

# Ni([14]-diene)<sup>2+</sup>과 Ni([14]-decane)<sup>2+</sup> 착이온의 이성질체에 대한 전기화학적 성질

卞 鍾 轍\*

Electrochemical Properties of the Stereoisomers of a  
Ni([14]-diene)<sup>2+</sup> and Ni([14]-decane)<sup>2+</sup> Complex Ions

Byun, Jong-chul\*

## Summary

The relationship between d-d absorption energy and half wave potential of complex ions in ACT has been studied at 25°C. Macrocyclic ligands increasing d-d transition energy caused half-wave potentials of Ni(II)-macrocyclic to be shifted more positively.

The d-d transition energies ( $\bar{\nu}_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) of the Ni(rac-1[14]7-diene)<sup>2+</sup> and Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup> isomer were discussed with the dielectric constant ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) of the various solvents, in which  $\bar{\nu}_{\max}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) increased with increasing  $\epsilon/\epsilon_0$ .

The electrochemical oxidation of Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup> in aqueous solutions in the presence of phosphate yields [Ni(meso-[14]-decane)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

The entropy differences,  $S_{\text{red}}^{\circ} - S_{\text{ox}}^{\circ} (= S_{\text{rc}}^{\circ})$  for Ni(meso-[14]-decane)<sup>3,2+</sup> and red-Cu(meso-[14]-decane)<sup>3,2+</sup> couples have been determined from cyclic voltammetric measurement as a function of temperature in a nonisothermal electrochemical cell, respectively. The entropy differences were of similar magnitude but of opposite sign, indicating that the changes in axial coordination by phosphate occur upon reduction of Ni<sup>III</sup>(meso-[14]-decane) and Cu<sup>III</sup>(meso-[14]-decane) complex ions.

## 서 론

Porphyrin 금속착물은 생물학적 계에서 상당히 중요하며 여러가지 생체작용을 한다. (Mansuy, 1985) 이런 금속착물은 hemoglobin, myoglobin, cytochrome, nitrogenase, 그리고 peroxidase와

같은 hemoprotein (Ramesh, 1988)에서 prosthetic group을 말한다. hemoprotein 이외에 chlorophyll, vitamin B<sub>12</sub>와 같은 연구에 모델 화합물로서 전이금속 거대고리 리간드 착물(ML<sub>m</sub>) 이 이용된다. (朴·卞, 1987).

이들의 모델 화합물(ML<sub>m</sub>)로서 5,7,7,12,14,14-

\* 自然科學大學 化學科

hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-diene nickel(II) perchlorate, Ni([14]-diene) (CLO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>에는 특성을 지닌 이성질체가 몇 가지 존재한다. (朴·卞, 1987) 이들 중에서 imine의 위치에 의한 이성질체는 5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,4-diene nickel(II), Ni(1[14]4-diene)<sup>2+</sup>과 5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,7-diene nickel(II), Ni(1[14]7-diene)<sup>2+</sup>이며, 이들 간에는 상호변환이 불가능하다.

D.H.Busch 등 (Busch, 1974)은 Ni([14]-diene)<sup>2+</sup> 착이온을 5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane nickel(II), Ni([14]-decane)<sup>2+</sup>으로 환원시켜 Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup>, α-Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup>, β-Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup> 이성질체로 분리 확인하였다.

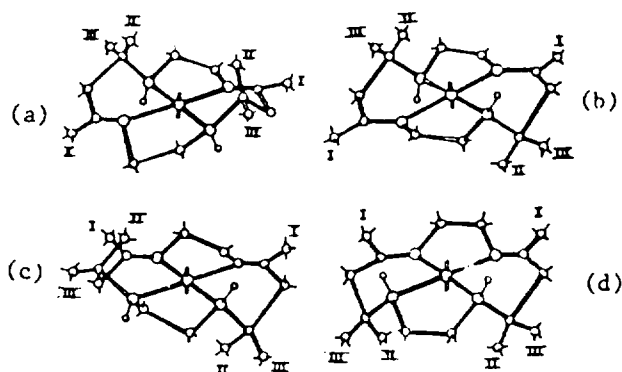


Fig. 1. Idealized structures of stereoisomers of Ni([14]-diene)<sup>2+</sup>: (a) Ni(rac-1[14]7-diene)<sup>2+</sup>, (b) Ni(meso-1[14]7-diene)<sup>2+</sup>, (c) Ni(rac-1[14]4-diene)<sup>2+</sup>, (d) Ni(meso-1[14]4-diene)<sup>2+</sup>.

전자배열이 저스핀상태 (low spin state)이며, 사각평면 Ni(II) 착이온 이성질체는 일반적으로 22,800~23,000cm<sup>-1</sup> 사이에서 흡광계수가 다른 단일 d-d 흡수스펙트럼이 나타난다. 입체이성질체 사이에 나타난 비교적 큰 흡광계수의 차이는 대칭성이 다르기 때문이다. Fig.1에서 알 수 있는 것처럼 Ni(meso-1[14]7-diene)<sup>2+</sup>는 C<sub>1</sub> 대칭성, Ni(rac-1[14]7-diene)<sup>2+</sup> 착이온은 C<sub>2</sub> 대칭성을 가진다. (Warner, 1969).

## 1. Ni([14]-diene)<sup>2+</sup> 착이온의 이성질 현상

Ni(1[14]4-diene)<sup>2+</sup>과 Ni(1[14]7-diene)<sup>2+</sup> 착이온에는 2개의 비대칭중심 (asymmetric center) 이 차아민이 존재하므로서 두 가지의 입체이성질체, Ni(meso-1[14]4-diene)<sup>2+</sup>과 Ni(rac-1[14]4-diene)<sup>2+</sup>, 그리고 Ni(meso-1[14]7-diene)<sup>2+</sup>과 Ni(rac-1[14]7-diene)<sup>2+</sup>가 가능하다. 각 이성질체에는 세 형태의 메틸기가 존재하는데 Ni-거대고리 리간드 (NiN<sub>4</sub>) 면을 중심으로 구별하면, (1) CH<sub>3</sub>-I, 이민 메틸기는 NiN<sub>4</sub>면과 동일 위상에 있고, (2) CH<sub>3</sub>-II, gem-carbon의 수직축 메틸기는 NiN<sub>4</sub>면 위로 향한다. (3) CH<sub>3</sub>-III, gem-carbon의 수평방향 메틸기는 금속이온 중심으로부터 멀리 떨어져 있으며 그의 결합 방향은 NiN<sub>4</sub>면과 평행하다. (Fig.1) (Margerum, 1974)

## 2. Ni([14]-decane)<sup>2+</sup> 착이온의 이성질 현상

Ni([14]-diene)<sup>2+</sup>의 이민기 환원에 의해 수소화가 일어나면 비대칭탄소와 비대칭 질소가 각각 두 개씩 생긴다. N.F. Curtis는 대칭성과 입체적 영향으로부터 단일평면에서 4개의 질소원자가 배위되는 Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup> 이성질체와 단일평면 혹은 folded form인 Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup> 이

성질체 구조를 밝혔다. 메소이성질체의 경우 두 개의 비대칭탄소는 반대 배열, R과 S이고  $C_2$ 점군을 가진다. 그러나, 라세미이성질체는 동일한 R 혹은 S 배열이고  $C_2$ 점군에 속한다.

