

## 전위차법을 이용한 페놀성 두 팔을 가진 크라운계 화합물과 전이금속과의 착물에 관한 연구

허황\* · 안윤수 · 지기환  
화학과, 울산대학교

### <요 약>

페놀성 양팔을 가진 4,13-디아자-18-크라운-6-에테르계 리간드 2-6을 Mannich 반응을 통해 합성하였으며, 리간드와 금속 이온간의 착물 형성에 있어서 리간드에 양팔로 존재하는 페놀기의 영향과 디아자 크라운고리의 효과를 비교하기 위해서 모델화합물 7과 8을 합성하였다. 리간드의 양성자 첨가 평형상수와 금속 착물의 안정도 상수를 95% 메탄올 용액에서 전위차 적정법으로 측정된 결과, 염기성 조건에서 리간드 2-6과 전이금속 이온간의 안정도 상수의 크기는  $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$  순서였으며, 이는 William-Irving의 안정도 순서와 일치하였다. 페놀성 양팔을 갖는 리간드 2-6은 팔이 없는 거대고리 리간드 1 또는 벤질기가 양팔로 존재하는 리간드 7보다는 안정도 상수가 크나, 거대고리는 없고 페놀성 양팔이 있는 리간드 8의 안정도 상수와는 근사한 값을 갖는다. 이와 같은 사실은 금속이온과의 착물형성 시 리간드 양팔에 달려 있는 페놀성 음이온이 아자크라운 고리 보다 더 큰 역할을 함을 말해주는 것이다. 양팔에 para 치환체를 가지는 다섯 종류의 리간드 2-6과 여러 가지 금속 이온간의 착물 형성시 페놀고리에 전자를 끄는 기로 치환된 리간드가 전자를 주는 기로 치환된 리간드보다 큰 안정도 상수를 가짐을 알 수 있었다. 이러한 치환기 효과는, 페놀 고리에 전자 주는 기가 있으면 페놀 고리 내에 전자밀도가 커짐으로 인해 양성자성 용매가 페놀성 음이온을 더욱 세게 용매화하는 소위 용매효과에 의한 것으로 여겨진다.

## A Potentiometric Study on the Complex between Diazacrown Ethers Containing Phenolic Side Arms and Transition Metals

\* 이 논문은 2000년 울산대학교의 연구비에 의하여 연구되었음.

Hwang Huh\* · Yoon Soo Ahn · Ki-Whan Chi  
 Department of Chemistry, University of Ulsan

<Abstract>

The aminomethylation of phenols with para-substituents by the Mannich reaction has successfully been accomplished to produce the Mannich bases 2-6. The compounds 7-8 have been also synthesized in order to identify the effect of side arms and the macrocycle in the complex formation. The protonation constants of ligands and stability constants of the double armed 4,13-diaza-18-crown-6-ethers containing nitrogen and oxygen donors with metal ions have been determined by potentiometric method at 25°C in 95% methanol solution. Under the basic condition, the double-armed crown ethers 2-6 revealed stronger interaction with divalent metal ions than the simple monocyclic crown ether 1. The stability constants for these metal ions were  $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  in increasing order, which were in accordance with Williams-Irving series. It is noteworthy that the ligands 2-6, which have phenolic side arms and a macrocycle, bound strongly with metal ions than the ligand 1 and 7. On the other hand, the ligand 8, which has phenolic side arms with a piperazine ring provided comparable stability constants to those with the ligands 2-6. This fact demonstrates that phenolic side arms play more important role than the aza-crown ether ring in the process of making a complex with metal ions especially in the basic condition. In particular, the  $\log K_{ML}$  values for complexation of divalent metal ions with the ligands 2-6 had the sequence, i.e., 2(R=OCH<sub>3</sub>) < 3(R=CH<sub>3</sub>) < 4(R=H) < 5(R=Cl) < 6(R=CF<sub>3</sub>). The stability constants of ligands containing electron-withdrawing group showed larger stability constants than ligands containing of electron donating group. This substituent effect is attributed to the solvent effect in that the aryl oxide with an electron-donating group has a tendency to be tied strongly with protic solvents.

## I. 서 론

산업이 더욱 발전함에 따라 제품의 고 순도화 및 정밀화가 절실히 요구되면서 금속에 의한 환경오염 규제가 매우 강화될 것이며 금속이온들의 이용도가 증가하는 추세이므로 이들을 분리, 재생, 농축하거나 순수하게 정제할 수 있는 기술개발이 필요하게 되었다. 또한 최근에는 환경오염이 중요한 사회문제로 대두되면서 Cd(II), Pb(II)등의 유독성 후전이 금속이온의 분석과 제거에 대한 필요성이 고조되고 있으며, 자원의 재활용에 대한 인식이 증가되어 Ag(I)등의 고가 금속이온의 회수 방법개발도 주요 관심사로 등장하고 있다.

