Journal of the Korean Chemical Society
1994, *Vol. 38, No. 1*
Printed in the Republic of Korea

^{207}Pb-NMR 분광법에 의한 Pb(II)-N_2O_m계 거대고리 리간드 착물형성 반응의 교환 메카니즘

金 廷[†] · 尹昌柱[‡] · 柳漢俊 · 金 健 · 金始中
고려대학교 이과대학 화학과
[†]서남대학교 화학과
[‡]성심여자대학교 화학과
(1993. 8. 27 접수)

Exchange Reaction Mechanism of Pb(II)-N_2O_m Macrocyclic Complexes by ^{207}Pb-NMR Spectroscopy

Jeong Kim[†], Chang-Ju Yoon[‡], Han-Jun Yoo, Geon Kim, and Si-Joong Kim
Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea
[†]*Department of Chemistry, Seonam University, Namwon 590-170, Korea*
[‡]*Department of Chemistry, Songsim College for Women's, Bucheon 422-743, Korea*
(Received August 27, 1993)

요 약. Pb(II) 이온과 질소-산소 주개 거대고리 리간드인 1,13-diaza-3,4 : 10,11-dibenzo-5,9-dioxacyclohexadecane(NtnOtnH$_4$), 1,15-diaza-3,4 : 12,13-dibenzo-5,8,11-trioxacycloheptadecane(NenOdienH$_4$) 및 1,15-diaza-3,4 : 12,13-dibenzo-5,8,11-trioxacyclooctadecane(NthnOdienH$_4$)간의 착물 형성 반응에서 Pb(II) 이온에 대한 교환 반응 메카니즘을 ^{207}Pb-NMR 분광법을 사용하여 *N,N'*-dimethylformamide(DMF) 용액에서 조사하였다. Pb(II)-NtnOtnH$_4$계에서는 주로 회합-해리 메카니즘에 의해 교환 반응이 진행되고 있었으며 Pb(II)-NenOdienH$_4$계의 경우, −5℃ 이하의 온도 영역에서는 이분자 교환 메카니즘으로, +5℃ 이상의 온도 영역에서는 회합-해리 메카니즘과 이분자 교환 메카니즘이 동시에 교환 반응에 영향을 미치고 있다. 또한 해리 반응에 대한 활성화 에너지는 NtnOdienH$_4$<NtnOtnH$_4$<NenOdienH$_4$의 순으로 착물의 안정도 상수와는 반대의 순이었다.

ABSTRACT. Exchange reaction mechanisms of the Pb(II) ion for the complexes between Pb(II) ion and nitrogen oxygen donor macrocyclic ligands, such as 1,13-diaza-3,4 : 10,11-dibenzo-5,9-dioxacyclohexadecane(NtnOtnH$_4$), 1,15-diaza-3,4 : 12,13-dibenzo-5,8,11-trioxacycloheptadecane(NenOdienH$_4$) and 1,15-diaza-3,4 : 12,13-dibenzo-5,8,11-trioxacyclooctadecane(NtnOdienH$_4$) were studied by ^{207}Pb-NMR spectroscopy in *N,N'*-dimethylformamide(DMF) solutions. The associative-dissociative mechanism dominated in NtnOtnH$_4$-Pb(II) and NtnOdienH$_4$-Pb(II) system. For NenOdienH$_4$-Pb(II) system, the bimolecular exchange mechanism prevailed below −5℃, and both bimolecular exchange and associative-dissociative mechanism dominated above +5℃. The order of activation energies for dissociation was NtnOdienH$_4$<NtnOtnH$_4$<NenOdienH$_4$ which was reverse to the order of stabilities.

서 론

질소-산소 주개 거대고리 리간드와 금속 이온간의 착물 형성에 대한 열역학 및 착물의 구조에 관한 연구는 여러 연구자들에 의해서 꾸준히 진행되어 왔지만[1~4] 이들 착물에 관한 반응속도론적 연구는 그다지 알려진 바가 없다.

금속 핵-NMR 분광법은 정성적인 착물 형성이나 교환 반응계의 메카니즘을 연구하는데 매우 유용한

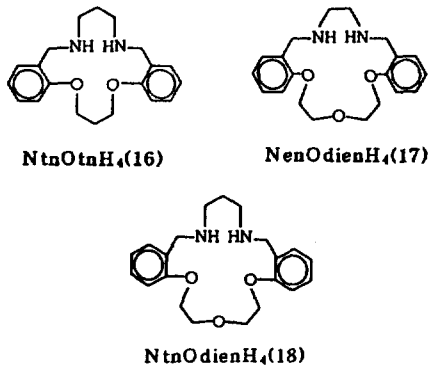

Fig 1. Nitrogen-oxygen donor macrocyclic ligands. The numbers in parentheses represent the ring-membered atoms.

수단이다. 특히 Shchori 등[5,6]이 crown ether와 알칼리 금속 이온 착물에 관한 알칼리금속이온의 교환반응의 반응속도론적 연구를 알칼리금속 핵-NMR 분광법을 이용하여 수행한 이후 crown ether의 금속 착물에 관한 반응속도론적 연구가 많이 보고되고 있다[7-12].

