

새로운 산소-질소(N_2O_2)계 네 자리 리간드의 합성과 전이금속 착물 안정도상수에 대한 치환기 효과

김선덕 · 진경록

대구대학교 자연과학대학 화학, 응용화학과
(2006. 1. 23. 접수, 2006. 2. 27. 승인)

Synthesis of new N_2O_2 tetradentate ligands and the substituent effect on the stability constants of the transition metal complexes

Sun Deuk Kim and Gyoung Rok Jin

Department of Chemistry and Applied Chemistry, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea

(Received January 23, 2006, Accepted February 27, 2006)

요약: 새로운 산소-질소(N_2O_2)계 네 자리 리간드 N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-ethylenediamine(H-BHE · 2HBr)의 브롬산염을 합성하였다. 또한 H-BHE · 2HBr의 페놀기 5-위치에 치환기로 브롬, 염소, 메틸기 및 메톡시기를 가진 Br-BHE · 2HBr, Cl-BHE · 2HBr, CH₃-BHE · 2HBr 및 CH₃O-BHE · 2HBr을 합성하였다. 그리고 페놀기 대신에 naphthalen-2-ol을 가진 Nap-BHE · 2HBr도 합성하였다. 합성된 리간드들의 양성자 해리는 수용액에서 전위차 적정한 결과 4 단계로 일어났으며, 계산된 각 리간드의 총괄 양성자 해리상수($\log\beta_p$) 값은 Br-BHE < Cl-BHE < H-BHE < Nap-BHE < CH₃-BHE < CH₃O-BHE의 순서로 Hammett 상수(σ_p) 값의 순서와 비교적 같은 경향을 나타내었다. 전이금속(II) 이온들의 착물의 안정도상수($\log K_{ML}$) 값의 크기는 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II)의 순서이었다. 또한 각 리간드들의 전이금속(II) 이온들의 착물 안정도상수($\log K_{ML}$) 값들의 크기 순서도 리간드의 총괄 양성자 해리상수($\log\beta_p$) 값과 서로 잘 일치하였다.

Abstract: Hydrobromic acid salt of a N_2O_2 tetradentate ligand, N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-ethylene-diamine (H-BHE · 2HBr) was synthesized. Br-BHE · 2HBr, Cl-BHE · 2HBr, CH₃-BHE · 2HBr and CH₃O-BHE · 2HBr having Br, Cl, CH₃ and CH₃O substituents at 5-position of the phenol group of H-BHE · 2HBr were also synthesized. Nap-BHE · 2HBr having naphthalen-2-ol instead of the phenol group was also synthesized. The potentiometry study in aqueous solution revealed that the proton dissociations of the synthesized ligands occurred in four steps and the order of the calculated overall proton dissociation constants ($\log\beta_p$) of each ligand was Br-BHE < Cl-BHE < H-BHE < Nap-BHE < CH₃-BHE < CH₃O-BHE. The order showed a similar trend to that of Hammett substituent constants (δ_p). The order of the stability constants ($\log K_{ML}$) was CO(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II). The order in their stability constants ($\log K_{ML}$) of each transition metal complex agreed well with that of the overall proton dissociation constants ($\log\beta_p$).

Key words : proton dissociation constants, potentiometry, stability constants

★ Corresponding author

Phone : +82-053-850-6444 Fax : +82-053-850-6449

E-mail: sdk@deagu.ac.kr

1. 서 론

산소-질소(N_xO_y)계 여러 자리 시프염기 리간드는 페놀성 수산기, 이민기 및 아민 기를 가지고 있어 이온결합과 배위결합을 통하여 전이금속(II) 이온들과 착물을 잘 생성한다. 이때 시프염기의 전이금속(II) 착물은 치환기의 위치 및 종류에 따라서도 크게 영향을 받으므로 최근에는 착물의 특성에 미치는 치환기 효과에 관한 많은 연구들이 보고되고 있다.¹⁻⁵ 그러나 시프염기 리간드는 강 산성용액에서 분자내의 이민기($-C=N-$)는 해리가 일어나고, 수용액에서는 가수분해가 일어날 수 있다. 이와 같은 단점을 보완하기 위하여 시프염기 리간드를 알코올 용매에서 $NaBH_4$ 나 백금활성탄(10% Pt)을 촉매로 사용하여 이민기를 환원시키면 리간드의 주개원자 수의 변화 없이 이민기의 질소는 이차 아민기($-NH-$)로 환원되어 새로운 산소-질소계 여러 자리 리간드가 합성된다. 합성된 산소-질소계 여러 자리 리간드는 분자 내의 이민기의 이중결합이 단일결합으로 환원된 상태이므로 강 산성용액에서도 안정하게 된다.

시프염기의 이민기를 환원시켜 합성한 새로운 여러 자리 산소-질소계 리간드와 전이금속 이온들의 착물의 특성에 관한 지금까지 연구의 예로 Lin 등⁶은 1,3,5-benzenetricarboxaldehyde와 *p*-aminophenol에 α -aminomethylpyridine을 반응시켜 시프염기 리간드를 합성하고, 합성된 시프염기를 환원제 $NaBH_4$ 를 이용하여 이민기를 환원시켜 여섯 자리 N_3O_3 와 N_6 계 리간드인 N,N',N'' -tri-*o*-hydroxyphenyl-1,3,5-benzyltriamine과 N,N',N'' -tri- α -pyridylmethylene-1,3,5-benzyltriamine를 합성하여 전위차 적정법으로 양성자 해리상수와 $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ 및 $Zn(II)$ 이온들과의 착물 안정도상수 값을 구하여 보고하였고, 김 등⁷은 네 자리 N_2O_2 계 리간드 BHED 및 BHPD, 다섯 자리 N_3O_2 계 BHDT, 여섯 자리 N_4O_2 계 BHTT 및 일곱 자리 N_5O_2 계 BHTP를 합성하여 리간드의 양성자 해리상수와 $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ 및 $Zn(II)$ 이온과의 착물 안정도상수를 전위차 적정 법으로 구하여 주개원자 수의 증가에 따른 고리길이 효과에 대하여 연구하였고, Yang 등⁸은 triethyltetraamine에 3당량의 살리실 알데히드를 반응시켜 N_4O_3 계 일곱 자리 리간드를 합성하여 $Gd(III)$, $In(III)$, $La(III)$ 및 $Y(III)$ 금속 착물의 화학구조를 연구하였고, 같은 방법으로 Wong 등⁹은 여섯 자리 N_4O_2 계 리간드를 합성하여 $Ga(III)$, 및 $In(III)$ 금속 착물의 화학구조를 연구하였다. Bannochio 등¹⁰은 여

섯 자리 N_2O_4 계 리간드 N,N' -trimethylene-bis[2-(2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)glycine]와 N,N' -ethylene-bis[2-(2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)glycine]를 합성하여 양성자 해리상수 및 $Fe(III)$, $Ga(III)$ 및 $In(III)$ 에 대한 착물의 안정도상수에 대하여 연구하였고, Montekatis 등¹¹은 네 자리 시프염기 리간드인 N,N' -bis(salicylaldehyde)ethylenediamine(salen), bis(salicylidene)-4-benzyl-diethylene-tri-amine 및 피리딘 기를 포함하는 다섯 자리 bis(2-pyridylmethyl)-4-benzyl-diethylenetriamine을 합성하여 리간드의 양성자 해리상수 값과 전이금속(II) 이온과의 착물 안정도상수 값을 서로 비교 검토하였다. 이와 같은 시프염기 리간드의 이민기를 환원시켜 새로운 산소-질소계 리간드를 합성하여 전이금속(II) 착물에 대한 연구는 많이 있으나 새로운 N_2O_2 계 네 자리 리간드들의 치환기가 양성자 해리상수 및 착물의 안정도상수 값에 미치는 치환기 효과를 연구한 결과는 없다.