1967년 C. J. Pedersen이 알칼리 금속에 대한 결합력이 매우 큰 크라운 에테르 화합물을 합성한 이후,<sup>1</sup> 중성분자도 이온-쌍극자간의 힘에 의하여 안정한 복합체를 형성할 수 있

다는 발표를 기점으로 비공유결합 화학 (non-covalent chemistry)이라고 할 수 있는 호스트-게스트 화학이 시작되었다. 지금까지 연구된 호스트 (리간드)는 convergent binding site들을 가지고 있으며, 주로 게스트 (금속이온)보다 큰 분자량을 가진다. 이들 리간드는 착물을 이루게 되면 호스트의 기능이 나타나게 되는데, 게스트를 인식(recognition)하여 선택성을 갖기도 하고, 이에 따른 선택적 운반체(transport)의 역할을 하기도 하며, 게스트에 새로운 작용기를 부가(transformation)하는 효소 모방체로서 작용하기도 한다. 이와 같은 관계에 있는 것으로는 ionophore와 금속이온, 효소와 기질, 수용체와 약, 리간드와 금속, 항체와 항원 및 수용체와 호르몬 등<sup>2</sup>이 있다.

거대고리 리간드와 금속이온간의 착물형성에 관한 연구를 살펴보면 용액에서 착물형성에 관한 열역학적 연구,<sup>3-4</sup> 반응 메카니즘,<sup>5-6</sup> 고체착물의 분리와 구조결정,<sup>7-9</sup> 반투막 또는 액체막을 이용한 금속이온의 이동원리,<sup>10-11</sup> 고분자 중합반응에서의 상이동 촉매,<sup>12</sup> 이온선택 전극에의 활용,<sup>13</sup> 동위원소 분리,<sup>14</sup> 용매추출,<sup>15</sup> 전자산업에서 용매에 있는 금속이온 불순물을 제거하기 위한 응용방법,<sup>16-17</sup> 그리고 유기용매에서 불용성인 무기염의 용해도를 증가시켜 활성화된 음이온을 이용한 유기합성<sup>18</sup> 등이 있다. 특히, 용액 상태에서 거대고리 리간드와 금속이온과의 착물형성에 따르는 안정도 상수에 관한 연구는 위의 여러 연구의 기본이 되는 것으로서, 주로 제 1계열의 전이금속을 대상으로 전위차 적정법,<sup>19</sup> 전기전도법,<sup>20</sup> 분광광도법,<sup>21</sup> 열량계법,<sup>22</sup> 그리고 폴라로그래피법<sup>23</sup> 등의 분석방법을 통해 진행되고 있다. 전위차 적정법에 대한 연구는 고전적인 방법으로 리간드중에서 아민기의 수가 서로 다른 지방족 선형 리간드인 dien, trien, tetren, 및 penten의 양성자 해리상수와 금속착물의 안정도 상수를 구한 보고가 있다.<sup>24</sup> 최근에는 Micheloni의 KK88 포트란 프로그램,<sup>25</sup> Grans의 SUPERQUAD 프로그램<sup>26</sup> 및 Martell과 Motekaitis가 개발한 BEST 컴퓨터 프로그램<sup>27</sup>을 이용하여 많은 연구들이 진행되고 있다.

거대고리 리간드는 분자고리에 산소, 질소, 황과 같은 전기음성도가 큰 원자로 구성된 여러 개의 배위자리를 가진 고리형 분자로, 고리를 구성하는 주개원자와 고리에 붙은 치환기의 종류에 따라 여러 금속이온과 선택적으로 착물을 형성한다.<sup>28</sup> 크라운 화합물을 제조할 때 착화합물 형성기능을 조절할 수 있으므로 단일금속이온과 착화합물을 형성할 수 있는 기능의 부여가 가능할 뿐만 아니라, 여러 가지 금속이 혼재되어 있는 혼합물에서도 단일성분만을 선택적으로 분리할 수 있는 우수한 기능을 보유하고 있다.

지금까지  $N_2O_2$ ,  $N_3O_2$  리간드에 대한 연구는 활발히 진행되었지만, 두 팔을 가진 크라운 에테르,  $N_2O_4$ 계 리간드를 95% 메탄올 용액에서 연구한 바는 거의 없다. 두 개의 팔을 가진 크라운 에테르는 생화학적 ionophores와 유사한 것으로서, 두 팔의 동적 성질과 크립탄드와 유사한 구조학적 특징 때문에 금속이온들과 착물을 이루는 것이 용이함을 예견할 수 있다. 본 연구에서는 전위차 적정법을 이용하여 페놀성 두 팔을 가진 디아자 크라운계 화합물과 전이금속 이온들,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Pb(II)$ 과의 착물형성에 관하여 연구하였으며 특히, 리간드에서 para 치환기의 변화 및 전이금속 이온의 변화가 착물의 안정도 상수에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

## II. 실험

### II-1. 시 약

화합물의 합성에 사용된 시약들은 Aldrich사의 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. TLC판 (60 F<sub>254</sub>, 20cm×20cm)은 Merck사 제품을 사용하였다. 판 크로마토그래피는 실리카겔 (230~400mesh)을 사용했으며, 전개액 속에 2~3mL의 트리에틸아민을 첨가하여 실리카겔을 중화시켰다. 판 크로마토그래피의 전개용매로 사용된 메탄올, 에틸 아세테이트, 헥산은 기존에 알려진 방법에 따라 정제하여 사용하였다.

