

## 물-디옥산 혼합용매에서 여러자리 산소-질소계 Schiff 염기리간드와 코발트(II) 및 아연(II)이온의 착물 안정도상수

김선덕 · 김준광 · 이승우  
대구대학교 자연과학대학 화학과  
(1997. 10. 1 접수)

### Stability Constants for Co(II) and Zn(II) of Multidentate N,O-Schiff Base Ligands in Dioxane-Water Mixtures

Sun-Deuk Kim, Jun-Kwang Kim and Sung-Woo Lee  
Department of Chemistry, Taegu University, Kyongsan 712-714, Korea  
(Received October 1, 1997)

**Abstract:** Stability constants for the complexes of multidentate N,O-Schiff base ligands (bis-(salicylaldehyde)ethylenediamine(SED), bis-(salicylaldehyde)propylenediamine(SPD), bis-(salicylaldehyde)diethylenetriamine(SDT), bis-(salicylaldehyde)triethylenetetraamine(STT), and bis-(salicylaldehyde)tetraethylenepentamine(STP) with Co(II) and Zn(II) were determined by a potentiometric method in a 70% dioxane-30% water mixture and ethanol, respectively. Stability constants for the complexes increased in the order of SPD < SED < SDT < STT < STP with the increasing number of donor atoms employed.

**Key words:** Schiff base ligands, stability constants

#### 1. 서 론

산소-질소계 시프염기 리간드는 전이금속(II)이온들과 착물을 생성할 때 주개 원자수의 증가에 따른 고리길이 효과로 인해 착물의 안정도에 크게 영향을 미치고 있다. 최근에는 주개원자 수를 여러 개 포함하는 산소-질소계 시프염기 리간드들이 개발되어 코발트(II) 및 아연(II)이온 착물들이 합성되어져 전기화학적<sup>1-3</sup> 및 분광학적<sup>4,5</sup> 특성에 관한 연구들이 활발하게 진행되어 오고 있다. 특히 시프염기 코발트(II)착물들은 산소분자와 가역적으로 결합하여 생체내에 산소 운반체 및 유기화합물의 균일촉매 산화제로 이용하는 연구들이 보고되고 있다.<sup>6-8</sup>

지금까지 발표된 전이금속 착물의 안정도에 대한 연구들을 고찰하여 보면 예외는 있으나 일반적으로 산소-질소 및 질소-질소계 리간드와 전이금속 이온과의 착물 안정도상수값은 전이금속이온의 2차 이온화 에너지의 크기 순서에 비례하고,<sup>9</sup> 착물 안정도상수값

과 전이금속이온의 전기음성도값과는 거의 직선적인 관계를 가진다.<sup>10</sup> 또한 거대고리 리간드의 경우에 전이금속이온의 착물의 안정도상수값은 리간드의 동공 크기와 전이금속이온의 반경과 밀접한 관계가 있다고 알려져 있다.<sup>11</sup> 그러나 질소 주개원자만을 포함하는 리간드에서는 고리길이가 커짐에 따라 착물의 안정도상수값은 증가하나 질소 주개원자수가 7개 이상부터는 증가하지 않는 것으로 알려져 있다.<sup>12,13</sup>

Montekats 등<sup>14</sup>은 30%물-70%디옥산 혼합용매에서 전위차적정법으로 네자리인 SED와 다섯자리 시프염기 리간드인 Bis(salicylidene)-4-benzylidetriethylenetriamine 등을 합성하여 사배위 및 오배위 코발트(II)착물을 합성하여 유기화합물들의 균일 촉매 산화제로 이용하였고, 또한 리간드의 산해리상수값과 코발트(II)착물의 안정도상수값을 구한 것 외에는 여러자리 산소-질소계 시프염기리간드와 코발트(II) 및 아연(II) 이온 착물의 안정도상수에 관한 연구는 별로 없다.

