다고 생각된다. 또한 고체상에서의 치환된 B15C5와 Nd(III)과의 착물의 구조를 적외선스펙트럼으로 연구하였다. 그 결과 착물형성시 니트라토기가 두자리 리간드로 배위되었고, 비대칭 C-C-O 신축 진동의 띠이동이 있었다. 이로부터 Nd(III)-B15C5 착물의 구조는 Nd(III)에 5개의 산소원자와 3개의 두자리 니트라토기가 배위된 형태임을 알 수 있었다.

**ABSTRACT.** The chemical compositions and possible structure for the complex of B15C5 with Nd(III) have been determined by NMR spectrophotometry in acetone-d<sub>6</sub>. On the stepwise additions of Nd(III) to B15C5 solution of constant concentration, all the resonances shifted to downfield and the mole ratio of B15C5 to Nd(III) was found to be 1:1. From the line broadening of proton peaks of NMR spectra, it was found that oxygen atoms in B15C5 interact with Nd(III) ion. And in IR spectra of Nd(III)-B15C5 complex, the band of asymmetric C-C-O stretching vibration shifted to a lower frequency region upon complexation. We have proposed the possible structure of the Nd(III)-B15C5 coordinated with the five ether oxygen atoms and with the three bidentate nitrate groups.

### 서 론

거대고리 리간드와 여러가지 금속이온들간의 결합은 거대고리 효과 및 킬레이트 효과에 의해서 매우 안정한 착물을 형성한다고 보고되어 있다.<sup>1</sup> 이러한 특성을 이용한 거대고리 리간드와 여러가지 금속이온들간의 용액상태에서의 착물형성에 관한 연구는 주로 전기전도도법, NMR 분광법, 열량계법, 전위차 적정법 및 플라로그래피법 등에 의한 착물형성에 따른 조성비, 안정도상수, 열역학적연구 및 반응메카니즘에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>2~7</sup> NMR분광법을 이용한 crown ether와 알칼리 금속

이온들간의 착물형성에 관한 연구는 <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼의 화학적 이동 및 짝지음 상수의 변화로부터 용액상태에서의 리간드 및 착물의 구조적 특성, 평형상수, 용매 효과 등을 조사한 연구들이 진행되고 있으며,<sup>8,9</sup> 알칼리 금속 NMR로부터 crown ether, azacrown ether, cryptand와 금속이온들간의 착물 형성 반응에 대한 반응속도론적 연구 및 교환반응 메카니즘에 관한 연구가 진행되고 있다.<sup>10,11</sup>

고체상태에서의 착물형성에 관한 연구는 IR, NMR, X-ray 결정구조학 및 luminescence에 의한 착물의 구조와 분광학적 연구가 진행되고 있다.<sup>12~14</sup>

Bunzli 등<sup>12</sup>은 12C4, 15C5와 가벼운 란탄족 금속의 질산염, 과염소산염간의 착물을 합성한 후 자유리간드와 착물간의 IR spectra와 <sup>1</sup>H NMR 화학적 이동을 비교하여 금속이온이 착물을 형성할 때 crown ether의 산소 원자 주위에 배위된다는 사실과 금속이온의 변화에 따른 착물의 조성비를 보고하였으며, Gray 등<sup>13</sup>은 hexadentate triamine-triether 거대고리 리간드와 과염소산란탄족 금속간의 착물을 template법에 의하여 합성한 후 IR, NMR, mass spectroscopy, cyclic voltammogram 및 X-ray 결정구조학에 의하여 배위수와 구조를 분석하였다. Tsubomura<sup>14</sup> 등은 template법에 의하여 2,6-pyridinedicarboxy aldehyde, chiral 1,2-diaminocyclohexane과 질산란탄금속염간의 새로운 chiral<sup>15</sup> 고리 lanthanide-macrocyclic 착물을 합성한 후 NMR 및 luminescence에 의하여 착물들의 구조를 연구하였으며, circular dichroism과 circularly polarized luminescence을 이용하여 Eu<sup>3+</sup>와 Tb<sup>3+</sup> 착물들의 chiral 구조를 확인하였다.