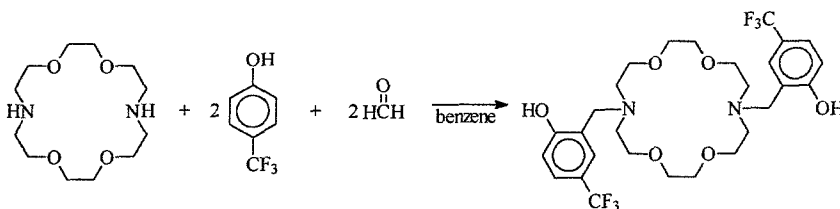
실험에 사용한 금속 염 CoCl<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>과 염산 (HCl), 염기로 사용된 (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH · 5H<sub>2</sub>O, 지지전해질인 (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl은 Aldrich사의 GR급을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 산의 농도는 1차 표준 물질인 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 이용하여 표준화하여 결정하였으며, 염기의 농도는 표준화된 염산을 사용하여 표정 하였다. 메탄올은 Aldrich사의 HPLC급 (수분의 함유량 <0.05%)을 4Å 분자체와 함께 보관하여 사용하였다. 증류수는 1차 증류수에 소량의 과망간산칼륨을 가한 후 증류하여 가운데 부분만 취한 다음, 한번 더 증류하여 사용하였다.

### II-2. 기 기

<sup>1</sup>H-NMR과 <sup>13</sup>C-NMR Spectra는 Varian @E-300을 사용하였으며 내부 기준물질은 TMS를 썼다. 적외선 스펙트럼은 Mattson-5000 (UNICAM) FT-IR을 이용하여 흡광도를 측정하였다. 녹는점 측정은 Aldrich사의 MELT TEMPII을 사용하였으며, 온도계는 보정하지 않았다. 질량스펙트럼은 KRATOS Profile HV-3 혹은 Shimadzu GC MS-QP 5050 (70 eV) spectrometer를 이용하여 얻었다. 전위차 적정계는 유리전극과 Ag/AgCl 기준전극 (Metrohm EA 427)을 갖춘 Metrohm 736 GP Titration System을 사용하였으며, 항온 조는 Mono Tech사의 교반 항온수조를 사용하였다.

### II-3. 리간드의 합성

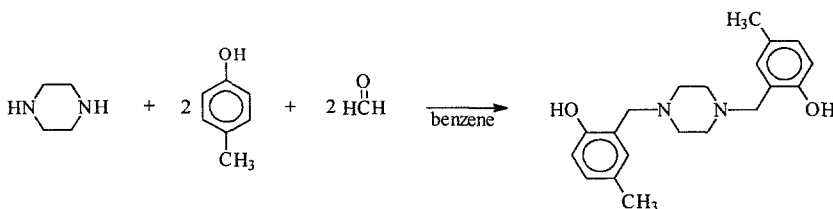
#### II-3-가. 7,16-Bis[(5-trifluoro-2-hydroxyphenyl)methyl]-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (6)의 합성



1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (100 mg, 0.381 mmole)와 파라포름알데히드 (29 mg, 0.96 mmole), 4-trifluorophenol (149 mg, 0.96 mmole)을 상온에서 벤젠 용매에 가했다. 환류시킨 후 감압하에서 용매를 제거하고, 불순한 생성물을 관 크로마토그래피법 (hexane/ethyl acetate (1:3 v/v), hexane/ethyl acetate (1:1 v/v))을 사용해서 분리, 정제하였다. 실험방법은 기존문헌을 참고하였다.<sup>29</sup>

white solid; mp 104-105°C; yield 39%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 2.86 (t, J=4.1Hz, 8H), 3.61 (s, 8H), 3.67 (t, J=5.3Hz, 8H), 3.85 (s, 4H), 6.85 (d, J=8.4Hz, 2H), 7.23 (m, 2H), 7.40 (d, 2H, J=8.4Hz); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.48 MHz) δ 53.68, 58.20, 68.80, 70.77, 116.45, 120.97, 122.54, 123.49, 125.69, 126.03, 161.09; IR (cm<sup>-1</sup>) 3435, 2887, 1616, 1334, 1112; MS m/z (rel. intensity) 610 (M<sup>-</sup>, 7), 591 (5), 473 (3), 435 (8), 361 (14), 306 (51), 261 (30), 175 (100), 127 (35), 56 (62).

### II-3-나. 1,4-Bis[(5'-methyl-2'-hydroxyphenyl)methyl]piperazine (8)의 합성



Piperazine (65 mg, 0.76 mmol)과 파라포름알데히드 (55 mg, 1.82 mmole), p-cresol (197 mg, 1.82 mmol)을 상온에서 벤젠 용매에 가했다. 환류시킨 후 감압하에서 용매를 제거하고, 불순한 생성물은 재결정법 (용매: methanol)으로 정제하였다. 실험방법은 기존문헌을 참고하였다.<sup>30</sup>

white solid; mp 225-226°C; yield 41%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 2.23 (s, 6H), 2.48-3.1 (m, piperazine, 8H), 3.66 (s, 4H), 6.74 (s, 1H), 6.81 (m, 2H), 7.02 (d, J=1.8Hz, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.48 MHz) δ 20.42, 52.35, 61.22, 115.79, 120.50, 128.35, 129.28, 129.33, 155.07; IR (cm<sup>-1</sup>) 3638, 2973, 1589, 1011; MS m/z (rel. intensity) 326 (M<sup>-</sup>, 58), 311 (20), 205 (70), 150 (51), 136 (17), 121 (100), 85 (80), 56(48).