본 연구에서는 납(II) 이온과 고리를 구성하는 원자의 수가 16~18개인 질소-산소 주개 거대고리 리간드인 1,13-diaza-3,4 : 10,11-dibenzo-5,9-dioxacyclohexadecane(NtnOtnH$_4$), 1,15-diaza-3,4 : 12,13-dibenzo-5,8,11-trioxacycloheptadecane(NenOdienH$_4$) 및 1,15-diaza-3,4 : 12,13-dibenzo-5,8,11-trioxacyclooctadecane(NtnOdienH$_4$)간의 착물에 관하여 납(II) 이온의 교환 메카니즘을 ^{207}Pb-NMR 분광법을 사용하여 *N,N'*-dimethylformamide(DMF) 용액에서 조사하였다. 본 연구에 사용된 리간드의 구조는 *Fig.* 1과 같다

실 험

시약 및 리간드의 합성. 질산화납은 Merck사 제품 G.R.급을 용매인 DMF는 Aldrich사 제품 spectroscopy용, 그리고 NMR용 용매인 DMF-d_7은 Aldrich사 제품으로 중수소 치환 농도가 95%인 것을 사용하였다.

리간드는 Lindoy 등[1]이 사용한 방법으로 합성하여 사용하였다.

이 론. 외부 자기장 B_o에 핵을 놓고 공명을 일으킨 후 이완 과정이 진행되면 핵이 갖는 자기 모멘트의 x-, y- 및 z-축 성분인 M_x, M_y 및 M_z의 변화는 다음과 같이 주어진다.

$$dM_z/dt=(M_\infty-M_z)/T_1 \quad (1)$$

$$dM_x/dt=-M_x/T_2 \quad (2)$$

$$dM_y/dt=-M_y/T_2$$

여기서 M_∞는 평형 상태에서 핵이 갖는 자기 모멘트의 z-축 성분이며, T_1과 T_2는 각각 핵의 세로축 이완과 가로축 이완을 규정짓는 시간이며, 세로축 이완 시간 및 가로축 이완 시간이라 부른다[13].

$$Pb^{2+}+L \underset{k_d}{\rightleftharpoons} [PbL]^{2+}$$

여기서 k_d는 해리 반응에 대한 속도 상수이다. 따라서 용매화된 Pb^{2+} 이온의 평균 머무름 시간 τ_A를 구하면 $1/\tau_A=k_d$가 된다. 그리고 $1/\tau_A$는 다음과 같이 주어진다[5].

$$1/\tau_A=\frac{(1/T_{2B}-1/T_2)(1/T_2-1/T_{2A})P_B}{(1/T_{2AV}-T_2)} \quad (3)$$

$$1/T_{2AV}=P_A/T_{2A}+P_B/T_{2B} \quad (4)$$

여기서는 τ_A는 해리 반응의 속도 상수이며, T_2는 교환 반응계에 대해서 측정한 가로축 이완 시간이다. 그리고 하첨자 A는 용매화된 상태, B는 착물을 형성한 상태를 의미하고 P_A, P_B는 각 상태에서의 ^{207}Pb 핵의 몰분율이다. T_{2AV}는 교환이 일어나지 않는 상태의 가로축 이완 시간인 T_{2A}와 T_{2B}의 기여로 인해 평균화된 이완 시간, 즉 T_2에서 교환 반응의 기여를 제거한 값이다. 따라서 T_{2A}, T_{2B}, T_2 및 T_{2AV}를 알면 τ_A를 구할 수 있다.

기기 및 측정조건. NMR 분광기는 자기장의 세기가 각각 7.05 T, 7.05 T 및 5.87 T인 Bruker사 제품, AM-300, AC-300p, AC-250p FT-NMR을 사용하였다.

온도 조절은 각 기기에 부착된 NMR 분광기용 온도 조절 장치인 Bruker사 제품 B-VT-1000을 사용하여 ±1℃로 조절하였으며, 실온 이상의 온도 조절은 공기로 하였고, 실온 이하의 온도는 액체 질소를 사용하여 조절하였다. 온도조절 장치에 나타난 온도와 시료의 온도가 일치하게끔 온도조절기의

온도를 10분 이상 일정하게 유지시킨 후 측정을 하였다.

^{207}Pb 핵의 화학적 이동은 0℃에서 1.0 *M* $Pb(NO_3)_2$를 녹인 D_2O 용액에 대한 ^{207}Pb 핵의 신호를 기준으로 하여 측정하였다.

일반적으로 용액 상태에서는 분자의 운동이 평균화되어 있기 때문에 핵이 어떤 운동상태에 머무르는 시간 τ는 매우 짧으므로 extreme narrowing 조건, 즉, $\omega^2 \tau^2 \ll 1$인 상태가 유지된다. 이러한 조건에서는 가로축 이완 시간과 세로축 이완 시간이 같아진다[13]. 따라서 본 연구에서는 ^{207}Pb 핵의 세로축이완 시간을 전도-회복(inversion-recovery) 방법으로 측정하여 extreme narrowing 조건을 적용하여 $T_1 = T_2$로 가정하였다. 전도-회복 방법에서 사용한 variable delay의 범위는 1.0 *M* $Pb(NO_3)_2$ 용액의 경우에는 0.1~5.0초였으며, 착물 용액의 경우에는 0.01~2.0초였다. relaxation delay는 최대 variable delay의 5배가 되게끔 취하였고 256번 이상 반복 scan였다.

