

## 수용액상에서 Infrared Spectra를 이용한 Butyldithiodiacetic Acid, Benzmethyldithiodiacetic Acid, Cyclohexyldithiodiacetic Acid의 특성에 관한 연구

都吉明\* · 金日出 · 崔普鎭  
경남대학교 자연과학대학 화학과  
(1994. 11. 18 접수)

### Characterization of Butyldithiodiacetic Acid, Benzmethyldithiodiacetic Acid and Cyclohexyldithiodiacetic Acid used Infrared Spectra in Aqueous Solution

Kiel-Myung Doh\*, Ill-Chool Kim, and Bo-Yong Choi  
Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea  
(Received October 18, 1994)

**요 약.** 수용액상에서 BUDDA(Butyldithiodiacetic acid), BMDDA(Benzmethyldithiodiacetic acid), CHDDA(Cyclohexyldithiodiacetic acid)의 IR 스펙트라는 다양한 pH값에서 보고되어진다. 이온화된 carboxyl group과 비이온화된 carboxyl group의 비대칭 신축진동 흡수띠 차이를 이용하여 free-ligand의 구조를 추정한다. 또한 이들 연구의 접근은 리간드의 IR 스펙트라와 전위차 적정법을 이용하여 얻어진 pK<sub>a</sub>값을 비교함으로써 설명된다.

**ABSTRACT.** Infrared Spectra of aqueous solution of BUDDA(Butyldithiodiacetic acid), BMDDA(Benzmethyldithiodiacetic acid), and CHDDA(Cyclohexyldithiodiacetic acid) are reported at various pH values. On the basis of the antisymmetric stretching bands of the ionized and un-ionized carboxyl group, the structures of the free-ligand are inferred. A approach to the study of these structures are compared with the results of potentiometric titration curve and IR Spectra studies.

#### 서 론

수용액에서 dithiodiacetic acid계 리간드와 금속과의 킬레이트형 착물을 형성할 때 그 구조적인 특성 연구는 pH에 따른 리간드의 IR 스펙트라 연구와 전위차 적정곡선의 결과를 비교함으로써 설명되어질 수 있다.

수용액상에서 리간드에 대한 IR 스펙트라는 리간드에서 제공되어지는 구조적 정보는 물론 더 나아가 새로운 실험적 기술을 제공하기 때문에 흥미롭다.<sup>1</sup> IR 스펙트라에서 얻어진 어떤 구조적 정보는 dithiodiacetic acid계 금속킬레이트 화합물에 있어서 여러 가지 금속이온과 금속킬레이트 형성에 관한 정보를

제공하므로 화합물 형성에 이용되어질 수 있다.<sup>2,3</sup> 비록 수용액에서 전위차 측정이 용액평형에 대한 여러 가지 값진 정보를 제공하지만 반응하는 종들의 구조적 정보를 제공하지 못한다는 단점을 가지고 있으나 수용액상에서 pH변화에 따른 IR측정은 유기산 화합물의 탈수소화에 의한 구조적인 변화 뿐만 아니라 이들 산의 중화반응을 보다 정확히 이해하는데 많은 정보를 제공할 수 있다는 잇점이 있다.

#### 실 험

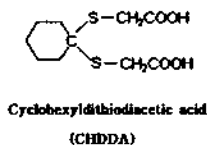
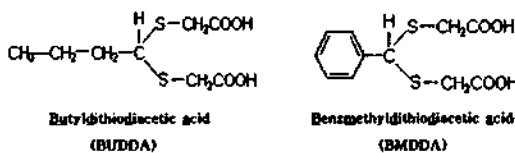
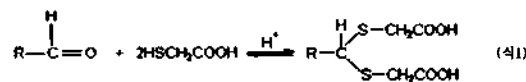
**시약 및 기기.** 본 실험에 사용된 시약은 Aldrich, Junsei 특급 시약을 정제하지 않고 사용하였다. 적

외선 흡수 스펙트럼은 Hitach 270-30, 녹는점 측정은 Electrothermal 기기를 사용하였다. IR에 사용한 Window는 HORIBA사에서 제공된 size 30×3인 KRS-5를 사용하였으며, 모든 수용액은 Aldrich사의 Deuterium Oxide(99.9%)를 사용하였다.

