

PF7) 질소-산소 계 네 자리 리간드와 Co(II), Ni(II),
Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) 착물의
안정도상수 결정 및 치환기 효과

김선덕, 이도협*

대구대학교 자연과학대학 화학·응용화학과

1. 서 론

산소-질소(N_xO_y)계 리간드는 페놀성 수산기, 이민기 및 아민 기를 가지고 있어 이온결합과 배위결합을 통하여 전이금속(II) 이온들과 착물을 잘 생성한다. 지금까지 산소-질소계 리간드와 전이금속 이온들의 착물의 특성에 관한 지금까지 연구의 예로 N_3O_3 와 N_6 계 시프염기를 환원제 $NaBH_4$ 를 이용하여 이민기를 환원시켜 여섯 자리 N_3O_3 와 N_6 계 리간드 합성하여 전위차 적정법으로 양성자 해리상수와 Co(II), Ni(II), Cu(II) 및 Zn(II) 이온들과의 착물 안정도상수 값을 구하여 보고¹되었고, 또한 네 자리 N_2O_2 계 리간드, 다섯 자리 N_3O_2 계, 여섯 자리 N_4O_2 계 및 일곱 자리 N_5O_2 계를 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 효과가 착물의 안정도상수 값에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.² Yang 등³은 tetren(triethylenetetraamine)에 3당량의 살리실 알데히드를 반응시켜 N_4O_3 계 일곱 자리 리간드를 합성하여 Gd(III), In(III), La(III) 및 Y(III) 금속 착물의 화학구조를 연구하였다. 같은 방법으로 여섯 자리 N_4O_2 계 리간드를 합성하여 Fe(III), Ga(III), 및 In(III) 금속 착물의 화학구조를 연구한 예도 있다^{4,5}. 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 별로 없다.

본 연구에서는 salen형태의 새로운 산소-질소(N_2O_2)계 네 자리 시프염기 리간드 N,N'-bis(5-X-2-hydroxybenzyl)-ethylenediamine과 전이금속 착물 안정도상수에 대한 치환기 효과의 연구⁶와 비교 검토하기 위하여 고리길이가 에틸기 대신에 벤젠링을 포함하는 N,N'-bis-(salicylaldehyde)-o-phenylenediamine 를 합성하고, $NaBH_4$ 를 사용하여 시프염기의 이민기를 환원시켜 새로운 산소-질소(N_2O_2)계 네 자리 리간드 1,2-Bis(2-amino-methyl-phenol)-benzene (H-BAB · 2HCl)의 염산염을 합성하였다. 또한 치환기를 가진 Br-BAB · 2HCl, Cl-BAB · 2HCl, CH_3 -BAB · 2HCl, CH_3O -BAB · 2HCl 및 Nap-BAB · 2HCl를 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 pH값을 이용하여 계산하였다. 이때 계산된 리간드의 양성자 해리상수 값과 전이금속(II) 이온과의 착물의 안정도상수 값 그리

고 합성된 각 리간드의 페놀기 C-O의 ^{13}C -NMR의 화학적 이동 값이 치환기 종류에 따라 서로 어떤 관계를 가지는가를 검토하였다.

2. 실험

2.1. 산소-질소(N_2O_2)계 네 자리 리간드 합성

시프염기 $\text{N,N}'$ -bis(salicylaldehyde)-*o*-phenylenediamine의 합성은 메탄올 100ml에 *ortho*-phenylenediamine(0.2M, 2.16g)를 녹이고 반응온도를 60°C 로 유지하여 교반하면서 salicylaldehyde(0.4M, 2.0mL)를 서서히 적은 방울로 가하면 반응물은 노란색을 띤다. 노란색 생성물을 계속 4시간동안 교반 반응시킨 후 반응용액을 냉장고에 보관 방치하면 노란색 결정의 salen이 합성된다. 치환기를 가진 다른 시프염기의 합성은 $\text{N,N}'$ -bis(salicylaldehyde)-*o*-phenylene-diamine의 합성과 같이 *ortho*-phenylenediamine(0.2M, 2.16g)에 5-chlorosalicylaldehyde(0.4M, 3.1g), 5-bromo-salicylaldehyde (0.4M, 4.0g), 2-hydroxy-5-methyl-benzaldehyde(0.4M, 2.7g), 2-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyde(0.4M, 2.5mL) 및 2-hydroxy-1-naphth-aldehyde (0.4M, 3.4g)를 각각 반응시켜 합성한다. 합성된 각 시프염기 리간드를 NaBH_4 로 환원시킨다. 환원된 용액에 진한 HCl를 가하여 흰색 침전물 H-BAB \cdot 2HCl를 얻는다. 또한 치환기를 가진 Br-BAB \cdot 2HCl, Cl-BAB \cdot 2HCl, CH_3 -BAB \cdot 2HCl, CH_3O -BAB \cdot 2HCl 및 Nap-BAB \cdot 2HCl의 합성은 H-BAB \cdot 2HCl와 같이 NaBH_4 를 사용하여 이민기를 이차 아민기로 환원 시켜 합성하였다.

