

새로운 N,N,O계 세 자리 리간드의 합성과 전위차적정법에 의한 전이금속 착물의 안정도상수의 결정

김 선 덕 · 이 도 협
대구대학교 화학 · 응용화학과
(2006년 2월 9일 접수; 2006년 7월 14일 채택)

Synthesis of New N,N,O Tridentate Ligands and Determination of Stability Constants of Transition Metal Complexes by Potentiometry

Sun-Deuk Kim and Do-Hyub Lee

Department of Chemistry and Applied Chemistry, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea
(Manuscript received 9 February, 2006; accepted 14 July, 2006)

Hydrobromic acid salts of new N, N, O tridentate ligands containing phenol, 2-[(2-Methylamino-ethylamino)-methyl]-phenol(H-MMP · 2HBr), 5-Bromo-2-[(2-Methylamino-ethylamino)-methyl]-phenol (Br-MMP · 2HBr), 5-Chloro-2-[(2-Methylamino-ethylamino)-methyl]-phenol(Cl-MMP · 2HBr), 5-Methyl-2-[(2-Methylamino-ethylamino)-methyl]-phenol(Me-MMP · 2HBr), 5-Methoxy-2-[(2-Methylamino-ethylamino)-methyl]-phenol(MeO-MMP · 2HBr) and 1-[(2-Methylamino-ethylamino)-methyl]-naphthalen-2-ol(Nap-MMP · 2HBr) were synthesized. The synthesized ligands were confirmed by C, H, N, atomic analysis, UV-visible and IR spectroscopies, ¹H NMR, ¹³C NMR and mass analysis. The potentiometry study revealed that the proton dissociation constants(logK_n^H) of the synthesized ligands and stability constants (logK_{ML}, logK_{ML2}) of transition metal complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions occurred in three steps and the order of the calculated overall proton dissociation constants(logβ_p) and stability constants (logK_{ML}) of ligands was Br-MMP · 2HBr < Cl-MMP · 2HBr < H-MMP · 2HBr < Nap-MMP · 2HBr < Me-MMP · 2HBr < MeO-MMP · 2HBr. The order showed a similar trend to that of Hammett substituent constants(δ_p). The synthesized ligands usually form 2:1(ML₂) complexes with transition metal ions. The order of the stability constants of each transition metal ions was Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II).

Key Words : Tridentate ligands, Proton dissociation constants, Stability constants

1. 서 론

국내 생활하수 및 산업폐수 배출량은 막대한 양으로 4대강을 비롯하여 가타 하천에 유입되고 있다. 산업 폐수 중 중금속을 함유하고 있는 폐수는 약 200만 톤 이상 배출되고 있는 상태이다. 그 예로 광산 활동, 전기도금, 건설 및 전기산업 등 광범위한 산업 및 군사 활동에서 널리 발생하는 중금속

들이 토양, 지하수 및 하천에 유입되어 상수원 오염을 일으키고 있다. 오염된 이들 중금속들은 먹이사슬경로에 의해 섭취, 흡수 되거나 직접적으로 인체 내로 흡수 되어 인체 독성을 일으킬 수도 있다. 따라서 현대에는 산업 폐수로 부터 중금속을 제거하기 위한 많은 연구들이 수행되어 오고 있는데 현재까지 실용화되고 연구되고 있는 방법으로, 이온교환법^{1,2)}, 활성탄 흡착법^{3,4)}, 침전법⁵⁾, 킬레이트수지 흡착법⁶⁻⁸⁾의 처리방법들이 이용되고 있다.

본 연구에서는 수지에서 착물을 생성하는 작용기를 산소-질소계 여러 자리 리간드를 도입시켜 중금속 이온들과 킬레이트착물을 생성하고 킬레이

Corresponding Author : Sun-Deuk Kim, Department of Chemistry and Applied Chemistry, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea
Phone: +82-53-850-6444
E-mail: sdk@daegu.ac.kr

트 수지를 개발하여 그 특성 및 운용 성을 연구하는데 목적을 두고 있다.

산소-질소계 리간드로 N,N,O 또는 O,N,O계 세 자리 리간드 분자는 한편에 페놀 및 알코올성 수산기를 가지고 있고, 또 다른 한편에는 피리딘, 이민기나 아민기의 형태의 질소원자로 이루어진 시프염기 형태의 리간드들이 주로 합성되었다. 이때 시프염기 리간드 수산기의 산소원자는 전이금속 이온들과 이온결합을 하고, 질소원자는 배위결합을 형성하여 주로 1:2(ML₂ 또는 MLL') 착화합물을 생성한다^{9,10}. 이때 시프염기 리간드의 전이금속 착화합물의 특성은 주개원자가 모두 질소인 경우와 산소-질소로 혼합형태일 때 다르게 나타나고, 리간드의 형태나 리간드내의 치환기 종류 및 위치에 따라서도 크게 영향을 받는다^{11~14}. 위의 연구경향과 같이 시프염기 리간드는 전이금속 이온들과 착물을 잘 생성하는 장점을 가지고 있으나 리간드의 이민기는 수용액에서 가수분해가 일어날 수 있고, 강산성 용액에서는 해리가 일어나기 때문에 수용액에서 착물의 특성을 연구하는데 많은 제약이 따른다. 따라서 C=N 이민 결합을 가지는 시프염기 리간드의 이민기를 환원제로 환원시키면 이중결합의 이민기 질소는 환원되어 단일결합의 이차 아민기로 되고 리간드의 주개원자 수의 변화가 없이 수용액 또는 산성용액 중에서 전위차 적정 방법으로 전이금속 이온과의 착물의 특성을 연구할 수 있다^{15~17}. 한 예로 김 등¹⁸은 피리딘과 페놀을 포함하는 N,N,O계 세 자리 리간드를 합성하고, 전위차 적정법으로 Co(II), Ni(II), Cu(II) 및 Zn(II) 이온의 착물 안정도상수를 구하여 치환기들이 안정도상수 값에 미치는 치환기 효과를 연구하였다. 그러나 여러 종류의 치환기를 가진 세 자리 N,N,O계 리간드의 양성자 해리상수와 이들 리간드의 전이금속 착물 안정도상수 값의 특징을 Hammett 치환기상수(σ_p) 값으로 설명한 연구는 별로 없다.

페놀과 이차 아민기 두개를 포함하는 세 자리 N,N,O계 리간드 2-[(2-Methylamino-ethylamino)-methyl]-phenol(H-MMP)를 합성하고, H-MMP의 파라 위치에 치환기로 브롬, 염소, 메틸기 및 메톡시기를 가지는 5-Bromo-2-[(2-Methylamino-ethylamino)-methyl]-phenol(Br-MMP), 5-Chloro-2-[(2-Methylamino-ethylamino)-methyl]-phenol(Cl-MMP), 5-Methyl-2-[(2-Methylamino-ethylamino)-methyl]-phenol(Me-MMP) 및 5-Methoxy-2-[(2-Methylamino-ethylamino)-methyl]-phenol(MeO-MMP)을 합성하고, 페놀기 대신에 naphthalen-2-ol를 가진 1-[(2-Methylamino-ethylamino)-methyl]-naphthalen-2-ol(Nap-MMP)도 합성하였다. 합