그러나 이러한 많은 연구에도 불구하고 거대고리 리간드와 란탄족 금속이온과의 착물형성에 관한 연구는 일부 착물들의 고체상태에서의 구조적 분석 및 용액 상태에서의 연구에 국한되어 아직도 부족한 실정이다. 본 연구에서는 2,3-benzo-1,4,7,10,13-pentaoxa cyclopentadeca-2-ene(benzo-15-crown-5)의 치환체인 benzo-15-crown-5-CH<sub>3</sub>, benzo-15-crown-5-Br, benzo-15-crown-5-CHO, benzo-15-crown-5-NO<sub>2</sub> 및 benzo-15-crown-5-3,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>를 합성한 후 용액상태에서 Nd(III)과의 착물형성에 따른 조성비 및 구조를 알아보았으며, 또한 Nd(III)과의 착물을 합성하여 고체상태에서 착물의 구조를 알아보았다.

## 실 험

**시약 및 리간드 합성.** 증류수는 TOYO AQUARIUS GS-100T 증류수기를 이용하여 얻은 증류수에 소량의 과망간산칼륨을 넣은 후 재증류하여 사용하였으며, 실험에 사용한 금속염은 Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich사, G.R.급)를 사용하였다. 리간드 합성에 tetraethyleneglycol(Aldrich사, G.R.급), catechol(Aldrich사, G.R.급), 3,4-dihydroxybenzaldehyde

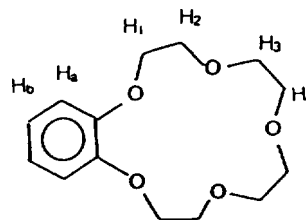


Fig. 1. Substituted benzo-1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane (B15C5).

(TCI사, G.R.급), 4-methyl Catechol(TCI사, G.R.급), *N*-bromosuccinimide(TCI사, G.R.급)를 사용하였다. B15C5의 치환체들은 R. Ungaro 등의<sup>16</sup> 방법을 이용하여 합성하였으며, B15C5-CH<sub>3</sub>는 위의 방법에 준하여 합성하였다. 합성된 B15C5 치환체들의 구조는 Fig. 1과 같았으며, 합성된 리간드는 IR(Mattson사, Galaxy 2020), <sup>1</sup>H NMR(Bruker사, AC-250, 250 MHz), mass spectrophotometer (England, VG 70-SEQ)를 이용하여 이론치와 일치함을 확인하였다.

**착물의 합성.** 아세톤 10 mL에 benzo-15-crown-5 1.88 g(7 mmol)을 녹인 용액에 아세톤 10 mL에 Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 3.07 g(7 mmol)을 녹인 용액을 실온에서 서서히 첨가한 다음 1시간 동안 저어주었다. 실온에서 2~3시간 방치시키면 결정성 침전물이 생기며, 이 침전물을 거른 다음 아세톤을 이용해 반복적으로 닦아준 후, 이 결정을 진공 건조기에서 3시간 동안 건조하여 사용하였다. 수득율은 90% 이상이었으며, 분해온도는 착물의 종류에 따라 190~230 °C로서 원소분석 결과 이론치와 일치하였다. Table 1에 원소분석 결과를 나타내었다.

**기기 및 측정.** 용액상에서 착물형성에 따른 화학적 이동 변화를 알아보기 위하여 <sup>1</sup>H NMR spectrophotometer(Bruker사, AC-250, 250 MHz)를 이용하였으며, acetone-d<sub>6</sub>는 Aldrich사 제품으로서 중수소 치환 농도가 95%인 것을 사용하였다. 이때 금속염의 농도는 3×10<sup>-3</sup> M로 고정시켰으며, 리간드의 농도는 소량씩 증가시켜 리간드 대 염의 물비가 1:2가 될 때까지 변화시켜 가면서 측정하였다. 또한 고체상에서 착물의 구조 변화를 알아보기 위하여 적외선 스펙트럼은 KBr pellet 시료를 만들어 IR(Mattson사, Galaxy 2020) spectrophotometer로서 측정하였다.