Fig. 2(a)가 Ni(meso-[14]-decane) $^{2+}$  착이온의 타당한 구조라는 것이 알려져 있다. (a)에서 6원

킬레이트환은 NiN<sub>2</sub> 면과 동일면으로 된 의자형태(chair conformation). 5원킬레이트환은 엇갈린 형태(staggered conformation)이다.

의자형태인 6원킬레이트환에서 gem-메틸기는 수직축과 수평방향으로 배열되어 있다.

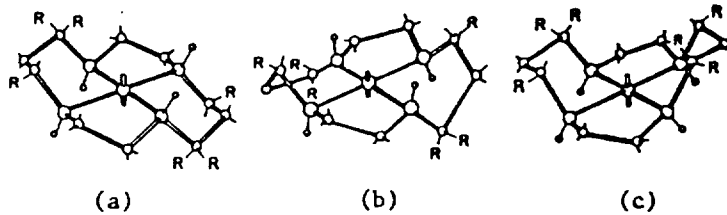


Fig. 2. Idealized structures of stereoisomers of Ni([14]-decane) $^{2+}$ : (a) Ni(meso-[14]-decane) $^{2+}$ , (b)  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$ , (c)  $\beta$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$ .

$\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$  착이온의 구조는 Fig. 2 (b)처럼 나타낼 수 있다. 이 이성질체 구조는 [Ni(rac-[14]-decane)(CH<sub>3</sub>COO)](ClO<sub>4</sub>) 착물의 X선분석으로 확인한 것이며, 이 착물에서 두 자리 리간드인 acetato는 cis형태로 배워되어 있다.

$\beta$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$  착이온의 구조는 Fig. 2(c)라는 것이 알려져 있다.  $\beta$ 이성질체 구조에서 5원킬레이트환은 엇갈린 형태 보다 다소 불안정한 가리워진 형태(eclipsed conformation)로 되어 있다. 그런데,  $\alpha$ 이성질체의 6원킬레이트환이 꼬인 형태(twist conformation) 혹은 보오트형태(boat conformation)인 반면에,  $\beta$ 이성질체의 경우는 의자형태이다. (Warner, 1969)

본 논문에서는 Ni(meso-1[14]7-diene) $^{2+}$ , Ni(rac-1[14]7-diene) $^{2+}$ , Ni(meso-[14]-decane) $^{2+}$ ,  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$ ,  $\beta$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$ , 그리고 Ni(1[14]4-diene) $^{2+}$  착이온을 합성 분리하여 (1) 아세톤에서 각 착이온에 대한 d-d 흡수에너지( $\bar{\nu}_{max}$ , cm<sup>-1</sup>)와 폴라로그래프의 특성인 반과전위( $E_{1/2}$ , V) 간의 상관성을 조사하였다. (2) H<sub>2</sub>O, DMF, DMSO, 아세톤, 아세토니트릴에서 얻은 Ni(meso-[14]-decane) $^{2+}$  착이온 등

의 d-d 흡수스펙트럼과 전도도법에 의한 물전도도를 이용하여 사각평면중 착이온의 구조적 변화와 용매의 유전상수 영향을 알아보았다. (3) 지지 전해질이 sodium phosphate일 때 Ni(meso-[14]-decane) $^{2+}$ 과 red-Cu(meso-[14]-decane) $^{2+}$  착이온의 Cyclic Voltammogram을 온도변화에 따라 얻어, 각 착이온의  $\Delta S_{rc}^{\circ}$  (Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup>)과  $\Delta S_{rc}^{\circ}$  (Cu<sup>III</sup>/Cu<sup>II</sup>)를 결정하여 반응성을 비교하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 시약 및 용매정제

본 실험에서 사용한 시약, dimethylsulfoxide (DMSO), dimethylformamide (DMF), N-methylformamide (MFA), 아세토니트릴 (ANT), 아세톤 (ACT), 에틸렌디아민(en), HClO<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>, triethylamine, ethylbromide, Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, NaCN 등은 wako 제품의 특급내지 일급 시약이었다.

폴라로그래프의 반과전위 및 전도도브리치(Conductivity Bridge)의 전기전도도 측정시에 이

용한 아세톤은 Werner법에 따라 정제하였다. (Perrin, 1988)

그리고, Cyclic Voltammogram을 얻기 위하여 이용한 용매로서 아세토니트릴 정제는 Coetzee법에 따랐다(Perrin, 1988).

## 2. 화합물의 합성 및 확인

화합물 [14]-diene · 2HClO<sub>4</sub>, meso-[14]-decane, rac-[14]-decane 등은 Hay-Busch법에 의하여, Ni(rac-1[14]7-diene) (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ni(meso-1[14]7-diene) (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ni(1[14]4-diene) (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ni(meso-[14]-decane) (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, α-Ni(rac-[14]-decane) (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 그리고, β-Ni(rac-[14]-decane) (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 착물은 Curtis-Busch법을 개선하여 합성 분리하였다.

화합물은 녹는점, IR, HNMR, electronic spectra, 그리고 elemental analysis 등의 문헌치와 비교 확인하였다. (Hay, 1975).