성된 각 리간드의 양성자 단계해리상수와 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II)이온과의 착물 안정도상수는 전위차 법으로 적정하여 변화되는 pH값을 이용하여 계산하였다. 계산된 각 리간드의 양성자 단계해리상수와 전이금속 이온과의 착물 안정도상수 값을 치환기 종류에 따라 비교 검토하고 수지에 작용기로 아민기와 알코올성 수산기를 도입하여 중금속 흡착 및 분리목적 응용에 기초 자료로 이용하고자 한다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 시약 및 기기

N,N,O 계 세 자리 리간드 합성에 사용된 N-methylethane-1,2-diamine, salicylaldehyde, 5-chloro-salicylaldehyde, 5-bromosalicylaldehyde, 2-hydroxy-5-methyl-benzaldehyde, 2-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyde 및 2-hydroxy-1-naphthaldehyde는 Aldrich제 시약을 사용하였고, 각종 금속염과 무기산들은 Junsei 제품을 사용하였으며, 각종 유기용매는 Fluka 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 초 순수중류수 제조는 Human Tech 사의 PURE UP을 사용하여 제조하였고, 전위차 적정은 Metrohm 사의 665 Dosimat 자동 적정기와 Metrohm 605 pH meter를 사용하였고, 전위차 적정에서 온도 조절은 Metrohm 사의 항온셀과 Jeio Tech 사의 RC-10V 항온조를 사용하여 25±0.1℃로 고정시켜 실험을 행하였다. 시프염기 리간드의 환원에 사용된 냉각 교반기는 Aldrich 사의 SK-12-1M을 사용하였다. 전자 흡수스펙트럼은 Shimadzu UV-1600 분광광도계를 사용하였고, 적외선 스펙트럼은 Shimadzu IR 440 분광광도계가 사용되었다. ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼은 Varian Mercury 300 NMR 분광광도계로 측정하였고, C. H. N. 원소분석은 Elementar 사의 Vailo EL를 사용하여 분석하였으며, 질량 스펙트럼은 JEOL 사의 High Resolution Mass 분광기 JMS 700을 사용하여 측정하였다.

2.2. 세 자리 N,N,O계 리간드의 합성

세 자리 N,N,O계 리간드의 합성은 메탄올 100mL에 N-methylethane-1,2-diamine(0.2M, 1.7mL)를 녹이고 반응온도를 60℃로 유지하면서 salicylaldehyde(0.2M, 1.0mL)를 서서히 적은 량을 가하면 반응용액은 노란색을 얻었다. 노란색 반응용액을 4시간 이상 교반 환류시킨 후 냉장고에 보관 방치하면 노란색의 시프염기가 합성된다. 5위치에 치환기를 가진 시프염기 리간드는 N-methylethane-1,2-diamine(0.2mol, 1.7mL)에 5-chlorosalicylaldehyde(0.2mol, 3.2g), 5-bromosalicylaldehyde(0.2mol, 4.0g),

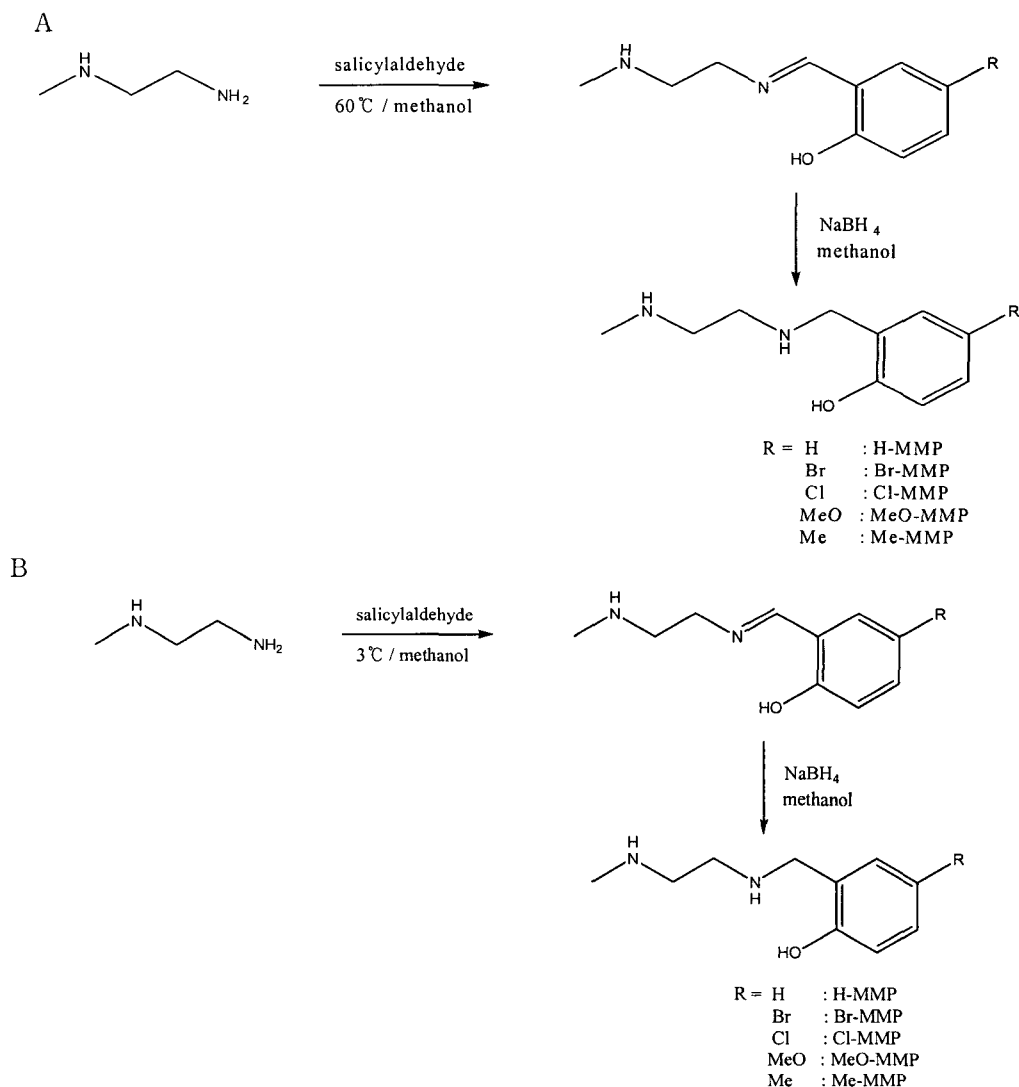
2-hydroxy-5-methyl-benz-aldehyde(0.2mol, 2.7g), 2-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyde(0.2mol, 2.6mL) 및 2-hydroxy-1-naphth-aldehyde(0.2mol, 3.4g)를 각각 넣어 합성하였다.

새로운 세 자리 N,N,O계 리간드의 합성은 합성된 시프염기들을 메탄올 50mL에 녹인 용액을 냉각교반기로 냉각 교반시키면서 NaBH₄를 조금씩 가하여 노란색이 모두 사라질 때까지 반응시킨 다음 무색의 용액에 HBr 산을 가해 pH 7정도로 중화시키면 흰색 침전물이 생성된다. 생성된 흰색 침전물은 여과과정을 통하여 제거하고, 여액을 5mL 이하가 되도록 감압증류하고, 다시 메탄올 20mL를 가하고 여기에 진한 HBr 용액을 가하여 냉장고에

서 24시간 동안 방치하면 브롬산염인 Br-MMP · 2HBr, Cl-MMP · 2HBr, H-MMP · 2HBr, Nap-MMP · 2HBr, Me-MMP · 2HBr 및 MeO-MMP · 2HBr를 합성하였다. 합성된 리간드들은 다시 30% 에탄올-70% 메탄올 혼합용매를 사용하여 재결정하여 사용하였다. 새로운 세 자리 N,N,O계 리간드의 합성 경로와 화학구조는 Fig 1과 같다.