본 연구에서는 산소-질소계 여러자리 시프염기 리간드인 bis-(salicylaldehyde)ethylenediamine(SED), bis-(salicylaldehyde)propylenediamine(SPD), bis-(salicylaldehyde)diethylenetriamine(SDT) · HCl, bis-(salicylaldehyde)triethylenetetraamine(STT) · 2HCl 및 bis-(salicylaldehyde)tetraethylene-penta amine(STP) · 3HCl를 합성하고, 이들 각 리간드를 에탄올과 30%물-70%디옥산 혼합용매내에서 염기로 적정할 때 pH 함수로 나타나는 각종 화학종 분율의 특징을 구하고, 코발트(II) 및 아연(II) 금속이온의 착물 안정도상수값을 전위차 적정법으로 구하여, 이미 전보에 보고<sup>15,16</sup>한 구리(II) 및 니켈(II)착물의 안정도상수값들과 고리길이 효과의 영향을 서로 비교하고, d궤도 전자수의 증가에 따른 코발트(II), 니켈(II), 구리(II) 및 아연(II)금속이온 착물의 안정도상수값의 특징을 검토하는데 목적이 있다.

## 2. 실험

리간드 합성에 사용한 에틸렌디아민, 1,4-디아미노프로판, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민 및 살리실알데히드는 Fluka제 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다. 전위차법 적정에서 사용된 염기는 Merck제 수산화테트라메틸암모늄( $R_4\text{-NOH}$ )을 사용하였고, 여러 가지 금속염과 지지전해질 및 완충용액을 만드는데 사용된 시약은 Junsei제를 사용하였다. 리간드의 산해리상수와 착물의 안정도상수의 측정에 사용된 기기는 항온셀이 부착된 Metrohm 665 Dosimat와 Metrohm 605 pH meter를 사용하였다. 시프염기 리간드의 산해리상수 및 금속착물의 안정도상수의 측정에서 용매는 에탄올과 30%물-70%디옥산 혼합용매를 사용하였으며 염기는  $R_4\text{-NOH}$ 를 사용하였다. 이때 적정액의 이온세기는 질산칼륨으로 이온세기( $\mu$ )가 0.1이 되도록 하였고, 적정 도중 용액의 pH에 영향을 주는 용액내의 산소와 이산화탄소의 영향을 줄이기 위해 질소기류하에서 적정실험을 행하였다. 적정에서 리간드의 농도는  $2.5 \times 10^{-3}$  M로 만들어 묽혀서 사용하였으며,  $R_4\text{-NOH}$  염기표준용액을 0.05 mL씩 적가하여 변화되는 용액의 pH 변화값을 측정하였다. 시프염기 리간드의 산해리상수값의 계산은 측정된 pH값을 PKAS 프로그램에 입력하여 구하였고, 착물의 안정도상수값은

BEST 프로그램을 사용하여 구하였다.

## 3. 결과 및 토의

합성된 여러 시프염기의 산해리상수값을 구할 때 용매의 이온곱상수값( $K_s$ )을 에탄올은  $10^{-19.10}$ 값을 이용하였고, 30%물-70%디옥산 혼합용매는  $10^{-16.00}$ 값을 이용하여 계산에 사용하였다.<sup>18,19</sup> 실험에 사용된 여러자리 시프염기 리간드들을 염기로 전위차적정하는 동안 적정액의 pH 변화에 따른 각종 해리 화학종의 분율곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 그 결과와 같이 네자리 리간드인 SED 및 SPD의 양성자해리단계는 이민기의 질소에 양성자 첨가가 일어나지 않아 페놀성 수산기의 두 단계 해리가 일어났고, 다섯자리 리간드인 SDT는 세 단계로 양성자 해리가 일어난다. 주개 원자인 산소와 질소를 각각 두 개씩 포함하는 SED는 분자중 에틸렌기를 가지고 있고, SPD는 프로필기를 포함하고 있어 이들 리간드의 양성자 해리는 페놀성 수산기의 양성자 해리뿐이므로 높은  $\log K_H$ 값을 나타내고 있으며 SPD는 프로필기로 인해 고리길이가 커짐에 따라 리간드의 양성자해리가 일어나기 쉬워 SED보다 낮은  $\log K_H$ 값이 나타났다.<sup>17</sup>