## 3. 측정장치 및 용액제조

### 1) 전기전도도 및 반파전위 측정

아세톤 용매에서 NiLm(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 착물의 물전도도는 YSI Model 31 Conductivity Bridge를 사용하여 (1)식에 따라 결정하였다. 여기서 k는 셀상수, R은 저항이며 M은 몰농도이다.

$$\lambda = k \times 1,000 / R \cdot M \dots \dots (1)$$

아세톤에서 NiL<sub>2</sub><sup>2+</sup> 착이온의 반파전위는 Yanaco p8 Type Polarogram을 이용하여 측정하였다. 지지 전해질로는 TEAP ~ 10<sup>-2</sup> M 아세톤 용액을 사용하였으며, 전극은 3전극방식으로 ohmic drop (iR)을 자동보상하였다. 보조전극으로 나선형의 백금선전극, 기준전극으로는 염다리를 연결한 포화칼로멜 전극을 사용하였다. 이 때 작업전극인 적하수전극의 수은주 높이는 59.0cm이었다. 전해용기는 Fig.3과 같이 cylinder type을 이용하였다. 플라로

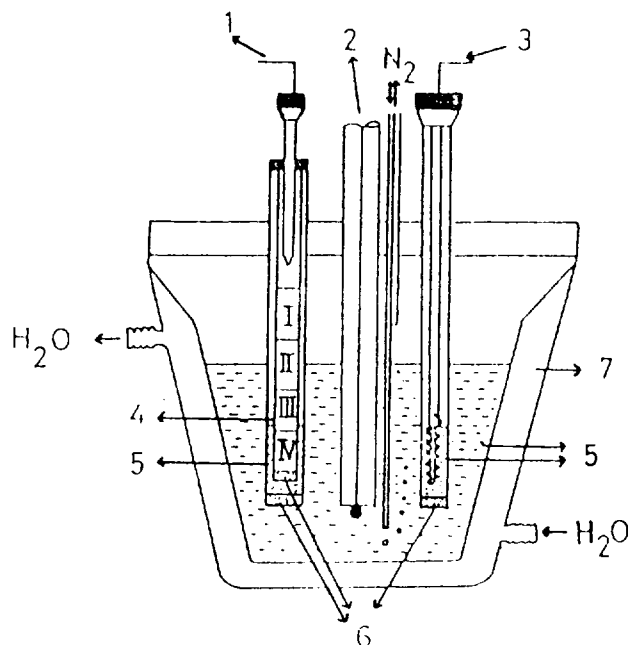


Fig. 3. Cylindrical type of polarographic cell 1. reference electrode with S.C.E., 2. dropping mercury electrode, 3. helix type of Pt. auxiliary electrode, 4. salt bridge, 5. sample solution, 6. sintered glass disc, 7. water jacket.

그림은 정제한 질소를 통과시켜 수온과 용액의 계면을 충분히 저어 산소를 제거시킨 후 얻었다.

2)  $M_L^{2+}$  착이온의 산화 환원전위에 미치는 온도 영향.

$Ni(meso-[14]-decane)^{2+}$ 과  $red-Cu(meso-[14]-decane)^{2+}$  착이온의 Cyclic Voltammogram은 Model RE 0089 X-Y Recorder가 부착된 EG & PARC, Model 174A Polarographic Analyzer를 이용하여 얻었다. 이 때 이용한 지지전해질은  $NaH_2PO_4$  수용액과 TEAP 아세토니트릴 용액이었다. 각 착물의 농도는  $5.0 \times 10^{-4} M$ , 지지전해질의 농도는 3.0M이었으며 scan rate는 100mV/sec로 하였다. 작업전극은  $3.4cm^2$  Pt screen, 보조전극은 Pt wire, 그리고 기준전극은 포화칼로멜 전극(S.

C.E)이었다. Cyclic Voltammogram으로부터 peak potential을 측정하기 위해 이용한 전해용기는 Circulator를 부착시킨 cylinder type이었으며, 온도는 5~45°C 범위로 조절하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 극성용매에서 $NiL_m(CIO_4)_2$ 착물의 성질과 반응성

#### 1) 착물의 흡수스펙트럼과 물전도도

아세톤에서 Ni-거대고리 착이온,  $NiL_m^{2+}$  의 d-d 흡수스펙트럼은 Fig.4에서와 같이 22,000 $cm^{-1}$  부근에서 단일흡수피크가 나타났다.

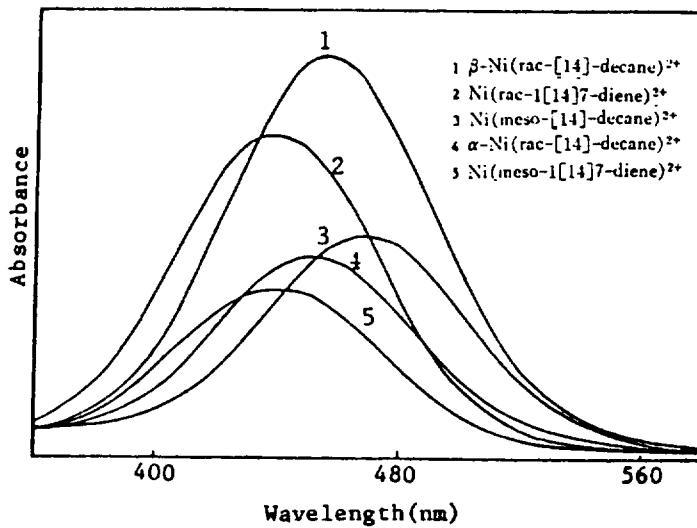


Fig. 4. Absorption spectra of Ni(II)-macrocycles in ACT solution at 25°C

이것은  $d^8$  전자배열을 가진 사각평면 금속착이온 구조일 때 d-d전이  $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$  (Table 1)에 해당한다.

imine의 위치가 cis인  $Ni(1[14]4-diene)^{2+}$ 이나 trans인  $Ni(meso-1[14]7-diene)^{2+}$  및  $Ni(rac-1[14]7-diene)^{2+}$  착이온의 d-d 전이는 이차아민이 주게원자로 작용하는  $Ni([14]-decane)^{2+}$  착이온에서 보다 더 높은 에너지에서 일어났다. 그리고, trans이성질체 착이온이 cis이성질체 착이온보다

더 높은 에너지를 흡수하는 것은 대칭성이 큰 trans가 더 강한 평면장을 형성하기 때문이다. 메조와 라세미 이성질체 차이는  $Ni(meso-1[14]7-diene)^{2+}$ 과  $Ni(rac-1[14]7-diene)^{2+}$ ,  $Ni(meso-[14]-decane)^{2+}$ 과  $Ni(rac-[14]-decane)^{2+}$ 의 비교에서 두 경우 메소 이성질체가 라세미 이성질체보다 낮은 에너지 쪽의 광을 흡수하였다. 이것은 착이온의 z축 방향에서 금속이온과 용매분자간의 상호작용의 차이로 볼 수 있다.