결과 및 고찰

착물의 NMR 특성. Pb^{2+} 이온과 N_2O_m계 거대고리 리간드간의 착물에 관하여 Pb^{2+} 이온의 착물형성 교환 반응의 반응속도론적 연구를 위하여 Pb$(NO_3)_2$의 농도를 1.0 *M*로 조절한 DMF 용액과 이 용액에 0.10 *M* $NtnOtnH_4$, 0.10 *M* $NenOdienH_4$, 0.20 *M* $NenOdienH_4$ 및 0.10 *M* $NtnOdienH_4$를 첨가시킨 착물 용액에 대해서 온도 변화에 따른 각각의 화학적 이동을 조사하였고, 각각의 이완 시간을 전도-회복

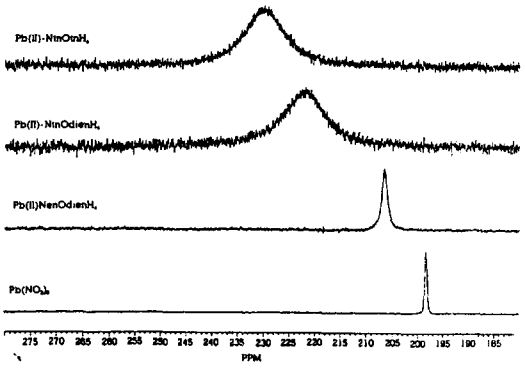

Fig. 2. ^{207}Pb-NMR spectrum of 1.0 *M* $Pb(NO_3)_2$ and its marcrocyclic complexes in DMF solutions at 25℃.

Table 1. ^{207}Pb chemical shifts of 1.0 *M* $Pb(NO_3)_2$ and 1.0 *M* $Pb(NO_3)_2$ and 0.10 *M* macrocyclic ligands in DMF solutions at various temperatures[a]

Temperature (K)	Chemical shift (ppm)			
	Pb(II)	Pb(II)-$NtnOtnH_4$	Pb(II)-$NenOdienH_4$	Pb(II)-$NtnOdienH_4$
223	–	−37	–	–
228	–	−26	–	–
233	–	−11	–	−47
238	12	–	−21	−37
243	–	29	−2	−12
248	32	47	23	3
253	–	63	47	26
258	62	81	68	52
263	–	94	90	67
268	91	111	107	98
273	–	133	133	118
278	–	149	154	140
288	–	190	163	178
293	188	203	–	–
298	198	230	206	222
308	239	268	246	256
318	269	306	279	290
328	303	338	311	–
338	329	367	341	–

[a]Reference was 1.0 *M* $Pb(NO_3)_2$ in aqueous solution at 0℃.

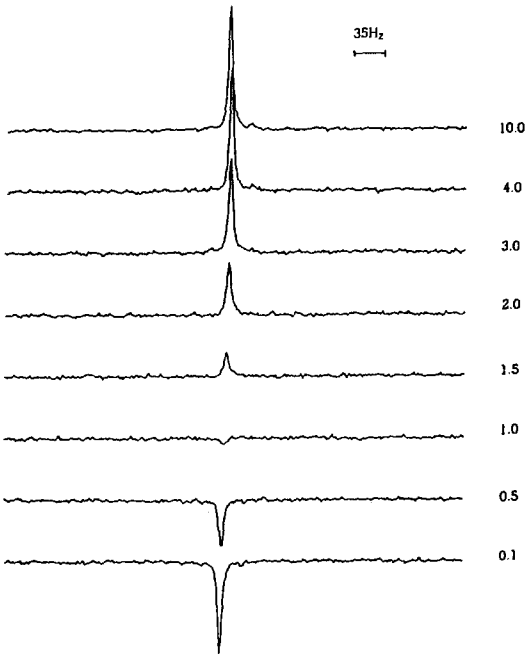

Fig. 3. ^{207}Pb inversion-recovery spectrum of 1.0 *M* $Pb(NO_3)_2$ in DMF solution at 25℃.

법으로 측정하였다.

Fig. 2는 25℃에서 DMF 용액으로부터 얻은 $Pb(NO_3)_2$와 그 착물들에 대한 ^{207}Pb-NMR 스펙트럼이다. Pb^{2+} 이온이 착물을 형성하면 NMR 신호는 높은 주파수 쪽으로 이동하였다. 이와 같은 현상은 착물 현성시 Pb^{2+} 이온 주위의 전자 밀도가 감소함을 의미한다.

Table 1은 DMF 용액에서 온도에 따른 Pb^{2+} 이온과 그 착물들에 대한 화학적 이동의 변화를 나타낸 것이다. 모든 경우에 온도가 증가하면 ^{207}Pb 핵의 이동은 높은 주파수 쪽으로 이동하였다. 특히 용매화된 Pb^{2+} 이온의 경우 온도 증가에 따라 높은 주파수쪽으로 이동하는데, 이는 온도가 증가할수록 이온 쌍 형성이 어려워져서 Pb^{2+} 이온 주위의 전자 밀도가 감소하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 3은 25℃ DMF 용액에서 얻은 1.0 *M* $Pb(NO_3)_2$에 대한 ^{207}Pb-NMR 전도-회복 스펙트럼이며, *Table* 2는 1.0 *M* $Pb(NO_3)_2$와 N_2O_m 거대고리 리간드를 포함한 용액에 대하여 여러 온도에서 구한 이완 시간을 나타낸 것이다.

Table 2. Temperature dependence of relaxation times for DMF solutions containing 1.0 *M* $Pb(NO_3)_2$ and N_2O_m-macrocyclic ligands

T (K)	$1/T_2$ (sec^{-1})				
	$Pb(NO_3)_2$	0.10 *M* NTOT	0.10 *M* NEOD	0.20 *M* NEOD	0.10 *M* NTOD
223	–	2.73	–	–	–
228	–	2.93	–	–	–
233	–	2.86	–	–	4.11
238	1.85	–	11.0	1.90	4.13
243	–	2.75	5.58	–	4.79
248	1.62	2.95	5.44	1.42	6.73
253	–	3.05	3.14	–	–
258	1.07	2.80	3.00	1.73	
263	–	3.74	2.66	–	11.4
268	0.817	4.67	4.51	4.05	14.2
273	–	7.20	6.25	–	13.2
278	–	7.92	8.31	9.00	18.2
288	0.643	25.5	12.7	11.9	21.7
293	0.576	28.4	–	–	–
298	–	28.1	13.8	–	16.2
308	0.537	24.9	10.5	10.5	13.4
318	–	22.8	8.67	8.26	–
328	0.647	21.6	7.57	6.34	–
338	–	20.6	6.85	–	–

[a]NTOT : $NtnOtnH_4$, NEOD : $NenOdienH_4$, NTOD : $NtnOdienH_4$.