### II-4. 전위차 적정법에 의한 평형상수 측정

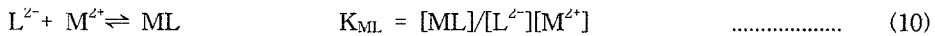
전위차 적정은 Figure 46과 같은 적정장치를 사용하여 수행하였으며, pH 전극은 표준 완충액 pH=4.00, pH=7.00, pH=10.00으로 보정하였다. 95% 메탄올 (w/w)을 적정 용매로 사용하였으며, 리간드의 초기 농도는  $1.0 \times 10^{-4}$ M, 산의 초기농도는  $2.4 \times 10^{-4}$ M으로 조절하여 리간드를 완전히 양성자 화시켰다. 모든 측정용액의 이온강도는 (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl로 0.01M이 되도록 했으며, 항온 수조의 물을 순환시켜 Cell의 온도를 25±0.1°C로 유지하였다. 적정 용액 속에 잔류하고 있던 CO<sub>2</sub>를 제거하고, 적정 도중에 공기중의 CO<sub>2</sub>의 접촉을 차단하기 위해서 계속해서 질소 가스를 불어넣어 주었다.

#### II-4-가. 전위차 적정법에 의한 리간드의 양성자 첨가 평형상수

양성자 첨가 평형상수는 리간드의 pH profile이며, 양성자화된 리간드 용액의 24 mL 취하고 완전한 평형상태가 되도록 약 15분간 질소가스 하에서 방치시켰다.  $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ 의 염기 ( $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )를 0.015 mL씩 적가하여 용액의 mV값을 측정하였다. 적정 데이터 (pH 대 염기 mL수)는 70-90개 정도 얻었으며, 실험은 2~3회 반복하였다. 프로그램 "PKAS"를 사용해서 양성자 첨가 평형상수 값을 계산하였다.

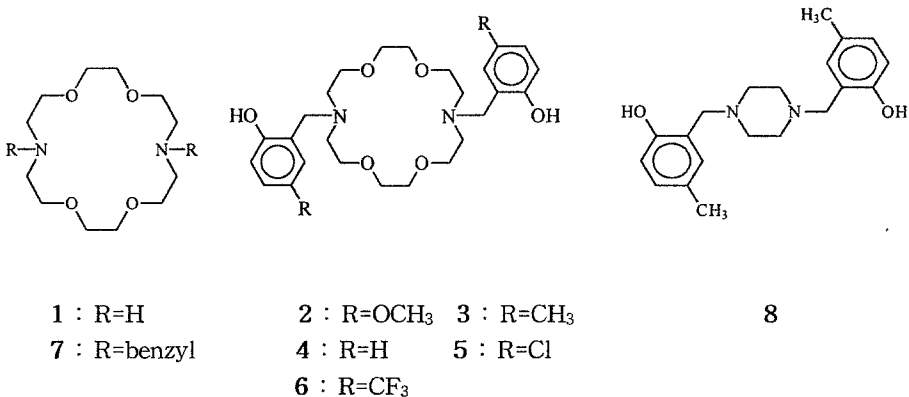
#### II-4-나. 전위차 적정법에 의한 착물의 안정도 상수

95%의 메탄올 용액에서 리간드 1-8과 여러 금속 이온간의 착물의 안정도 상수 값을 결정하기 위하여 금속 염들이 양성자화된 리간드 용액에 첨가되었으며, 적정 도중에 모든 양성자들이 리간드로부터 해리 되었다. 염기는  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 을 사용했으며, 적정에 사용된 리간드와 금속 염의 농도는  $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 이었다. JOB's method로부터 리간드와 금속이온의 착물 조성이 1:1임을 알았으며, 이로부터 염기가 적가됨에 따라 리간드의 양성자가 해리되고 동시에 금속 양이온과 착물을 이룸을 알 수 있다.



식 (9)에서  $[\text{MLH}_2^{2+}]$ 는 중성의 금속 착물의 몰농도, 식 10에서  $[\text{ML}]$ 는 염기성에서 금속 착물의 몰농도,  $[\text{M}^{2+}]$ 는 자유 금속 이온의 몰농도,  $[\text{L}^{2-}]$ 는 리간드의 평형농도를 나타낸다.

본 실험에 사용된 금속 염들은 다음과 같다 ;  $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . 프로그램 "BEST"를 사용해서 착물의 안정도 상수 값을 계산하였다.