Table 1. Electronic absorption energies and molar conductance for the Ni(II)-macrocycles isomers in acetone (cm<sup>-1</sup>).

Isomer	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>1</sup> A <sub>2g</sub>	ε <sub>max</sub>	Molar Conductance
Ni(meso-[14]-decane) (C <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>	21280	80	201 (2 : 1)
α-Ni(rac-[14]-decane) (C <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>	21980	106	236 (2 : 1)
β-Ni(rac-[14]-decane) (C <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>	22220	71	245 (2 : 1)
Ni(1[14]4-diene) (C <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>	22600	109	207 (2 : 1)
Ni(meso-1[14]7-diene) (C <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>	22730	85	209 (2 : 1)
Ni(rac-1[14]7-diene) (C <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>	22990	97	205 (2 : 1)

아세톤용액에서 6개 착물, NiL<sub>m</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 물전도도를 보면 (Table 1), 2 : 1 전해질의 값에 해당한다. 따라서 아세톤에서는 NiL<sub>m</sub><sup>2+</sup> 착이온에 대한 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온의 배위는 무시할 수 있으므로 이들은 거의 사각평면구조의 4배위종이라 할 수 있다

(Swisher, 1980).

착이온의 d-d 전이에 대한 용매의 영향을 고찰하기 위하여 용매의 유전상수(ε/ε<sub>0</sub>)에 대해 최대흡수에너지( $\bar{\nu}_{max}$ , cm<sup>-1</sup>; Fig.5)를 Fig.6와 7에 도시하였다.

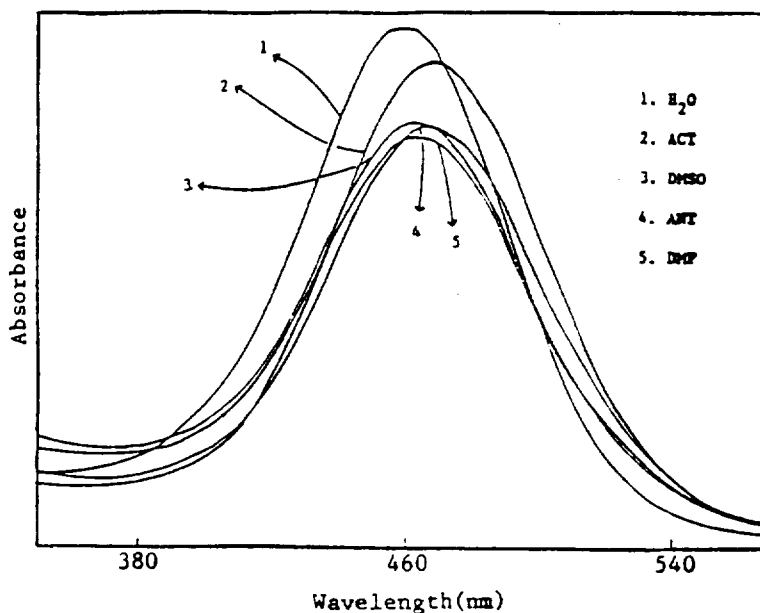


Fig. 5. Absorption spectra of Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup> complex ion in various polar solvents at 25°C.

Fig.6의 Ni(rac-1[14]7-diene)<sup>2+</sup>와 Fig.7의 Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup> 착이온에 나타난 것처럼

최대흡수에너지는 용매의 유전상수가 증가할수록 높은 에너지 쪽으로 이동하였다.

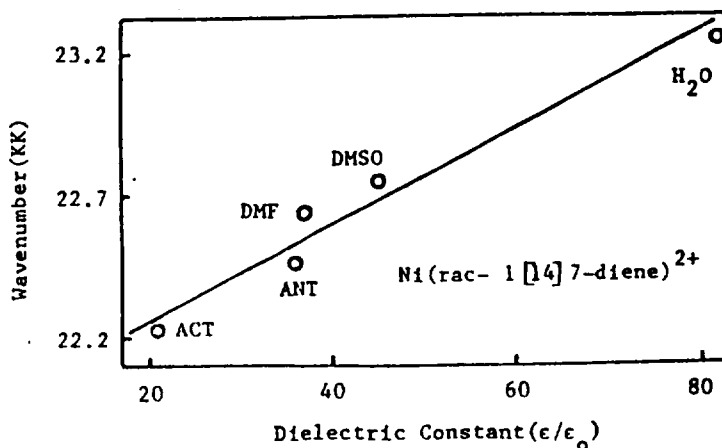


Fig. 6. Maximum absorption energy ( $\text{cm}^{-1}$ ) of  $3.35 \times 10^{-3} \text{M}$  Ni(rac-1[14]7-diene)<sup>2+</sup> against dielectric constant ( $\epsilon/\epsilon_0$ ).

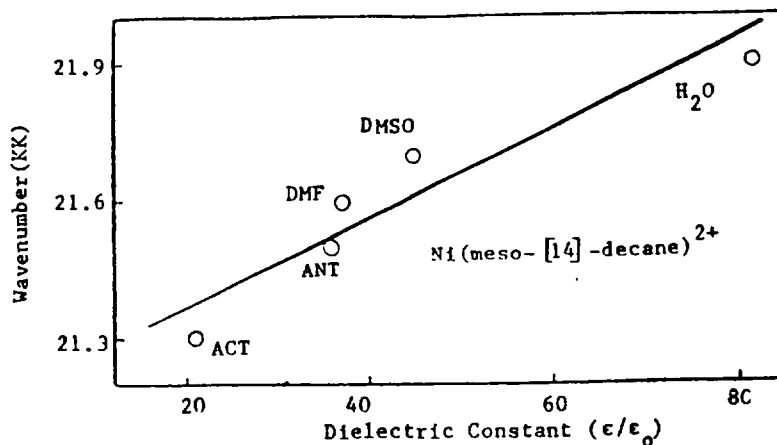


Fig. 7. Maximum absorption energy ( $\text{cm}^{-1}$ ) of  $3.35 \times 10^{-3} \text{M}$  Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup> against dielectric constant ( $\epsilon/\epsilon_0$ ).