본 연구에서 사용된 산소-질소계 네 자리 시프염기 리간드인 N,N' -bis(salicylaldehyde)ethylenediamine(salen)은 $Cu(II)$ 이온의 용매 추출시약으로 이용되고 있다.¹²⁻¹⁴ 또한 salen 유도체 리간드들의 전이금속 착물은 여러 화학반응의 반응촉매 등으로 매우 응용력이 높아 많은 연구들이 보고되고 있다.¹⁵⁻²⁰ salen은 이민기를 가진 시프염기 리간드이기 때문에 메탄올 용매에서 이민기를 환원제 $NaBH_4$ 를 사용하여 환원시키면 이차 아민기($-NH-$)로 환원되어 새로운 N_2O_2 계 네 자리 리간드 N,N' -bis(2-hydroxybenzyl)ethylenediamine(H-BHE)가 합성된다. 또한 H-BHE의 페놀의 5-위치에 치환기로 브롬, 염소, 메틸기 및 메톡시기를 가진 N,N' -bis(5-bromo-2-hydroxybenzyl)-ethylenediamine(Br-BHE), N,N' -bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)-ethylenediamine(Cl-BHE), N,N' -bis(5-methyl-2-hydroxybenzyl)-ethylenediamine(CH_3 -BHE) 및 N,N' -bis(5-methoxy-2-hydroxybenzyl) ethylenediamine(CH_3O -BHE)을 합성하고, 페놀기 대신에 naphthalen-2-yl 기를 가진 N,N' -bis(2-hydroxynaphthalen-2-yl)-ethylenediamine(Nap-BHE)도 합성하였다. 합성된 산소-질소계 새로운 네 자리 리간드들의 양성자 단계해리상수($\log K_n^{H^+}$)와 $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ 및 $Pb(II)$ 이온과의 착물 안정도상수($\log K_{ML}$) 값은 전위차 적정 법으로 적정하여 변화되는 pH 값을 이용하여 계산하였다. 이때 계산된 리간드의 양성자 해리상수 값과 전이금속(II) 이온과의 착물의 안정도상수 값 그리고 합성된 각 리간드의 페놀기 C-O의 ^{13}C -NMR의 화학적 이동 값이 치환기

종류에 따라 서로 어떤 관계를 가지는가를 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

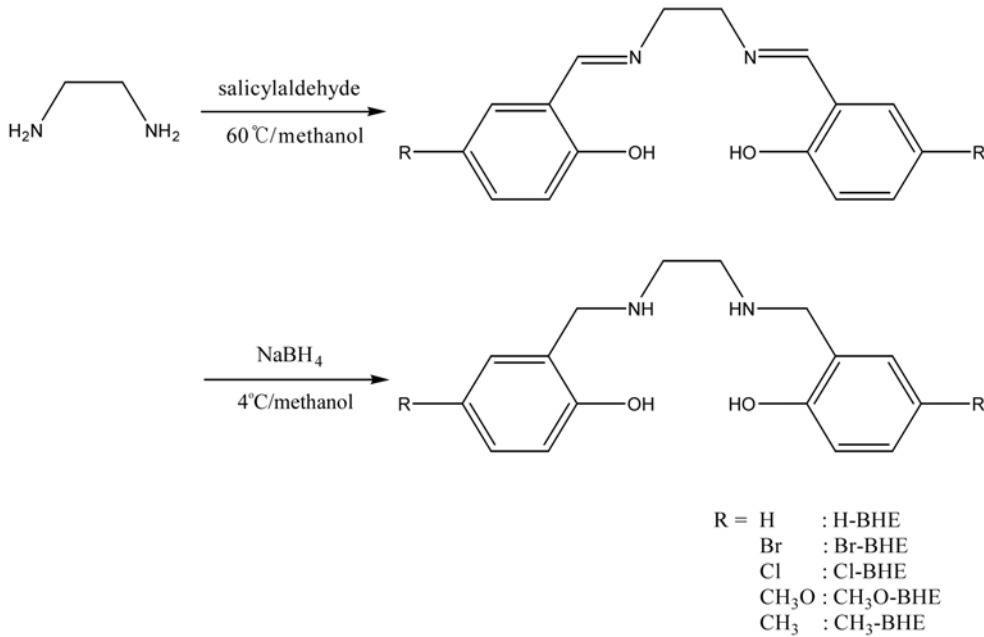
리간드 합성에 사용한 ethylenediamine, salicylaldehyde, 5-chlorosalicylaldehyde, 5-bromosalicylaldehyde, 2-hydroxy-5-methyl-benzaldehyde, 2-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyde 및 2-hydroxy-1-naphthaldehyde는 Aldrich 제 시약을 사용하였고, 각종 금속염은 Fluka 시약을 사용하였고, 유기용매는 Junsei 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 전자 흡수스펙트럼은 Shimadzu UV-1600 분광광도계로 측정하였고, 적외선 스펙트럼은 Shimadzu IR 440 분광광도계로 측정하였다. ¹H-NMR과 ¹³C-NMR 스펙트럼은 Varian Mercury 300 NMR 분광기로 측정하였고, C, H, N, 원소분석은 Elementar사의 Valio EL를 사용하였고, 질량 스펙트럼은 JEOL사의 JMS 700 High Resolution Mass 분광기를 사용하였다. 초 순수 증류수 제조는 Human Tech사의 PURE UP을 사용하여 제조하였고, 전위차 적정은 Metrohm 665 Dosimat 자동 적정기와 Metrohm 605 pH메터를 사용하였다. 적정할 때 온도조절은 Metrohm제 항온 셀과 Jeio Tech Co. RC-10V 항온조

를 사용하여 25±0.1°C로 고정시켜 실험을 행하였으며 냉각관 교반기는 Aldrich사의 SK-12-1M을 사용하였다.