이차아민기를 가지는 SDT, STT 및 STP 리간드를 적정할 때 pH 변화에 따른 각종 화학종의 분율은 질소주개원자수의 증가로 고리길이가 커짐에 따라서 우선 두 개의 페놀성 수산기의 양성자 해리 단계인 화학종의 분율이 넓은 pH영역에서 나타났다.<sup>15,16</sup> SDT ( $\text{LH}(\text{OH})_2^+$ )의 경우 pH 3~6 범위에서 이차아민기를 한 개 가지므로 첫 양성자 해리화학종인  $\text{L}(\text{OH})_2$ 가  $\text{L}(\text{OH})\text{O}^-$  화학종과 거의 비슷한 분율로 나타났고, 두 개의 양성자가 첨가된 이차 아민기를 두 개 가지는 STT( $\text{LH}_2(\text{OH})_2^{2+}$ )의 경우  $\text{LH}(\text{OH})_2^+$ 과  $\text{L}(\text{OH})_2$ 이 pH 5와 6.2에서 거의 비슷한 분율을 나타냈다. 그러나 전보에서와<sup>15,16</sup> 같이 이차아민기를 세 개 가지는 STD 즉  $\text{LH}_3(\text{OH})_2^{3+}$ 의 경우  $\text{LH}_2(\text{OH})_2^{2+}$ 는 pH 6에서 큰 분율을 나타냈으나,  $\text{LH}(\text{OH})^+$  및  $\text{L}(\text{OH})_2$ 의 분율은  $\text{LH}_2(\text{OH})_2^{2+}$ 에 비해 적게 나타났다. 이는 이미 Aragó 등<sup>12</sup>에 의해 보고된 이차 아민기를 6~10개 포함하는 폴리아민류의 양성자 해리 분포곡선의 특징과 같이 리간드 고리가 휘어져 있을 때 이차 아민기를 8 및 20개로 짝수를 가지는 리간드들의 양성자 첨가반응은 에틸렌기를 사이에 두고 있는 이차 아민기간의