2.2. 전위차 적정 법을 이용한 리간드의 양성자 해리상수 결정

리간드의 양성자 해리상수 값을 얻기 위한 실험은 합성된 리간드 H-BAB \cdot 2HCl, Br-BAB \cdot 2HCl, Cl-BAB \cdot 2HCl, CH_3 -BAB \cdot 2HCl, CH_3O -BAB \cdot 2HCl 및 Nap-BAB \cdot 2HCl를 각각 수용액에 녹여 $5.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 이 되도록 만들어 0.1 M KOH 수용액으로 전위차 법으로 적정하여 적정 중 변화되는 pH값을 측정하였다. 이때 적정용액의 이온세기(μ)는 0.1M KNO_3 로 0.1이 되게 하였다. 적정용액 내부에 존재하는 O_2 와 CO_2 의 영향을 줄이기 위해 질소기류를 통과시켜 적정하였고, 양성자 해리상수 값 계산에 이용되는 물의 이온곱(K_w)은 $10^{-13.78}$ 값을 사용하였다.⁷ 각 리간드의 양성자 해리상수 값은 적정 중 측정된 pH값을 이용하여 Fortran 77로 만들어진 PKAS 프로그램을 사용하여 계산하였다.⁸

2.3. 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 $5.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 이 되도록 만들어 0.1 M KOH 용액으로 전위차 법으로 적정하여 변화되는 pH값을 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 $\text{p}K_w$ 값 및 적가 된 KOH 부피(mL)에 따른 pH변화 값을 기본 값으로 사용하여 BEST 프로그램으로 계산하였다.⁷

3. 결과 및 고찰

3.1. 산소-질소(N₂O₂)계 네 자리 리간드 합성

염산염 형태로 합성된 새로운 산소-질소(N₂O₂)계 네 자리 리간드 Br-BAB, Cl-BAB, H-BAB, Nap-BAB, CH₃-BAB 및 CH₃O-BAB 의 C, H, N 원소분석 결과는 실험치와 계산치가 잘 일치하였다. 적외선 흡수스펙트럼의 결과는 1640cm⁻¹근처에서 나타나는 시프염기 이민기의 흡수봉우리는 이민기가 환원되어 이차 아민기가 생성되므로 나타나지 않았다. ¹H NMR 과 ¹³C NMR 스펙트럼 결과도 벤젠기의 메틸기의 수소와 탄소의 봉우리가 전형적으로 나타났고, 질량스펙트럼의 결과도 합성된 각 리간드의 분자이온(M⁺) 봉우리와 분자의 특징을 나타내는 기준 및 분절봉우리가 나타났다.

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

3.2. 전위차 적정 법을 이용한 리간드의 양성자 해리상수 결정

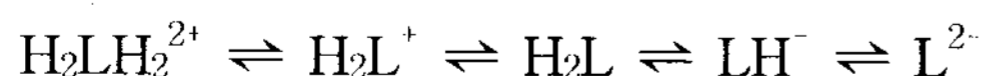
합성한 각 리간드의 양성자 단계해리상수(logK_n^H) 값은 각 리간드 수용액을 0.1M KOH 염기 표준용액으로 전위차 적정할 때 변화되는 pH값을 이용하여 PKAS 프로그램으로 계산하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Proton dissociation constants for H-BAB · 2HCl, Br-BAB · 2HCl, Cl-BAB · 2HCl, CH₃-BAB · 2HCl, CH₃O-BAB · 2HCl 및 Nap-BAB · 2HCl in water at 25°C and μ=0.1(KNO₃)

Compound	logK ₁ ^H	logK ₂ ^H	logK ₃ ^H	logK ₄ ^H	logβ ₀
Br-BAB	3.71	4.15	9.78	10.97	28.61
Cl-BAB	4.15	4.77	10.17	11.52	30.61
H-BAB	4.77	5.15	10.33	11.75	32.00
Nap-BAB	4.89	5.52	10.58	11.78	32.77
CH ₃ O-BAB	4.99	5.77	10.87	11.84	33.47
CH ₃ -BAB	5.01	5.98	11.05	11.99	34.03

* Calculated by Fortran program PKAS

Table 1의 결과에서와 같이 양성자 단계해리반응은 4단계로 일어남을 알 수 있다. 이때 합성된 각 리간드는 2개의 페놀성 수산기와 2개의 이차 아민에 각각 HCl의 염산염 형태로 첨가되어 있는 상태이므로 H₂LH₂²⁺로 표시할 수 있다.



이때 양성자 단계 해리반응을 고찰하여 보면 이차 아민 기에 첨가되었던 2개의 양성자가 먼저 해리되고, 다음으로 페놀성 수산기의 2개 양성자 해리가 각각 일어나 위와 같이 4 단계 해리반응이 일어날 것이다.

