Journal of the Korean Chemical Society
1998, *Vol. 42, No. 5*
Printed in the Republic of Korea

새로운 질소-산소계 여러 자리 리간드의 합성 및 전이금속(II)이온 착물의 안정도상수

金善悳* · 張基鎬 · 金俊光
대구대학교 자연과학대학 화학과
(1998. 4. 23 접수)

Syntheses of New Nitrogen-Oxygen Multidentate Ligands and Their Stability Constants of Transition Metal(II) Ions

Sun-Deuk Kim*, Ki-Ho Jang, and Jun-Kwang Kim
Department of Chemistry, Taegu University, Kyongsan 712-714, Korea
(Received April 23, 1998)

요 약. 여러자리 산소-질소계 리간드들은 시프염기 리간드인 Bis(salicylidene)-ethylendiamine(BSED), Bis(salicylidene)-propylenediamine(BSPD), Bis(salicylidene)-diethylenetriamine(BSDT), Bis(salicylidene)-triethylenetetraamine(BSTT) 및 Bis(salicylidene)-tetraethylenepentaamine(BSTP)의 이민기를 수소환원장치에서 백금촉매를 이용하여 네자리 리간드인 *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-ethylenediamine(BHED)과 *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-propylenediamine(BHPD), 다섯자리 *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-diethylenetriamine(BHDT), 여섯자리 *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-triethylenetriamine(BHTT), 일곱자리 *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-tetraethylenepentaamine(BHTP) 리간드들을 합성하였다. 리간드들의 양성자 해리상수와 전이금속(II)과 착물의 안정도상수는 전위차 적정법으로 측정하였다. 리간드별 전이금속(II)이온에 대한 착물 안정도상수값($\log K_{ML}$)의 크기는 BHED < BHPD < BHDT < BHTT < BHTP 순서로 주개 원자수에 따라 증가하였다. 전이금속(II) 이온들 사이의 착물 안정도 상수값의 크기는 코발트(II) < 니켈(II) < 구리(II) > 아연(II)의 순서로 이 결과는 Irving-Williams 서열과 잘 일치하여 증가하였다.

ABSTRACT. Multidentate N,O-containing ligands, such as N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-ethylenediamine(BHED), *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-propylenediamine(BHPD), *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-diethylenetriamine(BHDT), *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-triethylenetriamine(BHTT) and *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-tetraethylenepentaamine (BHTP) were synthesized by reduction of the imine group of Bis(salicylidene)-ethylendiamine(BSED), Bis(salicylidene)-propylenediamine(BSPD), Bis(salicylidene)-diethylentriamine(BSDT), Bis(salicylidene)-triethylenetetraamine(BSTT) and Bis(salicylidene)-tetraethylenepentaamine(BSTP). Proton dissociation constants of the ligands and stability constants of transition metal(II) ion complexes with BHED, BHPD, BHDT, BHTT, and BHTP were determined by potentiometic titration. The sequence of stability constants ($\log K_{ML}$) of complex increases as BHED < BHPD < BHDT < BHTT < BHTP as the number of donor atom increases. The order of stability constant for the transition metal ions is Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) which follows the Irving-Williams series.

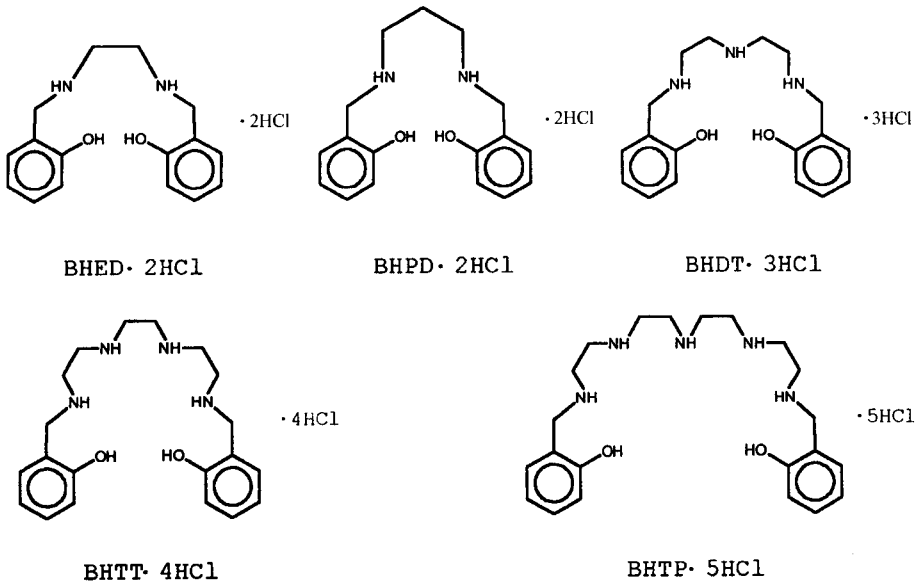
서 론

산소-질소계 여러자리 시프염기들은 주개 원자로 질소를 여러개 포함하는 폴리아민과 살리실 알데히드를 반응시켜 합성한다. 시프염기 리간드는 전이금속(II)이온들과 착물을 잘 생성하는 장점을 가지고 있으나 시프염기의 이민기는 강 산성 용액에서 이민 결합의 분해가 일어나고, 수용액에서는 가수분해가 될 수 있는 단점을 가지고 있다. 질소-산소계 여러자

리 리간드들은 환원반응을 통해 시프염기의 이민기를 환원시켜 새로운 리간드들을 합성할 수 있다. 이들 새로운 여러자리 산소-질소계 리간드는 같은 수의 주개원자들을 포함하고 있어 시프염기 리간드들 처럼 여러 금속이온들과 착물을 잘 생성하므로 수용액에서 전위차적정법 과 분광광도법으로 여러 전이금속(II)이온 간의 착물 안정도상수에 관한 연구[1~7]를 활발히 진행하고 있고, 여러 금속 착화합물들도 합성되여 분광학적 성질 및 화학구조 특징에 대하여 활발히 연구되어지고 있다.[8~11]