Table 1. Elemental analysis and decomposition temperatures of Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O-substituted B15C5

Ligand	Element	Carbon (%)	Hydrogen (%)	Nitrogen (%)	Dec. temp. °C
		*Calculated values are in the parentheses			
B15C5		27.49(27.27)	3.66(3.57)	6.96(6.82)	226-228
B15C5-Br		23.69(24.17)	2.81(3.02)	5.96(6.04)	200-201
B15C5-CH <sub>3</sub>		29.06(28.61)	3.91(3.81)	6.34(6.68)	204-205
B15C5-CHO		29.10(28.75)	3.25(3.19)	6.48(6.71)	198-199
B15C5-NO <sub>2</sub>		25.73(25.41)	3.14(3.18)	8.22(8.47)	200-198
B15C5-3,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		23.83(23.80)	3.09(2.83)	9.67(9.91)	194-195

### 결과 및 고찰

**NMR 연구.** NMR 분광법은 크라운 에테르 용액의 구조, 착물형성여부, 교환제의 메카니즘 등을 연구하는데 있어서 가장 유용한 방법중의 하나이다.<sup>16</sup> 본 연구에서는 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼에서 리간드의 양을 고정시키고 금속 양이온을 정량적으로 변화시키면서 각 특성 공명선의 변화를 관찰하였다.

Fig. 1에서는 B15C5의 구조를 나타냈으며 Table 2는 acetone에서 B15C5의 농도를 고정시킨 후 Nd(III)이온의 농도에 따른 화학적 이동 차이를 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 각 수소의 특성 공명선의 이동 정도는 염의 농도에 따라 변하였으며 염/리간드의 몰비가 1 이상에서는 모든 공명선이 이동하지 않았거나 매우 작은 저자기장 이동을 하였다. 즉 양이온/리간드의 몰비가 1 이상일 때의 변화는 거의 없었는데, 이는 용액내에서 1:1 조성비의 착물형성이 일어남을 알 수 있다. 일반적으로 15C5와 같이 치환기나 헤테로 주계원자가 없는 거대고리 리간드의 경우 분자내 존재하는 수소가 모두 화학적으로 동등하여 수소의 특성 공명선이 강한 단일선이 나타나지만<sup>17</sup> 벤젠기가 하나 치환된 B15C5의 경우 각 수소의 화학적 환경이 달라져 스펙트럼이 훨씬 복잡해진다. 주 원인으로서는 벤젠의 π 전자에 의한 자기 비등방성 효과로 에테르 고리의 수소핵이 외부 자기장에 의해 deshielding되기 때문이다. 또한 B15C5의 금속착물은 대칭성이 없으므로 B15C5의 고리 내부에 금속이온이 정중앙보다 어느 한쪽으로 가까이 위치할 것으로 예상된다. 금속이온에 의한 B15C5의 Δδ는 H<sub>1</sub>>H<sub>2</sub>>H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>의 순으로 나타나는데 이는 금속이온이 중앙보다는 벤젠기쪽으로 위치한다는 증거로서 H<sub>a</sub>와 H<sub>b</sub>가 이온과

Table 2. Proton chemical shifts with mole ratios of neodymium nitrates to B15C5 in Ac-d<sub>6</sub>

Mole ratio M/L	Aromatic proton		Methylene proton		
	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> & H <sub>4</sub>
0.00	6.932	6.895	4.081	3.859	3.678
0.50	6.931	6.893	4.086	3.868	3.677
1.10	6.928	6.888	4.123	3.890	3.707
1.50	6.928	6.889	4.123	3.891	3.707

의 거리가 가까워 H<sub>b</sub>에 비해 H<sub>a</sub>의 deshielding 효과가 훨씬 크기 때문이다. 이러한 사실은 용액내에서 crown ether가 착물을 형성함으로써 분자의 유연성이 감소하게 되며, 이로 인한 구조적 변화는 착물 반응의 엔트로피 변화(ΔS)가 음의 값을 갖는 이유로서,<sup>18</sup> Nd(III)과의 결합으로 인한 고리를 이루고 있는 두 인접 메틸렌 산소 사이의 부자유회전에 따른 결과임을 알 수 있다. 또한 B15C5의 경우 각 수소의 특성 공명선은 Nd(III)가 착물을 형성하게 되면 용매화되어 있을 때 보다도 Nd(III) 주위의 전자밀도가 감소하여 산소 주계원자의 전기음성도가 증가하게 되므로 모두 저자기장으로 이동하였으며 그 크기는 H<sub>1</sub>>H<sub>2</sub>>H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>의 순이었다. 이는 벤젠의 고리 전류 효과가 메틸렌의 수소핵과의 거리에 크게 의존하기 때문에 벤젠기에 가까운 수소일 수록 큰 영향을 받으며 멀어질 수록 이 효과는 급격히 감소하기 때문이다.

