

용액에서 Zn(II)이온과 tetraaza 거대고리 리간드의 착물

고광오^{1*}

Complex of zinc(II) with tetraaza macrocyclic ligands in solution

Kwang-Oh Koh^{1*}

요약 본 논문은 수용액에서 Zn 이온이 tetraaza 거대고리 리간드의 일종인 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane(cyclam) 리간드와 결합하여 착물(배위화합물)을 형성할 때, 리간드의 배위상태와 착물의 구조를 Raman 스펙트럼, 전기전도도법을 통하여 알아보았다. Raman 스펙트럼에 의해, Zn이온의 trans 배위자리에 H₂O 분자와 Cl⁻이온이 경쟁하고 있음을 알았다. 전기전도도법에 의하면, ZnCl₂ 수용액에 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane(cyclam) 리간드를 가하면 2:1 전해질에서 1:1 전해질로 바뀐다. 즉, Zn이온의 trans 배위자리에 H₂O 분자와 Cl⁻이온이 경쟁하고 있음을 확인하였다. 또한, macrocyclic polyamine의 일종인 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane(cyclam) 리간드의 중금속 친화력 효과를 통해, 유해 중금속을 몸에서 배출시킬 수 있는 chelating agent로 사용될 수 있는 가능성을 보여 주었다.

Abstract In this paper, we report the coordination state and structure of Zn(cyclam)Cl₂ complex that was studied by the Raman spectrum and conductivity method. The complex of zinc(II) ion with 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane(cyclam) ligand is formed in aqueous solution. According to the Raman spectrum of Zn(cyclam)Cl₂ complex, H₂O molecule and Cl⁻ ion compete for the trans coordination site of zinc(II) ion. We also have investigated the competition effect of H₂O molecule and Cl⁻ ion by the conductivity method. On addition of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane(cyclam) ligand to the aqueous ZnCl₂ solution, 2:1 electrolyte is changed to 1:1 electrolyte. We suggest the possibility of elimination of heavy metal because of the affinity effect of macrocyclic polyamine(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) for the heavy metal.

Key Words : Zn(II) 이온, 거대고리 리간드, Raman 스펙트럼, 전기전도도, chelating agent

1. 서론

Donor원자들이 cyclic backbone에 붙어있거나, 포함되어 있는 polydentate 리간드를 거대고리 리간드라 한다. 보통 거대고리 리간드는 3개 이상의 donor원자들을 가지고 있고 거대고리 ring은 9개 이상의 원자들로 구성되어 있다. 간단한 polydentate 리간드와 마찬가지로 거대고리 리간드가 금속 이온과 결합시 five-, six-, seven-membered chelate ring들이 형성된다. 보통, 3개 donor원자가 포함될 때, inner 거대고리 ring에는 9-13개 원자들이, 4개 donor원자가 포함될 때에는 12-17개 원자들이, 5개 donor원자가 포함될 때에는 15-21개 원자들이, 6개

donor원자가 포함될 때에는 18-25개 원자들이 존재한다.

Donor원자 type에 의한 거대고리 리간드는 다음과 같이 두가지 타입으로 나눌 수 있다.

첫번째 타입은 nitrogen, sulfur, phosphorus, and/or arsenic donor를 포함하는 리간드 : 이러한 macrocycle은 전이금속 이온이나 중금속 이온에 대한 친화성이 있고 alkali metal과 alkaline earth metal의 ion에 대해서는 안정한 complex를 만들지 못하는 경향이 있다.

두번째 타입은 Donor로서 ether기능을 가진 리간드 : 이러한 macrocyclic polyether(crown ether)는 alkali metal과 alkaline earth metal ion에 대해 강한 친화력을 보이고, transition metal ion에 대해서는 친화력을 보이지 않는다.

이러한 macrocycle중에서, donor원자가 질소원자인 macrocyclic polyamine은 오래전에 알려져 왔다. 그러나 1970년대 초까지, macrocyclic polyamine은 단순히 전이금속이온에 대한 chelating agent로 사용되었고, 착화합물

이 논문은 순천향대학교 학술조성연구비로 수행되었음.