용매의 유전상수가 증가(ACT < ANT < DMF < DMSO < H<sub>2</sub>O) 하면 착물의 counter ion(반대이온)과 용매 간의 상호작용이 증가하므로 사각평면의 착이온을 더욱 안정하게 한다. 이 때 거대고리 리간드의 질소원자 4개에 의한 강한 장이 사각평면에 일어나므로, 흡수스펙트럼은 더 높은 에너지

쪽으로 이동할 것이다.

## 2) 반과전위와 최대흡수에너지 관계

적하수은전극하에 ACT용액에서 Ni(1[14]4-diene)<sup>2+</sup>, Ni(meso-1[14]7-diene)<sup>2+</sup>, Ni(rac-1[14]7-diene)<sup>2+</sup>, Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup>, α-Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup>, β-Ni(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup>

착이온의 적류폴라로그래를 얻었다.

Fig.8은  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$  착이온에 대

한 폴라로그래으로 깨끗한 단일 환원파를 얻을 수 있었다.

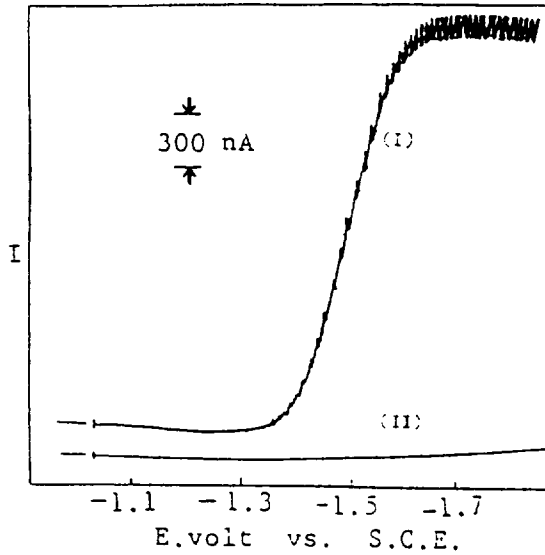


Fig. 8. DC polarogram of  $10^{-4}$ M  $\alpha$ -Ni(rac-[14] decane) $^{2+}$  (I) and residual current (II) in  $10^{-2}$ M TEAP-ACT solution at 25°C.

이들NiII $^{2+}$  착이온의 폴라로그래에서 환원과정의 가역성을 조사하기 위하여 log plot에 의해 얻은 기울

기(Fig. 9)를 반파전위( $E_{1/2}$ )와 함께 Table 2에 수록하였다.

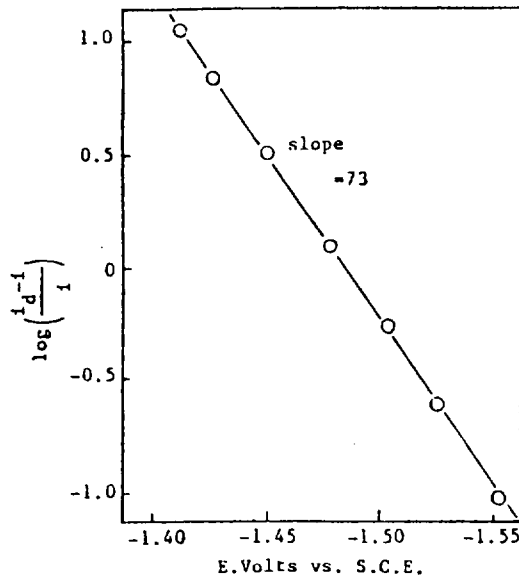


Fig. 9. Log plot of  $\alpha$ -Ni(rac-[14]-decane) $^{2+}$  in ACT solution at 25°C.



가역적인 일전자 환원과정일 때  $\log(i_d - i/i)$  vs.  $E$ 의 기울기는 25°C에서 59mV이므로, Table 2에

수록된 실험치로 보아  $NiL_m^{2+}$  착이온의 환원과정은 가역성에서 다소 벗어남을 알 수 있다.

Table 2. Polarographic data obtained with DME at 25°C

Macrocyclic ligand ( $L_m$ )	Electrode reaction	$E_{1/2}$ (V)	Slope (mV)
rac-1(14)7-diene	$NiL_m^{2+} + e^- \rightarrow NiL_m^+$	-1.419	71
meso-1(14)7-diene	in acetone	-1.431	66
1(14)4-diene		-1.440	53
$\alpha$ -rac-(14)-decane		-1.450	73
$\beta$ -rac-(14)-decane		-1.473	65
meso-(14)-decane		-1.480	67

또한 측정된 반파전위에서  $NiL_m^{2+}$  착이온 중에 이민착이온이 아민착이온보다 환원이 용이함을 알 수 있다. 그리고, 이민착이온에서 cis 이성질체,  $Ni(1(14)4\text{-diene})^{2+}$  보다 trans 이성질체,  $Ni(1(14)7\text{-diene})^{2+}$  이 환원이 용이하게 일어났다. 거

대고리 리간드 성질에 따른  $NiL_m^{2+}$  착이온의 반파전위 변화 경향은 착이온의 광흡수에너지 변화와 서로 상관성을 보여 주었다. Fig.10를 보면 d-d전이 에너지를 크게 하는 리간드일수록 착이온의 반파전위는 다소 양의 값쪽으로 이동하였다.

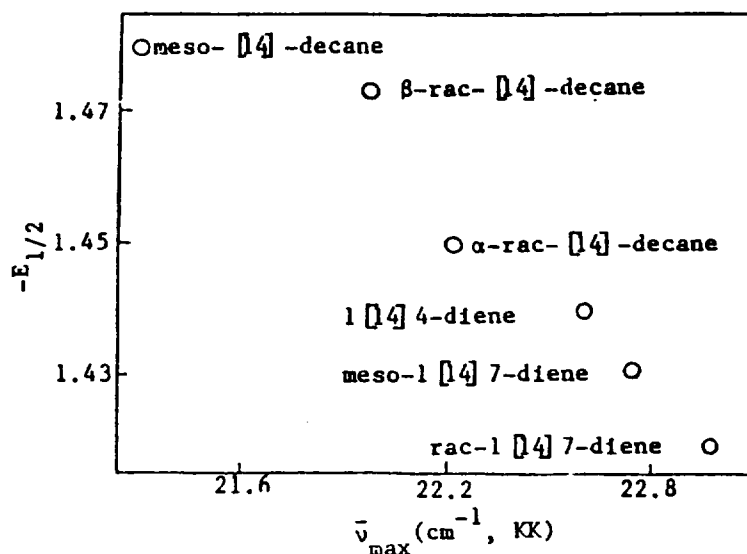


Fig. 10. Dependence of  $E_{1/2}$  on  $\bar{\nu}_{max}$  (cm<sup>-1</sup>) of Ni(II)-macrocycles in ACT solvent.