2.3. 전위차 법에 의한 양성자 해리상수 결정

합성된 세 자리 N,N,O계 리간드의 양성자 단계 해리상수는 Br-MMP · 2HBr, Cl-MMP · 2HBr, H-MMP · 2HBr, Nap-MMP · 2HBr, Me-MMP · 2HBr 및 MeO-MMP · 2HBr를 1.0 × 10⁻³M이 되도록 각각 수용액에 녹여 0.1M KOH 수용액으로 전



A : H-MMP, Br-MMP, Cl-MMP, MeO-MMP and Me-MMP, B : Nap-MMP

Fig. 1. Synthesis of MMP ligand compounds.

위차·법으로 적정할 때 변화되는 pH 값을 측정하였다. 각 리간드 적정용액의 이온세기(μ)는 0.1M KNO_3 로 0.1이 되게 하였고, 적정용액에 존재하는 O_2 나 CO_2 의 영향을 줄이기 위하여 질소기류를 통과시켜 적정하였다. 양성자 단계해리상수 값의 계산은 적정 중에 변화되는 pH 값을 PKAS 프로그램을 이용하여 구하였다¹⁹⁾. 각 리간드 양성자 단계해리상수 값의 계산에 이용되는 물의 이온곱상수 (K_w) 값은 $10^{-13.78}$ 을 사용하였다²⁰⁾.

2.4. 전위차 법에 의한 전이금속 착물의 안정도상수 결정

합성된 각 리간드는 1×10^{-3} M이 되도록 수용액에 녹이고, Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II)염은 5×10^{-4} M이 되도록 수용액에 녹인 후 0.1M KOH 수용액으로 전위차 법으로 적정할 때 변화되는 pH 값을 측정하였다. 각 전이금속 이온들과 리간드의 착물 안정도상수 값은 리간드의 몰농도(mole)와 부피(mL), KOH의 몰농도(mole)와 소모 부피(mL), 용액의 초기 부피 및 양성자의 해리단계 수, 용매 물의 pK_w 값, 적가 되는 KOH 부피에 따른 pH 값을 기본 값으로 사용하여 BEST 프로그램으로 계산하였다¹⁹⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1. 세 자리 N,N,O계 리간드의 합성

브롬산염 형태로 합성된 Br-MMP·2HBr, Cl-MMP·2HBr, H-MMP·2HBr, Nap-MMP·2HBr, Me-MMP·2HBr 및 MeO-MMP·2HBr 리간드의 C, H, N 원소분석 결과는 실험값과 계산 값이 잘 일치하였고, 자외선 흡수스펙트럼 결과는 각 리간드들의 극대 흡수봉우리(λ_{max})가 222-260nm와 260-332nm 범위에서 두개의 봉우리가 나타났다. 이는 아민기에 의한 $n \rightarrow \pi^*$ 전자 전이와 벤젠의 방향족 이중결합에 의한 $\pi \rightarrow \pi^*$ 의 전자 전이에 의한 흡수 때문에 나타나는 극대 흡수봉우리이다^{12,14)}. 자외선 흡수스펙트럼의 결과를 보면 1640 cm^{-1} 근처에서 나타나는 시프염기의 이민기($-\text{C}=\text{N}-$) 흡수봉우리가 완전히 사라지고 이차 아민으로 환원되었다는 것을 알 수 있다. N-H 신축진동은 $3200-3400 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 폭 넓게 나타났고, 굽힘 진동은 $1550-1580 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 나타났다. O-H 신축진동은 $3300-3600 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 넓은 봉우리가 나타났고, 방향족의 C=C 이중결합의 신축진동은 $1450-1480$ 과 $1600-1610 \text{ cm}^{-1}$ 범위의 두 곳에서 흡수봉우리가 나타났고, Br-MMP와 Cl-MMP의 C-Br과 C-Cl의 흡수봉우리는 $560-620$ 과 $580-650 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 넓게 나타났다. 위와 같이 합성된 각 리간

드의 일반적인 표시에는 첨가된 브롬산염의 표기를 생략하였다.

^1H NMR 스펙트럼 결과는 각 리간드들의 탄소사슬에서 메틸기의 3개의 수소는 2.56-3.35ppm의 범위에서, 에틸기의 4개 수소는 3.25-3.78ppm 범위에서, 벤젠 옆의 메틸기의 2개 수소는 4.07-5.12ppm 범위에서 나타났고, 벤젠의 수소의 경우 6.67-7.29ppm에서 한 개의 수소가 나타나고, 두개의 수소는 6.98-7.68 ppm에서 봉우리가 나타났다. 그러나 MeO-MMP의 벤젠의 수소는 6.77ppm 한 곳에서 중첩되어 나타났고, Nap-MMP의 벤젠 수소는 7.04, 7.28, 7.46ppm과 7.66-7.82ppm에서 겹쳐서 나타났다. 또한 Me-MMP 및 MeO-MMP의 메틸기와 메톡시기의 3개 수소는 2.05와 4.07ppm에서 봉우리가 나타났다. ^{13}C NMR의 결과는 Br-MMP, Cl-MMP 및 H-MMP 경우 10개의 탄소가 10개의 봉우리로 나타났고, Me-MMP 및 MeO-MMP의 경우는 메틸기와 메톡시기의 탄소로 인해 11개의 봉우리가 나타났고, Nap-MMP의 경우는 14개의 봉우리가 나타났다. 이때 페놀 수산기의 C-O의 탄소의 ^{13}C NMR의 화학적 이동(δ) 값은 H-MMP > Br-MMP > Cl-MMP > Me-MMP > MeO-MMP > Nap-MMP의 순서로 나타났다.

질량스펙트럼 결과는 H-MMP 경우 분자이온(M^+) 봉우리가 전하 대 질량비(m/e) 값이 분자량에 해당하는 180에서 나타났고, 기준 봉우리의 107은 분열로 인해 분자질량에서 methyl-ethane-1,2-diamine의 73의 질량이 제거된 페놀과 메틸기의 질량에 해당하고, 122와 150의 분절봉우리는 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ 의 질량 58과 NHCH_3 의 질량 30이 제거된 봉우리이다. Br-MMP, Cl-MMP, Me-MMP 및 MeO-MMP의 경우 분자이온(M^+) 봉우리가 분자질량에 해당하는 259, 214, 194와 210에서 나타났고, 기준 봉우리 186, 141, 121와 137의 질량은 H-MMP 경우와 같이 methyl-ethane-1,2-diamine의 73의 질량이 제거된 경우이고, Br-MMP의 경우 215의 분절봉우리는 CH_2NHCH_3 의 질량 44가 제거된 봉우리이고, 질량 80의 봉우리는 브롬의 분절 봉우리이다. 또한 Cl-MMP의 경우 44의 분절봉우리는 CH_2NHCH_3 로 인한 분절봉우리가 나타났다. Me-MMP 및 MeO-MMP의 경우에 164와 180의 봉우리는 NHCH_3 의 질량 30이 제거되어 나타나는 봉우리이다. Nap-MMP의 경우 분자이온(M^+) 봉우리가 분자질량에 해당하는 230에서 나타났고, 기준 봉우리의 144는 탄소사슬이 질량 86이 제거된 나프톨의 질량에 해당하고, 156은 분절봉우리는 methyl-ethane-1,2-diamine에 양성자 한 개가 첨가된 74의 질량이 제거된 경우이다. 위에서 고찰한