산소-질소계 시프염기의 이민기를 환원하여 여러 금속이온들의 착물 안정도상수를 연구의 한 예로 Yang 등[12]은 트리에틸렌테트라아민에 3당량의 살리실 알데히드를 반응시켜 시프염기를 합성한 다음, 환원제 KBH_4를 이용하여 여러 형태의 질소-산소계 일곱자리 리간드(N_4O_3)를 합성하여 란탄니드(Ln^{3+}) 계열의 가돌리늄(III), 인듐(III), 란탄늄(III) 및 이테르븀(III) 금속착물의 화학구조를 연구하였고, 같은 방법으로 Wong 등[13]은 여섯자리 리간드(N_4O_2)를 합성하여 갈륨(III) 및 인듐(III)금속착물의 화학구조를 연구하였다. Montekatis 등[14]은 네자리 및 산소-질소계 시프염기 리간드인 Bis(salicylidene)-ethylendiamine (BSED), Bis(salicylidene)-4-benzyldietylenetriamine을 합성하고, 또한 시프염기가 아닌 네자리 Bis(2-hydroxybenzyl)-4-benzyldietylenetriamine와 피리딘기를 포함하는 다섯자리 Bis(2-pyridylmethyl)-4-benzyl-dieylenetriamine을 합성하여 리간드의 물리 화학적 특성 및 해리상수값을 조사하고, 코발트(II), 니켈(II), 구리(II) 및 아연(II) 금속이온 간의 착물 안정도 상수값을 서로 비교 검토한 연구를 이미 보고하였다. Bannochio 등[15]은 여섯자리 산소-질소계 리간드인 *N, N'*-Trimethylenebis[2-(2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl) glycine]와 *N,N'*-Ethylenebis[2-(2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)glycine]를 합성하여 해리상수 및 철(III), 갈륨(III) 및 인듐(III)에 대한 착물의 안정도 상수에 대하여 연구한 바 있다. 그러나 같은 주개 원자수를 가지는 리간드에 여러 치환기들을 붙여 착물안정도에 미치는 치환기효과를 연구한 예는 많이 있으나, 주개 원자수의 증가에 따른 고리길이효과에 미치는 영향을 보기 위해 주개원자로 산소와 질소원자수를 변화시켜 여러자리 산소-질소계 리간드들을 합성하여 전이금속(II)이온들의 착물 안정도상수값의 특징을 연구한 결과는 별로 없다.

본 연구에서는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민 및 테트라에틸렌펜타아민에 살리실알데히드를 반응시켜 BSED, BSPD, BSDT, BSTT 및 BSTP의 여러자리 시프염기 리간드를 전보[16]와 같이 합성하고, 합성한 시



Scheme 1.

프염기들을 수소환원장치에서 백금촉매[17]를 이용하여 이민기를 환원시켜 *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-ethylenediamine(BHED), *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-propylenediamine(BHPD), *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-diethylenetriamine(BHDT), *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-triethylenetetraamine(BHTT) 및 *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-tetraethylenepentaamine(BHDP) 산소-질소계 리간드들을 합성하였다. 합성된 산소-질소계 여러자리 리간드들을 전위차법으로 적정하여 변화되는 수소이온 농도값으로 양성자 해리상수값을 각각 구하고, 구리(II), 니켈(II), 아연(II) 및 코발트(II) 이온들과의 착물 안정도상수값에 대하여 질소 주개원자수의 증가에 따른 고리길이효과의 영향을 검토하였다.

실 험

시 약. 리간드의 합성에 사용된 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민 및 살리실알데히드는 Fluka 제 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 이민기의 환원반응에 사용한 촉매는 백금활성탄(10% Pt)을 사용하였고, 염기인 수산화칼륨과 여러 가지 금속염 용액과 지지전해질 및 완충용액을 만드는데 사용된 시약은 Merck제 또는 Junsei 제 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

기 기. 적외선 스펙트럼은 Shimadzu사의 FT-IR 8201 적외선 분광광도계를 이용하여 KBr 법으로 얻었으며, C. H. N 원소분석은 Carlo Erba 사의 원소분석기 1106을 이용하였고, 염소분석은 리간드들을 황산으로 분해시킨 후 질산은 적정법으로 정량하였다. ^{1}H-NMR과 ^{13}C-NMR 스펙트럼은 Bruker사의 AM300 FT-NMR Spectrometer로 얻었으며, 질량스펙트럼은 Kratos사의 25-RFA GC-Mass Spectrometer를 사용하여 얻었다.

합성된 리간드들의 양성자 해리상수 및 착물의 안정도상수는 Metrohm 665 Dosimat 자동적정기와 Metrohm 605 pH 미터를 이용하여 전위차 적정법으로 측정하였다. Metrohm 항온셀과 Jeio Tech사의 RC-10V 항온조를 사용하여 측정용액의 온도를 25 °C±0.1로 고정시켰다.