Table 2를 보면, 한 주어진 온도에서 착물 용액의 이완 속도는 $Pb(NO_3)_2$ 용액의 이완 속도보다 빨라졌는데, 이는 Pb^{2+} 이온이 거대고리 리간드와 착물을 형성함에 따라 Pb^{2+} 이온 주위의 전하 분포가 비대칭적으로 변하기 때문에 나타나는 현상이다. 즉, 전하의 분포가 대칭적일수록 이완 시간은 길어지므로 이완 속도는 감소하게 되는데, 착물을 형성하지 않은 ^{207}Pb 핵 주위의 전기장은 용매 분자와의 상호작용으로 그 분포가 비교적 대칭적이라고 할 수 있지만, 착물을 형성하면 리간드의 평면 고리 구조로 인하여 ^{207}Pb 핵 주위의 전기장 분포는 주개 원자가 있는 방향과 그렇지 않은 방향 간에 차이가 생겨서 대칭성을 잃게되고, 따라서 이완 속도가 증가하는 것으로 생각된다.

반응속도론적 연구. 착물을 형성한 Pb^{2+} 이온과 착물은 형성하지 않고 용매화만 되어 있는 Pb^{2+} 이온간의 교환 반응에 대한 반응속도론적 파라미터를 구하기 위해서 DMF 용액에서 Pb(II)-$NtnOtnH_4$, Pb(II)-$NenOdienH_4$ 및 Pb(II)-$NtnOdienH_4$ 착물의 온도 변화에 따른 가로축 이완 속도를 측정하였다. Pb(II)-N_2O_m계 거대고리 리간드 착물의 안정도 상수를 살펴보면 $NtnOtnH_4$ 착물은 6.22, $NenOdienH_4$ 착물은 5.00, 그리고 $NtnOdienH_4$ 착물은 6.65로써[14] 비교적 큰 값이므로 평형 상태에서 착물을 형성한 Pb^{2+} 이온의 농도는 첨가한 리간드의 농도와 같다고 가정하였다.

전체 실험 조건에서 ^{207}Pb-NMR 스펙트럼은 오직 하나의 평균화된 신호만을 관찰할 수 있었다. *Fig.* 4~7은 각 착물 용액의 log $1/T_2$를 온도의 역수에 대해서 도시한 그림이다. 그림을 보면 세 가지 리간드의 착물 용액 모두가 온도가 증가함에 따라 처음에는 $1/T_2$가 감소하지만, 중간 영역에서는 증가하고, 온도가 높은 영역에서는 대체로 다시 감소하는 현상을 나타낸다. 이것은 착물을 형성한 Pb^{2+} 이온과 용매화된 Pb^{2+} 이온간의 교환 반응이 일어남을 의미한다. 따라서 온도가 증가함에 따라 $1/T_2$가 감소하는 온도 영역의 $1/T_2$를 조사하면 반응속도론적 파라미터를 구할 수 있다. 여러 온도에서 구한 T_2 값들로부터 τ_A를 계산하는 데에는 Shchori 등의 계산법을 사용하였다[5,6]. 즉, 첫째로 $1/T_{2A}$는 $(1/T_{2A})_{ref}$와 온도 의존성이 같을 것이므로 중간 온도영역에서의 $1/T_{2A}$값은 낮은 온도에서의 $1/T_{2A}$값으로부터 연장하여 얻고, 둘째로 높은 온도에서는 $1/T_2=1/T_{2AV}$는 높은 온도 영역에서의 $1/T_2$값으로부터 연장하여 구

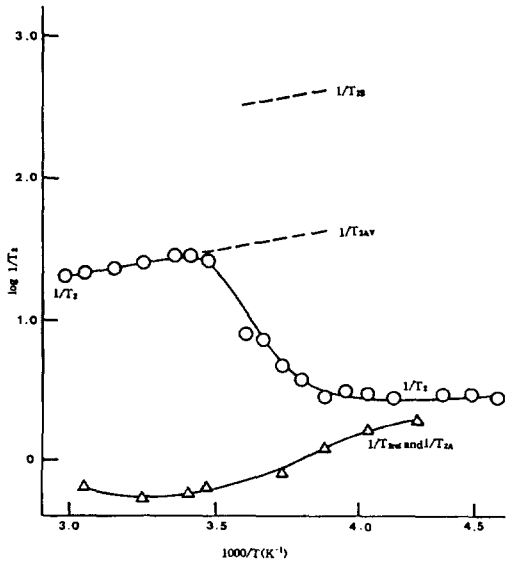

Fig. 4. log $1/T_2$ *vs.* $1/T$ plots for DMF solution containing 1.0 *M* $Pb(NO_3)_2$ and 0.10 *M* $NtnOtnH_4$.