¹순천향대학교 화학과

*교신저자: 고광오(kwangoh@sch.ac.kr)

형성시 가장 기본적인 연구대상이었던 linear polyamine의 연장선상에서 취급되었다. 현재에는 유용성과 발전성 면에서 crown ether에 필적하고, 생체기능면과 생리활성 면에서는 그 이상의 중요성을 보이고 있다. Macrocyclic polyamine(가장 대표적인 것 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane; cyclam)들은 질소 원자를 포함하는 biofunctional분자들과 공통적인 성질을 가지고 있다. 이러한 biofunctional분자들에는 porphyrins, peptides(e.g. Gly-Gly-His), biogenic polyamines(e.g. spermine)등이 있다.

Crown ether에 있어서는 산소donor가 hard base이므로 alkali metal등의 hard acid와 친화력을 보이나, macrocyclic polyamine은 질소원자가 산소원자보다 soft base이므로 전이금속, 중금속 등과 친화력을 보인다. macrocyclic polyamine의 중금속 친화력 때문에 Cd, Pb, Hg 등의 유해 중금속을 몸에서 배설시킬 수 있는 chelating agent로 사용될 수 있으므로 분석, 생화학, 환경화학자들에게 관심의 대상이 된다[1,2,3,4,5,6].

Macrocyclic complex는 선형 polyamine complex에 비해 다음과 같은 특징을 보여준다[7,8,9];

수용액에서 금속 이온과 배위자로부터의 착화합물 형성과 분해에 대한 속도론적 비활성이 뛰어나다.

강한 금속-질소의 결합력을 보여주고, 이것은 spectrochemical parameter(Dq)에 반영된다.

금속 이온이 높은 산화 상태일 때도 안정성을 보여준다. 그리고 엔탈피, 엔트로피 효과 때문에 열역학적으로 안정성이 우수하다. 그래서 12-15-membered teraaza macrocycle의 Cu(II)착화합물은 수용액에서 corresponding open-chain tetraamine의 착화합물보다 안정하고, 안정성은 14-membered macrocycle에서 최대치를 나타낸다. 이 최대치는 착화합물 형성시 보다 큰 음의 enthalpy값 때문이고, 보다 강한 Cu-N interaction을 보여주는 ligand-field spectra와 관계가 있다. 비슷한 결과가 Ni(II)착화합물에서도 관찰되었다. 이 결과에서 착화합물 형성시 macrocyclic ring크기가 증가할 수록 entropy의 감소가 크게 나타나는 것을 알 수 있다. ring크기가 증가할 수록 안정성이 감소하는 것은 tri- and penta- azamacrocyclic에서도 관찰되었다. 수용액에서 착화합물 형성시 entropy 변화에 대한 주요 인자는 수용액에 존재하는 화학종들의 수화 껍질에 있는 물 분자들의 재배치에서 일어난다.

이러한 착물중에서 중심 금속이 Zn 이온일 때는 효소의 활성 부위에서 Zn 이온이 Lewis 산으로 작용하여 염기인 기질의 기능기와 착물을 형성하여 효소 활성에 중요한 역할을 한다. 이와 같이 생체계와 관련이 깊은 Zn 이온의 결정 구조는 사면체 또는 팔면체 구조를 이루고 있다. Zn 이온의 사면체 구조는 결정성 ZnCl₂에서 잘 알

려져 있다. 그러나 수용액에서는 ZnCl₂의 농도, Cl/Zn의 비에 따라 Zn 이온의 배위 자리에 H₂O와 Cl 이온이 경쟁을 한다[10]. 이러한 H₂O와 halogen 이온의 경쟁 효과는 ZnBr₂의 경우에 농도의 차이에서는 볼 수 없고, Br/Zn의 비의 변화에서만 볼 수 있다. 이것은 Br 이온이 Cl 이온보다 크기 때문에 Zn 이온에 대해 H₂O와 경쟁할 때 Cl보다 비효과적이기 때문이라고 알려져 있다.