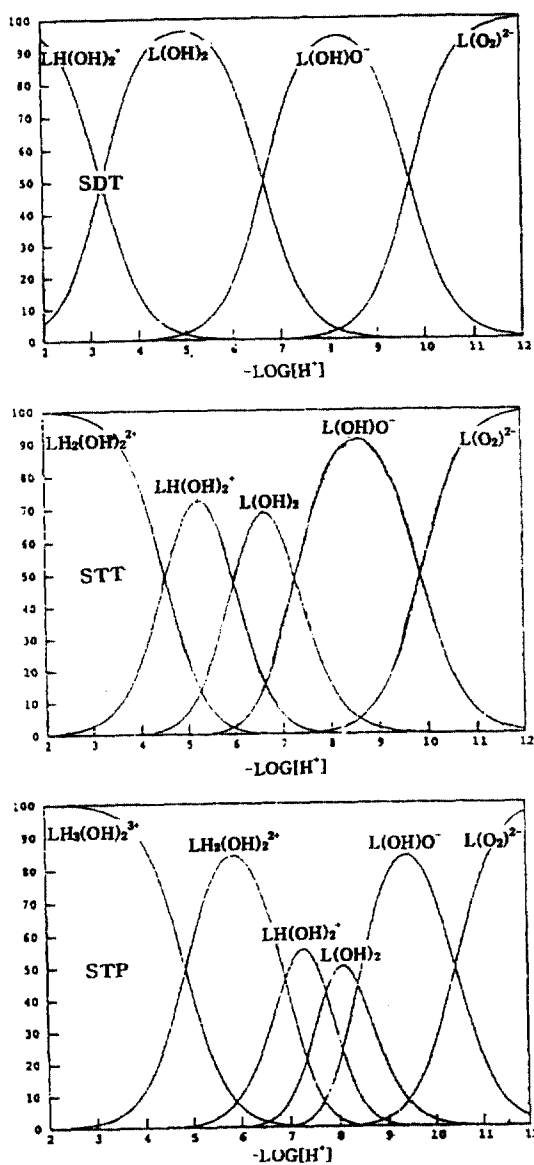


Fig. 1. Relative concentrations of SED, SPD and SDT species formed as a function of pH in a mixture solvent of 70% dioxane-30% H<sub>2</sub>O.

방해효과 때문에 양성자 첨가 위치의 동등성에 따라 비슷한 분율의 곡선이 두 개 생기고 이차 아민기를 9개 가지는 리간드의 양성자 첨가 반응에서는 양성자 첨가반응이 한 곳에서만 일어나 큰 분율을 가지는 곡선 한 개가 생긴다.

본 연구에서는 코발트(II) 및 아연(II)금속 착물의 안정도상수를 구하기 위하여 다섯자리 STP 리간드와

코발트(II) 및 아연(II)금속 이온 혼합물 시료를 만들어 염기인 R<sub>4</sub>-NOH 표준용액으로 전위차적정한 결과는 Fig. 2와 같다. 그 결과와 같이 Co(II) 및 Zn(II) 금속은 리간드의 중화도값이 a=2일 때 1차 변곡점이 생긴 것 같다. STD를 LH<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>3+</sup>로 표시하면(이때 H<sub>3</sub>는 이차아민기에 염으로 첨가된 수소를 뜻함) STP 리간드 중 아민의 양성자가 해리되어 금속 착물이 생성된다고 보면, 식 (1)과 같다.



위의 식에 따르면 STP 리간드의 이차 아민기질소에 참가되었던 양성자가 해리되고 금속이온이 배위되어 착물이 생성되어 2 mole의 염기가 요구된다. 그 이유는 코발트(II) 및 아연(II)금속 이온과 STP 리간드가 pH 4 근처에서는 양성자와 서로 경쟁반응을 하기 때문에 페놀성 수산기의 양성자가 해리되지 않아 이차 아민기나 이민기의 질소만 결합에 참여하기 때문으로 생각된다. 이와 같은 결과는 산소 용액에서 1:1 비율의 안정한 구리(II)-STT 및 니켈(II)-STT 착물을 생성하는 결과와 다른 결과이다.

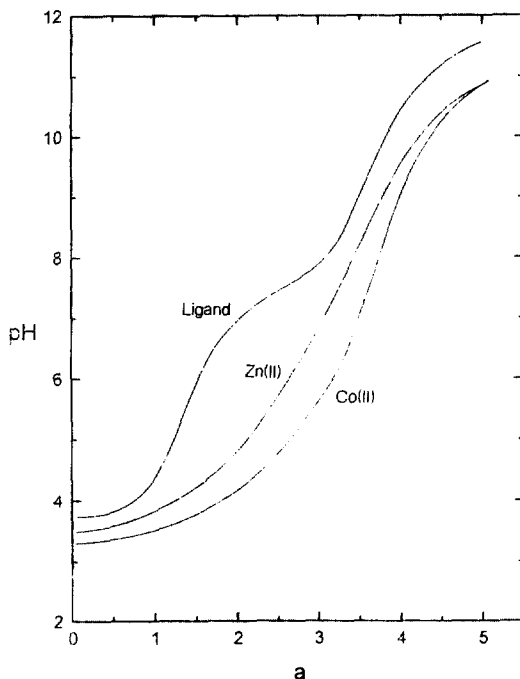
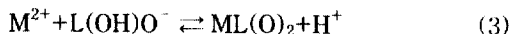


Fig. 2. Potentiometric equilibrium curves for 1:1 ratios of STP with Co(II) and Zn(II). a=mole ratio of base (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH added to of ligand present.

