

## 수용액 중의 중금속 ( $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Cu^{2+}$ )이온 분리를 위한 티오펜 및 퓨란기를 포함하는 리간드들의 합성과 착화합물의 안정도상수 결정

김 준 광 · 김 정 성

대구대학교 사범대학 과학교육학부

(2003년 12월 2일 접수; 2004년 4월 12일 채택)

### Synthesis of Ligands Containing Thiophene- or Furan- groups and Determination of Stability Constants of Chelating Compounds for Removal of Heavy Metals ( $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Cu^{2+}$ ) in Aqueous Solution

Jun-Kwang Kim and Jung-Sung Kim

Department of Science Education, Taegu University, Gyeongsan 712-714, Korea

(Manuscript received 2 December, 2003; accepted 12 April, 2004)

The thiophene or furan-containing hexadentate ligands 1,12-bis (2-thiophene)-2,5,8,11-tetraazadodecane(Thiotrien · 4HCl) and 1,12-bis (2-furan)-2,5,8,11-tetraazadodecane(Furatrien · 4HCl) were synthesized as their tetrahydrochloride salt and characterized by EA, IR, NMR, and Mass spectrum. Their protonation constants ( $\log K_{nH}$ ) and stability constants ( $\log K^M_L$ ) for  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  ions were determined in aqueous solution by potentiometry and compared with 1,12-bis(2-pyridyl)-2,5,8,11-tetra-azadodecane(Pytrien) of pyridyl-containing ligand. The effect stability constants of ligands and metal ion for removal of heavy metals in aqueous solution were described.

Key Words : Potentiometry, Stability constants, Thiophene, Pyridyl

#### 1. 서 론

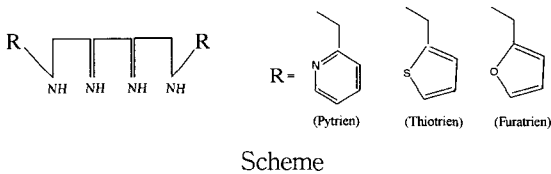
최근 산업사회의 급진적인 발달과 도시화, 인구증가 및 생활수준 향상으로 인한 폐기물 발생량이 증가되고 있다. 이와 같이 일반산업 및 원자력 산업 등에서 생성되는 폐액중에 유해 중금속의 제거와 부식성 음이온의 제거, 유기금속의 정제 및 고순도 분리와 회수 방사성 폐기물 처리 등에 관심이 고조되고 있다. 특히 도시 하수에서는 부식 수도관에서 구리, 납, 아연, 카드뮴이 함유되어 있다<sup>1)</sup>. 수중에 중금속들은 용해상태 또는 불용해 상태로 아니면 유기금속상태나 침전 또는 흡착된 형태로 존재하고 있고 이렇게 다양한 형태로 존재하는 중금속을 처리 제거하기 위해서는 처리 가능한 상태로 변형시

키든지 그 상태로 처리할 수 있는 방법을 선택하여야 한다<sup>2)</sup>. 일반적으로 폐수 용수내의 중금속 제거 방법으로 이온교환법<sup>3,4)</sup>, 활성탄 흡착법<sup>5,6)</sup>, 침전법<sup>7)</sup>, 킬레이트 흡착법<sup>8~10)</sup> 등이 사용되고 있다.

본 연구에서는 수용액 중의 금속이온들과 킬레이트 착화합물을 잘 형성하는 리간드를 합성하고 이런 리간드를 여러 가지 지지체에 도입시킨 킬레이트 수지를 개발하기 위해 선행되는 과정이다<sup>11~13)</sup>. Pytrien 분자구조에서 지방족사슬의 질소와 방향족 피리딘의 질소를 가진 질소-질소계, 방향족에서 황을 포함하는 Thiotrien의 질소-황계, 및 Furatrien의 질소-산소계 리간드를 지지체에 도입시켜 수용액 내에서 어떤 특정한 pH에 따라 금속을 선택적으로 흡착 분리할 수 있는 기본 연구가 착물의 안정도상수값에 기인된다. 따라서 수용액에서 리간드들의 산-염기 거동과 금속이온과의 착물 관계를 pH별로 고찰할 수 있는 장점이 있다. 리간드들은 전에 합성