이상의 결과로부터 B15C5와 Nd(III)과의 착물형성에 따른 조성비는 1:1임을 알 수 있었으며, B15C5의 고리를 형성하고 있는 벤젠기에 근접한 산소원자와 Nd(III)간의 정전기적 결합이 형성되면서 고리 내부에 금속이온이 한쪽으로 치우친 형태의 구조를 이루고 있음을 알 수 있다.

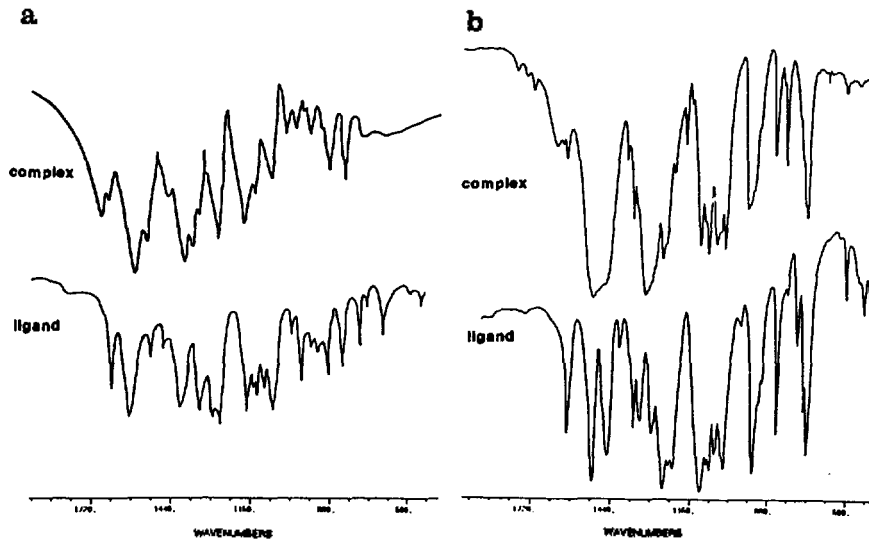


Fig. 2. IR spectra of the neodymium nitrate complexes with substituted B15C5 at selective frequency. (a) B15C5-CH<sub>3</sub>-Nd complex and (b) B15C5-Nd complex.

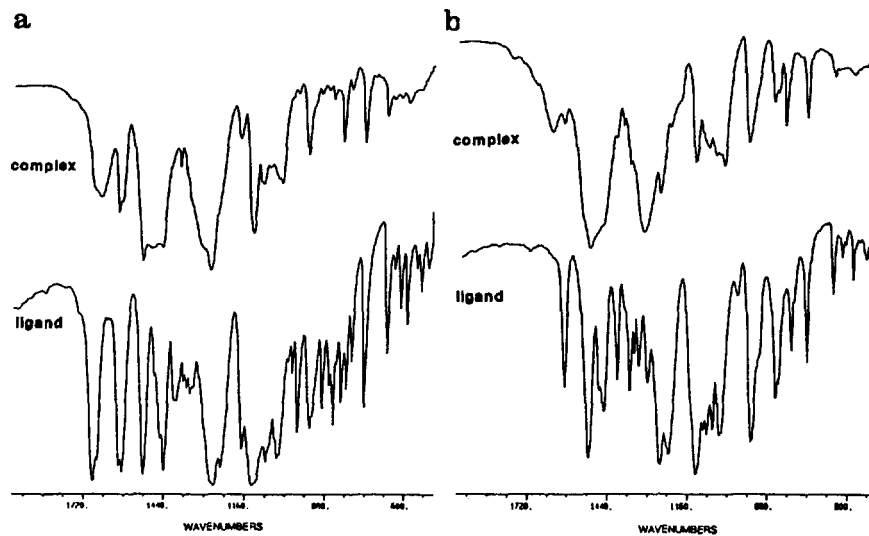


Fig. 3. IR spectra of the neodymium nitrate complexes with substituted B15C5 at selective frequency. (a) B15C5-CHO-Nd complex and (b) B15C5-Br-Nd complex.