시프염기의 환원

***N,N'*-Bis(2-hydroxybenzyl)-ethylenediamine (BHED · 2HCl) 및 *N,N'*-Bis(2-hydroxybenzyl)-propylenediamine(BHPD · 2HCl)의 합성.** BSED 및 Bis(salicylidene)-prophylendiamine(BSPD) 10 g(3.5×10^{-3} mol)을 각각 서로 다른 합성 플라스크에 넣고 무수에탄올에 완전히 녹인 용액에 백금활성탄 1.5 g씩을 각각 넣었다. 반응 용기내을 감압시켜 환원장치내의 산소와 용존산소를 제거한 후 수소의 부과반응으로 발생하는 반응 용기내의 온도상승을 방지하기 위해 반응기 주위를 드라이아이스를 넣어 감온하였다. 이 과정을 여러번 반복 수행하여 용존산소를 완전히 제거 시킨 다음 수소기체의 분압이 1기압이 되도록하여 반응물의 색이 노란색에서 무색으로 될 때까지 수소기체를 통과 시켰다. 반응물이 무색이 되어 반응이 완결되면 백금촉매를 걸러 내고 용매를 감압증류하여 제거한 다음 무수에탄올 10 mL와 6 M HCl을 10 mL 가하면 시프염기의 이민기가 환원되어 새로운 네자리 산소-질소계 리간드인 BHED · 2HCl와 BHPD · 2HCl이 합성되어 각각 흰색 생성물로 얻어졌다.[17] 이 생성물을 다시 무수에탄올로 재결정한 다음 진공 데시케이터속에서 건조시켜 보관 사용하였다. BHED · 2HCl [($C_{16}H_{20}N_2O_2$)] · 2HCl, 수득율: ~68%. 원소분석 [BHED · 2HCl]: 실험값(이론값) C; 55.21(55.66), H; 6.20(6.42), N; 8.51(8.11), Cl; 20.00(20.54). ^{1}H-NMR (*D_2O-DMSO* v/v 1 : 2): 2.9(2H), 4.0(2H), 7.3(H), 6.8(H), 7.4(H), 6.7(H): ^{13}C-NMR (*D_2O-DMSO* v/v 1 : 2): 43.1, 43.9, 120.5, 156.3, 115.7, 132.0, 116.1, 123.5, 전기 전도도: Λ_M, 225 Ω^{-1} mol^{-1} cm^{-1}, IR 스펙트럼; $\nu_{O\text{-}H}$ 3410(m) cm^{-1}, $\nu_{N\text{-}H}$ 3155(m) cm^{-1}, $\nu_{C\text{-}N}$ 1263(s) cm^{-1}, $\nu_{C\text{-}O}$ 1058(m) cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1553(m) cm^{-1} 질량스펙트럼: m/e 107, 268(M^+)]: BHPD · 2HCl [($C_{17}H_{22}N_2O_2$) · 2HCl, 수득율: ~65%. 원소분석: 실험값(이론값) C; 57.01 (56.83), H; 6.53(6.73), N; 7.82(7.80), Cl; 18.50 (18.73), ^{1}H-NMR (*D_2O-DMSO* v/v 1 : 2): 2.5(2H), 2.5(2H), 3.8(2H), 6.9(H), 6.8(H), 7.1(H), 6.7(H), ^{13}C-NMR (*D_2O-DMSO* v/v 1 : 2): 28.1, 46.5, 50.7, 124.4, 157.4, 115.6, 128.9, 118.9, 128.2, 전기 전도도: Λ_M, 239 Ω^{-1} mol^{-1} cm^{-1}, IR 스펙트럼; $\nu_{O\text{-}H}$ 3410(m) cm^{-1}, $\nu_{N\text{-}H}$ 3155(m) cm^{-1}, $\nu_{C\text{-}N}$ 1263(s) cm^{-1}, $\nu_{C\text{-}O}$ 1058(m) cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1553(m) cm^{-1}, 질량스펙트럼: m/e 107, 282(M^+)].

***N,N'*-Bis(2-hydroxybenzyl)-diethylenetriamine**

(BHDT · 3HCl)의 합성. 전보[16]에서와 같이 합성된 다섯자리 산소-질소계 Bis(salicylidene)-diethylenetriamine(BSDT) 시프염기 2 g(5.8×10^{-3} mol)을 무수에탄올에 완전히 녹여 백금 활성탄 1.5 g을 넣었다.[17] 앞에서 BHED 및 BHPD의 합성방법을 이용하여 새로운 다섯자리 산소-질소계 리간드 BHDT · 3HCl의 흰색 생성물을 얻었다.[18,19] 이 생성물을 다시 무수에탄올로 재결정을 한 다음 진공데시케이터 속에서 건조시켜 보관 사용하였다. BHDT · 3HCl [($C_{18}H_{25}N_3O_2$)] · 3HCl, 수득율: ~75%. 원소분석 [BHDT · 3HCl]: 실험값(이론값) C; 51.15(50.89), H; 6.50(6.64), N; 9.61(9.89), Cl; 24.70(25.04). ^{1}H-NMR (*D_2O-DMSO* v/v 1 : 2): 3.1(2H), 3.1(2H), 4.1(2H), 7.2(H), 6.8(H), 7.5(H), 6.8(H). ^{13}C-NMR (*D_2O-DMSO* v/v 1 : 2): 42.3, 43.6, 47.5, 116.5, 155.0, 116.1, 131.8, 117.0, 120.7, 전기 전도도: Λ_M, 431 Ω^{-1} mol^{-1} cm^{-1}, IR 스펙트럼; $\nu_{O\text{-}H}$ 3400(m) cm^{-1}, $\nu_{N\text{-}H}$ 2945(m) cm^{-1}, $\nu_{C\text{-}N}$ 1260(s) cm^{-1}, $\nu_{C\text{-}O}$ 1030(m) cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1580(m) cm^{-1}, 질량스펙트럼: m/e 127, 316(M^+)].

***N,N'*-Bis(2-hydroxybenzyl)-triethylenetetraamine (BHTT · 4HCl)의 합성.** 전보[16]에서와 같이 합성된 다섯자리 산소-질소계 Bis(salicylidene)-triethylenetetraamine(BSTT) 시프염기 2.4 g(5.6×10^{-3} mol)을 무수에탄올에 녹인 용액에 백금활성탄 1.5 g을 넣었다.[17] 앞에서 BHDT의 합성방법을 이용하여 새로운 여섯자리 산소-질소계 리간드 BHTT · 4HCl 흰색 생성물을 얻었다.[18,19] 이 생성물을 다시 무수에탄올로 재결정을 한 다음 진공데시케이터 속에서 건조시켜 보관 사용하였다. BHTT · 4HCl [($C_{20}H_{30}N_4O_2$)] · 4HCl, 수득율: ~90%. 원소분석 [BHTT · 4HCl]: 실험값(이론값); C, 48.10(47.63); H, 6.92(6.80); N, 11.20(11.11), Cl; 28.00(28.12), ^{1}H-NMR (*D_2O-DMSO* v/v 1 : 2): 3.2(2H), 3.2(2H), 3.2(2H), 4.2(2H), 7.2(H), 6.8(H), 7.2(H), 6.8(H), ^{13}C-NMR (*D_2O-DMSO* v/v 1 : 2): 42.9, 43.1, 43.2, 46.1, 115.6, 155.9, 117.6, 131.7, 119.7, 131.7, 전기 전도도: Λ_M, 518 Ω^{-1} mol^{-1} cm^{-1}: IR 스펙트럼; $\nu_{O\text{-}H}$ 3400(m) cm^{-1}, $\nu_{N\text{-}H}$ 2945(m) cm^{-1}, $\nu_{C\text{-}N}$ 1265(s) cm^{-1}, $\nu_{C\text{-}O}$ 1045(m) cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1580(m) cm^{-1}, 질량스펙트럼: m/e 71, 358(M^+)].