즉,  $NiL_m^{2+}$  착이온의 사각평면장 세기가 증가할수록 환원이 쉽게 일어났다.  $NiL_m^{2+}$  착이온의 에너지

준위와 환원과정을 도시한 Fig.11을 이용하면 이런 현상을 설명할 수 있다. (Gregory, 1985).

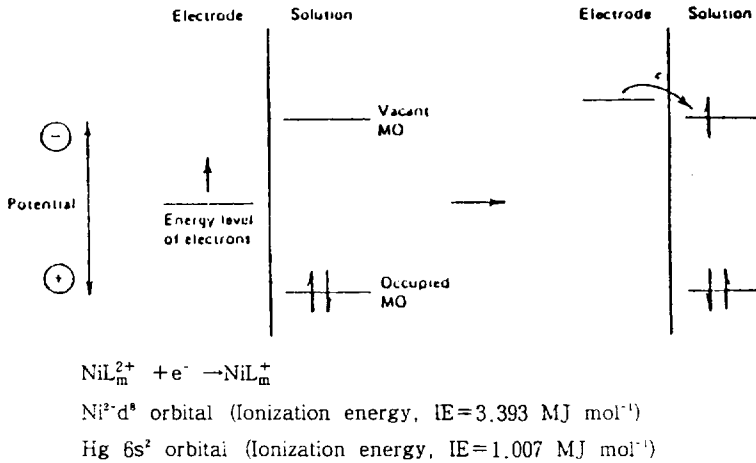


Fig.11. Representation of reduction process of a species  $NiL_m^{2+}$  in solution. The molecular orbitals (M.O.) of species  $NiL_m^{2+}$  shown are the highest occupied M.O. and the lowest vacant M.O.

$NiL_m^{2+}$  착이온 ( $Ni(II)d^8$  제도함수 이온화에너지,  $IE=3.393 \text{ MJ mol}^{-1}$ )의 LUMO d제도함수의 에너지 준위가  $Hg 6s^2$  제도함수 ( $Hg 6s^2$  제도함수,  $IE=1.007 \text{ MJ mol}^{-1}$ ) 에너지 준위 보다 낮다. 그래서 사각평면장이 클수록 LUMO d제도함수의 에너지 상태가 증가하여 DME(dropping mercury electrode)의  $Hg$  원자제도함수 에너지 준위와 유사하게 되어 전자가동이 용이하기 때문이다.

## 2. Ni, Cu(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup> 착이온의 산화 환원 성질

1)  $Ni(III, II)$  착이온의 기하학적 구조와 안정도.

$Ni(\text{meso-[14]-decane})^{2+}$  착이온의 Cyclic Voltammogram을 TEAP 아세토니트릴용액,  $NaH_2PO_4$  수용액,  $NaClO_4$  수용액에서 각각 얻었다. red- $Cu(\text{meso-[14]-decane})^{2+}$  착이온은  $NaH_2PO_4$  수용액에서 수행하였다. (Fig.12).

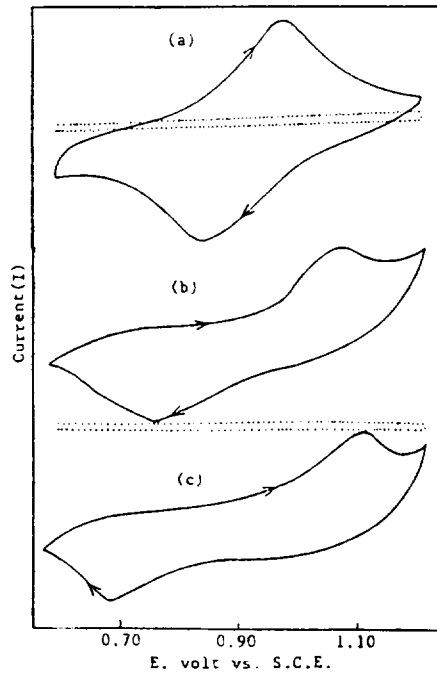


Fig.12. Cyclic voltammograms with a  $1.2 \text{ cm}^2$  Pt working electrode and a scan rate of  $100 \text{ mV/sec}$ : (a)  $5.0 \times 10^{-4} \text{ M Ni(meso-[14]-decane)}^{2+}$  in  $3.0 \text{ M TEAP ANT}$  solution, (b)  $Ni(\text{meso-[14]-decane})^{2+}$  and (c) red- $Cu(\text{meso-[14]-decane})^{2+}$  in phosphate aqueous solution.

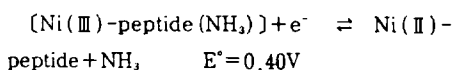
전기량법(coulometric method)에 의하여 Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup>과 red-Cu(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup> 착이온의 산화 환원과정은 일단계 일전자 반응을 알 수 있었다.(Jones, 1983)

Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup> 착이온의 NaClO<sub>4</sub> 수용액에서는 Cyclic Voltammogram의 산화파가 나타나지 않았다. d<sup>8</sup> 전자배열인 Ni(II)-tetraamine 착이온이 d<sup>7</sup> 전자배열인 Ni(III) 착이온으로 산화되면 용매분자와 음이온 등이 수직축에 결합하여 사각평면구조 보다 더 안정한 tetragonal 구조로 된다. ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온은 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이나 CH<sub>3</sub>CN에 비해 결합능력이 대단히 약하여, NaClO<sub>4</sub> 수용액에서는 Ni(III) 착이온을 안정화시킬 수 없으므로 산화파를 얻을 수 없다. 그러나 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 수용액 혹은 TEAP아세트니트릴용액일 때는 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이나 ANT가 Ni(III) 착이온 수직축으로 결합하므로 tetragonal 구조인 Ni(III) 착이온을 얻을 수 있기 때문에 Cyclic Voltammogram의 산화파를 확인할 수 있었다. 이 외에도 tetragonal 구조인 Ni(III) 착이온의 안정도는 거대고리 리간드의 주계원자 수 및 성질, cavity의 크기, 불포화정도, 그리고 치환기 등에 의하여 영향을 받는 것으로 알려져 있다.(Fabbrizzi, 1986)