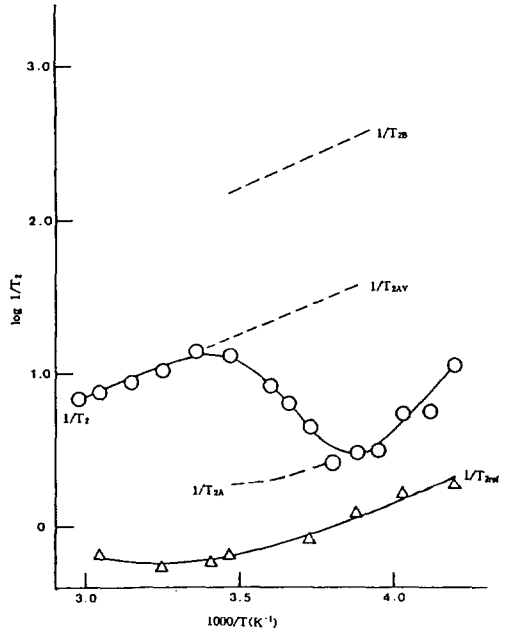

Fig. 5. log $1/T_2$ *vs.* $1/T$ plots for DMF solution containing 1.0 *M* $Pb(NO_3)_2$ and 0.10 *M* $NenOdienH_4$.

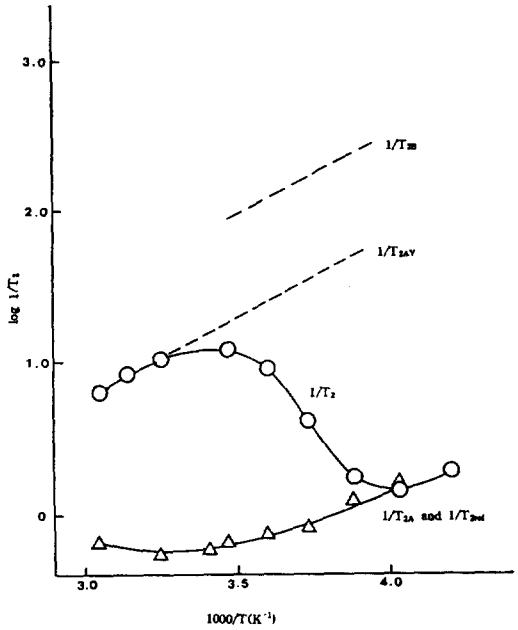

Fig. 6. log $1/T_2$ *vs.* $1/T$ plots for DMF solution containing 1.0 *M* $Pb(NO_3)_2$ and 0.20 *M* $NenOdienH_4$.

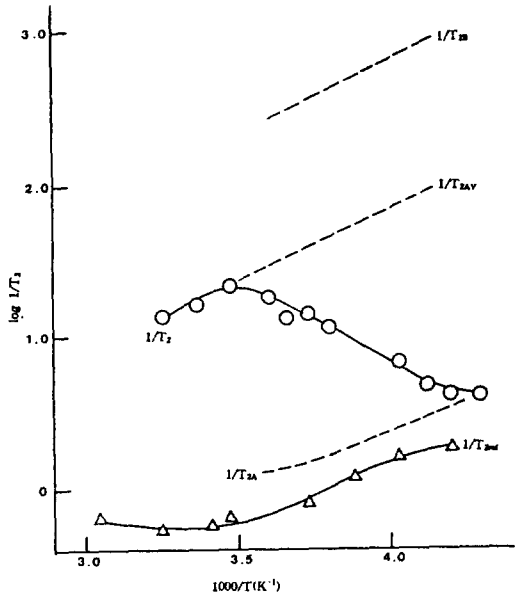

Fig. 7. log $1/T_2$ *vs.* $1/T$ plots for DMF solution containing 1.0 *M* $Pb(NO_3)_2$ and 0.10 *M* $NenOdienH_4$.

할 수 있으며, 셋째로 $1/T_{2B}$값은 위의 가정으로부터 얻은 $1/T_{2A}$와 $1/T_{2AV}$, 그리고 P_A, P_B값을 식 (4)에

Table 3. Transverse relaxation times and rate constants for DMF solution containing 1.0 *M* $Pb(NO_3)_2$ and 0.10 *M* $NtnOtnH_4$ at various temperatures

T (K)	$1/T_2$	$1/T_{2AV}$	$1/T_{2A}$	$1/T_{2B}$	$1/\tau_A$
258	2.80	42.4	1.12	414	1.77
263	3.74	39.9	0.95	390	2.96
268	4.67	37.7	0.85	369	4.18
273	7.20	35.7	0.78	350	7.71
278	7.92	33.7	0.72	331	9.01

Table 4. Transverse relaxation times and rate constants for DMF solution containing 1.0 *M* $Pb(NO_3)_2$ and 0.1 *M* $NenOdienH_4$ at various temperatures

T (K)	$1/T_2$	$1/T_{2AV}$	$1/T_{2A}$	$1/T_{2B}$	$1/\tau_A$
258	3.00	37.2	2.81	347	0.191
263	3.38	31.6	2.69	292	0.706
268	4.51	27.5	2.40	253	2.28
273	6.25	24.0	2.19	220	4.89
278	8.31	21.4	2.04	196	8.99
288	12.70	16.6	1.86	149	37.9

Table 5. Transverse relaxation times and rate constants for DMF solution containing 1.0 *M* $Pb(NO_3)_2$ and 0.20 *M* $NenOdienH_4$ at various temperatures

T (K)	$1/T_2$	$1/T_{2AV}$	$1/T_{2A}$	$1/T_{2B}$	$1/\tau_A$
243	4.77	89.1	2.88	865	1.93
248	6.73	74.1	2.51	718	4.46
263	11.4	44.7	1.70	432	12.3
268	14.2	38.0	1.51	366	18.8
278	18.2	28.8	1.29	276	41.1

대입하여 계산하였다.