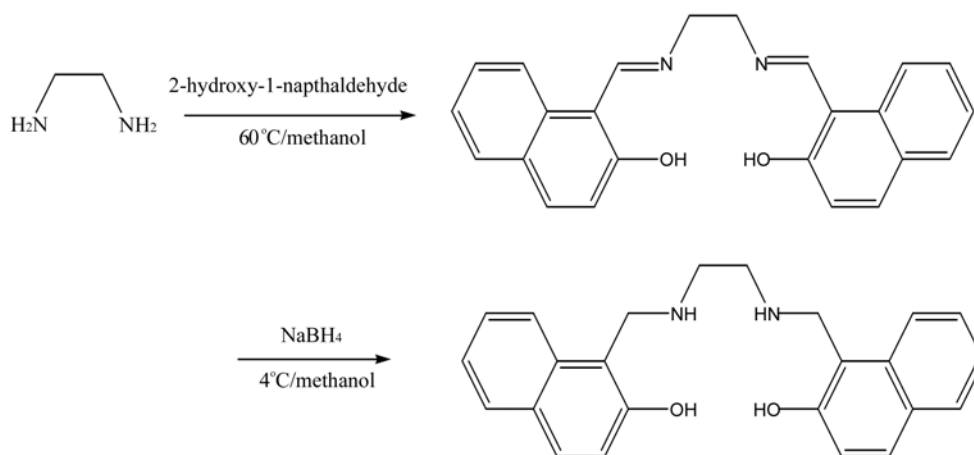
2.2. 산소-질소(N₂O₂)계 네 자리 리간드 합성

시프염기 salen의 합성은 메탄올 100 ml에 ethylenediamine(0.2M, 0.7 mL)를 녹이고 반응온도를 60°C로 유지하여 교반하면서 salicylaldehyde(0.4M, 2.0 mL)를 서서히 적은 방울로 가하면 반응물은 노란색을 띤다. 노란색 생성물을 계속 4시간 동안 교반 반응시킨 후 반응용액을 냉장고에 보관 방치하면 노란색 결정의 salen이 합성된다. 치환기를 가진 다른 시프염기의 합성은 salen의 합성과 같이 ethylenediamine(0.2M, 0.7 mL)에 5-chlorosalicylaldehyde(0.4 M, 3.1 g), 5-bromosalicylaldehyde (0.4 M, 4.0 g), 2-hydroxy-5-methyl-benzaldehyde(0.4 M, 2.7 g), 2-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyde(0.4 M, 2.5 mL) 및 2-hydroxy-1-naphthaldehyde (0.4 M, 3.4 g) 를 각각 반응시켜 합성한다.

새로운 산소-질소(N₂O₂)계 네 자리 리간드 합성은 시프염기 salen을 다시 메탄올에 50 mL에 녹인 용액을 냉각관교반기로 냉각 교반시키면서 NaBH₄를 조금씩 가하면 노란색이 서서히 사라진다. 용액이 완전히 무색이 되면 HBr를 가해 pH 7-8 정도까지 중화시키면 흰색 침전물이 생성된다. 여과하여 흰색 침전물을



Scheme 1



제거하고 여액을 10 mL 정도가 되도록 감압 증류하고, 이 용액에 진한 HBr를 가하여 냉장고에서 24시간 동안 방치하면 브롬산염의 흰색 침전물 H-BHE · 2HBr를 얻는다. 얻은 H-BHE · 2HBr 흰색 침전물은 다시 30% 메탄올-70% 에탄올 혼합용매에서 재결정하여 사용하였다. 또한 치환기를 가진 Cl-BHE · 2HBr, Br-BHE · 2HBr, CH₃-BHE · 2HBr, CH₃O-BHE · 2HBr 및 Nap-BHE · 2HBr의 합성은 H-BHE · 2HBr와 같이 NaBH₄를 사용하여 이민기를 이차 아민기로 환원시켜 합성하였다. 합성된 각 리간드 화합물의 화학구조는 Scheme 1과 2와 같다.

2.2.1. N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-ethylenediamine(H-BHE) · 2HBr

Yield. 52%, Anal. Calc. for C₁₆H₁₈N₂O₂ · 2HBr: C, 44.26; H, 5.12; N, 6.45. Found: C, 44.32; H, 4.88; N, 6.59%. UV/Vis(water), λ_{max}, nm(ε, M⁻¹cm⁻¹) 226(3,500), 267(2,900). IR(KBr, cm⁻¹): 3150, 1540(δN-H), 3400(νO-H), 1450, 1600(νC=C). ¹H NMR(D₂O, ppm): δ3.25(s, 2H), δ4.08(s, 2H), δ6.77(d, J=7.2Hz, 2H), δ7.12(t, J=9.3Hz, 2H). ¹³C NMR(D₂O, ppm): δ 42.31, 47.47, 115.68, 116.78, 120.74, 131.88, 131.88, 155.19. Mass(GC-mass), m/e: 272(M⁺), 136(base).

2.2.2. NN'-bis(5-bromo-2-hydroxybenzyl)-ethylenediamine(Br-BHE) · 2HBr

Yield. 48%, Anal. Calc. for C₁₆H₁₆N₂O₂Br₂ · 2HBr: C, 32.46; H, 3.41; N, 4.73. Found: C, 32.25; H, 3.52; N, 4.85%. UV/Vis(water), λ_{max}, nm(ε, M⁻¹cm⁻¹) 226

(7,100), 261(3,700). IR(KBr, cm⁻¹): 3120, 1540(δN-H), 3400(νO-H), 1600, 1470(νC=C). 540-650(νC-Br). ¹H NMR(D₂O, ppm): δ3.23 (s, 2H), δ4.06 (s, 2H), δ6.71 (d, J=8.4, ¹H), δ7.32 (d, J=8.1 2H). ¹³C NMR(D₂O, ppm): δ 42.39, 46.98, 111.47, 117.44, 118.90, 134.05, 134.42, 154.59. Mass(GC-mass), m/e: 430(M⁺), 185 (base).

2.2.3. NN'-bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)-ethylenediamine(Cl-BHE) · 2HBr

Yield. 47%, Anal. Calc. for C₁₆H₁₆N₂O₂Cl₂ · 2HBr: C, 38.20; H, 4.02; N, 5.57. Found: C, 38.42; H, 3.90; N, 5.50%. UV/Vis(water), λ_{max}, nm(ε, M⁻¹cm⁻¹) 226 (6,300), 262(6,100). IR(KBr, cm⁻¹): 3100, 1540(δN-H), 3400(νO-H), 1440, 1600(νC=C), 560-655(νC-Cl). ¹H NMR(D₂O, ppm): δ3.24(s, 2H), δ4.05(s, 2H), δ6.73(d, J=9.6Hz, 1H) δ7.15(dd, J=3.0, 1.8Hz, 2H). ¹³C NMR(D₂O, ppm): δ42.44, 47.03, 117.03, 118.41, 124.42, 131.21, 131.46, 154.05. Mass(GC-mass), m/e: 340(M⁺), 141(base).

2.2.4. NN'-bis(5-methyl-2-hydroxybenzyl)-ethylenediamine(CH₃-BHE) · 2HBr

Yield. 50%, Anal. Calc. for C₁₈H₂₂N₂O₂ · 2HBr: C, 46.77; H, 5.68; N, 6.06. Found: C, 46.91; H, 5.76; N, 5.90%. UV/Vis(water), λ_{max}, nm(ε, M⁻¹cm⁻¹) 226 (4,200), 261(3,300). IR(KBr, cm⁻¹): 3120, 1560(δN-H), 3400(νO-H), 1460, 1615(νC=C). ¹H NMR(D₂O, ppm): δ2.06 (s, 3H), δ3.23(s, 2H), δ4.06(s, 2H), δ6.69(d,

$J=7.8\text{Hz}$, ¹H), $\delta 7.01(\text{t}, J=8.1\text{Hz}, 2\text{H})$. ¹³C NMR(D₂O, ppm): $\delta 19.46, 42.24, 47.50, 115.60, 116.47, 130.48, 132.06, 132.21, 152.73$. Mass(GC-mass), m/e: 300(M⁺), 150(base).