Zn 이온이 macrocyclic ligand 중의 하나인 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane(cyclam)과 결합하였을 때는 팔면체 구조를 이룬다. 그러나 결정 구조는 중심 금속이 Ni, Cu 이온일 때와 상이하다. Ni, Cu 이온의 경우에는 중심 금속이 cyclam의 4개 질소 원자로 이루어진 평면 중심에 위치하나, Zn 이온일 때는 4개의 질소 원자가 형성하는 평면에서 약간 올라가 있다.

용액에서의 착물 구조에 대해서는 주로 halide나 hydroxide와 같은 한자리 리간드의 착물에 대해 X선 회절 연구가 진행되어 왔다. 그러나 cyclam과 같은 거대리 리간드의 착물이 용액에 존재할 때의 배위상태에 대해서는 거의 연구가 되어 있지 않다.

본 연구에서는 cyclam 배위자와 Zn 이온이 결합한 Zn(cyclam)Cl₂ 착물이 수용액 상태에 있을때 H₂O와 Cl 이온과의 경쟁효과와 착물의 구조를 Raman 스펙트럼, 전기전도도법을 통하여 알아보았다.

2. 실험

2.1 시약 및 기기

1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane(cyclam)은 Aldrich사에서 구입하여 CH₃CN과 H₂O로 재결정하였다. 다른 시약들은 특급 시약을 그대로 사용하였다. 원소 분석은 elemental analyzer를 사용하였다. 적외선 흡수 스펙트럼은 PERKIN-ELMER사의 1330 INFRARED SPECTROPHOTOMETER를 사용하여 Nujol mull 법으로 측정하였다. 라만 스펙트럼은 Ar ion laser로부터 4880 Å excitation line을 방출하는 JEOL JRS-SI Raman Spectrometer를 이용하여 100-500 cm⁻¹ 범위에서 측정하였다.

2.2 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam)의 재결정

1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane(cyclam) 5g을 30ml의 acetonitrile에 넣고 50-80°C로 가열하면서 최소한의 물로 녹인 후 여과해서 여액을 냉각시키면 흰색 비늘상 결정이 생성된다. 이 결정을 진공 건조시킨다.

2.3 Zn(cyclam)Cl₂의 제조

ZnCl₂의 ethanol 용액과 cyclam의 ethanol 용액을 mol 비가 1:1이 되게 혼합한 후, 50-60°C에서 1시간 동안 교반반응을 시키면 흰색 침전이 생긴다. 이 침전을 여과하여 diethylether로 세척한 후 감압건조시켜 Zn(cyclam)Cl₂를 얻었다. 합성된 Zn(cyclam)Cl₂는 acetone과 ethanol의 mol 비를 4:1로 한 mixture에서 재결정한 후 원소 분석법과 적외선 스펙트럼으로 확인하였다.

원소 분석법, 이론치(%) for Zn(cyclam)Cl₂ : C, 35.68, H, 7.19, N, 16.64;

실험치(%) for Zn(cyclam)Cl₂ : C, 35.58, H, 7.13, N, 16.72;

적외선 스펙트럼, $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3220(N-H stretching), 1095(C-N and C-C stretching), 870(CH₂ rocking), 390(Zn-N stretching)

2.4 전기 전도도 측정

ZnCl₂ 수용액(0.001 mol)에 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam)를 각각 연속적으로 넣으면서 25°C에서 전도도를 측정하였다.

물 전도도는 $\wedge_M = k \cdot 1000/M$ 을 이용하여 계산했다. M은 몰농도, k는 비전도도(mho · cm⁻¹)다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Raman 스펙트럼

cyclam의 organic character때문에 물에 대한 Zn(cyclam)Cl₂의 용해도가 크지않아 0.8997M Zn(cyclam)Cl₂ 수용액을 만들어 Raman 스펙트럼을 얻었다[그림 1].