3.3. 전위차 적정 법을 이용한 전이금속 착물의 안정도상수 결정

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

Ligand		Br-BAB	Cl-BAB	H-BAB	Nap-BAB	CH ₃ O-BAB	CH ₃ -BAB
Metal ion							
Cu(II)	logK _{MLH}	8.36	8.53	10.61	11.15	11.45	11.55
	logK _{ML}	13.59	13.97	15.59	15.26	16.35	16.38
	logβ _s	21.95	22.50	26.20	26.41	27.80	27.93
Ni(II)	logK _{MLH}	7.81	8.25	8.88	9.26	10.12	10.41
	logK _{ML}	13.03	13.88	14.58	14.88	15.16	15.38
	logβ _s	20.84	22.13	23.46	24.14	25.28	25.79
Co(II)	logK _{MLH}	6.75	7.36	8.78	9.08	10.04	10.38
	logK _{ML}	12.55	13.31	13.48	14.13	14.54	15.26
	logβ _s	19.30	20.67	22.26	23.21	24.58	25.64
Zn(II)	logK _{MLH}	6.48	6.82	8.63	8.81	10.13	10.70
	logK _{ML}	11.71	12.98	13.48	13.73	14.51	15.40
	logβ _s	18.19	19.80	22.11	22.54	24.64	26.10
Pb(II)	logK _{MLH}	6.63	6.89	8.31	8.41	9.91	10.28
	logK _{ML}	11.63	12.78	13.39	13.62	13.89	14.69
	logβ	18.26	19.67	21.70	22.03	23.80	24.97
Cd(II)	logK _{MLH}	6.59	7.51	7.88	9.20	9.90	10.41
	logK _{ML}	11.49	12.59	13.08	13.29	13.73	14.59
	logβ _s	18.08	20.10	20.96	22.49	23.63	25.00

* Calculated by Fortran program BEST⁷

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(logK_{MLH} 및 logK_{ML}) 값을 계산하여 수록하였다. Table 2의 결과와 같이 전이금속 이온들의 착물 안정도상수(logK_{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 전이금속이온 사이의 총괄 착물 안정도상수(logβ_s) 값의 크기순서는 Br-BAB < Cl-BAB < H-BAB < Nap-BAB < CH₃O-BAB < CH₃-BAB 로 나타났다.

결과에서 전이금속 착물의 안정도상수(logK_{ML}) 값은 치환기들의 종류 및 위치에 따라 크게 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 이때 각 착물 안정도상수(logK_{ML}) 값은 리간드의 양성

자 해리상수 값을 이용하여 계산하기 때문에 총괄 양성자 해리상수 값이 가장 큰 CH₃-BAB와 CH₃O-BAB가 가장 큰 값으로 나타났다. 그 이유는 음의 Hammett 치환기 상수(σ_p) 값을 나타내는 CH₃-BAB와 CH₃O-BAB의 메톡시기와 메틸기는 전자를 밀어 주어 페놀성 수산기의 산소에 전자밀도가 증가하게 하여 염기도를 증가시켜 전이금속 이온들과 착물을 잘 생성하는 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. H. K. Lin, 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) complex Trans. Met. Chem., 27, 384-389.
2. S. D. Kim, K. H. Jang and J. K. Kim, 1998. Syntheses of New Nitrogen-Oxygen Multidentate Ligands and Their Stability Constants of Transition Metal(II) Ions J. Kor. Chem. Soc., 42(5), 539-548.
3. L. W. Yang, S. Liu, S. Weng, S. Rettig and C. Orvig, 1995. Complexes of Trivalent Metal Ions with Potentially Heptadentate N₄O₃ Schiff Base and Amine Phenol Ligands of Varying Rigidity, Inorg. Chem., 34, 2164-2178.
4. E. Wong, S. Lin, T. Lugger, F. E. Hahn and C. Orvig, 1995. Hexadentate N₄O₂ Amine Phenol Complexes of Gallium and Indium, Inorg. Chem., 34, 93-101.
5. C. J. Bannochi and A. E. Martell, 1991. Synthesis, Separation, and Equilibrium Characterization of Racemic and Meso Forms of a New Multidentate Ligand: N,N'-Trimethylenebis[2-(2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)glycine], TMPHPG, Inorg.Chem., 30, 1385-1392.
6. S. D. Kim and G. R. Jin, 2006. Synthesis of new N₂O₂ tetradentate ligand and the substituent effect on the stability constants of the transition metal complex, Anal. Scie & Tech., 19(2), 131-141.
7. R. J. Motekaitis and A. E. Martell, 1992. Stabilities of metal complexes of the meso and ss isomers of oxylisuccinic acid, Inorg. Chem., 31, 11-15.
8. A. E. Martell and R. J. Motekaitis, 1992. 'Determination and Use of Stability Constant', 2nd Ed. VCH, N. Y.