2.2.5. N,N'-bis(5-methoxy-2-hydroxybenzyl)-ethylene-diamine(CH₃O-BHE) · 2HBr

Yield. 46%, Anal. Calc. for C₁₈H₂₂N₂O₄ · 2HBr: C, 43.74; H, 5.31; N, 5.67. Found: C, 43.90; H, 5.20; N, 5.63%. UV/Vis(water), λ_{max} , nm(ϵ , M⁻¹cm⁻¹) 226 (4,300), 261(3,000). IR(KBr, cm⁻¹): 3150, 1560(δ N-H), 3400(ν O-H), 1470, 1600(ν C=C). ¹H NMR(D₂O, ppm): $\delta 3.23(\text{s}, 2\text{H}), \delta 3.58(\text{s}, 3\text{H}), \delta 4.07(\text{s}, 2\text{H}), \delta 6.74(\text{dd}, J=9.0, 3.6\text{Hz}, 3\text{H})$. ¹³C NMR(D₂O, ppm): $\delta 42.20, 47.36, 55.98, 116.68, 116.86, 117.22, 117.37, 149.13, 152.41$. Mass(GC-mass), m/e: 332(M⁺), 137(base).

2.2.6. N,N'-bis(2-hydroxynaphthalen-2-ol)-ethylenediamine (Nap-BHE) · 2HBr

Yield. 32%, Anal. Calc. for C₂₄H₂₂N₂O₂ · 2HBr: C, 53.95; H, 4.92; N, 5.24. Found: C, 54.01; H, 4.89; N, 5.19%. UV/Vis(water), λ_{max} , nm(ϵ , M⁻¹cm⁻¹) 261(5,600), 332(1800). IR(KBr, cm⁻¹): 3100, 1560(δ N-H), 3300 (ν O-H), 1450, 1610(ν C=C). ¹H NMR(D₂O): $\delta 3.36(\text{dd}, J=7.2, 6.6\text{Hz}, 2\text{H}), \delta 4.59(\text{s}, 2\text{H}), \delta 7.28(\text{t}, J=7.5\text{Hz}, 1\text{H}), \delta 7.46(\text{t}, J=8.2\text{Hz}, 1\text{H}), \delta 7.75(\text{m}, 4\text{H})$. ¹³C NMR(D₂O, ppm): $\delta 41.91, 44.83, 121.40, 123.95, 125.89, 127.30, 128.10, 125.58, 129.18, 132.39, 132.61, 151.33$. Mass(GC-mass), m/e: 372(M⁺), 186(base).

2.3. 전위차 적정 법을 이용한 리간드의 양성자 해리상수 결정

리간드의 양성자 해리상수 값을 얻기 위한 실험은 합성된 리간드 H-BHE · 2HBr, Br-BHE · 2HBr, Cl-BHE · 2HBr, CH₃-BHE · 2HBr, CH₃O-BHE · 2HBr 및 Nap-BHE · 2HBr를 각각 수용액에 녹여 5.0 × 10⁻³M이 되도록 만들어 0.1 M KOH 수용액으로 전위차 법으로 적정하여 적정 중 변화되는 pH값을 측정하였다. 이때 적정용액의 이온세기(μ)는 0.1M KNO₃로 0.1이 되게 하였다. 적정용액 내부에 존재하는 O₂와 CO₂의 영향을 줄이기 위해 질소기류를 통과시켜 적정하였고, 양성자 해리상수 값 계산에 이용되는 물의 이온곱(K_w)은 10^{-13.78} 값을 사용하였다.²¹ 각 리간드의 양성자 해리상수 값은 적정 중 측정된 pH값을 이용하여

Fortran 77로 만들어진 PKAS 프로그램을 사용하여 계산하였고, 각 리간드를 적정 중 생성되는 각종 해리화학종의 분포곡선을 구하였다.²²

2.4. 전위차 적정 법을 이용한 전이금속 착물의 안정도상수 결정

합성된 각 리간드와 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 염을 각각 수용액에 녹여 5.0 × 10⁻³M이 되도록 만들어 0.1 M KOH 용액으로 전위차 법으로 적정하여 변화되는 pH 값을 측정하였다. 착물의 안정도상수 값은 리간드 농도(mole)와 부피(mL), KOH의 농도(mole)와 소모 부피(mL), 용액의 초기 부피(mL), 양성자의 해리단계 수, 용매 물의 pK_w 값 및 적각 된 KOH 부피(mL)에 따른 pH 변화 값을 기본값으로 사용하여 BEST 프로그램으로 계산하였고, 적정 중 생성되는 리간드의 각종 해리화학종과 착물 생성 분포곡선을 구하였다.²²

3. 결과 및 고찰

3.1. 산소-질소(N₂O₂)계 네 자리 리간드 합성

브롬산염 형태로 합성된 새로운 산소-질소(N₂O₂)계 네 자리 리간드 H-BHE · 2HBr, Br-BHE · 2HBr, Cl-BHE · 2HBr, CH₃-BHE · 2HBr, CH₃O-BHE · 2HBr 및 Nap-BHE · 2HBr의 C, H, N 원소분석 결과는 실험치와 계산치가 잘 일치하였다. 자외선 흡수스펙트럼 결과는 226과 261 nm에서 두 개의 흡수봉우리가 나타났다. 이는 아민기의 n → π^* 전자전이와 벤젠의 C=C 이중결합에 의한 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 의한 흡수 때문이다.^{1,23} 적외선 흡수스펙트럼의 결과는 1640 cm⁻¹ 근처에서 나타나는 시프염기 이민기의 흡수봉우리는 이민기가 환원되어 이차 아민기가 생성되므로 나타나지 않았다. 결과로 N-H 신축진동은 3100-3200 cm⁻¹ 근처에서, 굽힘진동은 1540-1560 cm⁻¹ 근처에서 나타났고, 방향족의 C=C 이중결합은 1440-1470 cm⁻¹와 1600-1610 cm⁻¹ 근처 두 곳에서 흡수 봉우리가 나타났다. 그리고 Br-BHE · 2HBr과 Cl-BHE · 2HBr에서 C-Br은 540-650 cm⁻¹에서, C-Cl은 560-660 cm⁻¹에서 넓게 나타났다.

¹H NMR 스펙트럼 결과를 보면 에틸기 탄소사슬의 2개의 수소는 3.23-3.25 ppm에서, 메틸기의 2개 수소는 4.05-4.07 ppm 범위에서 나타났고, 벤젠 수소는 6.77-7.15 ppm 범위에서 하나 및 두개의 흡수봉우리가 나타났다. Nap-BHE의 경우 에틸기 탄소사슬의 2개 수소는 3.36 ppm에서 나타났고, 메틸기의 2개 수소는

Table 1. Proton dissociation constants for CH₃O-BHE, CH₃-BHE, Nap-BHE, H-BHE, Cl-BHE, Br-BHE in water at 25°C and $\mu=0.1(\text{KNO}_3)$

Compound	$\log K_1^{\text{H}}$	$\log K_2^{\text{H}}$	$\log K_3^{\text{H}}$	$\log K_4^{\text{H}}$	$\log \beta_p$
Br-BHE	2.81	3.57	8.98	9.87	25.23
Cl-BHE	3.20	3.80	9.14	10.17	26.31
H-BHE	3.56	4.35	9.52	10.33	27.76
Nap-BHE	3.64	4.52	9.90	10.87	28.93
CH ₃ -BHE	3.77	4.63	10.21	11.00	29.61
CH ₃ O-BHE	3.78	4.65	10.27	11.04	29.74

*Calculated by Fortran program PKAS²¹

3.59 ppm에서 나타났다. 그리고 CH₃-BHE · 2HBr와 CH₃O-BHE · 2HBr의 메틸기와 메톡시기의 3개 수소는 2.06과 3.58 ppm에서 각각 나타났다. ¹³C NMR 스펙트럼 결과에서 탄소사슬의 탄소는 41.91-47.36 ppm 범위에서 2개의 봉우리가 나타났고, 벤젠의 흡수봉우리는 111.47-154.59 ppm에서 6개의 봉우리가 나타났다. 그러나 두개의 벤젠을 가진 Nap-BHE · 2HBr의 경우 벤젠의 흡수 봉우리는 121.40-151.33 ppm에서 10개의 봉우리가 나타났다. 또한 CH₃-BHE · 2HBr와 CH₃O-BHE · 2HBr의 메틸기와 메톡시기의 탄소는 19.46과 55.98 ppm에서 각각 나타났다.