420 cm⁻¹의 line은 Zn-N 진동이다. Mono(glicinato)zinc(II), bis(glicinato)zinc(II), tris(glicinato)zinc(II) 착물들의 Raman 스펙트럼에 의하면, Zn-N의 line은 445, 430, 425 cm⁻¹이다. Zn(cyclam)Cl₂에서의 420 cm⁻¹은 (glicinato)zinc(II) 착물들의 line보다 낮은데서 나타난다. 이것은 Zn(cyclam)Cl₂에서의 Zn-N 결합길이가 (glicinato)zinc(II) 착물들에서의 Zn-N 결합길이보다 길다는 것을 의미한다. 405 cm⁻¹의 line은 Zn-O 진동이다. 이 line은 [Zn(H₂O)₆](ClO₄)₂에서의 Zn-O에 대한 380 cm⁻¹, ZnNO₃에서 Zn-O에 대한 394 cm⁻¹보다 높은 데서 나타난다. 이것은 Zn(cyclam)Cl₂에서의 Zn-O 결합길이가 [Zn(H₂O)₆](ClO₄)₂, ZnNO₃에서의 Zn-O 길이보다 짧다는 것을 의미한다. ZnCl₂ 용액의 Raman 스펙트럼은 Irish 등에 의해 연구되었다. Irish 등에 의하면 [Zn(H₂O)₂Cl₄]²⁻에서 Zn-Cl의 진동은 278 cm⁻¹, [Zn(H₂O)₄Cl₂]에서 Zn-Cl의 진동은 305 cm⁻¹, [Zn(H₂O)₅Cl]에서 Zn-Cl의 진동은 305 cm⁻¹ 이상에서 나타난다. 따라서 335 cm⁻¹의 line은 Zn-Cl 진동이다. 3개의 Raman line이 Zn-N, Zn-O, Zn-Cl이므로, Zn(cyclam)Cl₂ 수용액에서 주된 화학종은 [Zn(cyclam)(OH₂)Cl]이다. 170-300 cm⁻¹의