Table 3~6은 실험적으로 얻은 $1/T_2$값과, 위의 방법으로 구한 $1/T_{2A}$, $1/T_{2B}$, $1/T_{2AV}$와 및 $1/\tau_A$를 나타낸 것이다. 이렇게 구한 $\log(1/\tau_A)$와 Arrehenius 도시로부터 얻은 활성화 에너지를 *Table* 7에 나타내었며, *Table* 8에는 Eyring 식에 의해 계산한 반응속도론적 파라미터를 나타내었다.

Table 7을 보면 착물의 안정도 상수는 $NenOdienH_4$ <$NtnOtnH_4$<$NtnOdienH_4$의 순이지만 해리 반응의 활성화 에너지는 $NtnOdienH_4$<$NtnOtnH_4$<$NenOdienH_4$의 순으로써 착물의 안정도 상수와 해리 반응의 활성화 에너지는 서로 반대 순위로 나타났다.

그러나 N_2O_2계 거대고리 리간드의 전이 금속 착물에서는 해리 반응의 활성화 에너지는 착물의 안정도 순위와는 반대인 것으로 알려져 있다[15]. 이와 같은 차이는 착물 형성에 미치는 요인이 서로 다르기 때문에 나타나는 것으로 생각된다. 즉, J. Kim[14] 등은 Ni(II)와 같은 전이 금속 이온과 N_2O_m계 리간드 간의 착물 형성에 대한 안정도에는 리간드의 고리 크기 대 금속 이온 반경의 비, 즉, 최적 크기 개념이 주된 영향을 미치고 있지만, Pb(II)와 같은 후전이금속 이온 착물에서는 리간드의 염기도가 영향을 준다고 보고하였다. 본 연구에 사용된 리간드들의 염기도는 $NenOdienH_4$<$NtnOtnH_4$<$NtnOdienH_4$의 순으로서[14] 해리 반응의 활성화 에너지와 리간드의 염기도 사이에는 서로 반대 순위를 나타내고 있다. 따라서 해리 반응의 활성화 에너지는 리간드의 염기도와 관계가 있을 것으로 생각된다.

한편, Pb(II)-$NenOdienH_4$ 착물 용액에 대해서는 다른 착물 용액에서와는 달리 Arrehenius 도시에서 직선을 얻을 수 없었다. 이는 Pb(II)-$NenOdienH_4$ 착물 용액에서는 교환 반응 시, 온도에 따라 활성화 에너지가 변하는데, 이는 교환 반응이 두가지 메카니즘으로 진행되어 각 메카니즘의 기여도가 온도에 따라 달라지기 때문인 것으로 생각된다.

거대고리 리간드와 금속 이온간의 착물 형성 반응에 대한 교환 반응에는 다음과 같은 두가지 메카니즘이 존재할 수 있음이 알려져 있다[5,6].

$$^{*}M^{2+} + [ML]^{2+} \underset{}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} M^{2+} + [^{*}ML]^{2+} \qquad (I)$$

$$M^{2+} + L \underset{k_{-2}}{\rightleftharpoons} [ML]^{2+} \qquad (II)$$

즉, 이분자 교환 메카니즘(I)과 회합-해리 메카니즘(II)이다.

지금까지의 연구에 의하면, 대부분의 거대고리 리간드와 금속 이온간의 착물 형성 반응에는 교환 반응계에 회합-해리 메카니즘이 기여하며, 이때 해리 반응에 대한 주된 장벽은 거대고리 리간드로부터 금속 이온이 쉽게 떨어져 나갈 수 있도록 착물의 형태가 재배열되는 과정임이 알려져 있다. 그리고 활성화 에너지는 약 6~15 kcal/mol의 값을 갖는다[5~7]. 그러나 리간드의 고리 크기와 금속 이온의 반경이 거의 같을 경우, 저온에서 이분자 교환 메카니즘이 기여함이 알려졌는데, 이 때에는 동일한 조건으로 평면구조를 갖는 리간드의 양쪽으로부터 금속 이온이 접근하기 때문에 일어나는 현상으로 생각되고 있다[9,10].

Table 6. Transverse relaxation times and rate constants for DMF solution containing 1.0 *M* $Pb(NO_3)_2$ and 0.10 *M* $NtnOdienH_4$ at various temperatures

T (K)	$1/T_2$	$1/T_{2AV}$	$1/T_{2A}$	$1/T_{2B}$	$1/\tau_A$
258	1.73	49.0	1.05	241	0.688
263	2.57	39.8	0.91	195	1.71
268	4.05	33.9	0.82	166	3.50
278	9.00	24.5	0.74	120	11.8
288	11.9	17.8	0.62	87.0	28.7

Table 7. Activation energies and stability constants for the complexation between Pb(II) and N_2O_m macrocyclic ligands in DMF solution

Ligands	E_a (kcal/mol)	$\log K^a$
$NtnOtnH_4$	11.3	6.22
$NenOdienH_4$	21.3(32.9)^b	5.00
$NtnOdienH_4$	11.0	6.65

^{a}Ref 14, ^{b}The value for bimolecular exchange mechanism.

Table 8. Kinetic parameters for the complexation between Pb(II) and N_2O_m Macrocyclic Ligands in DMF solutions at −5℃

Ligands	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (kcal/mol K)	ΔG^* (kcal/mol)	Mechanism
$NtnOtnH_4$	11.4	−12.8	14.8	II
$NenOdienH_4$	21.7	21.4	15.0	I+II
	*32.3	*63.9	*15.2	I
$NtnOdienH_4$	10.5	−13.1	14.0	II

^{a}The value for bimolecular exchange mechanism, I : Bimolecular mechanism, II : Associative-dissociative mechanism.