Scheme 1

### III. 결과 및 고찰

양팔 달린 디아자 크라운 에테르를 다양하게 합성하였고, 전위차 적정법과 NMR 분광법

등을 통해 이들 호스트와 게스트인 금속 이온간의 착물 형성에 관하여 연구하였다. 리간드 양팔의 페놀 기에 있는 치환체의 치환기 효과가 착물의 안정도에 미치는 영향을 정량적으로 연구하였으며, 모델화합물을 합성하여 디아자 크라운 고리와 양팔에 있는 페놀 기의 착물형성에 대한 상대적인 기여도를 살펴보았다. 또한 페놀 유도체를 양팔로 갖는 디아자 크라운 에테르의 호스트 화합물이 pH에 따라 금속이온과 착물을 형성하는 분자스위치 역할에 대해서도 고찰하였다.

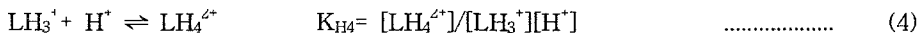
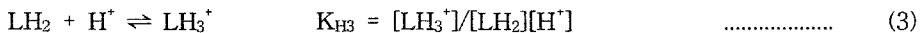
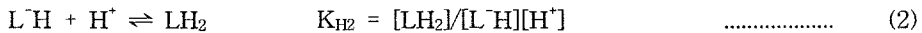
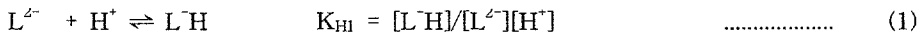
### III-1. 착물의 조성 (JOB,s method)

리간드와 금속 이온간의 착물 조성비를 JOB,s method<sup>31</sup>으로 알아보았다. 본 연구에서는 일정 농도의 거대고리 리간드의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 각 수소의 특성 공명선을 가능한 한 분리한 후에, 여기에 일정 농도의 금속 이온의 양을 정량적으로 증가시켜 화학적 이동을 측정하였다. 어떤 리간드 대 금속 이온의 몰 비에서 가장 많은 화학적 이동을 보이는지를 관찰한 결과, 리간드와 금속 이온간의 착물 조성비는 1:1임을 알 수 있었다.

### III-2. 전위차법에 의한 리간드의 양성자 첨가 평형상수

95% 메탄올을 사용하여 25℃에서 전위차 적정법으로 리간드의 양성자 첨가 평형 상수 값을 구하였다. 일반적으로 리간드의 양성자 첨가 평형상수는 리간드의 질소 원자에 대한 염기도의 척도가 된다.

리간드의 양성자 첨가 평형 상수를 계산은 (1), (2), (3), (4)에 표현되어 있으며, LH<sub>4</sub><sup>-</sup>, LH<sub>3</sub><sup>+</sup>, LH<sub>2</sub>, L-H, L<sub>2</sub><sup>-</sup> 화학종으로 나타낸다.



25℃에서 리간드에 대한 양성자 첨가 평형 상수값을 Table 1에 나타내었다. 팔이 없는 4,13-디아자-18-크라운-6-에테르 (1)의 K<sub>H1</sub>과 K<sub>H2</sub>는 질소원자에 두 개의 양성자가 차례로 첨가됨으로써 구해지는 값이다.

크라운 고리의 질소원자에 양성자가 산·염기 반응 시 K<sub>H3</sub>와 K<sub>H4</sub>가 되며, 두 팔에 달려 있는 페놀 치환체의 양성자가 산·염기 반응 시 K<sub>H1</sub>과 K<sub>H2</sub>를 얻는다. 크라운 고리의 두 개의 질소원자에 첨가되는 양성자 중 두 번째 양성자 첨가반응 상수인 K<sub>H4</sub>는 그 값이 너무 적어서 무시하였다. 따라서 이들 리간드 2-6에 대해서 세 단계의 양성자 첨가반응 상수 값이 결정되었다. 각각의 경우에 log K<sub>H1</sub>값은 페놀기의 양성자 첨가에 의한 값이며, 리간드 2-6의 페놀기의 para 치환체는 페놀기의 염기도에 중요한 역할을 한다.

Table 1. Protonation constants for ligands 1-8 in 95% methanol solution at 25°C and  $\mu=0.01\text{M}$   $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$

Ligand	log $K_{H1}$	log $K_{H2}$	log $K_{H3}$
<b>1</b>	8.65 (8.94*)	7.11 (7.81*)	-
<b>2</b> (R=OCH <sub>3</sub> )	11.49	8.94	5.74
<b>3</b> (R=CH <sub>3</sub> )	11.28	8.71	6.65
<b>4</b> (R=H)	11.24	9.77	5.74
<b>5</b> (R=Cl)	10.95	10.09	6.16
<b>6</b> (R=CF <sub>3</sub> )	10.52	9.69	7.11
<b>7</b>	8.81	7.55	-
<b>8</b>	11.06	9.02	5.08

\* R. M. Izatt, et al., *Chemical Reviews*, 1991, Vol, 91, 1894.  
(By Potentiometric method, H<sub>2</sub>O, 0.01 M)

리간드 2-6의 첫 번째 양성자 첨가 평형 상수 값은 리간드 2) 리간드 3) 리간드 4) 리간드 5) 리간드 6의 순서를 보여 주었다. 전자 주는 기를 가진 리간드의 첫 번째 양성자 첨가 평형 상수 값은 전자 끄는 기를 가진 리간드의 첫 번째 양성자 첨가 평형 상수 값에 비해 높게 나왔다. 이는 전자를 주는 기가 페놀 고리 내에 전자를 공여하여 리간드의 염기도가 증가함으로써 양성자가 첨가되기 용이하기 때문으로 생각된다.