새로운 N,N,O계 세 자리 리간드의 합성과 전위차적정법에 의한 전이금속 착물의 안정도상수의 결정

Table 1. ¹H-NMR, ¹³C-NMR GC/MS, UV-Visible and IR spectral data of MMP ligand compounds

Compound	¹ H- NMR (D ₂ O)	¹³ C-NMR (D ₂ O)	GC/MS	UV-visible (water)	IR(KBr, cm ⁻¹)
Br-MMP	2.62(s, 3H), 3.31(s, 4H), 4.12(s, 2H), 6.74(d, J= 8.7Hz, 1H), 7.33(d, J= 8.7Hz, 2H)	33.92, 42.80, 44.70, 47.36, 111.77, 117.81, 119.00, 134.40, 134.62, 154.70	259(M ⁺) 186(base) 215(frag.)	225(6,500) 260(3,100)	3200, 1580(δN-H) 3600(νO-H) 1480, 1610 (νC=C) 560-620(νC-Br)
Cl-MMP	2.56(s, 3H), 3.25(s, 4H), 4.07(s, 2H), 6.74(d, J= 8.4Hz, 1H), 7.15(d, J= 8.4Hz, 2H)	33.25, 42.40, 44.31, 47.05, 117.02, 118.41, 124.40, 131.20, 131.41, 154.08	214(M ⁺) 141(base) 44(frag.)	222(5,900) 261(5,400)	3200, 1580(δN-H) 3300(νO-H) 1450, 1600(νC=C) 580-650(νC-Cl)
H-MMP	3.09(s, 3H), 3.78(s, 4H), 5.12(s, 2H), 7.29(m, 2H), 7.68(m, 2H)	33.33, 42.33, 44.39, 47.58, 115.68, 116.82, 120.72, 131.91, 131.94, 155.20	180(M ⁺) 107(base) 150(frag.)	225(6,500) 265(2,300)	3200, 1560(δN-H) 3300(νO-H) 1450, 1600(νC=C)
Nap-MMP	3.35(s, 3H), 3.45(s, 4H), 4.59(s, 2H), 7.04(d, J= 9.3Hz, 1H), 7.28(t, J= 6.9Hz, 8.1, 1H), 7.46(t, J= 6.9, 8.4Hz, 1H), 7.66-7.82(m, 3H)	29.77, 41.90, 44.83, 51.03, 117.46, 121.40, 123.95, 125.89, 127.29, 128.10, 129.18, 132.39, 132.61, 146.89	230(M ⁺) 144(base) 156(frag.)	260(5200) 332(2000)	3400, 1560(δN-H) 3500(νO-H) 1460, 1610(νC=C)
Me-MMP	2.05(s, 3H), 2.58(s, 3H), 3.27(s, 4H), 4.08(s, 2H), 6.67(d, J= 7.8Hz, 1H), 6.98(d, J= 7.8Hz, 2H)	19.48, 33.32, 42.25, 44.39, 47.57, 115.60, 116.56, 130.48, 132.15, 132.20, 152.77	194(M ⁺) 121(base) 164(frag.)	226(4,100) 260(3,000)	3350, 1570(δN-H) 3300(νO-H) 1450, 1610(νC=C)
MeO-MMP	2.56(s, 3H), 3.24(s, 4H), 3.57(s, 2H), 4.07(s, 3H), 6.77(m, 3H)	33.21, 42.30, 44.37, 47.46, 56.02, 115.14, 116.69, 117.07, 117.71, 149.24, 152.45	210(M ⁺) 137(base) 180(frag.)	226(4,000) 262(2,900)	3200, 1550(δN-H) 3300(νO-H) 1460, 1600(νC=C)

자외선 및 적외선 흡수스펙트럼의 결과와 ¹H NMR 및 ¹³C NMR 분광법, 질량분석법 및 C. H. N 원소분석법의 결과로부터 Br-MMP, Cl-MMP, H-MMP, Nap-MMP, Me-MMP 및 MeO-MMP의 합성을 확인할 수 있었다.

3.2. 전위차 법에 의한 양성자 해리상수 결정

합성된 N,N,O계 세 자리 리간드들은 해리될 수 있는 양성자를 페놀성 수산기와 두개의 이차 아민에 브롬산이 첨가되어 있는 형태이다. 따라서 각 리간드의 일반적인 표시에는 첨가된 브롬산염의 표기를 생략하여 HLH₂²⁺로 사용할 수 있다.

전위차 법으로 합성된 N,N,O계 리간드를 0.1M KOH 염기표준액으로 적정할 때 양성자 해리단계 반응은 다음과 같이 3단계 양성자 해리반응으로 표현할 수 있다.



위 식에서와 같이 N,N,O계 리간드의 양성자 단계해리반응은 먼저 두개의 이차 아민에 첨가된 양성자가 하나씩 해리되고 다음에 페놀성 수산기의

양성자가 해리되는 3단계의 해리반응이 일어난다.

합성된 리간드의 양성자가 단계적으로 해리될 때 일어나는 양성자 단계해리상수($\log K_n^H$) 값은 수용액에 녹인 합성된 각 리간드를 염기표준액으로 전위차 적정할 때 변화되는 수소이온농도 $[H^+]$ 값을 측정하여 PKAS 프로그램을 이용하여 계산하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2의 결과와 같이 양성자 단계해리상수($\log K_n^H$) 값은 먼저 이차 아민에 첨가된 두 개의 양성자가 해리되어 생성된 1단계 양성자 해리상수($\log K_1^H$) 값은 2.85-3.65 범위에서 나타났고, 2단계 양성자 해리상수($\log K_2^H$) 값은 7.13-8.23 범위에서 나타났고, 페놀의 양성자가 해리되는 3단계 양성자 해리상수($\log K_3^H$) 값은 9.07-10.10 범위에 나타났다. 이때 3단계 양성자 해리상수($\log K_3^H$) 값의 크기순서는 Br-MMP < Cl-MMP < H-MMP < Nap-MMP < Me-MMP < MeO-MMP이었다. 결과에서와 같이 페놀의 양성자 해리가 이차 아민에 첨가된 양성자 해리보다 높은 pH에서 해리되는 것은 페놀의 양성자 해리평형상수(K_a) 값이 큰 염기도를 가지기 때문이다²¹⁾. 또한 각 리간드의 총괄 양성자 해리상수($\log \beta$) 값은 Br-MMP < Cl-MMP < H-MMP < Nap-MMP < Me-MMP < MeO-MMP 순서로 증가하였다. 이와 같이 각 리간드의 총괄 양성자 해리상수($\log \beta$) 값이 위의 순서로 나타난 것은 페놀에 치환기가 전자를 밀어주는 그룹(CH_3O^- , CH_3^-)과 당기는 그룹(Br-, Cl-) 사이의 치환기효과 때문이다.