Corresponding Author : Jung-Sung Kim, Department of Science Education, Taegu University, Gyeongsan 712-714, Korea  
Phone : +82-53-850-6984  
E-mail : jskim2@taegu.ac.kr

보고된 두 개의 피리딘기를 포함하는 여섯 자리 폴리아민 리간드 1,12-bis(2-pyridyl)-2,5,8,11-tetraazadodecane<sup>14,15)</sup>와 두 개의 피리딘기 대신 티오펜기를 포함하는 1,12-bis(2-thiophene)-2,5,8,11-tetraazadodecane(Thiotrien·4HCl)와 퓨란기를 포함하는 1,12-bis(2-furan)-2,5,8,11-tetraazadodecane(Furatrien·4HCl)을 합성하여 피리딘기, 티오펜기, 및 퓨란기에 따른 양성자 해리상수값(log<sub>10</sub>K<sub>a</sub>) 특성과 증속속(II)이온과의 안정도상수값(logK<sub>ML</sub>)을 비교 검토하였다.



## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시약 및 기기

각 리간드들의 합성에 사용한 triethylenetetramine, 2-thiopenecarboxaldehyde 및 2-furaldehyde는 aldrich 제 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 염기는 KOH를 사용하였고, 지지전해질 및 완충용액을 만드는데 사용된 시약은 Merck제 또는 Junsei제 특급시약을 사용하였다. 적외선 스펙트럼은 Shimadzu사의 FT-IR 8201 적외선 분광광도계를 이용하여 결과를 얻었으며, C.H.N원소분석은 Carlo Erba사의 원소분석기 1106을 이용하였다. NMR 스펙트럼은 Bruker사의 AM300 FT-NMR Spectrometer를 사용하여 얻었으며, 질량스펙트럼은 Kratos사의 GC-Mass Spectrometer를 사용하여 결과를 얻었다. 합성된 리간드들의 양성자 해리상수 및 착물의 안정도 상수는 Metrohm 665 Dosimat자동적정기와 Metrohm 682 pH 미터를 이용하여 전위차 적정법으로 pH를 측정하였다. 항온은 Metrohm 항온셀과 Jeio Tech사의 RC-10V항온조를 사용하여 측정용액의 온도를 25 °C ± 0.1로 고정시켜 측정하였다.

### 2.2. 리간드 합성

1,12-bis(2-thiophene)-2,5,8,11-tetraazadodecane-tetrahydrochloride (Thiotrien·4HCl):

무수에탄올 (25 mL)에 triethylenetetramine (1.46 g, 0.01 mole)을 넣은 다음 질소 기류하에서 2-thiopenecarboxaldehyde (2.16 g, 0.02 mole)을 서서히 넣는다. 이 용액을 6시간 환류 시키면 노란색의 혼합물이 얻어진다. 이 노란색의 혼합물을 메탄올(100 mL)에 희석시킨 후 NaBH<sub>4</sub> (1.51 g, 0.04 mole)를 냉각시키면서 조금씩 넣는다. 12시간 동안 반응시킨 후 염산으로 pH 7~8까지 중화시키면 흰색의 침전물이 생

성된다. 이를 여과하고 여액에 다시 진한 염산으로 pH 1이 되도록 하여 4°C이하 하루 묵힘을 하면 흰색분말의 Thiotrien·4HCl이 생성된다. 이 생성물을 메탄올에 몇 번 세척하여 진공 데시케이터 속에 건조시켰다.