질량스펙트럼의 결과를 보면 H-BHE · 2HBr, CH₃-BHE · 2HBr 및 Nap-BHE · 2HBr의 경우 분자이온(M⁺) 봉우리는 질량 대 전하 비(m/e) 값이 272, 300 및 372에서 나타났다. 기준봉우리는 분자이온(M⁺) 봉우리의 반값에 해당하는 136, 150 및 186에서 나타났고, 107, 121 및 157의 봉우리는 기준봉우리에서 -NH-CH₂(m/e 29)가 제거되어 나타난 분절봉우리이다. Br-BHE · 2HBr, Cl-BHE · 2HBr 및 CH₃O-BHE · 2HBr의 경우 분자이온(M⁺) 봉우리는 430, 340 및 332에서, 기준봉우리의 185, 141 및 137은 분자량의 반값에서 29(-NH-CH₂)가 제거되어 나타났고, 216, 170 및 166에 나타나는 분절봉우리는 분자량의 반값에 해당한다.

위에서 고찰한 자외선 및 적외선 흡수분광법, ¹H NMR 및 ¹³C NMR 분광법, 질량분석법 및 C, H, N 원소분석법의 결과를 통하여 H-BHE · 2HBr, Br-BHE · 2HBr, Cl-BHE · 2HBr, CH₃-BHE · 2HBr, CH₃O-BHE · 2HBr 및 Nap-BHE · 2HBr의 합성을 확인할 수 있었다.

3.2. 전위차 적정법을 이용한 리간드의 양성자 해리상수 결정

합성한 각 리간드의 양성자 단계해리상수($\log K_n^{\text{H}}$) 값은 각 리간드 수용액을 0.1M KOH 염기 표준용액으로 전위차 적정할 때 변화되는 pH값을 이용하여

PKAS 프로그램으로 계산하여 Table 1에 나타내었다. Table 1의 결과에서와 같이 양성자 단계해리반응은 4 단계로 일어남을 알 수 있다. 이때 합성된 각 리간드는 2개의 페놀성 수산기와 2개의 이차 아민에 각각 HBr이 브롬산염 형태로 첨가되어 있는 상태이므로 H₂LH₂²⁺로 표시하였고, 첨가된 브롬산 표기를 생략하였다.



이때 양성자 단계 해리반응을 고찰하여 보면 이차 아민기에 첨가되었던 2개의 양성자가 먼저 해리되고, 다음으로 페놀성 수산기의 2개 양성자 해리가 각각 일어나는 4 단계 해리반응이다. Table 1의 결과에서 각 양성자 단계해리상수($\log K_n^{\text{H}}$) 값을 비교하여 보면 이차 아민기 중에 첨가된 양성자의 1단계 해리상수($\log K_1^{\text{H}}$) 값은 2.83-3.84 범위에서, 2단계 해리상수($\log K_2^{\text{H}}$) 값은 3.52-4.72 범위에서 나타났다. 이차 아민기의 해리가 완료되면 2개의 페놀성 수산기의 양성자가 해리되기 시작하여 3단계 해리상수($\log K_3^{\text{H}}$) 값은 8.98-10.41 범위에서, 4단계 해리상수($\log K_4^{\text{H}}$) 값은 9.85-11.43 범위에서 나타났다. 이때 페놀성 수산기가 높은 pH에서 해리되는 것은 페놀성 수산기의 해리평형상수(pKa) 값이 큰 염기도를 가지기 때문이다.^{11,24}

합성된 각 리간드의 총괄 해리상수($\log \beta$) 값은 Br-BHE < Cl-BHE < H-BHE < Nap-BHE < CH₃-BHE < CH₃O-BHE의 순서로 나타났다. 이 순서의 결과와 같이 총괄 양성자 해리상수($\log \beta_p$) 값은 페놀의 치환기가 전자를 밀어주는 그룹(CH₃O-, CH₃-, H-)이 전자를 당기는 그룹(Br-, Cl-)보다 큰 값을 나타내는 경향을 보여준다.²⁵ 이와 같은 경향은 방향족 화합물의 치환

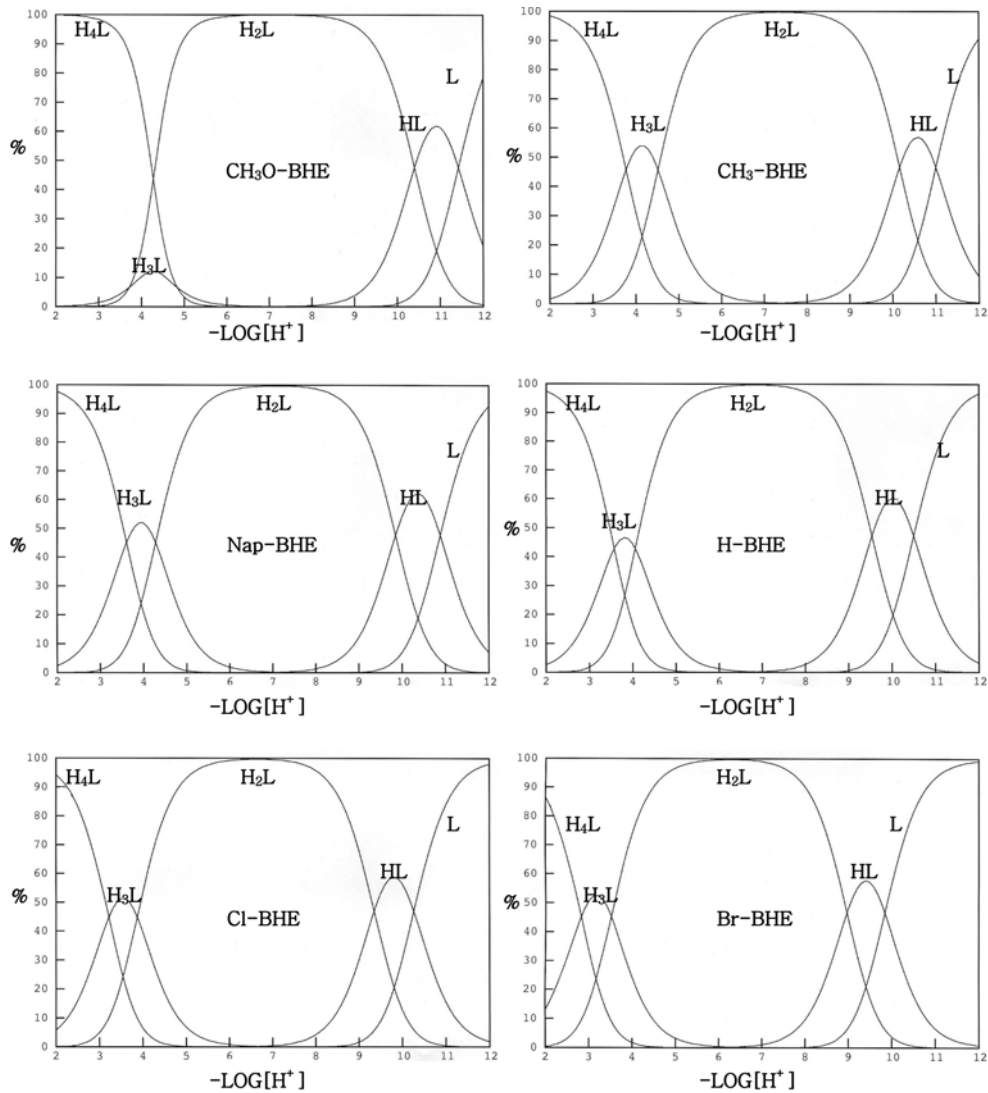


Fig. 1. Relative concentrations of CH₃O-BHE, CH₃-BHE, Nap-BHE, H-BHE, Cl-BHE and Br-BHE species formed as a function of $-\log[H^+]$ in water.