N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)-tetraethylenepentaamine(BHTP · 5HCl)의 합성. 전보[16]에서와 같이 합성된 다섯자리 산소-질소계 Bis(salicylidene)-tetraethylenepentaamine(BSTP) 시프염기 2.8 g(5.6×10^{-3} mol)을 무수에탄올 용액에 백금활성탄 1.5 g을 넣었다.[17] 앞에서 BHDT의 합성방법을 이용하여 새로운 일곱자리 산소-질소계 리간드 BHTP · 5HCl의 흰색 생성물을 얻었다.[18] 이 생성물을 다시 무수에탄올로 재결정을 한 다음 진공데시케이터 속에서 건조시켜 보관 사용하였다. BHTP · 5HCl [($C_{22}H_{35}N_5O_2$)] · 5HCl, 수득율: ~70%. 원소분석 [BHTP · 5HCl]: 실험값(이론값); C; 45.50(45.26), H; 7.10(6.91), N; 12.21(11.99), Cl; 29.50(30.36), ^{1}H-NMR (*D_2O-DMSO* v/v 1 : 2): 2.5(2H), 2.5(2H), 2.5(2H), 2.5(2H), 3.8(2H), 7.0(H), 6.7(H), 7.1(H), 6.7(H), ^{13}C-NMR (*D_2O-DMSO* v/v 1 : 2): 31.2, 41.0, 43.1, 43.3, 46.3, 119.9, 156.3, 115.9, 132.2, 117.9, 131.5, 전기 전도도: Λ_M, 570 Ω^{-1} mol^{-1} cm^{-1}, : IR 스펙트럼; $\nu_{O\text{-}H}$ 3400(m) cm^{-1}, $\nu_{N\text{-}H}$ 2950(m) cm^{-1}, $\nu_{C\text{-}N}$ 1275(s) cm^{-1}, $\nu_{C\text{-}O}$ 1055(m) cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1565(m) cm^{-1}, 질량스펙트럼: m/e 90, 402(M^+)].

전위차 적정법에 의한 양성자 해리 상수 및 착물의 안정도 상수. 합성한 각 리간드들의 양성자 해리상수를 측정하기 위해 BHED · 2HCl, BHPD · 2HCl, BHDT · 3HCl, BHTT · 4HCl 및 BHTP · 5HCl 리간드들은 그 농도를 2.5×10^{-3} M 저장용액을 만든후 묽혀 사용하였고, 리간드 용액을 0.1 M 수산화칼륨 염기표준용액으로 적정하여 전위차적정법으로 pH을 측정하였다. 이때 적정액의 이온세기(μ)는 질산칼륨으로 0.1 되게 하였다. 용액 내부에 존재하는 O_2와 CO_2의 영향을 줄이기 위히서 질소 기류하에서 적정하였고, 측정된 pH값을 PKAS 프로그램을 사용하여 해리반응 단계마다 양성자 해리 상수값을 계산하였고 착물의 안정도 상수값은 리간드 농도, 금속이온 농도 및 수산화칼륨염기 표준농도로부터 pH변화값을 BEST 프로그램에 대입하여 구하였다.[2,3]

시프염기의 이민기를 환원시켜 합성한 새로운 산소-질소계 리간드들은 시프염기와 달리 강산이나 강염기 수용액에서 안정하므로 물아닌 용매를 사용하지 않아도 실험할 수 있는 많은 장점이 있다. 합성된 새로운 리간드들은 염산염 형태로 합성되므로 수용액에 녹이면 용액의 pH 값은 2~3의 강산성을 나타내지만 염산염이 첨가되지 않은 오일형태는 pH 11 이상의 강염기성을 나타낸다.

결과 및 고찰

시프염기 리간드의 환원. 새로운 여러자리 산소-질소계 리간드의 합성은 백금활성탄 촉매를 사용하여 BSED, BSPD, BSDT, BSTT 및 BSTP 시프염기의 이민기를 환원시켜 BHED · 2HCl, BHPD · 2HCl, BHDT · 3HCl, BHTT · 4HCl 및 BHTP · 5HCl을 얻어 각각 C .H. N 및 Cl 원소 분석결과 이론값과 실험값이 잘 일치하였고, 물에서 몰 전기전도도값을 보면 BHED · 2HCl 및 BHPD · 2HCl은 각각 두개의 염산염이 첨가된값을 나타내었다. BHDT · 3HCl, BHTT · 4HCl 및 BHTP · 5HCl은 세개, 네개 및 다섯개의 염산염이 첨가된 값을 나타내었다.

합성된 새로운 리간드의 질량분석 스펙트럼 결과를 보면 첨가된 염산염은 질량분석기에서 검출되지 않고 리간드의 분자이온(M^+) 봉우리와 분절봉우리들이 나타났다. 합성된 리간드중 BHED은 분자이온(M^+) 봉우리의 m/e 값이 268에서 나타났고, BHPD은 분자량에 해당하는 분자이온(M^+) 봉우리의 m/e 값이 282에서 나타났다. 기준봉우리의 m/e 값은 BHED 및 BHPD 리간드가 같이 m/e 값이 각각 과 107에서 나타났다. 이때 107의 값은 에틸렌디아민과 프로필렌디아민기가 살리실기로 부터 서로 개열되면서 나타나는 살리실기 라디칼에 해당된다. BHDT의 경우 분자량에 해당하는 분자이온(M^+) 봉우리는 m/e 값이 316(M^+)에서, 기준봉우리의 m/e 값은 127에서 나타났다. 기준봉우리의 m/e 값 127은 벤젠이 붕괴되어 생성된 에틸렌기와 디에틸렌트리아민기가 결합된 라디칼이다. BHTP 경우에는 분자량에 해당하는 분자이온(M^+) 봉우리의 m/e 값이 402에서 나타나고, 기준봉우리의 m/e 값이 90에서 나타났다. 기준봉우리의 m/e 값 90은 90은 테트라에틸렌펜타아민이 트리에틸렌테트라아민과 디에틸렌디아민기로 개열될 때 생성된 디에틸렌디아민기의 라디칼에 해당된다.

BHTT의 질량스펙트럼은 *Fig.* 1과 같다. BHTT · 4HCl중 염산염은 질량스펙트럼에 나타나지 않으므로 BHTT이 분자량에 해당하는 분자이온(M^+) 봉우리는 m/e 값이 358에서 나타나고, 기준봉우리의 m/e 값이 71에서 나타났다. 기준봉우리의 m/e 값 71은 트리에틸렌테트라아민이 개열되면서 생성되는 디에틸렌아민기의 라디칼에 해당된다.