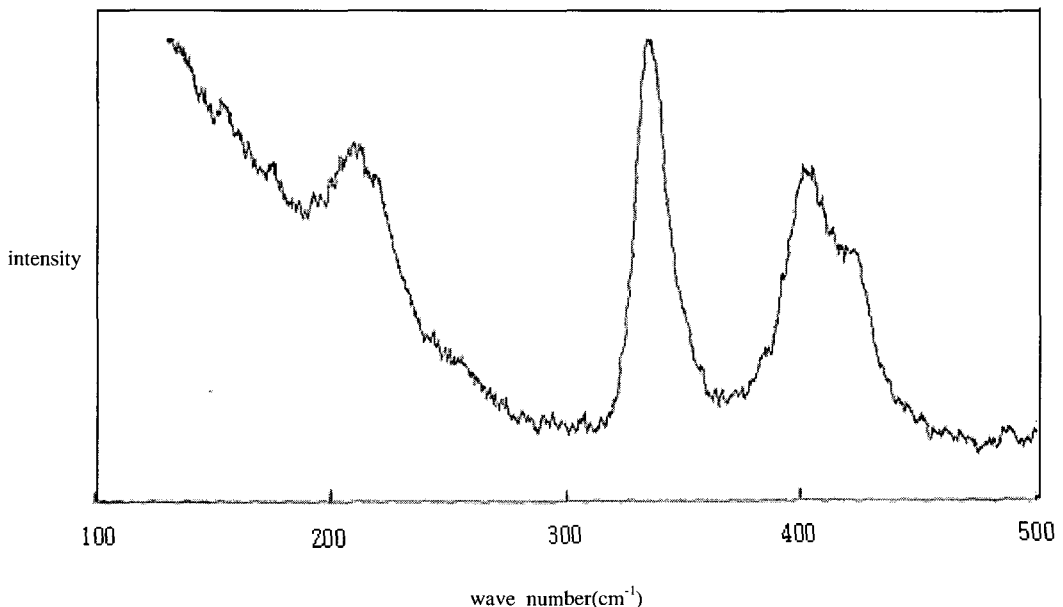


그림 1. Raman spectrum of Zn(cyclam)Cl₂ solution

낮은 영역에서도 Raman line은 측정되었으나 합리적인 assignment는 주어지지 않았다. Bis-와 tris(ethylenediamine) zinc(II) 착물의 Raman 스펙트럼에도 나타나는 것으로 보아 Zn-O와는 관계가 없다. Cl/Zn의 비가 2인 Zn(cyclam)Cl₂ 수용액에 LiCl을 첨가하여 Cl/Zn의 비를 3,5로 증가시켜도 Raman 스펙트럼에서 line의 위치변화는 일어나지 않고, 농도차에 의한 면적변화만 일어났다. 즉 Zn(cyclam)Cl₂ 수용액에서는 Cl 이온의 첨가에 따른 배위상태의 변화를 볼 수없다.

Ab initio 계산에 의하면, trans-MX₂N₄(M=Co⁺³, Ni⁺², Zn⁺²)에서 in-plane 거리(M-N)가 짧아짐에 따라 axial 결합길이가 길어진다. 금속이온에서는 Zn⁺² > Ni⁺² > Co⁺³의 순서로 강한 상관관계를 나타내고, 리간드의 상관관계는 Cl > NCS이다. 따라서 cyclam처럼 크기가 작은 리간드에서는 in-plane 길이가 작아지므로 Cl⁻ 이온이 두 axial 위치에 오르면 Zn-Cl 결합길이가 길어져야 한다. 실제로 axial 위치에 Cl⁻ 이온이 2개 결합되어 있는 Zn(II) 착물의 단결정은 보고된 바 없다.

3.2 전기전도도

0.0001 M- ZnCl₂ 수용액의 몰 전도도는 225.5 Scm⁻¹mol⁻¹ 이므로, 전형적인 2:1 전해질이다. 즉 수용액에서 ZnCl₂(aq) → [Zn(H₂O)₆]⁺² + 2Cl⁻ 반응에 의해 이온화되어 있는 상태이다. 거대고리 염기(cyclam)를 ZnCl₂ 수용액에 가하면, 전도도는 염기에 대한 Zn 이온의 비가 1:1이 될 때까지 감소한다. 염기를 더 가하면 서서히 전도도가 증가한다[그림 2]. Raman 스펙트럼에 의하면, 염기에 대한 Zn 이온의 비가 1:1인 Zn(cyclam)Cl₂는 수용액에서 [Zn(cyclam)(H₂O)Cl]⁺의 상태로 존재하는데, 몰 전도도는 126.5 Scm⁻¹mol⁻¹[표1]이므로 전형적인 1:1 전해질이다.

즉 [Zn(H₂O)₆]⁺² + 2Cl⁻ + cyclam → [Zn(cyclam)(H₂O)Cl]⁺ +

5H₂O + Cl⁻ 반응에 의해(H₂O 분자와 Cl⁻이온이 경쟁) 1:1 전해질이 되면서 전도도가 감소한다. 염기를 더 가하면 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane(cyclam) 리간드가 H₂O와 반응하여, 약간의 이온화가 진행되어 다시 전도도가 증가하게 된다.

4. 결론

본 논문에서는 Zn(cyclam)Cl₂의 수용액 상태에서 리간드 배위상태를 규명하여(Raman 스펙트럼), Zn 이온의 trans 배위자리에 H₂O 분자와 Cl⁻이온이 경쟁하고 있음을 알 수 있었다. 또한, 전기전도도법에 의해, ZnCl₂ 수용액에 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane(cyclam) 리간드를 가하면, [Zn(H₂O)₆]⁺² + 2Cl⁻ + cyclam → [Zn(cyclam)(H₂O)Cl]⁺ + 5H₂O + Cl⁻ 반응에 의해(H₂O 분자와 Cl⁻이온이 경쟁) 2:1 전해질에서 1:1 전해질로 바뀜을 확인하였다. 이러한 결과는 macrocyclic polyamine의 일종인 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane(cyclam) 리간드의 중금속 친화력 효과에 적용할 수 있다. 특히 Cd, Pb, Hg 등의 유해 중금속을 제거할 수 있는 chelating agent로 사용될 수 있는 가능성을 보여준다.