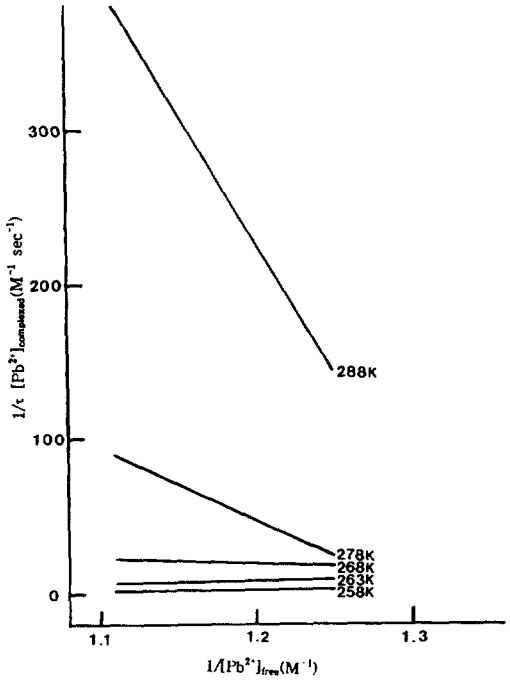

Fig. 8. Plots of $1/(\tau[Pb]^{2+}_{total})$ *vs.* $1/[Pb]^{2+}_{free}$ for the NenOdienH$_4$-Pb(II) system in DMF solutions at different temperatures.

위와 같은 논의를 근거로 *Table* 7을 살펴보면 Pb(II)-NtnOtnH$_4$와 Pb(II)-NtnOdienH$_4$계의 경우 활성화 에너지는 약 11 kcal/mol인데 비해 Pb(II)-NenOdienH$_4$계는 매우 높은 활성화 에너지를 갖는다. 따라서 Pb(II)-NtnOtnH$_4$와 Pb(II)-NtnOdienH$_4$계에서는 교환 반응이 회합-해리 메카니즘으로 진행되지만 Pb(II)-NenOdienH$_4$계의 경우에는 다른 메카니즘으로 교환 반응이 진행된다고 생각할 수 있다.

한편, 위의 두 메카니즘이 Pb(II)-NenOdienH$_4$계에 미치는 영향은 리간드의 농도를 변화시켜 보면 알 수 있다. 즉, 위의 두 메카니즘이 전체 계의 머무름 시간 τ_A에 미치는 영향은 다음과 같이 나타낼 수 있다[5,6].

$$1/\tau_A = k_1[M]^{2+}_{total} + k_{-2}[M]^{2+}_{total}([M]^{2+}_{free}) \qquad (5)$$

따라서 $1/(\tau_A[M]^{2+}_{total})$을 $1/[M]^{2+}_{free}$에 대해서 도시하면 식 (5)에 의해 전체 계에 대한 두 메카니즘의 기여도를 결정할 수 있다. *Fig.* 8은 0.10 *M* 및 0.20 *M*의 NenOdienH$_4$를 포함하는 착물 용액의 $1/\tau_A$를 구하여 $1/(\tau_A[M]^{2+}_{total})$을 $1/[M]^{2+}_{free}$에 대해 도시한 그림이다. 그림을 보면 −5℃ 이하에서는 기울기가 0인 직선이 얻어졌는데, 이는 교환 반응에 k_{-2}의 기여가 없음을 의미하므로, 이 경우에는 이분자 교환 메카니즘이 주로 기여하고 있음을 알 수 있다. 즉,

$$^*Pb^{2+} + [NenOdienH_4\text{-}Pb]^{2+} \rightleftharpoons {}^*Pb^{2+} + [NenOdienH_4\text{-}^*Pb]^{2+}$$

그러나 −5℃ 이상에서는 기울기와 절편이 모두 0으로 수렴되지 않고 온도가 증가함에 따라 기울기와 절편이 점점 증가하는 현상을 보이고 있다. 이는 교환 반응계에 이분자 교환 메카니즘과 회합-해리 메카니즘이 모두 기여하기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다. 즉,

$$^*Pb^{2+} + [NenOdienH_4\text{-}Pb]^{2+} \rightleftharpoons Pb^{2+} + [NenOdienH_4\text{-}^*Pb]^{2+}$$

$$^*Pb^{2+} + NenOdienH_4^{2+} \rightleftharpoons [NenOdienH_4\text{-}Pb]^{2+}$$

이와 같은 현상이 나타나는 이유를 알아보기 위하여 Eyring식에 의해 반응속도론적 파라미터를 계산하여 *Table* 8에 나타내었다. *Table* 8을 보면 Pb(II)-NenOdienH$_4$계의 $\Delta H^{\ddagger}$는 다른 착물계에 비해 월등히 큰 값을 갖는다. 이는 리간드 고리의 유연성과 고리 크기에 의한 효과 때문인 것으로 해석된다. 즉, J. Kim[14] 등의 연구에 의하면 N_2O_m(m=2, 3)계 거대고리 리간드들의 Pb(II) 착물 형성에는 산소 주개 원자보다 질소 주개 원자가 더 큰 기여를 하고 있다. 그러므로 NenOdienH$_4$에서는 질소 원자가 프로필렌기로 연결되어 있는 NtnOtnH$_4$나 NtnOdienH$_4$와는 달리 에틸렌기로 연결되어 있어서 착물 형성시 고리의 유연성이 감소될 것이다. 또한 K. Henrick 등[16]의 연구 결과에 의하면 N_2O_2계 거대고리 리간드의 고리 반경은 고리를 구성하는 원자의 수가 14개인 NenOenH$_4$가 1.31 Å, 15개의 고리 구성 원자를 갖는 NtnOenH$_4$는 1.35 Å이며, 고리 구성 원자가 16개인 NtnOtnH$_4$는 1.40 Å이다. 이로 미루어 보면 NenOdienH$_4$는 고리 구성 원자가 17개이므로 고리 반경이 약 1.45 Å일 것으로 추측된다. Pb(II)의 공유 반경은 1.46 Å이므로 리간드의 고리 크기와 금속