합성된 이들 리간드들의 적외선스펙트럼 결과를 보면 시프염기의 이민기(C=N)가 단일결합(C-N)으로 환원되어 1645 cm^{-1} 부근의 이민기 신축진동 흡수봉우리가 사라지고,[16] C-N 결합만이 1260~1275 cm^{-1} 부근에서 흡수봉우리가 나타나는 결과로 보아 이민

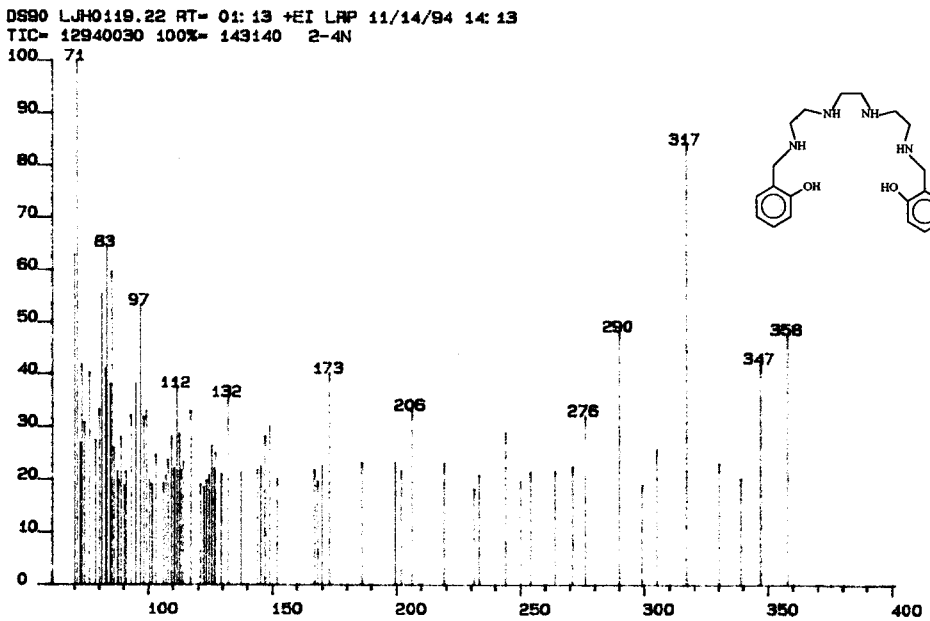


Fig. 1. Mass spectrum of BHTT · 4HCl.

기가 환원되었음을 알 수 있다.

합성된 여러자리 산소-질소계 리간드들 중 대표적으로 BHTT · 4HCl의 ^{1}H-NMR 및 ^{13}C-NMR 스펙트럼만을 *Fig.* 2 및 *Fig.* 3에 수록하였고, BHED · 2HCl의 지방족 수소 봉우리가 2.9 및 4.0 ppm에서 BHPD · 2HCl은 2.5 ppm에서 두 개가 겹쳐 나타나고 3.8 ppm에서 한 개가 나타난다. BHDT · 3HCl의 지방족 수소 봉우리는 3.1 ppm에서 두 개가 겹쳐 나타나고 4.1 ppm에서도 한 개가 나타났다. BHTT · 4HCl의 지방족 수소 봉우리가 3.2 ppm에서 세 개가 겹쳐 나타나고 나머지 한 개는 4.2 ppm에서 나타났다. BHTP · 5HCl의 지방족 수소 봉우리가 2.5 ppm에서 네개가 겹쳐 나타나고 3.8 ppm에서 한 개가 각각 나타났다. 시프염기 이민기탄소의 수소는 8.2~8.6 ppm 범위에서 봉우리가 나타나나 이민기의 환원으로 인해 3.8~4.2 ppm 범위로 봉우리들이 이동되어 나타난 것이다.[16] 벤젠고리의 네 개의 수소는 6.7~7.5 ppm 범위에서 봉우리가 나타났다. BHED ·

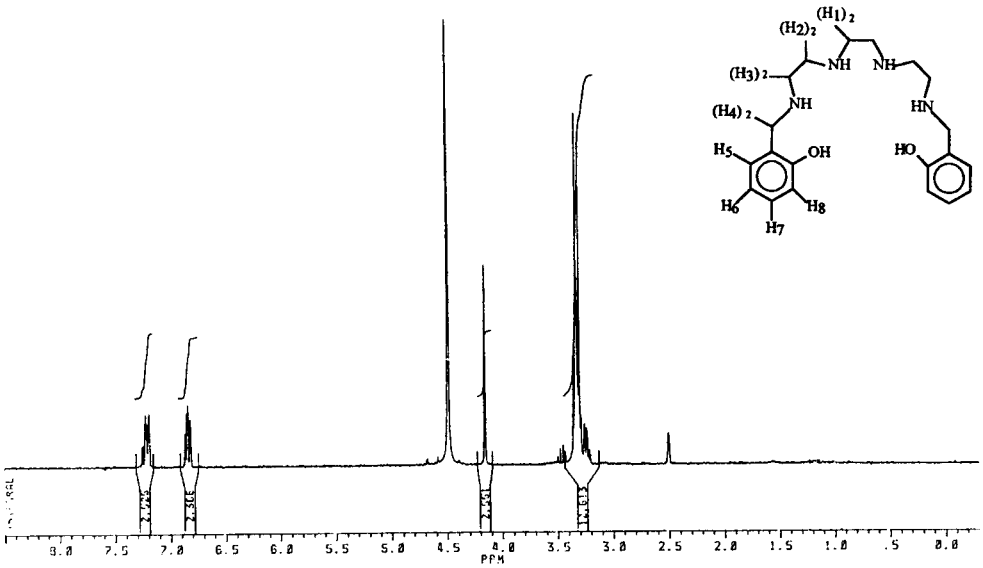


Fig. 2. ^{1}H-NMR spectrum of BHTT · 4HCl.