Yield: 3.2 g, 66% Anal. Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>: C, 39.68; H, 6.20; N, 11.57%. Found: C, 42.02; H, 5.39; N, 12.06%. <sup>1</sup>H-NMR(D<sub>2</sub>O/DMSO-d<sub>6</sub>): 6.98, 7.15, 7.40 ppm (thiophene 3H), 4.25 ppm (thiophene-CH<sub>2</sub>-N 2H), 2.95~3.25 ppm (aliphatic protons 6H). <sup>13</sup>C-NMR(D<sub>2</sub>O/DMSO-d<sub>6</sub>): 129.09, 130.13, 132.23, 132.31 ppm (thiophene carbons), 49.97 ppm (thiophene-CH<sub>2</sub>-N), 46.29, 45.74, 43.38 ppm (aliphatic carbons). Mass spectrum (m/e): 338 [Mw-4HCl].  $\Lambda_{M, \Omega}^{-1} M^{-1} cm^{-2}$ : 531 (H<sub>2</sub>O). IR(KBr)  $\nu$  N-H 3380 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  C-N 1180 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  C=C 1610 cm<sup>-1</sup>.

1,12-bis(2-furan)-2,5,8,11-tetraazadodecane-tetrahydrochloride (Furatrien·4HCl):

무수에탄올(25 mL)에 triethylenetetramine (1.46 g, 0.01 mole)를 넣은 다음 질소 기류하에서 2-furaldehyde (2.61 g, 0.02 mole)을 반응시켜 Thiotrien·4HCl의 합성과 같은 방법으로 합성하였다.

Yield: 3.2 g, 75%. Anal. Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>: C, 42.49; H, 6.64; N, 12.39%. Found: C, 43.12; H, 6.97; N, 12.88%. <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O/DMSO-d<sub>6</sub>): 6.43, 6.62, 7.60 ppm (furan 3H), 4.32 ppm (furan-CH<sub>2</sub>-N 2H), 3.23~3.60 ppm (aliphatic protons 6H). <sup>13</sup>C-NMR(D<sub>2</sub>O/DMSO-d<sub>6</sub>): 112.57, 114.75, 144.95, 146.43 ppm (furan carbons), 46.12 ppm (furan-CH<sub>2</sub>-N), 43.36, 44.87, 45.00 ppm (aliphatic carbons). Mass spectrum (m/e): 306 [Mw-4HCl].  $\Lambda_{M, \Omega}^{-1} M^{-1} cm^{-2}$ : 547 (H<sub>2</sub>O). IR(KBr):  $\nu$  N-H 3420 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  C-N 1190 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  C=C 1610 cm<sup>-1</sup>.

### 2.3. 양성자 해리상수 및 안정도 상수결정

전위차 적정법으로 양성자 해리상수 및 안정도 상수를 측정하기 위하여 1.0 × 10<sup>-2</sup> M

Thiotrien·4HCl 및 Furatrien·4HCl 리간드의 농도를 사용하였고, 이때 사용된 표준염기 농도는 9.85 × 10<sup>-2</sup> M을 사용하여 적정액의 pH를 측정하였다. 적정액의 이온세기( $\mu$ )는 KNO<sub>3</sub>으로 0.1이 되게 하였고, 용액내부에 존재하는 O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 영향을 줄이기 위해서 질소 기류하에서 적정하였다. 측정된 pH값을 PUKAS 프로그램을 사용하여 해리 단계마다 양성자 해리 상수값을 계산하였고, 착물의 안정도 상수값은 리간드 농도, 금속이온 농도 및 KOH 염기 농도로부터 pH 변화 값을 측정하여 BESTA 프로그램으로 구하였다<sup>16,18,19)</sup>.