기 효과를 정량적으로 나타내는 Hammett 치환기 상수(σ_p) 값을 이용하여 설명할 수 있다. 예로 방향족계의 치환기가 파라위치에 치환되어 있을 때 치환기 상수(σ_p) 값의 크기는 CH₃- < CH₃O- < H- < Cl- < Br-의 순서로 증가한다.^{25,26}

Fig. 1은 H-BHE, Br-BHE, Cl-BHE, CH₃-BHE, CH₃O-BHE 및 Nap-BHE를 전위차 적정할 때 리간드의 양성자가 해리되어 생성되는 각종 화학종의 분포율곡선이다. Fig. 1의 결과를 보면 각종 화학종의 분포율곡선은 KOH가 적가되어 용액의 pH가 증가함에 따

라 생성되는 H₄L(H₂LH₂²⁺), H₃L(L₂H⁺), H₂L, HL (HL⁻) 및 L(L₂⁻)같은 각종 화학종들의 분포율이 나타난다. 이때 생성된 화학종의 분포율의 특징을 보면 총괄 양성자 해리상수($\log\beta_p$) 값의 순서와 같이 Br-BHE 보다 CH₃O-BHE가 오른쪽으로 더 이동되는 것을 확인할 수 있다. 이는 전자를 당기는 브롬을 치환기로 가진 Br-BHE는 파라 위치의 브롬 치환기로 인해 페놀성 수산기의 산소(C-O)에 부분적인 δ⁺의 증가로 염기도가 감소하여 낮은 pH에서 양성자 해리가 일어나기 때문에 상대적으로 높은 pH 쪽으로 적은 이동이 일어나

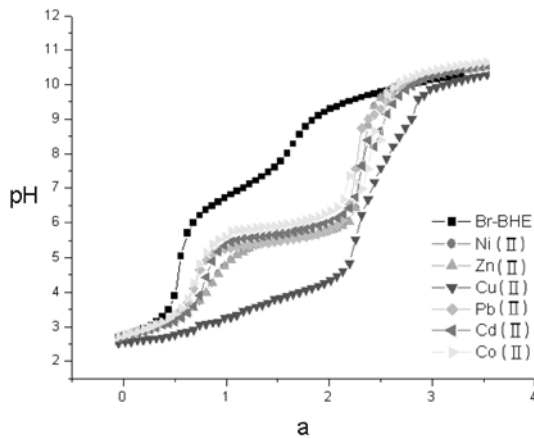


Fig. 2. Potentiometric equilibrium curves for Br-BHE and 1:1 complexes of Ni(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) in water at 25°C and $\mu=0.1(\text{KNO}_3)$; $\text{KOH} = 0.1\text{M}$; $T_L=T_M=1.0 \times 10^{-3}\text{M}$. a is the number of equivalents of KOH added.

는 것이고, $\text{CH}_3\text{-BHE}$ 와 $\text{CH}_3\text{O-BHE}$ 경우는 반대의 경우이다.^{1,7,27,28}

3.3. 전위차 적정 법을 이용한 전이금속 착물의 안정도상수 결정

Fig. 2는 KOH로 Br-BHE · 2HBr 리간드를 전위차 적정할 때 생성되는 양성자 해리 적정곡선과 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온과의 Br-BHE의 착물의 적정곡선이다. Fig. 2의 결과와 같이 Br-BHE의 양성자 해리는 중화도(a) 값이 a=3 정도일 때 거의 해리가 완료되는 것을 알 수 있다. 그리고 Fig. 2의 전이금속 이온들의 착물의 적정곡선에서 Cu(II)의 경우 ML 착물은 a=3.0 이하에서 한 단계로 생성됨을 알 수 있고, Cu(II) 이외의 Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온의 ML 착물은 a= 0.6-1.0(pH= 3.5-6.0)와 a=2.2-2.7(pH= 6.0-10.2) 범위에서 두 단계로 생성됨을 알 수 있다. 이때 적정을 통해 적정용액의 염기가 증가하면 적정용액의 pH가 증가하게 되고 따라서 착물은 잘 생성하게 된다. 그 이유는 용액의 pH가 증가함에 따라 수소이온농도 $[\text{H}^+]$ 가 감소함으로 금속이온(M^{2+})과 리간드가 착물을 생성할 때 양성자의 경쟁반응이 감소하게 되어 착물 생성이 쉬워지기 때문이다.^{6,7}

Table 2에는 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II)이온과 합성된 리간드의 각 혼합물을 KOH로 전위차 적정할 때 변화되는 pH값을 이용하여 BEST 프로그램으로 착물 안정도상수($\log K_{\text{MLH}}$ 및 $\log K_{\text{ML}}$) 값

Table 2. Stability constants for Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) complexes of BMP ligands in water at 25°C and $\mu=0.1(\text{KNO}_3)$

Metal ion		Ligand						
		Br-BHE	Cl-BHE	H-BHE	Nap-BHE	$\text{CH}_3\text{-BHE}$	$\text{CH}_3\text{O-BHE}$	
Cu(II)	$\log K_{\text{MLH}}$	6.98	7.15	9.23	9.77	10.07	10.17	
	$\log K_{\text{ML}}$	12.21	12.59	14.21	14.88	14.97	15.00	
	$\log \beta_s$	19.19	19.74	23.44	24.65	25.04	25.17	
Ni(II)	$\log K_{\text{MLH}}$	6.43	6.87	7.50	7.88	8.74	9.03	
	$\log K_{\text{ML}}$	11.65	12.50	13.20	13.50	13.78	13.88	
	$\log \beta_s$	18.08	19.37	20.70	21.38	22.52	22.91	
Co(II)	$\log K_{\text{MLH}}$	5.37	6.01	7.40	7.70	8.66	9.00	
	$\log K_{\text{ML}}$	11.17	11.93	12.10	12.75	13.16	14.00	
	$\log \beta_s$	16.54	17.94	19.50	20.45	21.82	23.00	
Zn(II)	$\log K_{\text{MLH}}$	5.10	5.44	7.25	7.43	8.75	9.32	
	$\log K_{\text{ML}}$	10.33	11.60	12.10	12.35	13.13	14.02	
	$\log \beta_s$	15.43	17.04	19.35	19.78	21.88	23.34	
Pb(II)	$\log K_{\text{MLH}}$	5.25	5.51	6.93	7.03	8.53	9.03	
	$\log K_{\text{ML}}$	10.25	11.40	12.01	12.24	12.51	13.21	
	$\log \beta_s$	15.50	16.91	18.94	19.27	21.04	22.24	
Cd(II)	$\log K_{\text{MLH}}$	5.21	6.13	6.50	7.82	8.52	8.90	
	$\log K_{\text{ML}}$	10.11	11.21	12.70	12.91	12.35	13.31	
	$\log \beta_s$	15.32	17.34	19.20	20.73	20.87	22.21	

*Calculated by Fortran program BEST²²

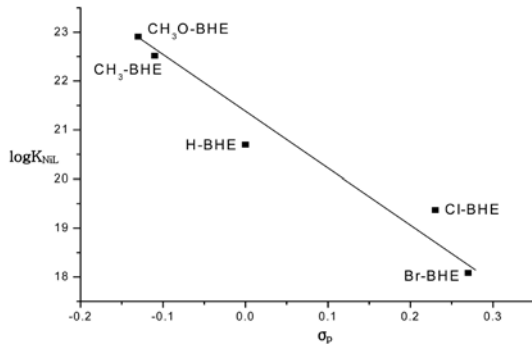


Fig. 3. Plot of σ_p values for Hammett substituents versus stability constant($\log K_{ML}$).