**IR 스펙트럼 분석.** 금속이온과 거대고리 리간드 간에 형성된 착물들은 복잡한 적외선 스펙트럼을 나타내지만, 특정 띠의 존재 형태에 따라 착물의 성질 및 구조를 예측할 수 있다.

Fig. 2~4와 Table 3은 치환된 B15C5와 Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O간의 착물형성에 따른 흡수 띠의 위치의 변화

를 나타낸 것이다. 모든 착물에서 symmetry C-C-O stretching band와 asymmetry C-C-O stretching band에 대한  $\nu_s(\text{CCO})$ 와  $\nu_{as}(\text{CCO})$ 는  $\sim 940 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는데, 이는 자유리간드에서의 띠 세기에 비해서 착물형성으로 인해  $\nu_s(\text{CCO})$ 는 넓어지고  $\nu_{as}(\text{CCO})$ 는 약해짐을 알 수 있다. 이러한

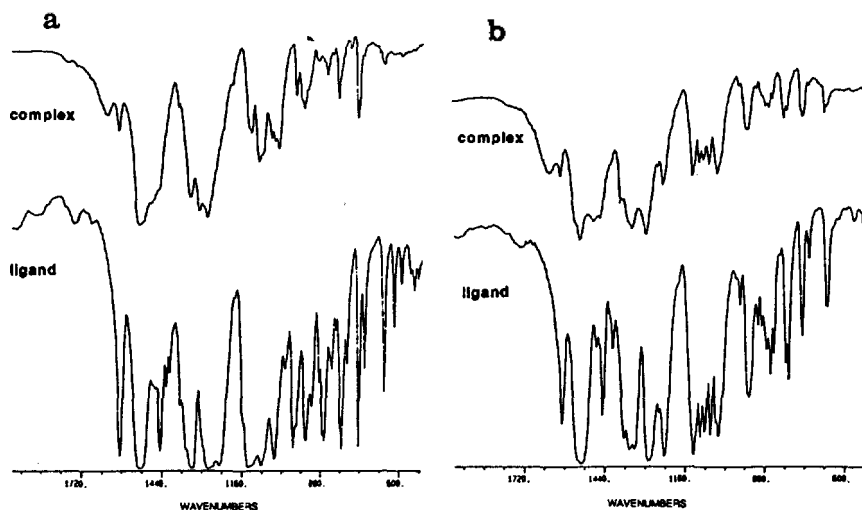


Fig. 4. IR spectra of the neodymium nitrate complexes with substituted B15C5 at selective frequency. (a) B15C5-NO<sub>2</sub>-Nd complex and (b) B15C5-3,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Nd complex.

Table 3. Observed shifts (cm<sup>-1</sup>) of the  $\nu(\text{CCO})$  vibrations upon complexation ( $\nu_{\text{compl.}} - \nu_{\text{uncompl.}}$ )

Ligand	$\Delta\nu(\text{CCO})_{\text{sym}}$	$\Delta\nu(\text{CCO})_{\text{asym}}$	$\nu(\text{OH})$
B15C5	+6.5	-32.0	1632
B15C5-Br	+4.5	-29.0	1632
B15C5-CH <sub>3</sub>	+1.0	-59.0	1650
B15C5-CHO	+7.0	-26.0	1664
B15C5-NO <sub>2</sub>	+5.5	-24.0	1634
B15C5-3,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	+1.0	-12.0	1640