Table 1. Stability constants of metals(II)-complexes in a mixture of 70% dioxane

Metal	SED	SPD	SDT	STT	STP	Ref
Cu(II)	11.3(13.7)	10.5(12.7)	21.4(22.2)	23.5(25.8)	26.2(27.7)	9
Ni(II)	10.4(12.0)	9.3(11.8)	12.8(14.1)	15.5(17.0)	17.1(19.2) <sup>a</sup>	10
Co(II)	8.8(8.4)	8.85(10.0)	11.06(12.11)	12.15(13.18)	12.53(14.28)	this work
Zn(II)	7.54(6.7)	7.75(8.9)	9.29(10.00)	9.38(11.50)	10.89(12.18)	thiswork

다시 적정액에 염기가 더 적가되어 중화도값이 a=4에서 2차 변곡점이 생긴다. 이 반응은 전이금속이온과  $LH(OH)_2^+$  리간드가 아래 식과 같이 반응하기 때문으로 생각된다. 리간드의 페놀성 수산기의 해리는 센염기에서 일어나므로 한 개의 페놀성 수산기의 산소와 이민기 및 이차아민기의 다섯 개 질소가 결합에 참여하는 경우 수산기가 결합안된 식 (2)와 같이 표현할 수 있다. 또한 pH 10 이상에서는  $L(OH)O^-$  화학종이 존재하므로 두 개의 페놀성수산기의 산소가 결합에 참여하고, 또한 두 개의 이차아민의 질소만 참여하여 한 개의 이차아민기는 결합에 참여하지 않는 경우 식 (3)과 같이 표현할 수 있다.



즉 적정용액의 pH가 증가함에 따라 STP 리간드의 페놀성 수산기의 양성자가 해리되어 코발트(II) 및 아연(II)금속이온은 페놀성 수산기와 이온결합을 하고, 이민기 및 이차아민기의 질소와는 배위 결합을 통하여 착물이 생성되어야하므로 STP 리간드의 완전 중화에 5 mole의 염기가 요구되나 4 mole의 염기만 적가되어도 착물 생성이 완료됨을 알 수 있다. 즉 a=4 이상일 때에 코발트(II) 및 아연(II)금속이온과 STP

리간드의 결합비값은 구리(II) 및 니켈(II)금속이온과 같은 1:1의 비율의 착물이 각각 생성됨을 알 수 있다.

전위차 적정실험을 통하여 얻은 적정액의 수소이온 농도의 변화값을 BEST 프로그램에 입력하여 코발트(II) 및 아연(II)금속이온 착물의 안정도상수값을 구하고, 전위의 구리(II) 및 니켈(II)금속이온의 착물 안정도상수값도 같이 Table 1에 수록하였다. 또한 코발트(II), 니켈(II), 구리(II) 및 아연(II)금속 원소의 d궤도의 전자수 증가에 따른 착물의 안정도상수값의 특징을 서로 비교 검토하기 위해 각 착물의  $\log K_{ML}$ 값 대 d궤도의 전자수의 상관관계를 Fig. 3에 수록하였다. Table 1와 Fig. 3의 결과에서와 같이 전이금속착물의 안정도상수값( $\log K_{ML}$ )은 리간드 분자 중 이민기의 질소 주개 원자수와 고리길이가 커짐에 따라 증가하였다. 이때 코발트(II) 및 아연(II)금속이온 착물의 안정도상수값이 주개 원자수는 같으나 고리길이가 긴 SPD보다 고리길이가 작은 SED의 착물의 안정도상수값이 큰 것은 SED보다 SPD 리간드가 착물을 생성하기 위해 리간드의 휘어짐에 입체장해를 더 크게 받기 때문이다. 그 예로 프로필기를 4개 에틸렌기를 1개 가진 4,8,11,15-tetraazaoctadecane-1,18-diamine과 에틸렌기를 5개 가진 N,N'-dimethyl-3,6,9,12-tetraazatetradecane-1,14-diamine은 모두 여섯자리 질소 주개원자를 가지는 리간드로 전이금속이온과 1:1 착물을 이룰 때 그 안정도상수값이 에틸렌기를 가지는 리간드가 더 큰 값을 가짐을 알 수 있다.<sup>17</sup> 또한 금속 원소의 d궤도의 전자수가 증가함에 따라 착물의  $\log K_{ML}$ 값이 코발트(II) < 니켈(II) < 구리(II) > 아연(II) 금속 원소의 순서로 Irving-Williams 서열과 잘 일치하여 증가됨을 알았다.