### 3. 결과 및 고찰

지방족 아민 triethylenetetraamine에 두 개의 티오펜기와 퓨란기를 포함하는 질소-황계 Thiotrien과 질소-산소계 Furatrien 여섯 자리 리간드는 반응성이 큰 일차아민에 2-thiopenecarboxaldehyde 및 2-furaldehyde을 반응시켜 두 개의 이민결합( $C=N$ )을 가진 시프염기를 얻은 후 화합물을 따로 분리하지 않고 시프염기의 이민결합을  $NaBH_4$ 로 단일 결합형태로 환원시켰다. 이는 리간드내 지방족고리와 방향족 연결고리 이중결합이 단일결합으로 인해 금속이온에 대한 분자내 회전 및 유연성이 시프염기 형태보다 있음을 알 수 있다<sup>19,20</sup>. 이 화합물들은 진한 염산을 가하여 지방족 아민 질소에 네 개의 염산염 형태로 분리하여 사용하였다.

원소분석 결과는 이론치값과 실험치값이 잘 일치하였고, 수용액에서의 몰 전도도값은 Thiotrien이 네 개의 염산염이 첨가된 값 531이고 Furatrien은 547값을 나타내었다. 질량 스펙트럼에서 네 개의 염산염은 검출되지 않았고 리간드들의 분자이온( $M^+$ ) 봉우리가 Thiotrien은 338 Furatrien은 306에서 나타났

다. Thiotrien의 241에 해당하는 기준봉우리는 thio-phen- $CH_2$ 가 떨어져 나간 라디칼에 해당되고 Furatrien의 196의 기준봉우리는 furan- $CH_2-NH-CH_2$ 이 떨어져 나간 라디칼에 해당된다. 적외선 스펙트럼에서는 시프염기의 이민기( $C=N$ )의  $1645\text{ cm}^{-1}$  신축진동이 사라지므로 이민기가 환원( $C-N$ )되었음을 알 수 있었다.

Furatrien NMR-스펙트럼은 Fig. 1에 나타내었다. 리간드들은 아민의 질소에 염산염으로 얻어져 이때 염기가 적가됨에 따라 일어나는 양성자 해리단계를 전위차법으로 측정하였다. 단계별 해리상수값  $K^n_H = [H_nL]/[H]$ 는 Table 1에 나타내었다. 이들 염산염 리간드들의 초기 수소이온 농도는 pH 2~3값으로 산성을 나타내고, 탈 수소화 형태는 질소의 염기도에 의해서 pH 9 이상이 된다. 이들 여섯 자리 리간드는 두 개의 방향족 작용기와 지방족 triethylenetetraamine이 결합한 열린 형태의 리간드로서 이차 아민에 네 개의 양성자가 있고 티오펜의 황이나 퓨란의 산소에는 첨가된 양성자가 없어 trien과 같이 네 단계의 양성자 해리상수값을 나타낸다. 그러나 피리딘기의