이온의 크기는 거의 같다. 이와 같은 경우에는 금속 이온이 리간드 고리 내부에서 착물을 형성할 뿐만 아니라 금속 이온과 주개 원자간의 결합 거리가 가장 짧은 상태이므로 $\Delta H^{\ddagger}$는 큰 값을 갖게 된다. 따라서 Pb(II)-NenOdienH$_4$ 착물은 다른 착물보다 리간드 형태의 재배열에 많은 에너지를 필요로 하므로 큰 $\Delta H^{\ddagger}$값을 갖게 될 것이다.

또한 $\Delta S^{\ddagger}$는 Pb(II)-NtnOdienH$_4$와 Pb(II)-NtnOtnH$_4$계는 음의 값을 갖는 반면 Pb(II)-NenOdienH$_4$는 양의 값을 갖는다. 이는 주로 용매 분자의 기여 때문이다. 즉, 금속 이온이 리간드에 배위되면 금속 이온의 탈용매화에 따라 용매 분자들은 금속 이온으로부터 떨어져 나오게 된다. 회합-해리 메카니즘에 의한 전이상태에서는 1개의 금속 이온이 관여하는데 비해, 이분자 교환 메카니즘에 의한 전이상태에서는 2개의 금속 이온이 관여하게 되므로, 금속 이온으로부터 떨어져 나오는 용매 분자의 수는 이분자 교환 메카니즘에 의한 교환 반응계가 훨씬 더 많을 것이다. 그러므로 Pb(II)-NenOdienH$_4$계의 $\Delta S^{\ddagger}$는 양의 값을 갖게 된다.

한편, 교환 반응은 $\Delta G^{\ddagger}$를 낮추어주는 경로를 통하여 진행될 것이다. *Table* 8을 보면 $\Delta G^{\ddagger}$는 세 착물계가 모두 비슷한 값을 갖는다. 그러므로 고리의 유연성이 크고 고리와 금속 이온의 크기가 달라 $\Delta H^{\ddagger}$가 작은 Pb(II)-NtnOtnH$_4$와 Pb(II)-NtnOdienH$_4$계에서는 교환 반응이 엔탈피의 기여가 우세한 회합-해리 메카니즘으로 진행될 것이다. 그러나 $\Delta H^{\ddagger}$가 큰 Pb(II)-NenOdienH$_4$계는 상대적으로 엔트로피의 기여가 우세한 경로를 취할 것으로 예상되는데, 온도가 낮아지면 고리의 유연성이 더욱 감소할 것이므로 −5℃ 이하의 온도에서는 이분자 교환 메카니즘으로 교환 반응이 진행되며, 온도가 증가함에 따라 고리의 유연성이 증가할 것이므로 $\Delta H^{\ddagger}$가 감소하게 되어 회합-해리 메카니즘의 기여가 증가하는 것으로 해석된다.

이상의 결과로부터 Pb(II) 이온과 N_2O_m(m=2, 3)계 거대고리 리간드간의 착물 형성 반응에서 Pb(II) 이온의 교환 과정은 Pb(II)-NtnOtnH$_4$계와 Pb(II)-NtnOdienH$_4$계에서는 모든 온도 범위에서 회합-해리 메카니즘으로 진행됨을 알 수 있었다. 또한 Pb(II)-NenOdienH$_4$계는 −5℃ 이하의 낮은 온도 영역에서 교환 반응이 이분자 교환 메카니즘으로 진행되지만 온도가 증가함에 따라 회합-해리 메카니즘의 기여가 증가함을 알 수 있었다.

본 연구는 한국과학재단 1991년도 일반기초연구비(911-0305-033-1)에 의하여 수행되었으며, 저자들은 이에 감사를 표한다.

인 용 문 헌

1. Adam, K. R. *et al. J. Am, Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1645.
2. Lindoy, L. F. *et al. Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3360.
3. Adam, K. R.; Lindoy, L. F.; Smith, R. J.; Anderegg, G.; Henrick, K.; McPartlin, M.; Tasker, P. A. *J. C. S. Chem. Comm.* **1979**, 812.
4. Lindoy, L. F.; Smith, R. J. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1314.
5. Shchori, E.; Jagur-Grodzinski, J.; Luz, Z.; Shporer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 7133.
6. Shchori, E.; Jagur-Grodzinski, J.; Shporer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3842.
7. Lin, J. D.; Popov, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3773.
8. Shporer, M.; Luz, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 665.
9. Schmidt, E.; Popov, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1873.
10. Strasser, B. O.; Hallenga, H.; Popov, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 789.
11. Szczygiel, P.; Shampipur, M.; Hallenga, K.; Popov, A. I. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1252.
12. Cahen, Y. M.; Dye, J. L.; Popov, A. I. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1292.
13. Becker, E. D. *High Resolution NMR, Chap. 8*: Academic Press: New York, 1990.
14. Kim, J.; Yoon, C. J.; Park, H. B.; Kim, S. J. *J. Korean Chem. Soc.* **1991**, *35*, 119.
15. Anderegg, G.; Ekstrome, A.; Lindoy, L. E.; Smith, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2670.
16. Henrick, K.; Lindoy, L. F.; McPartilin, M.; Tasker, P. A.; Wood, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1641.