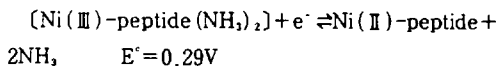
D. W. Margerum 등은 산화환원 전위를 측정하므로써 mononuclear- 및 binuclear-(Ni(III)-peptide) 착이온의 상대적 안정성을 연구한 바 있다. 수직축에 결합할 수 있는 리간드가 NH<sub>3</sub>일 경우, 한 개 혹은 두 개 결합되어 있을 때 산화 환원전위를 비교하면 다음과 같다.



$$E^\circ = 0.83\text{V}$$



$$E^\circ = 0.40\text{V}$$



$$E^\circ = 0.29\text{V}$$

Ni(III)-peptide < Ni(III)-peptide(NH<sub>3</sub>) < Ni(III)-peptide(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 순서로 Ni(III)-peptide 착이온은 더욱 안정하게 되어 E<sup>0</sup>값은 감소하게 된다. Ni(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup> 착이온의 경우인 Fig.12(a), (b)를 고찰하면 Phosphate (E<sup>0</sup>(Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup>) =

0.71V)가 아세트니트릴 (E<sup>0</sup>(Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup>) = 0.75V)보다 착이온을 열역학적으로 더 안정하게 하므로, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온의 결합이 더 강하다는 것을 알 수 있다.(Zeigerson, 1982).

2) Ni(III)과 Cu(III) 착이온의 환원전위와 엔트로피.

Ni(meso-[14]decane)<sup>3,2+</sup> 및 red-Cu(meso-[14]-decane)<sup>3,2+</sup> 착이온의 환원 peak potential (E<sup>0</sup>)에 대한 온도 의존성은 전극전지 조건을 nonisothermal configuration으로 하여 조사하였다. 각 착이온에 대한 E<sup>0</sup>의 온도계수를 구하기 위하여, 5~45°C 범위에서 Cyclic Voltammogram의 E<sup>0</sup>값을 측정하였다.

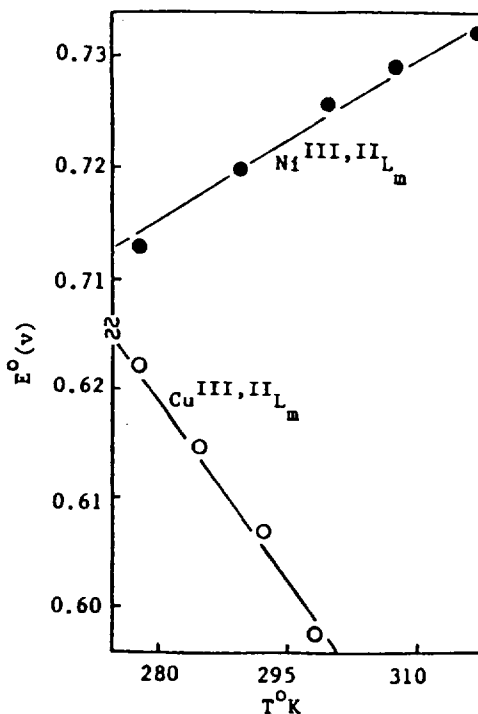


Fig. 13. Dependence of E<sup>0</sup> for Ni<sup>III,IIIm</sup><sub>3,2+</sub> and Cu<sup>III,IIIm</sup><sub>3,2+</sub> upon temperature at μ=3.0M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

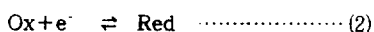
각 착이온의 산화 환원에서  $\Delta S_{rc}^\circ (= S_{Red}^\circ - S_{Ox}^\circ)$ 는 (3)식에 따라 도시한 Fig.13의 기울기로부터 구하여, E<sup>0</sup>의 온도계수, (dE<sup>0</sup>/dT)<sub>non</sub>와 함께 Table

3에 수록하였다.

Table 3. Nonisothermal temperature coefficients of electrode potentials and entropy differences for Ni<sup>III</sup>.<sup>II</sup>L<sub>m</sub> and Cu<sup>III</sup>.<sup>II</sup>L<sub>m</sub> redox couples.

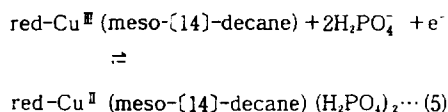
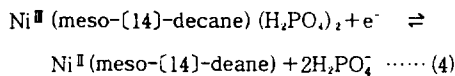
M <sup>III</sup> . <sup>II</sup> L <sub>m</sub>	μ=3.0M (NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	
	dE°/dT, mv/deg	S <sub>rc</sub> <sup>o</sup> cal/(deg.mol)
Ni(meso-[14]-decane) <sup>1,2*</sup>	0.46	10.61
Cu(meso-[14]-decane) <sup>3,2*</sup>	-0.95	-21.95

이 때 nonisothermal cell에서 반전지반응 (2)의 온도계수, (dE°/dT)<sub>non</sub>는 (3) 식으로 표현할 수 있으며, n, ΔS<sub>rc</sub><sup>o</sup>, 그리고 F는 각각 전극반응에 관여한 전자수, 산화반전지와 환원반전지 엔트로피 차이, 그리고 faraday constant (96,487Coul/mole e<sup>-</sup> 혹은 23.06Kcal/V mole e<sup>-</sup>)이다. (margerum, 1980)



$$\left(\frac{dE^\circ}{dT}\right)_{\text{non}} = \frac{S_{\text{Red}}^\circ - S_{\text{Ox}}^\circ}{nF} = \frac{\Delta S_{rc}^\circ}{nF} \dots\dots (3)$$

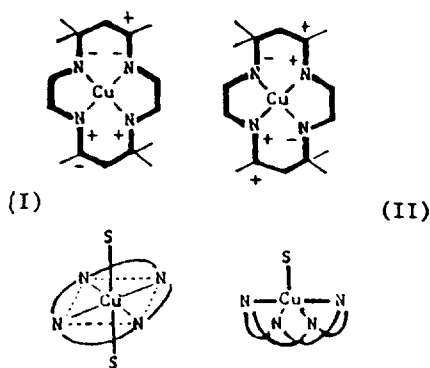
Table 3에 나타난 ΔS<sub>rc</sub><sup>o</sup>로부터, 반응(4)와 (5)처럼 각 착이온의 수직축으로 배위결합의 변화를 생각할 수 있다.