치환기효과는 Hammett 치환기상수(σ_p) 값을 이용하여 정량적으로 설명할 수 있다. 알려진 Hammett 치환기상수(σ_p) 값의 크기는 $CH_3^- < CH_3O^- < H^- < Cl^- < Br^-$ 의 순서이다²²⁾. Hammett 치환기상수(σ_p) 값과 각 리간드의 총괄 양성자 해리상수($\log \beta$) 값을 비교하여 보면 크기순서가 역순으로 거의 일치하였으나 Me-MMP·2HBr 와 MeO-MMP·2HBr의 순서는 바뀌어 나타났다. Hammett 치환기

상수(σ_p) 값이 양성자 해리상수($\log K$) 값에 미치는 영향을 연구한 예로 시프염기 2-hydroxy-1-naphthalideneanilines의 벤젠의 4위치 치환기로 CH_3^- 및 CH_3O^- 기를 가진 리간드의 경우에 디옥산-물 용매에서 측정된 양성자 해리상수 값을 비교하여 보면 치환기의 위치에 따라 다른 값을 나타내었다. 특히 4위치의 CH_3^- 및 CH_3O^- 기의 Hammett 상수(σ) 값은 서로 다르나 측정된 두 양성자 해리상수 값은 같은 값을 나타내었다. 이와 같은 결과로 보아 리간드의 총괄 양성자 해리상수($\log \beta$) 값은 Hammett 치환기상수(σ_p) 값의 크기 순서를 따르나 순서가 일치하지는 않는 경우도 있다는 것을 알 수 있다²³⁾.

Fig. 2 은 합성된 N,N,O계 리간드 Br-MMP·2HBr, Cl-MMP·2HBr, H-MMP·2HBr, Nap-MMP·2HBr, Me-MMP·2HBr 및 MeO-MMP·2HBr 을 0.1M KOH 염기표준액으로 전위차 적정할 때 양성자 해리반응에 따라 생성되는 각종 화학종의 분포곡선을 나타낸 것이다. Fig. 2의 결과를 보면 리간드 수용액에 KOH 염기표준액이 적가 되면 용액의 pH가 증가하는 과정에서 생성되는 HLH_2^{2+} (H_3L), HLH^+ (H_2L), HL 및 L^- 화학종들의 봉우리가 나타난다. 이때 생성된 각 화학종 봉우리의 특징은 Br-MMP의 경우 결과에서와 같이 H_2L 과 HL의 봉우리는 $-\log[H^+]$ 값이 5와 8 정도의 낮은 쪽에서 나타나고, MeO-MMP의 경우는 H_2L 과 HL의 봉우리가 $-\log[H^+]$ 값이 6과 9의 높은 쪽으로 이동하여 나타났다. 그 이유로 총괄 양성자 해리상수($\log \beta$) 값의 순서가 가장 낮은 Br-MMP의 경우는 파라 위치에 전자를 당기는 브롬 치환기로 인해 페놀성 수산기의 산소(C-O)에 부분적으로 δ^+ 의 증가로 염기도가 감소하여 낮은 $-\log[H^+]$ 값에서 양성자 해리가 일어나기 때문이고, MeO-MMP 경우는 그 반대 이유 때문이라 생각된다^{17,19)}.

3.3. 전위차 법에 의한 전이금속 착물 안정도상수 결정

합성된 N,N,O계 세 자리 리간드들의 양성자 해리상수와 전이금속 이온들의 안정도상수는 전위차 적정할 때 변화되는 pH값으로부터 계산된다. 따라서 Fig. 3은 KOH로 H-MMP를 적정할 때 pH 변화에 따른 중화도(a) 값과의 관계를 나타낸 것으로 H-MMP의 양성자 해리 전위차 적정곡선과 H-MMP와 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) 및 Cd(II) 이온의 착물 생성 전위차 적정곡선이다. Fig. 3의 결과에서 H-MMP의 양성자 해리 전위차 적정곡선은 세 자리 리간드이므로 중화도 값이 a=3 일 때 완전히 해리된다. 전이금속이온들의 착

Table 2. Proton dissociation constants for MeO-MMP, Me-MMP, Nap-MMP, H-MMP, Cl-MMP, Br-MMP in water at 25°C and $\mu = 0.1(KNO_3)$

Compound	$\log K_1^H$	$\log K_2^H$	$\log K_3^H$	$\log \beta$
Br-MMP	2.85	7.13	9.07	19.05
Cl-MMP	2.92	7.29	9.18	19.39
H-MMP	3.25	7.57	9.51	20.33
Nap-MMP	3.34	7.69	9.66	20.69
Me-MMP	3.61	8.16	10.01	21.78
MeO-MMP	3.65	8.23	10.10	21.98

새로운 N,N,O계 세 자리 리간드의 합성과 전위차적정법에 의한 전이금속 착물의 안정도상수의 결정

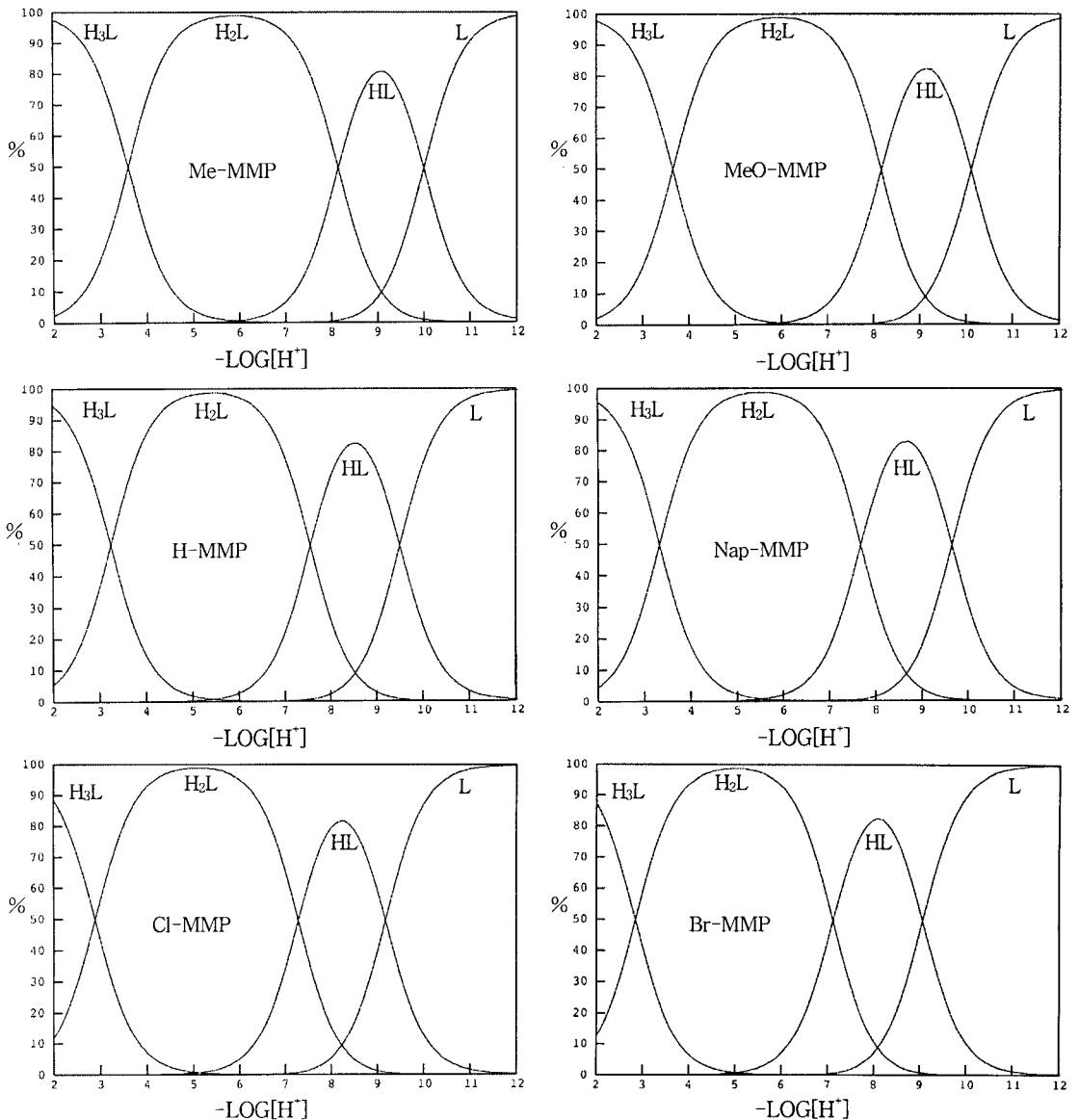


Fig. 2. Relative concentrations of MeO-MMP, Me-MMP, Nap-MMP, H-MMP, Cl-MMP and Br-MMP species formed as a function of $-\log[H^+]$ in water.