을 계산하여 수록하였다. Table 2의 결과와 같이 전이금속 이온들의 착물 안정도상수($\log K_{ML}$)는 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Pb(II) > Cd(II)의 순서로 나타났다. 일반적으로 전이금속 착물의 안정도상수의 크기는 금속이온의 전하밀도가 클수록 또는 금속이온의 크기가 작을수록 커지므로 착물의 안정도상수 값은 Irving-Williams 계열의 순서와 잘 일치하였다. 또한 Table 2의 결과에서 합성된 각 리간드와 전이금속 이온 사이의 총괄 착물 안정도상수($\log \beta_5$) 값의 크기 순서는 Br-BHE < Cl-BHE < H-BHE < Nap-BHE < CH₃-BHE < CH₃O-BHE로 나타났다.

결과에서 전이금속 착물의 안정도상수($\log K_{ML}$) 값은 치환기들의 종류 및 위치에 따라 크게 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 이때 각 착물 안정도상수($\log K_{ML}$) 값은 리간드의 양성자 해리상수 값을 이용하여 계산하기 때문에 총괄 양성자 해리상수 값이 가장 큰 CH₃-BHE와 CH₃O-BHE가 가장 큰 값으로 나타났다. 그 이유는 음의 Hammett 치환기 상수(σ_p) 값을 나타내는 CH₃-BHE와 CH₃O-BHE의 메톡시기와 메틸기는 전자를 밀어 주어 페놀성 수산기의 산소에 전자밀도가 증가하게 하여 염기도를 증가시켜 전이금속 이온들과 착물을 잘 생성하는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 Ni(II)의 에 따른 Hammett 치환기 상수(σ_p) 값을 비교 제시한 결과이다. 이때 Fig. 3에서는 Table 2의 결과 중에서 대표로 Ni(II)의 착물 안정도상수($\log K_{ML}$) 값을 선택하여 표시한 것이다. 결과와 같이 Table 3의 모든 전이금속 착물 안정도상수($\log K_{ML}$) 값은 Hammett 치환기 상수(σ_p) 값의 크기 순서와 비교적 잘 일치함을 알 수 있었다.²⁶ 그러나 Fig. 3과 Table 2의 결과에서 CH₃O-BHE와 CH₃-BHE의 착물 안정도상수($\log K_{ML}$) 값은 Hammett 치환기 상수(σ_p) 값의 크

기순서가 서로 바뀌어 비슷한 값을 나타내었다. 이와 같은 결과의 한 예로 N,N'-Bis(2-salicylaldehyde)dipropylenetriamine(H-SAL)과 페놀의 3과 5-위치에 치환기를 가진 CH₃OSAL, CH₃SAL, NapSAL, BrSAL 및 NO₂SAL,의 Mn(III) 착물의 환원전위(E_p) 값의 경우 Hammett 치환기상수(σ_p) 값의 크기와 잘 일치하였으나 CH₃OSAL와 CH₃SAL의 Mn(III) 착물의 경우에서도 환원전위(E_p) 값의 크기순서는 바뀌어 나타났다.²⁹ 위의 경우와 같이 전이금속 착물의 안정도상수($\log K_{ML}$) 값은 Hammett 치환기 상수(σ_p) 값의 크기 순서에 영향을 받으나 꼭 일치하지는 않음을 알 수 있다.

Fig. 4는 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) 및 Cd(II) 금속이온과 Br-BHE 용액을 염기로 전위차 적정 중 생성되는 각종 화학종의 분포를 곡선으로 대표로 나타내었다. Fig. 4의 결과를 보면 전위차 적정을 통해 염기가 적가 됨에 따라 H₄L, H₃L 및 H₂L 화학종은 주로 pH 5이하에서 존재하고, 염기가 더 적가 되어 pH 5이상이 되면 금속이온 M과 리간드 양성자가 경쟁반응을 통해 1:1 ML 착화합물이 생성하는 것을 알 수 있다. 또한 각 금속이온의 착물 생성 특징을 보면 Br-BHE/Cu(II)와 Br-BHE/Ni(II)은 pH 5 부근에서 착물 생성이 시작되고, pH 5.5에서는 Br-BHE/Co(II)와 Br-BHE/Zn(II) 착물 생성이 시작된다. pH 6에서는 Br-BHE/Pb(II)와 Br-BHE/Cd(II) 착물이 생성됨을 알 수 있다. 이와 같이 착물이 생성되는 적정 pH는 Cu(II) < Ni(II) < Co(II) < Zn(II) < Cd(II) < Pb(II) 순서로 염기성 쪽으로 증가하였다. 이때 각 금속이온의 착물 생성 순서는 착물 안정도상수($\log K_{ML}$) 값과 일치함을 알 수 있다.

4. 결 론

새로운 산소-질소(N₂O₂)계 네 자리 리간드 H-BHE · 2HBr 브롬산염을 합성하고, H-BHE · 2HBr의 페놀 5-위치에 치환기로 브롬, 염소, 메틸기 및 메톡시기를 가진 Br-BHE · 2HBr, Cl-BHE · 2HBr, CH₃-BHE · 2HBr, CH₃O-BHE · 2HBr를 합성하였다. 또한 페놀기 대신에 naphthalen-2-yl을 가진 Nap-BHE · 2HBr도 합성하였다. 각 리간드의 합성은 적외선 분광법, 자외선 분광법, ¹H NMR 및 ¹³C NMR 분광법, 질량분석법 및 C, H, N 원소분석법을 통하여 확인하였다. 합성된 각 리간드의 페놀성 수산기 및 이차 아민기의 양성자 해리단계($\log K_n$)는 전위차 적정한 결과 4 단계로 일어났다.

