

PC2 다섯자리 시프염기 전이금속 착물의 안정도상수에 미치는 치환기 영향

김선덕*, 송찬익, 김정성¹
대구대학교 자연과학대학 화학과,
¹대구대학교 사범대학 과학교육학부

1. 서 론

여러 자리 페놀성 수산기와 이차 아민기를 가지고 있는 산소-질소계 시프염기 리간드는 전이금속 이온들과 비교적 안정한 착물을 생성하므로 많은 전이금속 착물들이 합성되어져 그 특성에 관한 연구들이 보고 되었다. 이 때 산소-질소계 시프염기 리간드 분자의 치환기 종류와 결합 위치는 리간드 양성자 해리상수 값과 착물 특성에 크게 영향을 준다. 그 예로 다섯 자리 산소-질소계 시프염기 리간드의 전이금속 착물의 성질에 미치는 치환기의 영향에 관한 연구들을 보면 치환기로 전자를 당기는 그룹(-NO₂, -Br, -Cl)과 전자를 내 주는 그룹(-CH₃, -H, -OCH₃)를 가지는 N,N'-Bis(2-salicylaldehyde) dipropylenetriamine (sal-DPT) 유도체의 Mn(III) 착물의 경우 치환기가 전자를 당기는 힘이 클수록 환원전위(E_p)는 양의 값으로 이동한다고 하였다 또한 N,N'- Bis (2-salicylaldehyde) diethylenetriamine(sal-DET)의 치환기로 브롬과 염소를 포함하는 N,N'-Bis(5-X-2-salicylaldehyde)diethylenetriamine (X=Br, Cl)을 합성하여 플라로그래피법으로 Cu(II), Ni(II) 및 Zn(II)착물의 경우 안정도상수값은 브롬 치환기를 가진 착물이 큰 값을 나타내었다. 이와 같이 방향족 화합물의 여러 가지 치환기 종류 및 결합위치의 특성에 크게 영향을 끼치나 방향족 화합물의 치환기 효과를 Hammett식과 연관하여 설명한 연구는 거의 없다.

본 연구에서는 다섯 자리 시프염기 리간드에 치환기로 브롬, 염소, 니트로 및 메톡시기를 포함하는 N-bis(2-salicylaldehyde)dipropylenetriamine(H-saldipn), N,N-bis(5-bromo) salicylaldehyde)dipropylenetriamine(Br-saldipn), N,N-bis(5-chlorosalicylaldehyde) dipropylene-triamine (Cl-saldipn), N,N-bis(2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde) dipropylenetriamine (NO₂-saldipn) 및 N,N-bis(2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde)dipropylenetriamine (OCH₃-saldipn)를 합성하여 리간드의 양성자 해리 상수를 전위차법으로 구하고, Cu(II), Ni(II) 및 Zn(II)이온의 착물 안정도상수와 열역학적상수 ΔH 및 ΔS 는 플라로그래피법으로 구하였다. 따라서 본 연구에서는 다섯 자리 산소-질소계 시프염기 리간드의 양성자 해리상수와 착물 안정도 값에 미치는 Hammett의 치환기상수(σ_p)의 관계를 검토하고자 한다.

2. 재료 및 연구 방법

2.1. 시약 및 기기

리간드의 합성에 사용한 Bis-(3-aminopropyl)amine, 2-(hydroxy-5-methoxybenzaldehyde)는 Fluka제 특급시약을 정제 하지 않고 그대로 사용하였고, 5-(bromosalicylaldehyde), 5-(chlorosalicylaldehyde), 2-(hydroxy-5-nitrobenzaldehyde)는 Aldrich제 특급시약을 그대로 사용하였으며, salicylaldehyde는 Junsei제를 사용하였다. 또한 여러 가지 금속염 용액과 지지 전해질 및 완충용액을 만드는데 사용된 시약은 Merck제 또는 Junsei제 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2 연구방법

2.2.1. 다섯 자리 산소-질소계 시프염기 리간드의 합성

Bis(3-aminopropyl)amine (3.35 g, 5.0 mmol)을 에탄올 400 ml에 녹인 다음 각각 80 ml을 분취하고, salicylaldehyde (1.28 g, 10.0 mmol), 5-bromosalicylaldehyde (2.0 g, 10.0 mmol), 5-chlorosalicylaldehyde (1.56 g, 10.0 mmol), 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde(1.67 g, 10.0 mmol) 및 2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde(1.55 g, 10.0 mmol)를 각각 따로 에탄올 20 ml에 녹이고 이들 용액을 질소 기류하에서 서서히 각각 적하 혼합시킨다. 이 혼합물 용액을 60°C에서 4시간동안 교반 한 다음 실온에서 하루 방치하고, pH 5.2의 아세트산 완충용액 20 ml를 적가한 다음 에탄올에 묽힌 염산(10^{-3} M) 5~7 ml를 서서히 가한 후 방치하면 선형의 노란색 결정이 생성된다. 이 생성물을 다시 속실파렛장치에서 에탄올로 씻어 불순물을 완전히 제거한 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