물 생성 전위차 적정곡선을 보면 Cu(II) 이온의 경우 ML 착물은 중화도 값이 $a=3.0$ 정도 범위에서 생성되고, ML_2 착물은 $a=3.5-4.0$ 범위에서 생성됨을 알 수 있다. 여기서 중화도 a 값은 KOH염기를 적가할 때 양성자를 중화하는 염기의 당량을 나타내므로 염기를 적가하면서 적정을 진행하면 적정 용액의 수소이온농도 $[H^+]$ 는 감소하게 되고, 금속이온은 리간드분자와 착물을 생성하는데 양성자와의 경쟁반응에서 유리하게 되어 착물 생성이 용이하게 된다.

Table 3에는 전위차 적정 중에 변화되는 pH값

을 이용하여 BEST 프로그램으로 계산한 착물 안정도상수($\log K_{ML}$ 및 $\log K_{ML_2}$) 값을 나타내었다. 또한 Fig. 4에는 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) 및 Cd(II)금속 이온들에 따른 계산된 착물 안정도상수($\log K_{ML_2}$) 값의 관계를 나타내었다. Table 3의 결과와 같이 계산된 착물 안정도상수($\log K_{ML}$ 및 $\log K_{ML_2}$) 값은 리간드의 총괄 양성자 해리상수($\log \beta$) 값과 같이 Br-MMP < Cl-MMP < H-MMP < Nap-MMP < Me-MMP < MeO-MMP 순서로 나타났다. Table 3와 Fig. 4의 결과와 같이 전이금속 이온들의 착물 안정도상수($\log K_{ML_2}$) 값의 크기 순

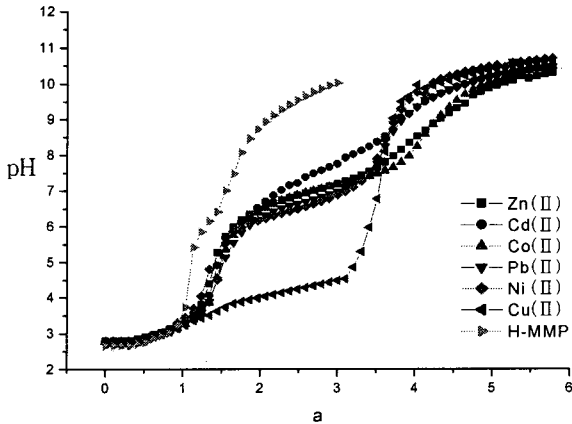


Fig. 3. Potentiometric equilibrium curves for H-MMP and 1:2 complexes of Ni(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) in water at 25°C ($\mu = 0.1(\text{KNO}_3)$; $\text{KOH} = 0.1\text{M}$; $T_L = 1.0 \times 10^{-3}\text{M}$, $T_M = 2.0 \times 10^{-3}\text{M}$. a is the number of equivalents of KOH added).

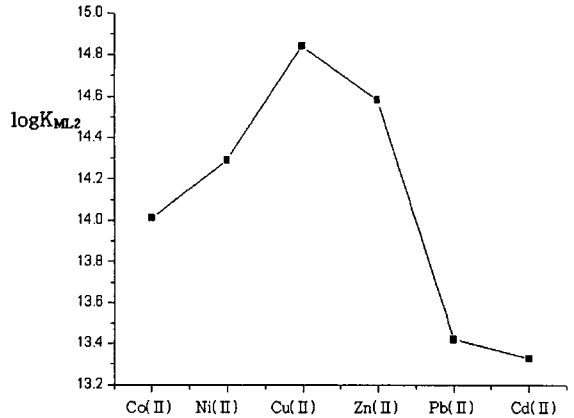


Fig. 4. Variation of stability constants of H-MMP chelates with atomic number of divalent transition metal ions.

서는 $\text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cd(II)}$ 순서로 Irving Williams 계열의 순서와 잘 일치함을 알 수 있다^{16,18)}.

착물 안정도상수($\log K_{ML}$ 및 $\log K_{ML2}$) 값은 리간드의 양성자 단계해리상수($\log K_n^H$) 값을 이용하여 계산하므로 리간드의 총괄 양성자 해리상수 값의 순서와 같게 된다. 그러나 계산된 착물 안정도상수($\log K_{ML}$ 및 $\log K_{ML2}$) 값은 Hammett 치환기상수(σ_p)

값의 크기는 $\text{CH}_3^- < \text{CH}_3\text{O}^- < \text{H}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$ 순서의 역순서이고 Me-MMP와 MeO-MMP의 순서도 바뀌어 나타났다²²⁾. 금속 착물의 특징을 Hammett 치환기상수(σ_p) 값의 크기 순서로 연구한 예로 Mn(III)와 N_2O_3 다섯 자리 시프염기 리간드 SAL의 착물 Mn(XSAL)NCS(X = 5-H, 5-NO₂, 5-Br, 5-CH₃, 5-OCH₃ 및 Nap 등)의 경우를 보면 착물 환원전위(E_p) 값은 치환기에 따라 $5\text{-Br} > 5\text{-H} > 5\text{-CH}_3 > 5\text{-OCH}_3 > \text{Nap}$ 의 순서이었고, 페놀 수산기의 C-O의 탄소의 ¹³C NMR의 화학적 이

Table 3. Stability constants for Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) complexes of MMP ligands in water at 25°C and $\mu = 0.1(\text{KNO}_3)$

Ligand		Br-MMP	Cl-MMP	H-MMP	Nap-MMP	Me-MMP	MeO-MMP
Metal ion							
Cu(II)	$\log K_{ML}$	5.39	6.35	7.30	8.28	8.37	8.48
	$\log K_{ML2}$	13.29	14.45	14.84	16.05	16.74	17.08
	$\log \beta_s$	5.39	6.35	7.3	8.28	8.37	8.48
Ni(II)	$\log K_{ML}$	4.73	5.29	6.87	7.33	7.96	8.21
	$\log K_{ML2}$	12.95	13.57	14.29	15.51	16.24	17.00
	$\log \beta_s$	10.12	11.64	14.17	15.61	16.33	16.69
Co(II)	$\log K_{ML}$	4.19	4.98	6.21	6.81	7.57	7.97
	$\log K_{ML2}$	12.55	12.87	14.01	14.73	15.62	16.30
	$\log \beta_s$	14.31	16.62	20.38	22.42	23.9	24.66
Zn(II)	$\log K_{ML}$	4.25	4.75	5.93	6.99	7.24	7.56
	$\log K_{ML2}$	12.37	13.08	14.58	14.81	15.31	16.07
	$\log \beta_s$	18.56	21.37	26.31	29.41	31.14	32.22
Pb(II)	$\log K_{ML}$	3.98	4.35	5.05	5.98	6.33	6.50
	$\log K_{ML2}$	12.03	12.67	13.42	13.77	14.48	14.76
	$\log \beta_s$	22.54	25.72	31.36	35.39	37.47	38.72
Cd(II)	$\log K_{ML}$	4.03	4.31	4.97	5.82	6.19	6.32
	$\log K_{ML2}$	11.98	12.58	13.33	13.69	14.21	14.66
	$\log \beta_s$	26.57	30.03	36.33	41.21	43.66	45.04