온도가 증가하면 (4)식의 평형은 오른쪽으로, (5)식의 평형은 왼쪽으로 각각 이동할 것이다. 즉 온도가 증가할수록 Ni(III, II) 착이온은 환원이 잘 되고, Cu(III, II) 착이온은 환원이 어렵게 된다

는 것을 나타낸다. 이런 결과는 d<sup>8</sup>전자배열을 하고 있는 Ni(II) 및 Cu(III) 착이온은 4배위체인 사각평면구조가 더 안정하고, d<sup>9</sup>과 d<sup>9</sup>전자배열을 하고 있는 Ni(III) 및 Cu(II) 착이온은 6배위체인 tetragonal 구조가 더 안정하기 때문이다.

d<sup>9</sup>전자배열인 red-Cu(meso-[14]-decane)<sup>2+</sup> 착이온의 경우 5원킬레이트환은 빗쭈인 형태 (gauche conformation)이며, 6원킬레이트환은 의자형태 (chair conformation)로서, 이 착이온은 Structure I 처럼 강한 배위능을 가진 음이온 혹은 극성용매와 배위결합을 하여 tetragonal 구조로 된다. (Liang, 1981).



Structure I, II

그러나, 음이온 혹은 극성용매를 포함하는 blue-Cu(rac-[14]-decane)<sup>2+</sup> 착이온 (Structure II)은

trigonal bipyramid구조로 된다. (Chen, 1986)

## 적 요

아세트용액에서  $NiL_m^{2+}$  착이온의 d-d전이에너지 ( $\bar{\nu}_{max}$ ,  $cm^{-1}$ )는  $Ni(meso-[14]-decane)^{2+} < \beta-Ni(rac-[14]-decane)^{2+} < \alpha-Ni(rac-[14]-decane)^{2+} < Ni(1[14]4-diene)^{2+} < Ni(meso-1[14]7-diene)^{2+} < Ni(rac-1[14]7-diene)^{2+}$  착이온 순서로 증가하였다.  $Ni(rac-1[14]7-diene)^{2+}$ 와  $Ni(meso-[14]-decane)^{2+}$  착이온의 d-d 흡수에너지는 용매의 유전상수가 증가할수록 높은 에너지 쪽으로 이동하였다.

$Ni(rac-1[14]7-diene)^{2+}$ ,  $Ni(meso-1[14]7-diene)^{2+}$ ,  $Ni(1[14]4-diene)^{2+}$ ,  $\alpha-Ni(rac-[14]-decane)^{2+}$ ,  $\beta-Ni(rac-[14]-decane)^{2+}$ ,  $Ni(meso-[14]-decane)^{2+}$  착이온의 반파전위 ( $-E_{1/2}$ , V)는 각각 1.419, 1.431, 1.440, 1.450, 1.473, 1.480이였으며, d-d전이에너지를 크게 하는 리간드일수록 착이온의 반파전위는 다소 양의 값쪽으로 이동하였다.

온도 변화에 따른 산화 환원전위에서 얻은  $Ni(III, II)$ 과  $Cu(III, II)$  착이온의  $\Delta S_{rc}^\circ (=S_{Red}^\circ - S_{Ox}^\circ)$ 의 값은 각각 10.61cal/deg.mol과 -21.95cal/deg.mol이었다. 이런 결과는  $Ni(meso-[14]-decane)^{2+}$ 과  $red-Cu(meso-[14]-decane)^{2+}$  착이온의 d-케도합수 전자구조 차이 때문이라고 생각할 수 있다.

## 참 고 문 헌

Busch, D. H. 1974. The oxidation and reduction behavior of macrocyclic complexes of Nickel. *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 : 3109-3118.

Chen, J. W. 1986. Dissociation and isomerization kinetics of (C-meso-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) Copper(II) (Red) cation in strongly acidic, aqueous media. *Inorg. Chem.*, 25 : 1940-1943.

Fabbrizai, L. 1986. Thermodynamic aspects of the Nickel(III/II) redox change in polyazamacrocyclic complexes. *Inorg. chem.*, 25 : 4256-4259.

Gregory, G. 1985. Stabilization of the monovalent Nickel Complex with 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane in aqueous solution by N-and C-methylation. *Inorg. Chem.*, 24 : 251-258.

Hay, R. W. 1975. A convenient synthesis of the tetraazamacrocyclic ligands trans-[14]-diene. *J.C.S. Perkin I*, 591-593.

Jones, S. E. 1983. Redox chemistry of iron tetraphenylporphyrin imidazolate-chelated protoheme, and thiolate-chelated protoheme and of their iron(II)-superoxide adducts in dimethyl sulfoxide. *Inorg. Chem.*, 22 : 3903-3910.

Liang, B. F. 1981. Dissociation and isomerization kinetics of (meso-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) Copper(II) (Blue) cation in strongly acidic, aqueous media. *Inorg. Chem.*, 20 : 2152-2155.

Mansuy, D. 1985. Asymmetric epoxidation of alkenes catalysed by a 'Basket-handle' Iron-porphyrin bearing amino acids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 155-156.

Margerum, D. W. 1974. Ligand solvation and the macrocyclic effect. *Inorg. Chem.*, 13 : 2941-2949.

Margerum, D. W. 1980. Reaction entropies of Copper(III, II)peptide and Nickel(III, II) peptide redox couples and the role of axial solvent coordination. *Inorg. Chem.*, 19 : 3068-3072.

박유철, 변종철. 1987. Chemical reactivity between  $Ni(II)$ -macrocyclic complex ions ( $NiL_m^{2+}$ ) and  $CN^-$ . *J. Kor. Chem. Soc.*, 31 : 334-343.

Perrin, D. D. 1988. "Purification of laboratory

- Chemicals\* 3rd, Pergamon press, 68-69.
- Ramesh, B. 1988. Copper(II), Nickel(II), and Cobalt(III) complexes with new macrocyclic ligands. *Inorg. Chem.*, 27 : 496-500.
- Swisher, R. G. 1980. Effect of altering the ring sequence in Nickel(II) complexes containing a 14-membered macrocyclic ligand. *Inorg. Chem.*, 19 : 1336-1430.
- Warner, L. G. and Busch, D. H. 1969. The stereoisomers of a macrocyclic Nickel(II) complex containing six asymmetric centers. *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 : 4092-4101.
- Zeigerson, E. 1982. Stabilization of the tervalent Nickel complex with meso-5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane by axial coordination of anions in aqueous solution. *Inorg. Chem.*, 21 : 73-80.