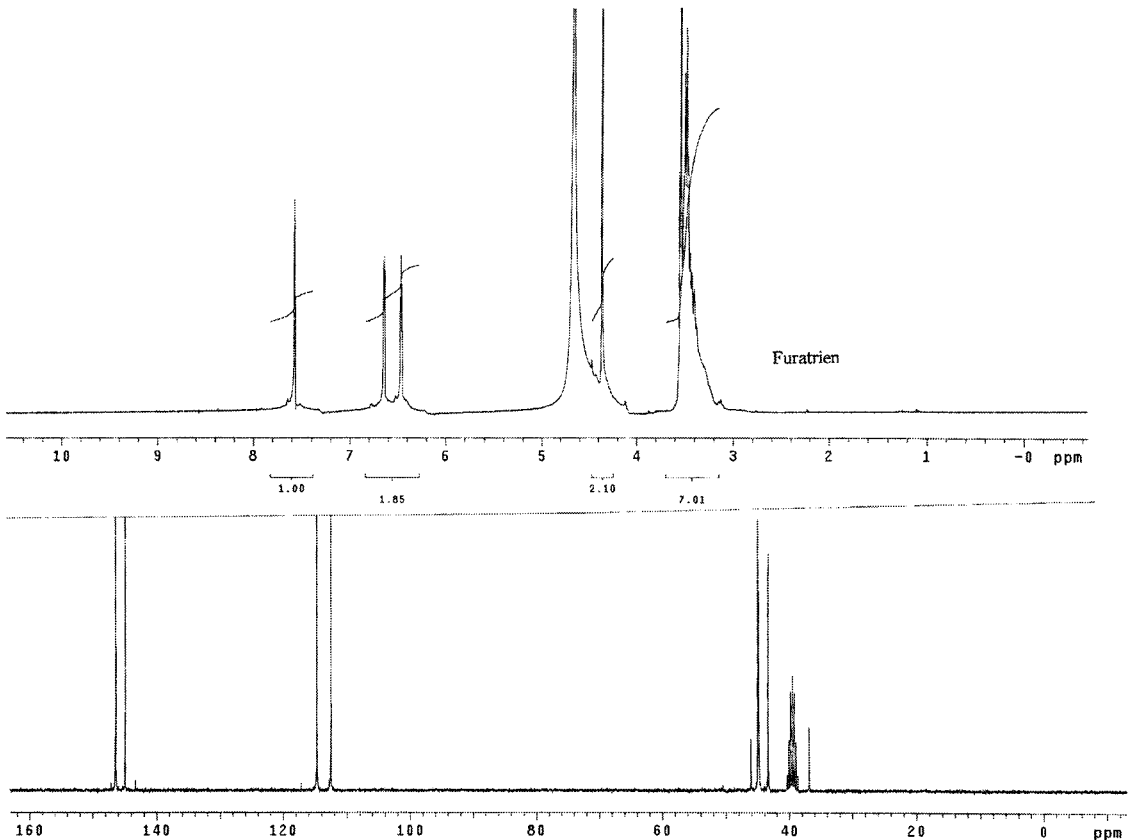


Fig. 1.  $^1H$ -NMR and  $^{13}C$ -NMR spectra of Furatrien.

Table 1. Ligands protonation constants at 25 °C in 0.10 M KNO<sub>3</sub>

Ligand	logK <sup>1</sup> <sub>H</sub>	logK <sup>2</sup> <sub>H</sub>	logK <sup>3</sup> <sub>H</sub>	logK <sup>4</sup> <sub>H</sub>	logK <sup>5</sup> <sub>H</sub>	log β
Thiotrien	9.30	8.26	5.22	3.52		26.30
Furatrien	9.43	8.45	5.43	3.88		27.19
Pytrien	9.08	8.78	7.51	5.42	2.99	33.75
Trien	9.92	9.20	6.67	3.32		29.11

\*Calculated by Fortran Program PKAS<sup>16)</sup>

질소원자는 물의 자체 해리반응으로 생성된 양성자가 첨가된다. 피리딘 질소의 양성자 해리반응은 낮은 pH 영역에 측정되어지거나 너무 작은 값으로 인해 한쪽의 양성자 해리상수값은 무시된다. 따라서 pytrien 경우 다섯단계의 해리상수값이 결정된다<sup>21)</sup>.

Trien과 Thiotrien 및 Furatrien의 전체염기도(log β)와 비교하였을 때 리간드내 티오펜기, 및 퓨란기는 지방족 아민 그룹의 전체 염기도 log 2.5 정도 감소시킨다. 이는 이들 방향족고리 작용기의 산소, 황이 전자를 끌어당기는 그룹으로 이웃에 있는 trien 분자내 질소의 염기도를 감소시키는 것을 볼 수 있다. 그리고 Thiotrien의 황과 Furatrien의 산소를 전기음 성도값으로 비교하였을 때 퓨란의 산소가 티오펜의 황보다 크지만 리간드내 전체 염기도에는 영향을 주지 못하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 Ligand·4HCl의 H<sub>4</sub>L, H<sub>3</sub>L, H<sub>2</sub>L, HL 및 L 화학종에 대한 pH별 분포곡선으로서 지방족 아민의 질소에 첨가된 양성자의 해리 분포 곡선에 해당된다. L은 리간드에 첨가된 모든 양성자가 해리된 화학종을 표현한 것이다. Thiotrien 및 Furatrien의 분포곡선의 차이를 볼 때 Thiotrien의 H<sub>2</sub>L 양쪽으로 H<sub>3</sub>L과 HL의 분포율이 Furatrien 사이의 H<sub>2</sub>L 양쪽으로 H<sub>3</sub>L과 HL 보다 대칭적으로 해리 되고 있음을 알 수 있다. pH 9에서 Thiotrien의 화학종 비율 보면 HL종이 65%, H<sub>2</sub>L 및 L종 각각 17%를 차지하고 있고 Furatrien은 HL종 38%, H<sub>2</sub>L종 30% 및 L종이 15%를 차지하고 있다.