* Calculated by Fortran program BEST

동(6) 값은 $5\text{-NO}_2 > 5\text{-H} > 5\text{-Br} > 5\text{-Cl} > 5\text{-CH}_3 > 5\text{-OCH}_3 > \text{Nap}$ 순서로 큰 음의 값을 나타내었다²⁴⁾. 이와 같이 치환기는 종류 및 위치에 따라 착물의 특성에 크게 영향을 주지만 Hammett 치환기상수(σ_p) 값의 순서에 반드시 지배되는 것은 아닌 것을 알 수 있다.

Fig. 5에는 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) 및 Cd(II) 금속 이온과 H-MMP 용액을 KOH 염기로 전위차 적정을 할 때 생성되는 각종 화학종분포곡선이다. Fig. 5의 결과에서 금속이온과 H-MMP 혼

합물은 적정을 통하여 pH 6-8 범위가 되면 H-MMP의 양성자가 해리되어 HL 화학종이 생성되고 Cu(II), Ni(II), Co(II) 및 Zn(II) 금속이온은 양성자와 경쟁반응이 유리하게 되어 ML 착물을 생성하게 된다. 실험에 이용된 모든 금속 이온의 H-MMP 리간드 착물의 경우 pH 3에서 ML 화학종이 서서히 착물을 형성되고, pH 6.5까지 범위에서 ML 착물은 산성영역에서 주로 분포를 나타내고 있고, pH 8이상에서는 ML₂ 화학종이 분포한다. 따라서 모든 전이 금속이온과 H-MMP 리간드의 1 : 1

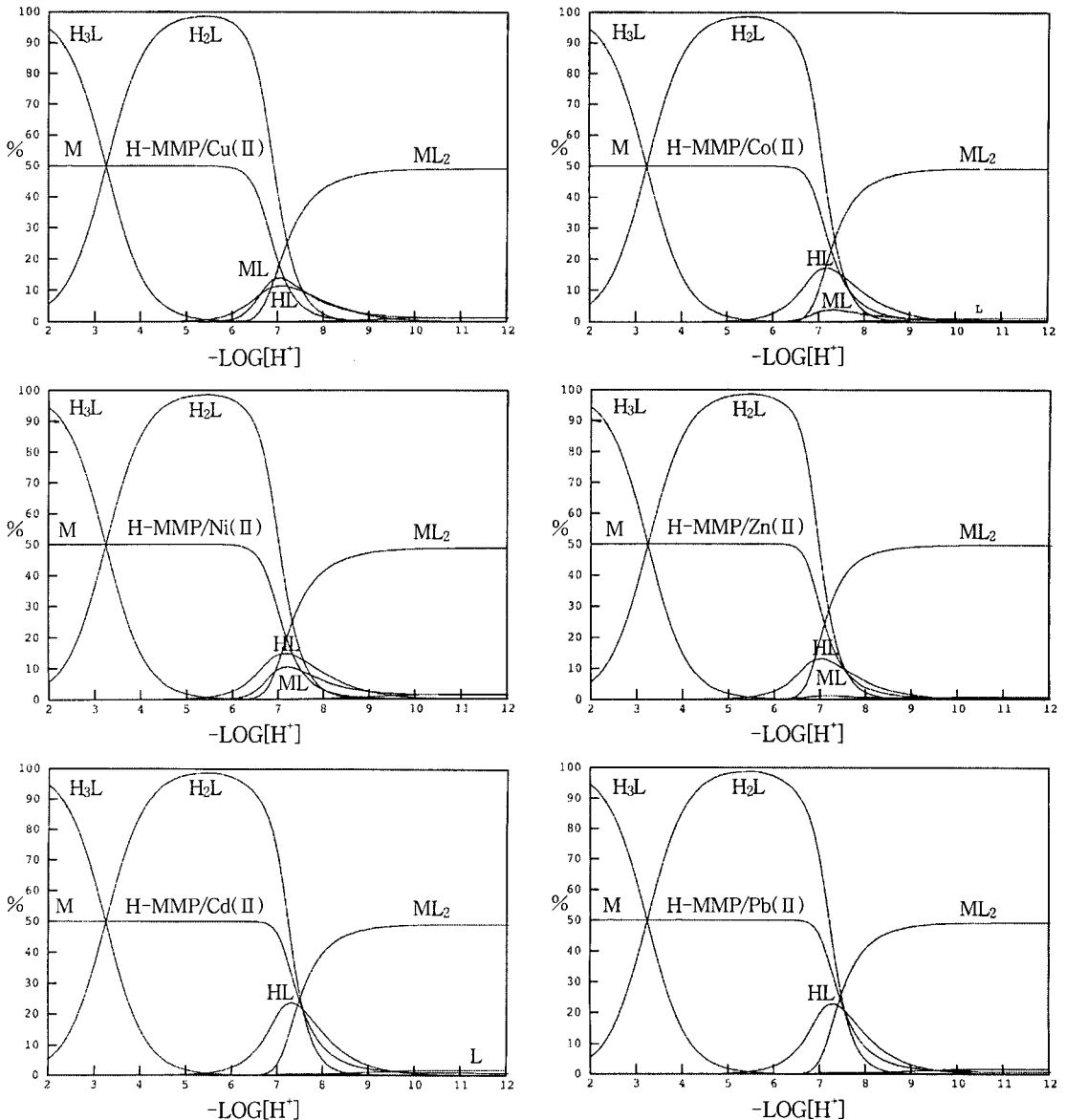


Fig. 5. Relative molar contentation of H-MMP in water solution having a= 1:2 molar ratio of H-MMP/Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Cd(II), and Pb(II) as a function of $-\log[H^+]$.

착물은 pH 6 이하 산성에서 주로 생성되고 pH 8 이상부터 1 : 2 착물이 생성됨을 알 수 있다. 따라서 공장폐수 및 산업 폐수에 포함된 Pb(II), Cd(II) 및 Zn(II)이온들을 포획하기 위하여 킬레이트수지의 작용기로 N,N,O계 리간드를 이용하고자 할 때 pH 조건은 pH 9정도의 염기성을 유지하여야 킬레이트착물 생성에 도움이 되는 것을 알 수 있다. N,N,O계 세 자리 시프염기 리간드 Z-SALAMP와 Z-SALAEP(Z= 5-H, 5-NO₂, 5-Cl, 5-CH₃O), NAPAMP와 NAPAEP와 Cu(II) 착물은 물, DMSO 및 CHCl₃ 용매에서 1:1 ML 착물을 생성할 때 염소나 페놀 수산기의 산소가 다리 결합을 하여 (ML)₂ 또는 (MLX)₂ (X=Cl) 형태의 이합체가 된다고 하였다²⁵⁾. 그러나 N,N,O계 세 자리 시프염기 리간드 SALIEP와 Zn(II), Ni(II) 및 Mn(III)의 착물의 경우나 X-SALen-N(R)R'와 Co(II) 착물의 경우에서와 같이 주로 ML₂형의 1:2 착물이 생성된다고 하였다^{22,23)}.