사실은 asymmetry C-C-O stretching band가 금속 이온과의 결합으로 인해 낮은 파수쪽으로 이동되고 띠의 폭을 넓게 만들며, 이는 분자내 수소결합이 형성됨에 따라 폭넓은 띠가 형성된다고 Brattain 등이<sup>19</sup> 보고한 바와 같다. 이때 생기는 띠의 이동 변화는 자유 리간드에 비해  $\nu_s(\text{CCO})$ 는 1~7 cm<sup>-1</sup> 증가하고,  $\nu_{as}(\text{CCO})$ 는 12~59 cm<sup>-1</sup> 감소하는데 이로부터 Nd(III)이온과 리간드 공동을 이루고 있는 산소와의 결합이 관여함을 알 수 있으며, 이 사실은 15C5와 란탄족 이온들간의 착물형성에 따른 흡수 띠 변화의 경향성과<sup>20</sup> 일치하였다. 또한 착물이 형성되었을 때 유리 질산 이온의 흡수 띠 위치인 1350 cm<sup>-1</sup>는 나타나지 않았고, 음이온의 vibrations이 monodentate nitrate group인 경우의 흡수 띠 영역인 1700~1800 cm<sup>-1</sup>에서 나타나지 않았는데 비하여,

bidentate로서 존재하는 경우의 vibrations 흡수 띠 영역인 ~1500 cm<sup>-1</sup>, ~1300 cm<sup>-1</sup>, ~1045 cm<sup>-1</sup> 및 ~820 cm<sup>-1</sup>에서 흡수 띠가 존재하는 것<sup>21,22</sup>으로부터 질산 이온이 bidentate로서 배위됨을 알 수 있었다. 이로부터 B15C5와 neodymium nitrate과의 착물이 형성될 때 Nd(III)은 리간드 고리를 형성하고 있는 5개의 산소원자와 3개의 bidentate nitrate가 배위된 형태의 착물을 형성함을 알 수 있다. 또한 1632~1664 cm<sup>-1</sup>에서 중간세기의 띠를 볼 수 있는데, 이는 물에 의한 (-OH) 띠로서 착물형성시 H<sub>2</sub>O도 질산 이온과 수소결합을 하면서 Nd(III)이온에 배위되었음을 알 수 있다.

#### 인 용 문 헌

- Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017.
- Takeda, Y.; Ohyagi, Y.; Akabori, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 338.
- Sullivan, E. P.; Grantham, J. D.; Strauss, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5264.
- Dalley, N. K.; Jiang, W.; Bradshaw, J. S.; Krakowiak, K. E.; Izatt, R. M. *J. Includ. Phen. & Mole. Recog. Chem.* **1992**, *12*, 333.
- Marchaj, A.; Bakac, A.; Espenson, J. H. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4164.
- Cox, B. G.; Truong, N.; Schneider, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1273.

7. Xu, M.; Petrucci, S. J. *Inclu. Pheno. & Mole. Recog. Chem.* **1992**, *12*, 237.
8. Sullivan, E. P.; Grantham, J. D.; Thomas, C. S.; Strauss, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5264.
9. Yoon, C. J.; Kim, J.; Kim, S. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **1985**, *29*, 151.
10. Shampipur, M.; Hallenga, K.; Popov, A. I. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1252.
11. Quintela, P. A.; Reno, R. C. S.; Kaifer, A. E. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3582.
12. Bunzli, J-C. G.; Gillet, B. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *53*, L219.
13. Gray, C. J.; Arif, A. M.; Hart, F. A.; Hursthouse, M. B. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *109*, 179.
14. Tsubomura, T.; Yasaku, K.; Sato, T.; Morita, M. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4475.
15. Ungaro, R.; Hai, B. El.; Smid, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5198.
16. Takeda, Y.; Fujimaki, I.; Kudo, Y.; Inoue, Y. *J. Inclu. Pheno. & Mole. Recog. Chem.* **1992**, *13*, 129.
17. Lee, S. S. Ph. D. Thesis, Korea Univ., 1988.
18. Yee, E. L.; Gansow, O. A.; Weaver, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2278.
19. Rasmussen, R. S.; Brattain, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1068.
20. Olszanski, D. J.; Melson, G. A. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *26*, 263.
21. Lever, A. B. P.; Mantovani, E.; Ramaaswamy, B. S. *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 1957.
22. Bunzli, J-C. G.; Wessner, D. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *44*, L55.