참고문헌

- [1] D. C. Olson and J. Vasilevskis, "Cyclic amine complexes of copper(I),-(II), and -(III). electrochemistry, preparation and properties", Inorg. Chem., 10, pp. 463-470, 1971.

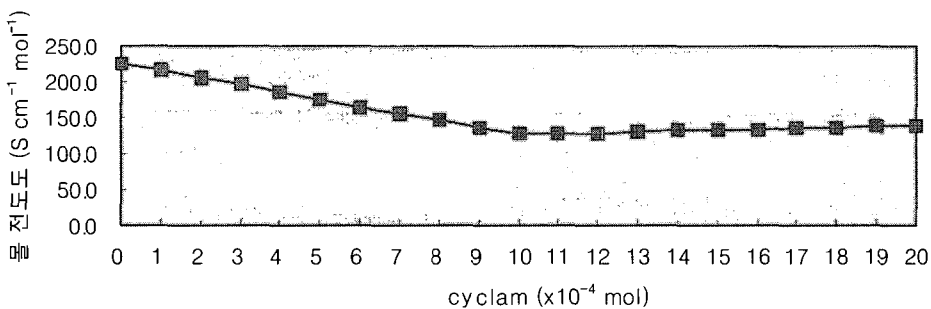


그림 2. 1×10⁻³ M ZnCl₂ 수용액에 cyclam을 넣은 후의 몰 전도도

- [2] E. K. Barefield and F. Wagner, "Metal complexes of 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclo- tetradecane, N-tetramethylcyclam", *Inorg. Chem.*, 12, pp. 2435-2439, 1973.
- [3] K. P. Wainwright, "Chemistry of structurally developed macrocycles. Part 1. Complexation properties of N^NN^NN^N"-tetra(2-cyanoethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane with nickel(II)", *J. C. S. Dalton.*, pp. 2117-2120, 1980.
- [4] R. W. Hay and R. Bembi, "The preparation of copper(II) complexes of N^NN^NN^N"-tetra- (2-cyanoethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and studies of the acid dissociation kinetics", *Inorg. Chim. Acta.*, 65, pp. L227-L230, 1982.
- [5] G. M. Freeman, E. K. Barefield and D. G. V. Derveer, "Studies on nickel(II) complexes of cyclam ligands containing functionalized nitrogen substituents: synthesis, isomerization, and N-dealkylation", *Inorg. Chem.*, 23, pp. 3092-3103, 1984.
- [6] J. R. Roper and H. Elias, "Kinetic studies of nickel(II) and copper(II) complexes with N₄ macrocycles of the cyclam type 2. kinetics and mechanism of complex formation with different C-alkylated 1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradecanes", *Inorg. Chem.*, 31 : pp. 1210-1214, 1992.
- [7] D. K. Cabiness and D. W. Margerum, "Macrocylic effect on the stability of copper(II) tetraamine complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, 91, pp. 6540-6541, 1969.
- [8] M. Kodama and E. Kimura, "Thermodynamic and kinetic effects of 12-membered macrocycles. Polarographic studies of 1,4,7,10-tetraazacyclododecane copper(II)", *J. C. S. Dalton.*, pp. 116-120, 1976.
- [9] A. Anichini, L. Fabbrizzi and P. Paoletti, "A Microcalorimetric Study of the Macrocylic Effect. Enthalpies of Formation of Copper(II) and Zinc(II) Complexes with Some Tetra-aza Macrocylic Ligands in Aqueous Solution", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pp. 577- 583 , 1978.
- [10] D. E. Irish, B. McCarroll and T. F. Young, "Raman study of zinc chloride solutions", *J. Chem. Phys.*, 39, pp. 3436-3444, 1963.

고 광 오(Kwang-Oh Koh)

[정회원]



- 1975 ~ 1979년 : 연세대학교 화학과(학사)
- 1979 ~ 1981년 : 한국과학기술원 화학과(석사)
- 1983 ~ 1986년 : 한국과학기술원 화학과(박사)
- 1988 ~ 현재 : 순천향대학교 화학과 교수