4. 결 론

페놀을 포함하는 새로운 N, N, O계 세 자리 리간드 H-MMP · 2HBr, Br-MMP · 2HBr, Cl-MMP · 2HBr, Me-MMP · 2HBr, MeO-MMP · 2HBr 및 Nap-MMP · 2HBr의 브롬산염을 합성하였다. 합성된 각 리간드는 C, H, N 원소분석, 자외선 분광법, 적외선 분광법, ¹H NMR 및 ¹³C NMR 분광법 및 질량분석법으로 합성을 확인하였다. 합성된 각 리간드들의 양성자 단계 해리상수(logK_n^H)와 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온에 대한 착물 안정도상수(logK_{ML}, logK_{ML2})는 전위차 적정 법으로 구한 결과 양성자 해리단계는 3단계로 일어났으며, 계산된 총괄 양성자 해리상수(logβ_p) 값과 착물 안정도상수(logK_{ML}) 값의 크기는 Br-MMP · 2HBr < Cl-MMP · 2HBr < H-MMP · 2HBr < Nap-MMP · 2HBr < Me-MMP · 2HBr < MeO-MMP · 2HBr 순서로 Hammett 치환기상수(σ_p) 값의 크기순서와 비슷한 경향을 나타낸다. 그리고 합성된 리간드는 전이금속이온들과 주로 1:2(ML₂) 착물을 생성하였고, 각 전이금속이온들의 착물 안정도상수 값의 크기는 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II)의 순서이었다.

감사의 글

본 논문은 2005년도 대구대학교 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문헌

1) 김광수, 1988, 공업용수 처리의 이론과 실제,

기적연구사, 5pp.
 2) Choi, K. S., 1988, Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater by Ion Exchange, J. of Kor. Soc. of Env. Eng, 10(2), 25-30.
 3) Adamski, W., 1984, Adsorption in Wastewater Treatment, Effluent and Water Treatment Journal, 34(12), 225-229.
 4) Lee, J. J., Y. H. Yu and B. R. Cho, 1988, Removal of Heavy Metal Chelates by Granular Activated Carbon, J. of Kor. Soc. of Env. Eng, 10(1), 1-15.
 5) Tchobanoglous, G., 1988, Waste Engineering, 2nd., McGraw-Hill, 201pp.
 6) Noyes, R., 1994, Unit Operation in Environmental Engineering, Noyes, 121pp.
 7) Choi, K. S., I. H. Lee and Y. N. Kim, 1991, A Study on Complex Formation of Heavy Metal Ions with N,N'-Oxalybis(salicylaldehyde hydrazone), J. of the Kor. Chem. Soc. 35(2), pp.135-139.
 8) Suzuki, M., 1994, Adsorption Engineering, Elsevier, 125pp.
 9) Basgut, O., Z. Durmus, O. Atakol and E. Kilic, 2002, Liquid-membrane electrode sensitive to ammonia and aliphatic amines based on 1-[(2-oxyphenyl)iminomethyl]-2-oxybenzene-O,O',N'-ammin-nickel(II) complex, Talanta, 57, 813-817.
 10) Costes, J. P. and M. I. Fernandez-Garcia, 1995, Easy synthesis of 'half-units': their use as ligands or as precursors of non-symmetrical Schiff base complexes, Inorg. Chim. Acta, 237, 57-63.
 11) Tandon, S. S., S. Chander and L. K. Thompson, 2000, Ligating properties of tridentate Schiff base, 2-[[[(2-pyridinylmethyl)iminomethyl]phenol (HSALIMP) and 2-[[[(2-pyridinyl)ethyl]-imino]methyl]phenol (HSALIEP) with zinc(II), cadmium(II), nickel(II) and manganese(III) ions, X-ray crystal structures of the [Zn(SALIEP)(NO₃)₂] dimer [Mn(SALIEP)₂](ClO₄) and [Zn(AMP)₂(NO₃)₂], Inorg. Chim. Acta., 300(302), 683-692.
 12) Choi, Y. K., M. S. Song, C. P. Rim and K. H. Chjo, 1995, Synthesis of tridentate schiff base molybdenum(v) complexes and their electrochemical properties in aprotic solvents, J. Kor. Chem. Soc., 39(1), 47-56.

- 13) Sacconi, L., M. Ciampolini and G. P. Speroni, 1965, High-spin hexa-, penta-, and tetra-coordinated complexes of cobalt(II) with schiff base formed from salicylaldehydes and N,N-substituted ethylenediamines, *Inorg. Chem.*, 4(8), 1116-1119.
- 14) Asada, H., M. Ozeki, M. Fujiwara and T. Matsushita, 2002, Structure of four types of novel high-valent manganese complexes obtained by the reaction of KMnO_4 with tridentate schiff base ligands, *Polyhedron*, 21, 1139-1148.
- 15) Lin, H. K., X. Wang, X. C. Su, S. R. Zhu and Y. T. Chen, 2002, Synthesis and thermodynamic properties of novel tripod ligands and their cobalt(II), nickel(II), copper(II) and Zinc(II) complexes, *Trans. Metal Chemistry*, 27, 384-389.
- 16) Kim, S. D., J. K. Kim and W. S. Jung, 1998, Protonation and stability constants for Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} of two open-chain hexadentate N_6 ligands containing two pyridyl groups: crystal structures of their Ni(II) complexes, *Polyhedron*, 17, 1223-1229.
- 17) Xie, Y. S., X. T. Liu, M. Zhang, K. J. Wei and Q. L. Liu, 2005, Supramolecular structures of Co(III) and Cu(II) complexes of a novel alcohol and phenol containing polyamine ligand $\text{H}_2\text{L}(\text{H}_2\text{L} = \text{N,N}'\text{-bis}(2\text{-hydroxybenzyl})\text{-1,3-bis}[(2\text{-aminoethylamino})\text{-2-propanol})$, *Polyhedron*, 24, 165-171.
- 18) Kim, S. D. and Y. S. Park, 2003, Synthesis of new N_2O tridentate ligands and their stability constants of transition metal complexes, 47(6), 569-577.
- 19) Martell, A. E. and R. J. Motekaitis, 1992, "Determination and use of stability constant", 2nd Ed. VCH, N. Y., pp.7-128.
- 20) Motekaitis, R. J. and A. E. Martell, 1992, Stabilities of metal complexes of the meso and ss isomers of oxylisuccinic acid, *Inorg. Chem.*, 31, 11-15.
- 21) Parson, G. H. and C. H. Rochester, 1975, Acid ionization constants of 4-substituted phenols in methanol+water mixture, *J. Chem. Soc. Faraday I*, 71, 1058-1068.
- 22) Jerry, M., 1968, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, McGraw Hill Book Company, New York, pp. 238-245.
- 23) Koseoglu, F., E. Kilic and D. Uysal, 1995, Protonation constants of some substituted 2-hydroxy-1-naphthalideneanilines in dioxan-water mixtures, *Talanta*, 42, 1875-1882.
- 24) Coleman, W. M., 1981, Relationships between ligand carbon-13 chemical shifts and reduction potentials of Mn(III) complexes, *Inorg. Chim. Acta*, 53, L191-L193.
- 25) Taylor, L. T. and W. M. Coleman, 1982, Copper(II) complexes of tridentate schiff base ligand, *Inorg. Chim. Acta*, 63, 183-187.