각 리간드들의 중금속(II)이온 착물의 안정도상수값은 리간드와 금속이온 용액에 표준염기 KOH를 적가함으로 얻어지는 중화곡선으로부터 계산되어진다. Fig. 3은 대표적으로 Furatrien와 Pb<sup>2+</sup>이온과 표준염기 적정중 pH 변화에 따라 생성되는 각 화학종 분포를 곡선이다. Furatrien-Pb<sup>2+</sup> 착물의 pH 5.5에서 Furatrien의 양성자가 점점 해리 되면서 Pb<sup>2+</sup> 착물이 형성되어지고 있고 pH 8.5에서 Pb<sup>2+</sup>와 Furatrien의 완전한 1:1착물이 형성됨을 알 수 있다. 따라서 Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> 및 Zn<sup>2+</sup>이 포함되어 있는 공장폐수 및 산업폐수에서 중금속의 포획을 위한 작용기의 최적의 pH는 8.5~9.0임을 알 수 있다. 반

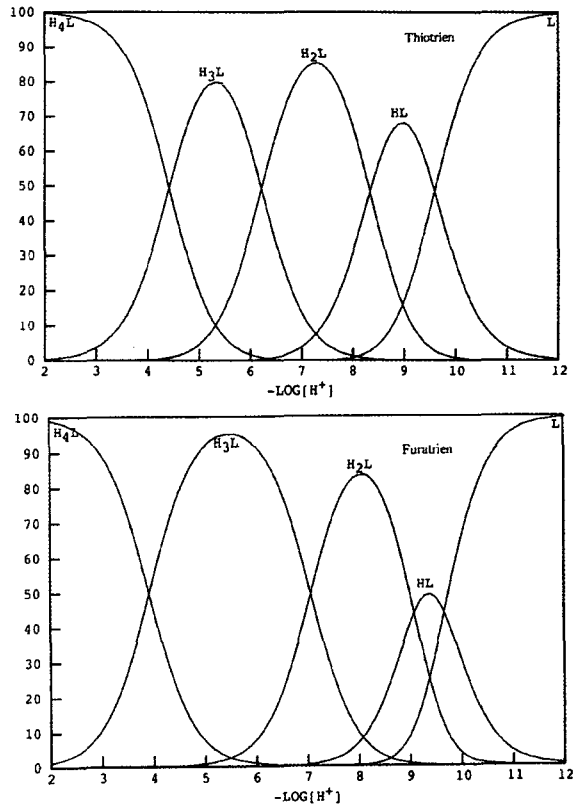


Fig 2. Relative concentrations of Thiotrien and Furatrien species formed as a function of  $-\log[H^+]$  in aqueous solutions.

면에 Furatrien-Cu<sup>2+</sup>의 경우는 다른 금속보다 훨씬 큰 안정도상수값을 갖고 있고 이것을 반영하듯 화학종 분포를 곡선에서도 pH 3에서 착물이 형성되어지면서 pH 4.5에서 완전한 착물이 형성됨을 알 수 있었다.