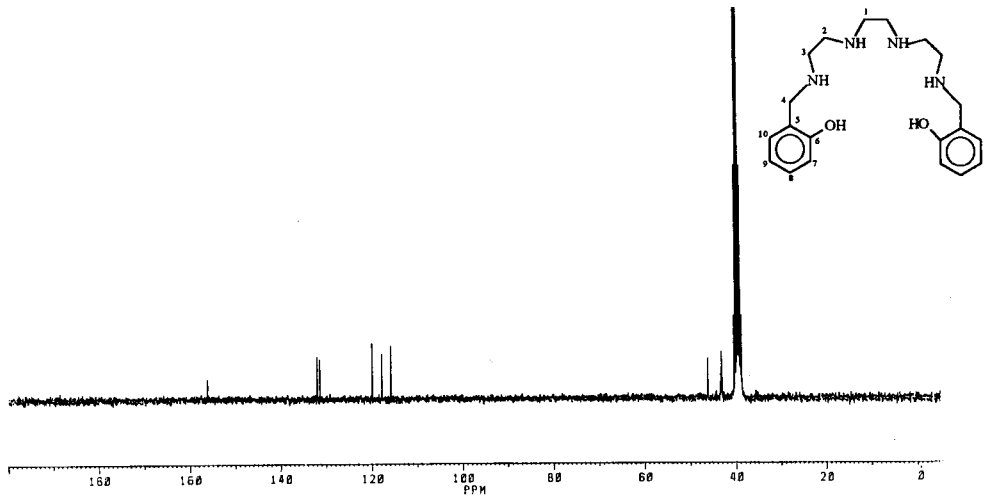


Fig. 3. ^{13}C-NMR spectrum of BHTT · 4HCl.

2HCl의 지방족 탄소 봉우리가 43.1 ppm에서 BHPD · 2HCl은 28.1 및 46.5 ppm에서 지방족 탄소 봉우리가 나타나고 160.0~166.6 ppm에서 나타나던 시프염기의 이민기의 탄소 봉우리는 이민기가 환원됨에 따라 43.9 및 50.7 ppm으로 낮은 쪽으로 화학적 이동값이 나타남을 알 수 있다.[13,20]

위에서 고찰한 바와 같이 적외선, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR 및 질량스펙트럼의 결과로 부터 시프염기인 리간드인 Salen, Salpn, BSDT, BSTT 및 BSTP의 이민기가 환원되어 BHED · 2HCl, BHPD · 2HCl, BHDT · 3HCl, BHTT · 4HCl 및 BHTP · 5HCl 리간드들이 합성되었음을 알 수 있다.

전위차 적정법에 의한 해리상수값 결정. 합성된 여러자리 산소-질소계 염산염 리간드들을 물에 녹이고 0.1 M 수산화칼륨 염기표준용액으로 전위차 적정하였다. 리간드에 염산염 형태로 첨가되었던 양성자가 해리되어 생성되는 각종 화학종의 분포비율곡선을 얻을 수 있다. *Fig.* 4는 합성된 여러자리 산소-질소계 리간드 중에서 대표로 여섯자리 리간드 BHTT · 4HCl의 첨가된 양성자를 표시하기 위해 BHTT · 4HCl를 [$H_4L(OH)_2$]로 표현하고, BHTT · 4HCl의 양성자 해리단계에 따른 각종 화학종 분포곡선을 나타낸 것이다.

Fig. 4의 결과와 같이 BHTT · 4HCl은 여섯단계의 해리반응이 일어나고, pH 9 이상에서 페놀성 수산기의 양성자 해리가 일어남을 알 수 있다. *Fig.* 4에서 BHTT · 4HCl의 양성자 해리단계에 따른 각종 화학종 분포곡선의 특징을 보면 양성자 한 개와 두 개가 해리되어 생성된 $H_2L(OH)_2$ 화학종와 $HL(OH)_2$ 분포

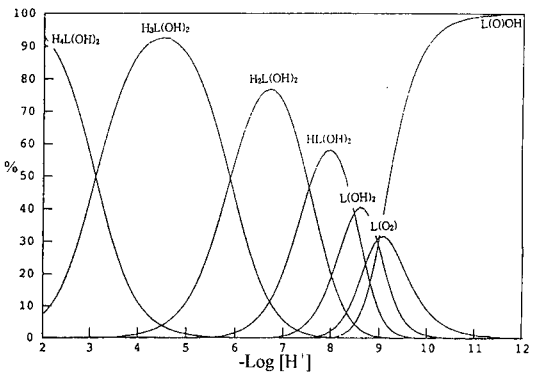


Fig. 4. Relative concentrations of BHTT species as a function of -log[H^+] in water.

율곡선 가장 크게 나타났다. 이는 주개 원자수를 짝수개 가지는 리간드의 양성자 해리단계 분포곡선에서 나타나는 특징이다. 그 예로 분자중 이차아민기를 6~10개 포함하는 폴리아민류의 양성자 해리단계 분포곡선의 특징을 살펴 보면 이차 아민기를 짝수개 가지는 리간드들의 양성자 첨가반응은 폴리아민 리간드의 고리가 휘어져 있을 때 에틸렌기를 사이에 두고 있는 이차 아민기간의 상호 견재 영향 때문에 양성자가 첨가되는 위치의 동등성으로 인해 비슷한 분포율을 가지는 두 개 큰곡선이 생기고, 이차 아민기를 홀수개가지는 리간드는 견재가 없어 높은 분포율을 가지는 큰곡선이 한 개가 생기는 특징을 나타낸다.[21] 페놀성 수산기를 포함하는 리간드들은 양성자 해리가 일어날때 이차아민기에 첨가된 양성자들이 먼저 해리되고 페놀성 수산기의 양성자는 페놀의 자체 양성자이전상수값(pKS)이 높아 염기성에서 늦게 해리된다. 그러나 리간드 분자내에 이차 아민기와 피리딘기를 포함하고 있는 pytrien와 aptatd의 경우의 양성자 해리단계는 피리딘기의 양성자 해리가 강산성에서 일어나므로 양성자 해리상수값이 너무 낮은값을 나타내므로 단순히 계산에 의해 얻어진 상수값은 의미가 적어 이용되지 않는다.[22,23]

BHTT · 4HCl은 페놀성 수산기를 포함하므로 BHTT · 4HCl의 해리반응은 본 연구에 이용된 다른 여러자리 산소-질소계 시프염기 리간드와 마찬가지로 페놀성 수산기의 양성자가 이차 아민기에 첨가되었던 양성자 보다 pH가 높은 염기성에서 해리반응이 일어남을 알 수있다. BHTT · 4HCl 이외에 각 리간드들의 양성자 해리단계를 보면 네자리 리간드인 BHED · 2HCl 및 BHPD · 2HCl은 네단계의 해리반응이 일어 났고, 다섯자리 리간드인 BHDT · 3HCl은 다섯단계로, 일곱자리 리간드인 BHTP · 5HCl는 일곱단계의 양성자 해리단계상수값이 계산되었다.