리간드 7에서 첫 번째 양성자 첨가 평형 상수값은 양팔에 히드록시 기가 있는 리간드에 비해 낮은 값을 보여주었으며, 히드록시 기가 없는 경우에는 염기도가 감소함을 알 수 있었다. 리간드 8은 피페라진에 붙어 있는 두 개의 양성자와 페놀기의 두 개의 양성자가 해리 됨으로써 네 개의 변곡점을 갖는데, 네 번째 양성자 첨가 평형 상수 값은 너무 작아서 무시하였다. 양성자 첨가 평형 상수는 리간드 2-6의 양성자 첨가 평형 상수와 거의 유사한 값이며, 염기도에 영향을 주는 요인으로서는 디아자 크라운 고리 보다는 양팔에 있는 페놀기의 히드록시 기가 더 중요하였다.

### III-3. 전위차법에 의한 착물의 안정도 상수

본 실험에서 구한 착물의 안정도 상수 값을 Table 2에 실었으며, Tsukube 등에<sup>32</sup> 의하면 양팔을 가진 크라운 화합물들은 양팔의 유동성과 착물 형성시 크립탄트와 유사한 기하학적 구조로 인하여 매우 안정한 착물을 이룬다고 보고한바 있다. Table 2을 살펴보면, 양팔을 가진 크라운 에테르 2-6의 안정도 상수 값이 단일 고리의 아자크라운 에테르 1의 값보다 크다. 일례로, 염소 치환기를 갖는 리간드 5와 Sr<sup>2+</sup> 이온간의 착물에서 안정도 상수 값은 9.39로서 팔이 없는 리간드 1과 Sr<sup>2+</sup> 이온간의 안정도 상수값 6.01에 비해 훨씬 큰 값을 가졌다. 리간드와 금속 이온간의 착물의 안정도 상수 값의 크기는 Co<sup>2+</sup> < Ni<sup>2+</sup> < Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> 순으로 나타났으며, 팔면체 구조를 가지는 큰 스핀 착물의 안정도 상수의 크기 순서를 설



명한 Williams-Irving 서열<sup>33</sup>과 일치함을 알 수 있다.

리간드 2, 리간드 3, 리간드 4, 리간드 5 그리고 리간드 6은 구조와 결합자리는 서로 같으며 페놀의 para 치환체가 OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, Cl, CF<sub>3</sub>로 치환된 리간드이다. 이 서로 다른 치환기들이 페놀의 염기도에 영향을 주어서 착물의 결합능력을 다르게 한다.

금속이온의 리간드에 따른 안정도 상수 값을 비교해 보면 대부분 리간드 2 <리간드3 <리간드 4 <리간드 5 <리간드 6 의 순서였으며, 전자를 주는 기를 갖는 리간드로부터 전자를 끄는 기를 갖는 리간드의 순으로 안정도 상수 값이 증가하는 경향이 확실하였다. 히드록시기가 있는 양팔 달린 크라운 에테르 2-6은 리간드 1과 7보다 훨씬 큰 안정도 상수를 갖는 것으로 밝혀졌다.

한편, Lukyanenko 등은<sup>34</sup> 염기성 조건에서 페놀 기를 포함하는 bis(azacrown ethers)와 알칼리, 알칼리 토금속 이온간의 착물 실험에서 염기성 조건에서의 안정도 상수 값은 중성 조건에서의 안정도 상수 값보다 모든 측정된 리간드에서 크며, 이것으로부터 페놀성 음이온이 착물 형성에 참여함을 보고한 바 있다. 또한 방향족 고리의 치환기효과는 전자유발효과(electronic effect) 또는 용매효과(solvent effect)로 설명하였다.

본 연구의 실험결과를 살펴보면, 양팔의 페놀 기에 전자 끄는 기를 가진 리간드의 안정도 상수 값은 전자 주는 기가 있는 리간드의 안정도 상수 값보다 더 크게 나왔다. 이 결과는 용매효과를 사용하여 설명이 가능하였다. 즉, 전자 주는 기가 있으면 페놀성 음이온의 전자 밀도는 증가하게 되나 페놀성 음이온 주위에 있는 용매가 음이온을 정전기적 인력으로 더욱 강하게 감싸서 금속과의 착물 형성은 어려울 것이다. 그러므로 전자 주는 기를 갖는 리간드와 금속 이온간의 안정도 상수 값은 전자 끄는 기를 갖는 리간드와 금속 이온간의 안정도 상수값 보다 더 작게 된다.