Pytrien, Thiotrien, Furatrien의 중금속착물의 안정도 상수값을 Table 2에 수록하였다. 이 결과와 같이 방향족 고리의 특성에 따른 여섯 자리 리간드들의 중금속(II)이온에 대한 안정도 상수값 크기는 Thiotrien < Furatrien < Pytrien 순서로 증가하였다. 금속과 리간드들간의 안정도값에 대한 일반적인 경향은 리간드의 염기도 클수록 증가한다. 따라서 Thiotrien과 Furatrien 리간드들의 착물 안정도 상수값의 특징을 보면 Table 1에서 보듯이 Thiotrien의 전체 염기도가 Furatrien 보다 log 1정도 작은 값이 금속과의 안정도 차이임을 알 수 있다. Pytrien과 금속과의 안정도값은 전체적으로 현저하게 큰 것을 볼 수 있는데 이는 전체염기도값의 영향과 더불어 Cu<sup>2+</sup> 금속에 대해서는 d-오비탈과 피리딘의 π 혹은 π\*오비탈 사이 결합이 금속과의 안정도를 높인다<sup>22)</sup>. 금

수용액 중의 중금속 ( $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ )이온 분리를 위한 티오펜 및 푸란기를 포함하는 리간드들의 합성과 착화합물의 안정도상수 결정

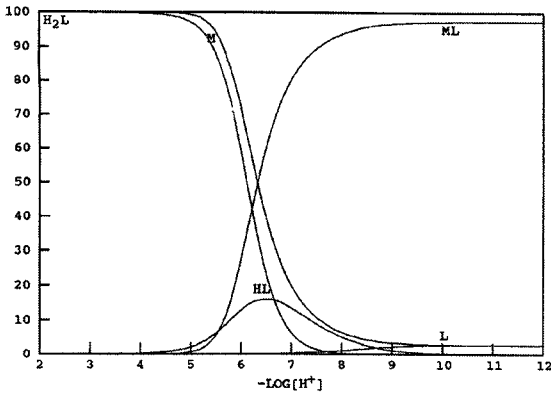


Fig. 3. Species concentration relative to  $T_{Furatrien}$  in water solution having  $q=1:1$  molar ratio of Furatrien / $Pb^{2+}$  as a function of  $-\log[H^+]$ .

Table 2. Stability constants for  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  complexes of ligands at 25 °C in 0.10 M  $KNO_3$

Ligands	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Cd^{2+}$
Pytrien	24.15	16.03	15.58	12.33
Thiotrien	17.49	11.67	9.87	6.93
Furatrien	20.38	15.37	12.09	9.70

\*Calculated by Fortran program BESTA<sup>11,16)</sup>

속 별로 각 리간드들에 대한 크기는  $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$  순으로 나타났다.

#### 4. 결론

방향족 고리의 특성에 따른 여섯 자리 질소-질소, 질소-황, 질소-산소계 리간드인 Pytrien, Thiotrien, Furatrien을 합성하였다. 합성된 리간드의 화학구조는 C.H.N 원소분석, 핵자기 공명 분광법, 적외선 분광법 및 질량분석법으로 확인하였다. 각 리간드들의 금속에 대한 전체 염기도( $\log \beta$ )값은 Pytrien > Furatrien > Thiotrien 순으로 나타났으며 이들 여섯 자리 리간드들의  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  금속이온에 대한 안정도상수 값 ( $\log K_{ML}$ ) 크기는 Pytrien > Furatrien > Thiotrien 순으로 증가하였다. 따라서 중금속이온을 포획하는데 있어서 Pytrien이 금속이온 흡착력이 가장 컸었고 표준염기 적정중 pH변화에 따라 생성되는 각 화학종 분포곡선을 통하여 일반적으로 pH 5.5에서 리간드의 양성자가 점점 해리 되면서 pH 8.5에서 완전한 1:1 착물이 형성됨을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1) Connell, D. W. and G. J. Miller, 1984, Chem-

istry and ecotoxicology of pollution, John Wiley & Sons, NY, 128pp.