실험에 사용된 각 리간드들의 양성자 해리상수값 ($\log K_H$)은 *Table* 1에 수록하였다. 결과를 보면 각 리간드들의 양성자 해리단계는 분자내의 수산기의 산소와 아민기의 질소수와 잘 일치하였고, 각 리간드의 양성자 해리상수값은 BSED, BSPD, BSDT, BSTT 및 BSTP 시프염기 리간드의 해리상수값 보다 낮은 값을 나타내었다.[18,19] 이는 합성된 리간드들이 분자내에 이민기를 가지고 있지 않아 염기성이 적어지기 때문이다. 또한 분자내에 에틸기를 가진

Table 1. Protonation constants of ligands in aqueous solution at 25 °C and μ=0.1 (KNO_3)

Ligand	$\log K_1^H$	$\log K_2^H$	$\log K_3^H$	$\log K_4^H$	$\log K_5^H$	$\log K_6^H$	$\log K_7^H$
BHED · 2HCl	11.38	10.32	8.66	6.26			
BHPD · 2HCl	10.55	9.21	8.66	6.46			
BHDT · 3HCl	9.37	9.25	8.42	7.37	3.54		
BHTT · 4HCl	9.00	8.96	8.45	7.55	5.90	3.11	
BHTP · 5HCl	9.13	9.10	8.43	7.77	6.89	3.75	2.79

BHED · 2HCl와 프로필기를 가진 BHPD · 2HCl의 양성자 해리상수값을 비교하여 보면 BHPD · 2HCl가 낮은 값을 나타 내었다. 이는 시프염기 리간드의 양성자 해리상수값과 같이 지방족탄소의 고리길이가 커짐에 따라 소수성이 증가하여 첨가된 양성자 해리가 용이하여 낮은 양성자 해리상수값이 나타나는 것으로 생각된다.

전위차 적정법에 의한 착물안정도상수 결정. BHTT · 4HCl 리간드와 구리(II), 니켈(II), 코발트(II) 및 아연(II) 금속이온의 각각의 혼합물 시료를 수산화칼륨 염기표준용액으로 전위차 적정한 결과는 *Fig.* 5와 같다. 중화도값이 a=6일때 즉 염기표준액이 적가되어 적정액의 pH값이 8 이상이 되면 BHTT 리간드와 전이금속(II)이온간의 결합비가 1 : 1인 착물을 생성한다. 그러나 구리(II)금속이온은 pH=3 이하의 강산성에서, 니켈(II), 코발트(II) 및 아연(II) 금속이온은 pH=4 이상에서 착물 생성이 완료됨을 알 수 있다. 금속이온의 착물 안정도상수값($\log K_{ML}$)은 *Table* 2에 수록하였다.

본 연구에 사용된 여러자리 산소-질소계 리간드들과 구리(II), 니켈(II), 코발트(II) 및 아연(II) 금속이온의 착물안정도상수값은 *Table* 2의 결과에서와 같이 새로운 여러자리 산소-질소계 리간드의 주개 원자수와 고리길이가 증가할수록 착물 안정도상수값($\log K_{ML}$)이 크기는 BHED < BHPD < BHDT < BHTT < BHTP 순서로 증가하였다. 결과에서와 같이 수용액에서 리간드의 주개원자수와 고리길이가 커짐에 따라 리간드와 금속이온이 착물을 생성할 때 유연성(Template효과)이 증가하여 안정도상수값이 커지는 것으로 생각된다.[24,25] 그러나 전이금속(II)이온과 산소-질소계 리간드들이 착물을 생성할때 킬레이트효과로 인해 주개 원자수는 같으나 에틸기를 가진 BHED와 프로필기를 가진 BHPD의 경우을 볼때 사슬길이의 크기 차이가 착물을 생성할 때 입체장해

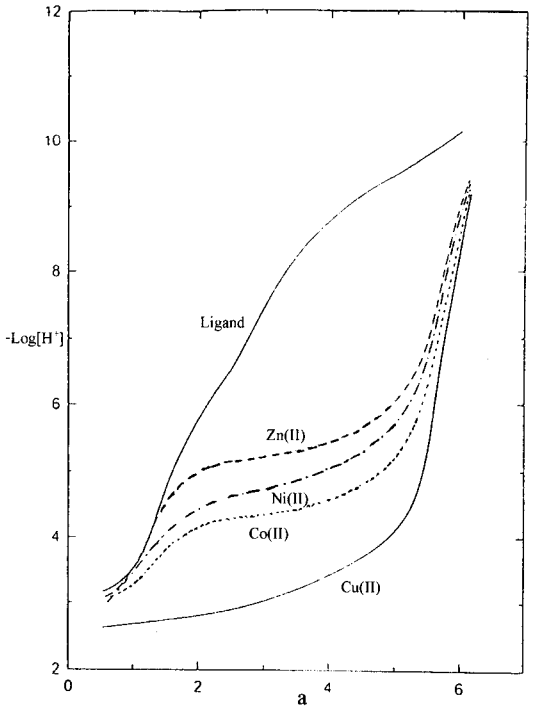


Fig. 5. Potentiometric equilibrium curves of BHTT and BHTT-metal ions systems. a=1) mole of base added per mole of ligand, 2) mole of base added per mole of metal ion.

영향를 주게된다.[26] 따라서 사슬길이가 큰 BHPD 리간드의 전이금속 착물의 안정도상수값이 BHED 전이금속 착물의 안정도상수값 보다 작은값을 나타내는 것으로 생각된다.