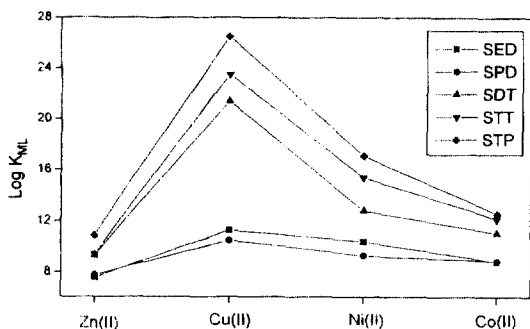


Fig. 3. Variation of stability constants of SED, SDP, SDT, STT and STP chelates according to the type of divalent transition metal ions.

## 참 고 문 헌

1. D. Chen, A. E. Martell and Y. Sun, *Inorg. Chem.*, **28**, 2647(1989).

2. E. I. Ochiai, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 1727(1973).
3. D. Chen and A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, **26**, 1026(1987).
4. A. Giacomelli, T. Rotunno and L. Senatore, *Inorg. Chem.*, **24**, 1303(1985).
5. C. S. Marvel, S. A. Aspey and E. A. Dudley, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4905(1956).
6. R. S. Drago, A. Zombeck, B. B. Cordon and J. H. Gaul, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7580(1981).
7. V. M. Kothari and J. J. Tazuma, *J. Mol. Catal.* **41**, 180(1976).
8. C. Busetto, C. Neri and N. Palladino, *Inorg. Chim. Acta*, **5**, 129(1971).
9. A. Chakravorty and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **3**, 1521(1964).
10. J. D. Lamb, R. M. Izatt, C. S. Swain and J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 47(1980).
11. A. Bencini, A. Bianchi, V. Fusi, P. Paoletti, B. Valtancoli, A. Andres, J. Aragón and E. G. Wspana, *Inorg. Chim. Acta*, **204**, 221(1993).
12. J. Aragón, A. Bencini, A. Bianchi, E. G. España, M. Micheloni, P. Paoletti, J. A. Ramirez and A. Rodriguez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3077(1991).
13. J. Aragón, A. Bencini, A. Bianchi, E. G. España, M. Micheloni, P. Paoletti, J. A. Ramirez and P. Paoli, *Inorg. Chem.*, **30**, 1843(1991).
14. R. J. Motekaitis, A. E. Martell and D. A. Nelson, *Inorg. Chem.*, **23**, 275(1984).
15. S. D. Kim, G. H. Jang, J. K. Kim, S. W. Lee and J. J. Joung, *Anal. Sci. & Tech.*, **9**, 345(1996).
16. S. D. Kim, J. K. Kim and S. G. Roh, *Anal. Sci. & Tech.*, **10**, 246 (1997)
17. J. A. Aguilar, A. Bianchi, E. G. España, S. V. Luis, J. M. Llinares, J. A. Ramirez and C. Soriano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 637(1994).
18. R. J. Motekaitis, A. E. Martell and ED. A. Nelson, *Inorg. Chem.*, **23**, 277(1984).
19. J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", McGraw-Hill book Company (1985).