Zhang 등<sup>35</sup>은 한 쪽 팔에 페놀 기를 포함하고 있는 피리딘 아자 크라운 에테르를 리간드로 하여 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ti<sup>+</sup> 그리고 Ag<sup>+</sup> 이온과의 착물에 관하여 연구하였으며, 페놀기의 para 위치에 있는 NO<sub>2</sub>, CN, Cl, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>의 치환기 효과를 Hammett식을 이용하여 확인한 바 있다. 본 연구에서 치환기에 따른 안정도 상수의 변화를 조사한 결과, 안정도상수의 값(log K<sub>ML</sub>)은 대부분의 금속이온에 대해 리간드 2 <리간드 3 <리간드 4 <리간드 5 <리간드 6의 순서로 나타났으며, log K<sub>ML</sub>과 Hammett 치환기 상수  $\sigma_p$ 와의 관계는 직선을 보여 주었다. 특히, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>이온의 반응상수 ( $\rho$ )는 각각 4.20, 7.59로 비교적 큰 값을 나타냈으며, 상관관계 계수도 각각 0.94, 0.97로서 좋은 값으로 나왔다.(Table 2). 또한, 리간드 2-6과 여러 금속들의 착물에서 Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>이온은 다른 금속들보다 훨씬 더 큰 안정도 상수 값을 갖는다. 이러한 사실은 페놀성 음이온과 금속이온 (Cu<sup>2+</sup>와 Pb<sup>2+</sup>)간의 착물 형성시, 정전기적 인력으로 인한 안정도 상수 값의 증가가 매우 큰 비중을 차지함을 말해주는 것이다.

착물 형성 과정에서 크라운 고리와 양팔에 있는 페놀기의 상대적인 영향력을 비교하기 위해서 모델화합물 7-8을 준비하였다. 결과지에 히드록시기가 없는 화합물 7과 금속 이온간의 안정도 상수 값은 리간드 2-6과의 안정도 상수 값보다 더 작은 값을 갖는 것은 물론이고 양팔이 없는 리간드 1보다도 작은 안정도 상수값을 나타내었다. 한편, 아자크라운 에테르 고리를 피페라진으로 바꾼 리간드 8과 Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>이온간의 안정도 상수는 리간드 2-6과의 안정도 상수와 근사한 값을 갖는다는 사실로부터 결과지의 페놀성기가 아자크라운 고리보다 착물형성에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

Table 2. Logarithm of the stability constants for ligands 1~8 with various metal ions in 95% methanol solution at 25°C and  $\mu=0.01\text{M} (\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 

Ligand	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
<b>1</b>	3.82	4.04	8.03	nd	8.85
	-	(4.13*)	(8.48*)	nd	nd
<b>2</b> (R=OCH <sub>3</sub> )	7.20	7.85	13.35	8.14	8.79
<b>3</b> (R=CH <sub>3</sub> )	7.98	8.07	13.53	8.44	10.34
<b>4</b> (R=H)	8.53	8.73	13.75	8.62	12.12
<b>5</b> (R=Cl)	8.54	9.31	14.85	8.93	13.11
<b>6</b> (R=CF <sub>3</sub> )	8.71	9.01	16.70	9.27	15.21
<b>7</b>	<2.0	3.92	7.46	2.42	8.09
<b>8</b>	nd	nd	12.29	nd	10.88

\* R. M. Izatt, et al., *Chemical Reviews*, 1991, Vol 91, 1895-7. (By Potentiometric method, MeOH, 0.05M Et<sub>4</sub>NNO<sub>3</sub>), nd: not determined

Table 3. Hammett plots for complex between 2-6 and various divalent metal ions in 95% methanol solution at 25°C and  $\mu=0.01\text{M} (\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 

Cation	reaction constant ( $\rho$ )	correlation coefficient (r)
Co <sup>2+</sup>	1.62	0.701
Ni <sup>2+</sup>	1.64	0.719
Cu <sup>2+</sup>	4.20	0.935
Zn <sup>2+</sup>	1.35	0.988
Pb <sup>2+</sup>	7.59	0.967

#### IV. 결론

페놀성 양팔을 가진 4,13-디아자-18-크라운-6-에테르계 리간드를 다양하게 합성하였고, 거대고리와 페놀성 양팔 중 리간드로서의 상대적인 기여도를 비교하고자 모델화합물을 합성하였다. 페놀성 양팔 달린 디아자 크라운 에테르를 전위차 적정법, NMR법 등을 통해 이들 호스트가 게스트인 금속과의 착물 형성 (리간드와 착물의 조성비는 1:1)에 관하여 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 염기성 조건 하에서, 금속과의 착물 형성시 페놀고리에 전자를 끄는 기를 가진리간드는 전자를 주는 기를 가진 리간드보다 큰 안정도 상수 값을 가졌다. 전자를 주는 기를 가진 리간드는 페놀성 음이온의 전자 밀도를 높이는 반면, 더 강한 음이온-용매상호작용 (용매효과)에 의해 더 낮은 안정도 상수 값을 갖는 것으로 생각된다.
- (2) 페놀성 양팔을 갖고 있는 리간드 2-6이 팔이 없는 거대고리 리간드 1보다 큰 안정

도 상수를 갖는 반면, 벤질기를 양팔로 갖는 리간드 7은 팔이 없는 리간드 1보다도 작은 안정도 상수를 갖는다는 것, 또한 크라운 고리는 없고 페놀성 팔만 가진 리간드 8은 리간드 2-6과 근사한 안정도 상수를 갖는다는 것은 염기성 조건 하에서 금속 이온과의 착물형성 시 리간드의 양팔에 존재하는 페놀성 음이온이 보다 큰 역할을 함을 입증하고 있다.