- 2) Maruyama, T., S. A. Hannah and J. M. Cohen, 1975, Metal removal by physical and chemical treatment processes, JWPCF, 47(5), 962-975.
- 3) 김광수, 1988, 공업용수 처리의 이론과 실제, 기적연구사, 5pp.
- 4) 최경주, 1988, 이온교환에 의한 폐수중의 중금속 제거, 대한환경공학회지, 10(2), 25-30.
- 5) Adamski, W., 1984, Adsorption in Wastewater Treatment, Effluent and Water Treatment Journal, 34(12), 225-229.
- 6) 이종집, 유용호, 조병린, 1988, 입상활성탄에 의한 중금속 킬레이트 흡착 제거, 대한환경공학회지, 10(3), 1-15.
- 7) Tchobanoglous, G., 1988, Waste Engineering, 2nd., McGraw-Hill, 201pp.
- 8) Noyes, R., 1994, Unit Operation in Environmental Engineering, Noyes, 121pp.
- 9) 최규성, 이익희, 김용남, 1991, N,N-oxalylbis (salicylaldehyde hydrazone)과 중금속이온과의 착물 형성에 관한 연구, 대한화학회지, 35(2), 135-139.
- 10) Suzuki, M., 1994, Adsorption Engineering, Elsevier, 125pp.
- 11) 이철규, 김해중, 1998, 수용액에서 NTOE, NDOE가 결합된 Merrifield 수지를 이용한 Ag(I)의 흡착 및 분리 특성, 한국분석과학회지, 12(2), 159-165.
- 12) 김준광, 김선덕, 박면용, 1990, 디에틸렌트리아민 킬레이트수지의 합성 및 특성, 한국분석과학회지, 3(2), 203-214.
- 13) 김선덕, 박정은, 박면용, 1991, 트리에틸렌테트라아민 킬레이트수지의 금속이온 흡착 분리, 한국분석과학회지, 4(3), 311-318.
- 14) Kim, S. D., J. K. Kim and W. S. Jung, 1996, Potentiometric study of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes of pyridyl- and pyrrol-containing triethylenetetramine ligand, Bull. Korea Chem. Soc., 17(1), 80-83.
- 15) Kim, S. D., J. K. Kim and W. S. Jung., 1998, Protonation and stability constants for  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , and  $Zn^{2+}$  do two open-chain hexadentate  $N_6$  ligands containing two pyridyl groups. Crystal structures of their Ni(II) complexes, Polyhedron., 17, 1223.
- 16) Martell, A. E. and R. J. Motekaitis, 1989, Determination and Use of Stability Constants, VCH,

- New York, 12pp.
- 17) 김선덕, 김준광, 이우식, 2000, 질소-산소계 여섯 자리 리간드들의 전이금속이온 착물에 대한 전위차법 연구, 대한화학회지, 44(6), 518-525.
  - 18) Motekaitis, R. J., A. E. Martell, J. P. Lecomte and J. M. Lehn, 1983, Stabilities of mononuclear macrocyclic complexes of bisdien, *Inorg. Chem.*, 22, 609-614.
  - 19) Motekaitis, R. J., A. E. Martell and A. N. David, 1983, Formation and stability of cobalt (II) chelates of N-benzyl triamine schiff bases and their dioxygen complexes, *Inorg. chem.*, 23, 275-283.
  - 20) Arago, J., B. Andrea, B. Antonio, A. Jose and P. Paola, 1991, Interaction of "long" open-chain polyazalkanes with hydrogen and copper (II) ions, *Polyhedron.*, 30, 1843-1849.
  - 21) Harris, W. R., I. Murase, J. H. Timmons and A. E. Martell, 1978, Chelating tendencies of pyridyl-containing polyamines and oxygenation of the cobaltous complex, *Inorg. Chem.*, 17(4), 889-893.
  - 22) Timmons, J. H., R. H. Niswander, A. Clearfield and A. E. Martell, 1979, Crystal and Molecular Structure of [Co(PYDPT)]. Effect of chelate ring size on the structure and stabilities of dioxygen complexes, *Inorg. Chem.*, 18(11), 2977-2981.