2.2.2. 전위차법에 의한 리간드의 양성자 해리상수 측정

합성된 시프염기리간드의 양성자 해리상수는 H-saldipn · HCl, Br-saldipn · HCl, Cl-saldipn · HCl, NO₂-saldipn · HCl 및 OCH₃-saldipn · HCl 리간드를 70%dioxane/30%water에 녹여 2.5×10^{-3} M이 되도록 만들고 0.1 M R₄NOH 용액도 수용액으로 만들어 전위차법 측정

2.2.3. 플라로그래피법에 의한 착물 안정도상수 및 열역학상수 측정

합성된 리간드와 Cu(II), Ni(II) 및 Zn(II) 이온들의 착물의 안정도 상수는 플라로그래피법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

서로 다른 치환기가 결합된 다섯 자리 산소-질소계 시프염기 염산염 리간드 H-saldipn, Br-saldipn, Cl-saldipn, NO₂-saldipn 및 OCH₃-saldipn를 합성하였다. 합성된 이들 리간드들은 원소분석, 적외선 분광법, ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 분광법 및 질량분석을 통하여 각 리간드의 화학구조를 결정하였다. 합성된 리간드를 70%dioxane/30%Water 용매에서 전위차 적정법으로 적정하여 양성자의 3 단계 해리상수(logK^H_n)를 구하였다. 이 때 총괄 해리상수값(logβ)은 OCH₃-saldipn 33.42, H-saldipn 30.96, Br-saldipn 30.84, Cl-saldipn 및 NO₂-saldipn는 30.18 과 28.67의 순서로 감소하여 나타났다. 합성된 각 리간드와 Cu

(II), Ni(II) 및 Zn(II) 금속이온의 착물 안정도상수는 DMSO용매에서 플라로그래피법을 이용하여 구하고 열역학상수인 ΔH 및 ΔS 값도 구하였다. 금속이온에 따른 착물 안정도상수값($\log K_{ML}$)의 크기는 Cu(II) > Ni(II) > Zn(II)의 순서 이였고, 각 리간드들은 OCH₃-saldipn > H-saldipn > Br-saldipn > Cl-saldipn > NO₂-saldipn의 순서로 크기가 감소하였다. 이 순서는 리간드의 총괄 양성자 해리상수값($\log \beta$)의 순서와도 서로 잘 일치하는 결과를 얻었으며 Cu(II), Ni(II) 및 Zn(II) 금속 이온은 리간드와 모두 1 : 1 착물을 생성함을 알았다.

참 고 문 헌

- Kolis, J. W., Kolis, D. E., & Nicholas K. K., 1979, *Inorg. Chem*, 18, 7, 1826-1831.
- Chen, D., & Martell, A. E., 1987, *Inorg. Chem*, 26, 1026-1030.
- Coleman, W. M., & Taylor, L. T., 1971, *Inorg. Chem*, 10, 10, 2195-2198.
- Furtsch, T. A., & Taylor, L. T., 1982, *Inorg. Chim. Acta*, 61, 211-215.
- Mckenzie, E. D., & Selvey, S. J., 1976, *Inorg. Chim. Acta*, 18, L1-L2.
- Lee, G. Y., & Song, Y. D., 2000, *J. Kor. Chem. Soc*, 44, 3, 184-189.
- Lee, I. C., Rhyu, K. B., & Lee, B. C., 1979, *J. Kor. Chem. Soc*, 23, 5, 277-285
- Coleman, W. M., 1981, *Inorg Chim Acta*, 53, L191-L193.
- Boge, E. M., Freyberg, D. P., Kokot, E., Mockler, G. M., & Sinn, E., 1977, *Inorg. Chem*, 16, 7, 1655-1661.
- Niswander, R. H., & Martell, A. E., 1978, *Inorg. Chem*, 17, 6, 1511.
- Kim, S. D., Shin, Y. Y., & Park, S. W., 1998, *Anal Sci & Tech*, 11, 5, 366-378
- No, Y. J., Park, D. H., Chjo, K. H., Kim, S. B., & Choi, Y. K., 1994, *J. Kor. Chem. Soc*, 38, 4, 302-308.
- Martell, A. E., & Motekaitis, R. J., 1992, *Determination and use of stability constants*, VCH Publishhers. Inc. New York U S A. Cambridge CB31 1HW. p.1~200.
- Motekaitis, R. j., Martell, A. E., & Nelson, D. A., 1984, *Inorg. Chem*, 23, 275-283.
- Koseoglu, Fitnat., Kilic, Esma., & Uysal, Dilek, 1995, *Talanta*, 42, 1875-1882.
- Lee, I. C., & Cheun, Y. G., 1982, *J. Kor. Chem. Soc*, 26, 1, 1-6.
- Park, B. K., & Lee, G. Y., 1986, *J. Kor. Chem. Soc*, 30, 2, 172-180.
- Kodama, M., & Kimura, E., 1978, *J. C. S. Dalton*. 104-110.