일반적으로 전이금속(II)이온과 산소-산소계, 산소-질소계 및 질소-질소계 리간드의 착물 안정도상수값은 금속이온의 전하밀도가 클수록, 또한 금속이온의 크기가 작을수록 안정도는 커진다.[27] 또한 착물 안정도상수값 크기는 금속의 제 2 이온화 에너지의 크기 순서와도 일치한다.[28] *Table* 2의 결과에서 구리

Table 2. Stability constants of transition metal complexes with ligands in aqueous solution at 25 °C and μ=0.1 (KNO_3)

Metal Ion	BHED · 2HCl	BHPD · 2HCl	BHDT · 3HCl	BHTT · 4HCl	BHTP · 5HCl
Cu(II)	23.53	20.68	23.6	24.90	27.25
Ni(II)	20.98	20.10	18.05	19.27	22.70
Co(II)	19.42	18.50	16.75	17.5	18.23
Zn(II)	13.26	13.30	13.5	14.0	14.19

(II), 니켈(II), 코발트(II) 및 아연(II) 금속이온 사이의 각 착물 안정도상수값 크기 순서를 서로 비교하여 보면 d궤도의 전자수의 증가 순서와 같이 코발트(II) < 니켈(II) < 구리(II) > 아연(II)의 순서이었다. 이와 같은 결과는 Irving-Williams 서열[29]과 같고, 시프염기 리간드인 BSED, BSPD, BSDT, BSTT 및 BSTP와 구리(II), 니켈(II), 코발트(II) 및 아연(II) 금속이온 사이의 착물의 안정도상수값과도 잘 일치하였다.

결 론

네자리 산소-질소계 시프염기 BSED와 BSPD, 그리고 다섯자리 BSDT, 여섯자리 BSTT 및 일곱자리 BSTP 리간드들의 이민기를 수소환원장치에서 백금촉매를 이용하여 네자리 리간드인 BHED와 BHPD, 다섯자리 BHDT, 여섯자리 BHTT 및 일곱자리 BHDP 산소-질소계 리간드를 합성하였다. 합성된 여러자리 산소-질소계 리간드들이 화학구조는 C. H. N. 및 CI의 원소분석, 적외선, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR 및 질량스펙트럼을 해석한 결과 이민기가 환원된 새로운 여러자리 산소-질소계 리간드들이 합성되었음을 확인하였다. 수용액에서 전위차 적정법으로 합성된 리간드들의 양성자 해리상수값($\log K_H$)을 구하였으며, 각 리간드의 해리반응단계도 주개 원자수와 일치하였다. 코발트(II), 니켈(II), 구리(II) 및 아연(II)금속이온의 착물 안정도상수값($\log K_{ML}$)의 크기는 BHED < BHPD < BHDT < BHTT < BHTP순서로 주개 원자수와 고리길이 크기에 따라 증가하였고, 전이금속(II)이온들 사이의 착물 안정도상수값의 크기는 d 궤도의 전자수의 증가 순서인 코발트(II) < 니켈(II) < 구리(II) > 아연(II)의 순서로 Irving-Williams 서열과 잘 일치하였다.

이 연구는 1998학년도 대구대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었으며, 저자들은 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Imai, H.; Tamaura, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2077.
2. Bedel, S. A.; Timmons, J. H.; Martell, A. E.; Murase, I., *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 874.
3. Montekatis, R. J.; Martell, A. E., *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1646.
4. Harris, W. R.; Montekatis, R. J.; Martell, A. E., *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 5, 974.
5. Eplattenier, F. L.; Murase, I., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *15*, 837.
6. Ma, R.; Montekaitis, J.; Martell, A. E., *Inorg. Chim. Acta.* **1994**, **224**, 151.
7. Bannochi, C. J.; Martell, A. E., *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 1385.
8. Li, Y.; Matell, A. E.; Hancock, R. D.; Reibenspies, J. H.; Anderson, C. J.; Welch, M. J., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 404.
9. Lue, O. H.; Zhe, S. R.; Shen, M. C.; Yu, S.; Zhang, Z.; Huang, X. Y.; Wu, Q. J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1994; p 1873.
10. Nanda, K. K.; Dutta, S.; Baitalik, S. K.; Venkatsubramanian, K. K.; Nag, K., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1995; p 1240.
11. Bazzicalupi, C.; Bencini, A.; Fusi, V.; Giorgi, C.; Paoletti, P.; Stefane, A.; Valtancoli, B., *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2.* **1995**, *2*, 275.
12. Yang, L. W.; Liu, S.; Weng, S.; Rettig, S. J.; Orvig, C., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2164.
13. Wong, E.; Liu, S.; Lugger, T.; Hahn, F. E.; Orvig, C., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 93.
14. Montekatis, R. J.; Martell, A. E.; Nelson, D. A., *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 275.
15. Bannochi, C. J.; Martell, A. E., *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1385.
16. Kim, S. D.; Shin, Y. Y.; Jang, G. H., *J. Korean Chem. Soc.* **1994**, *38*, 4, 319.
17. Chen, D.; Martell, A. E.; Sun, Y., *Inorg. Chem.* **1987**, *28*, 2647.
18. Kim, S. D.; Jang, G. H.; Kim, J. K.; Lee, S. W.; Jung, J. J., *Anal. Sci. & Tech.* **1996**, *9*, 45.

19. Kim, S. D.; Kim, J. K.; Roh, S. G., *Anal. Sci. & Tech.* **1997**, *10*, 246.
20. Liu, S.; Gelmini, L.; Rettig, S. J.; Thompson, R. C.; Orvig, C., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *14*, 6081.
21. Aguilar, J. A.; Bianchi, A.; Espana, E. G.; Luis, S. V.; Llinares, J. M.; Ramirez, J. A.; Soriano, C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, *637*, 21.
22. Kim, S. D.; Kim, J. K.; Jung, W. S., *Bull. Korean. Chem. Soc.* **1997**, *18*, 6, 653.
23. Kim, S. D.; Kim, J. K.; Jung, W. S., *Bull. Korean. Chem. Soc.* **1996**, *17*, 1, 80.
24. Walkwiak, W.; Stewart, L. E.; Lee, H. K.; Szech, B. P.; Bartsch, R. A., *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 188.
25. Kang, S. I.; Czech, A.; Czech, B. P.; Stewart, L. E.; Bartsch, R. A., *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1713.
26. Ercorani, G.; Mandolini, L.; Masci, B., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2780.
27. Chakravort, A.; Holm, R. H., *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1521.
28. Vrikel, V.; Boer, R., *Trav. Chem.*, **1928**, *47*, 593.
29. Huheey, J. E., *Inorganic Chemistry*; 3rd Ed.; Harper: Cambridge, U.K., 1983: p 150.