- (3) 여러 금속이온 중  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  이온과 리간드 2-6간의 안정도 상수 값이 유난히 컸으며, 리간드 2-6의 치환기 상수와 안정도 상수 ( $\log K_{ML}$ )에 대한 Hammett 그래프에서 비교적 양호한 직선관계를 얻었다. 이러한 결과는 Hammett 상관관계가 양팔에 붙어 있는 para 치환체와 잘 부합됨을 알려 주었으며, 페놀성 음이온과  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  이온간의 정전기적 인력이 안정도 상수에 미치는 영향이 유난히 큼을 말해 주고 있다.
- (4) 리간드 2-6과 금속 이온간의 안정도 상수 값의 크기는  $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$  순서였으며, 이는 안정도 상수의 크기 순서를 설명한 William-Irving 서열과 일치하였다.

## V. 참고문헌

1. a) Perderson, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017.  
b) Frensdorff, H. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 600.
2. Vogtle, F. E. Weber (Eds), *Top. Curr. Chem.* **1981**, *98*, **1982**, *101*, **1984**, *121*.
3. Cox, B. G.; Knop, D.; Schneider, H. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 320.
4. a) Abraham, M. H. et al. *J. Chem. Soc. Faraday I.* **1980**, *76*, 869.  
b) Cox, B. G.; Schneider, H. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 470.
5. Gresser, R. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 651.
6. a) Kagenow, H.; Jenson, A. *Anal. Chem.* **1980**, *114*, 227.  
b) Cox, B. G.; Truong, N.; Schneider, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1273.
7. Bush, M. A.; Truter, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, (*B*), 1441.
8. Malmsten, L. A. *Acta Cryst.* **1971**, *B 35*, 1702.
9. Metz, B.; Moras, D.; Weiss, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1086.
10. a) Kirch, M.; Lehn, J. M.; *Angew. Chem. Int. Edit.* **1975**, *14*, 555.  
b) Kobuke, Y. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7414.
11. Lamb, J. D. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6820.
12. Gokel, J. W.; Wever, U. P. *J. Chem. Edu.* **1978**, *55*, 350.
13. Rchnitz, G. A.; Eyal, E. *Anal. Chem.* **1972**, *44*, 370.
14. Jawaid, M.; Ligman, F. *Talanta*, **1978**, *25*, 91.
15. Olsher, U.; Grodzinski, J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 501.
16. Kimura, K.; Sakamoto, H.; Kitazawa, S.; Shono, T. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 669.
17. Fronczok, F. R.; Gatto, V. J.; Schultz, R. A.; Tungk, S. J.; Colucci, W. J.; Grandour R. D.; Gokel, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6717.
18. Sam, D. J.; Simmons, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4024.

19. Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6700.
20. Abraham, M. H. et al. *Acta Chem. Scand.* **1980**, *A 34*, 621.
21. Loyola, V. M.; Pizer, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7185.
22. Abraham, M. H.; Danil, A. F.; Schulz, R. A. *J. Chem. Soc. Faraday I*, **1980**, *76*, 869.
23. Cox, B. G.; Truong, N.; Schneider, H. *J. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4746.
24. Jonassen, H. B.; Leblanc, R. B.; Merbohm, A. W.; Rogan, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *61*, 504.
25. Micheloni, M. "KK 88 Computer program (Fortran), last version of the KK 77 Computer program", written by A. Vacca.
26. Grans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A. *J. Chem. Soc. Dalton Tans.* **1985**, 1195.
27. Martell, A. E.; Motekaitis, R. T. "Determination and Use of Stability Constants", VCH, New York, 1989.
28. a) David Parker, *Macrocyclic Synthesis*; Oxford Univ: UK, 1996.  
b) Gokel, G. *Crown Ethers & Cryptands*; Birmingham Univ: UK, 1994.
29. Chi, K.-W.; Wei, H.-C.; Kottke, T.; Lagow, R. J. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5684.
30. a) Lukyanenko, N. G.; Pastushok, V. N.; Bordunov, A. V. *Synthesis* **1991**, 241.  
b) Bogatsky, A. V.; Lukyanenko, N. G.; Pastushok, V. N.; Kostyanovsky, R. G. *Synthesis* **1983**, 992. c) Bogatsky, A. V.; Lukyanenko, N. G.; Pastushok, V. N.; Kostyanovsky, R. G. *Dokl. Acad. Nauk SSSR.* **1982**, *265*, 619.
31. Connors, K. A. *Binding Constants*, John Wiley and sons, **1987**, pp. 21-27.
32. Tsukube, H.; Uenishi, J.; Higaki, H.; Kikkawa, K.; Tanata, T.; Wakaba-yashi, S.; Oae, S. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4389.
33. Irving, H.; Williams, R. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3192.
34. Lukyanenko, N. G.; Pastushok, V. N.; Bordunov, A. V.; Vetrogen, V. I.; Vetrogen, N. I.; Bradshaw, J. S. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1.* **1994**, 1489.
35. Zhang, X. Z.; Bordunov, A. V.; Kou, X.; Dalley, N. K.; Izatt, R. M.; Mangum, J. H.; Du Li.; Bradshaw, J. S.; Hellier, P. C. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2586.