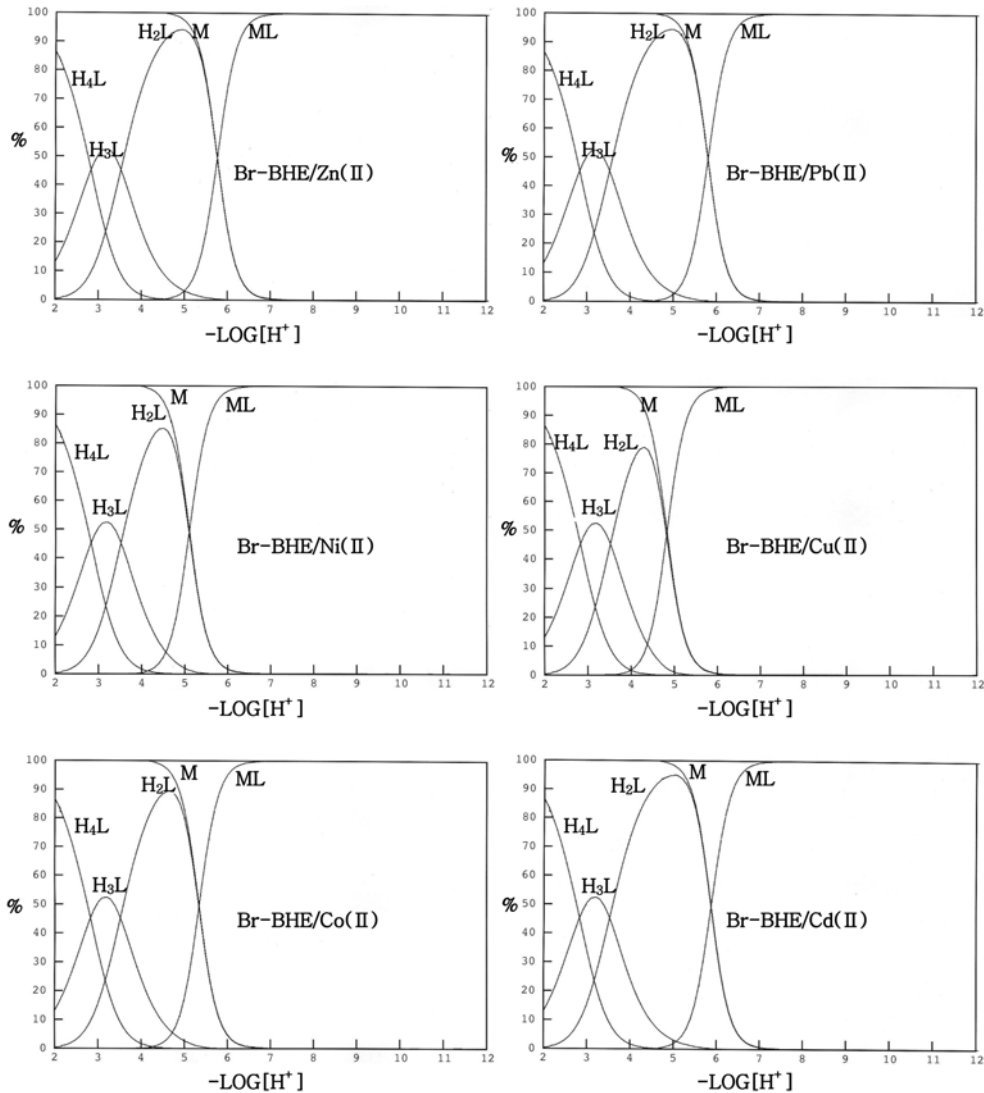


Fig. 4. Species concentration relative to Br-BHE in water solution having 1:1 molar ratio of Br-BHE/Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Cd(II), and Pb(II) as a function of $-\text{LOG}[\text{H}^+]$.

이때 합성된 각 리간드들을 전위차 적정에서 얻은 $[\text{H}^+]$ 의 결과로 계산된 각 총괄 양성자 해리상수($\log\beta_p$) 값과 착물 안정도상수($\log K_{ML}$) 값은 $\text{Br-BHE} < \text{Cl-BHE} < \text{H-BHE} < \text{Nap-BHE} < \text{CH}_3\text{-BHE} < \text{CH}_3\text{O-BHE}$ 의 순서로 Hammett 상수(σ_p) 값의 순서와 비교적 같은 경향을 나타내었다. 그러나 $\text{CH}_3\text{O-BHE}$ 과 $\text{CH}_3\text{-BHE}$ 의 총괄 양성자 해리상수($\log\beta_p$) 값과 착물 안정도상수($\log K_{ML}$) 값은 Hammett 치환기 상수(σ_p) 값의 크기순서와 바뀌어 나타났다. Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II)이온과 합성된 각 리간드 혼합물을 전위차 적정하여 착물의 안정도상수($\log K_{ML}$) 값

을 계산한 결과 그 크기는 $\text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Pb(II)}$ 의 순서이었다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 대구대학교 교내 연구비 지원에 의하여 수행 되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. D. Kim, C. I. Song, J. K. Kim and J. S. Kim, *J.*

- Enviro. Sci.*, **13**(9), 835(2004).
2. T. A. Furtch and L. T. Taylor, *Inorg. Chim. Acta.*, **61**, 211(1982).
 3. S. D. Kim, Y. T. Shin and S. W. Park, *Anal. Sci. Tech.*, **11**(6), 440(1998).
 4. J. W. Kolis, D. E. Hamilton and N. K. Kildahl, *Inorg. Chem.*, **18**(7), 1826(1979).
 5. D. P. Freyberg, G. M. Mockler and E. Sinn, *J.C.S. Dalton. Trans.*, 447(1976)
 6. H. K. Lin, X. Wang, X. C. Su, S. R. Zhu and Y. T. Chen, *Trans. Met. Chem.*, **27**, 384(2002).
 7. S. D. Kim, K. H. Jang and J. K. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **42**(5), 539(1998).
 8. L. W. Yang, S. Liu, S. Weng, S. Rettig and C. Orvig, *Inorg. Chem.*, **34**, 2164(1995).
 9. E. Wong, S. Lin, T. Lugger, F. E. Hahn and C. Orvig, *Inorg. Chem.*, **34**, 93(1995).
 10. C. J. Bannochi and A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, **30**, 1385(1991).
 11. R. J. Montekatis, A. E. Martell and D. A. Nelson, *Inorg. Chem.*, **23**, 73(1984).
 12. J. Aggett and R. A. Richardson, *Anal. Chim. Acta.*, **51**, 528(1970).
 13. J. Aggett and R. A. Richardson, *Anal. Chim. Acta.*, **50**, 269(1970).
 14. J. Aggett, A. W. Khoo and R. A. Richardson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1867(1981).
 15. L. Canali and D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.*, **28**, 85(1999).
 16. T. Hashihayata, Y. Ito and T. Katsuki, *Tetrahedron*, **53**, 9541(1997).
 17. E. N. Jacobsen, F. Kakiuch, R. G. Konsler, J. F. Larrow and M. Tokunaga, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 773(1997).
 18. S. E. Schaus, J. Branalt and E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.*, **63**, 403(1998).
 19. M. S. Sigman and E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5315(1998).
 20. T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.*, **140**, 189(1995).
 21. R. J. Motekaitis and A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, **31**, 11(1992)
 22. A. E. Martell and R. J. Motekaitis, 'Determination and Use of Stability Constant', 2nd Ed. VCH, N. Y.(1992).
 23. A. C. Braithwaite, P. E. Wright and T. N. Waters, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1669(1975).
 24. G. H. Parsons and C. H. Rochester, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **71**, 1058(1975).
 25. A. J. Hoefnagel and B. M. Wepster, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 977(1989).
 26. J. March, 'Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure', McGraw Hill Book Company, N. Y. 238-245(1968).
 27. F. Koseoglu, E. Kilic and D. Uysal, *Talanta*, **42**, 1875(1995).
 28. F. Koseoglu, E. Kilic, E. Canel and N. Yilmaz, *Anal. Chim. Acta.*, **293**, 87(1994).
 29. W. M. Coleman, *Inorg. Chim. Acta.*, **16**(7), L191(1981).