**전위차 적정.** pH meter는 두 완충용액(pH 7.00, pH 4.00)을 사용하여 보정하였으며, 모든 측정시 이온세기기는 KCl로  $\mu=0.1$ 이 되도록 했다.  $pK_a$  결정은 수용액에서 농도를  $2.0 \times 10^{-3}$  M, 25°C로 실시하였다. 적정에 사용된 산과 염기는 0.1 M HCl 또는 0.1 M NaOH를 사용하였다. 전극은 Glass와 Calomal 전극으로된 ORION사의 Model 520A pH meter로 측정했고, ORION사의 표준 완충용액으로 보정했다.  $pK_a$ 값은 Arthur E. Martell이 사용한 방법인 "BEST" 프로그램을 이용하여 값을 결정하였다.

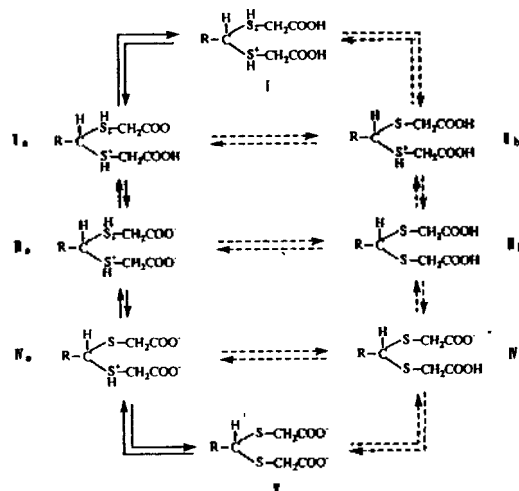
**IR 측정.** 이용된 모든 리간드의 농도는 5~15% (w/w) 범위에서  $D_2O$  수용액을 이용하여 IR 영역 1900~1400  $cm^{-1}$  파수에서 측정하였다. pH 조절은  $D_2O$ 를 용매로한 1 M-NaOH, 1 M-HCl로 조절하였으며 IR에 사용한 Window는 KRS-5(TlBr + TlI)를 사용하였다.

**리간드 합성.** 리간드의 합성은 식 (1)과 같이 알데히드 및 케톤종과 mercaptoacetic acid의 몰비율 1:2로 하여 stirring시키면서 촉매로 소량의 HCl를 가하면 점성이 증가하면서 서서히 흰색 분말이 얻어진다.<sup>45</sup> 수득율은 90% 이상이며 물로 재결정하여 적외선 스펙트럼과 녹는점 측정 등으로 확인했다. 본 실험에 사용된 리간드는 아래와 같다.



## 결과 및 고찰

**BUDDA.** Scheme 1에서 보여진 것처럼 수용액에서 BUDDA(Butyldithiodiacetic acid) 리간드는 8개의 가능한 종이 있다. 이들 종의 상호변환을 구별하기 위하여 pH에 따른 IR 스펙트라를 측정했으며 또한 전위차 적정법으로 얻은 data를 "BEST" 프로그램을 이용하여 pH변화에 따른 우세종을 구했다. 이미 잘 알려진 바와 같이 이온화되지 않은 Carboxyl group의 비대칭 신축 진동은 1730~1700  $cm^{-1}$ 에서 흡수 피크가 나타나는 반면에 이온화된  $COO^-$  음이온의 비대칭 신축 진동은 1620~1580  $cm^{-1}$  부근에서 흡수 피크가 생긴다.<sup>67</sup> 따라서 전위차 적정의 결과들과 함께 다양한 pH값에서의 우세한 종들은 Table 1, Fig. 1, 2에 나타내었다. pH가 0.62로 극히 낮은 상태에서는 양성자가 Carboxyl group과 황에 완전히 붙어 있는 형태로 1705  $cm^{-1}$  부근에 단지 하나의 피크만 나타나는데 이것은 I의 단계로 이온화되지 않은  $COOH$ 에 의한 것이다.<sup>8</sup> 그러나 pH 0.95에서는 1705  $cm^{-1}$ 와 1630  $cm^{-1}$  부근에서 두 개의 흡수 피크가 나타나는데 이는 이온화되지 않은  $COOH$ (1705  $cm^{-1}$ )와 이온화된  $COO^-$ (1630  $cm^{-1}$ )에 의한 각각의 피크이다. 또한 조금씩 pH를 1.63으로 증가시키므로 이온화된  $COO^-$ 가 점점 많아져서 1705  $cm^{-1}$  부근의 피크는 사라지고 1630  $cm^{-1}$  부근의 피크는 커지는 것이 관찰되어진다. 이것은 이온화되지 않은  $COOH$ (1705  $cm^{-1}$ )는 모두 사라지

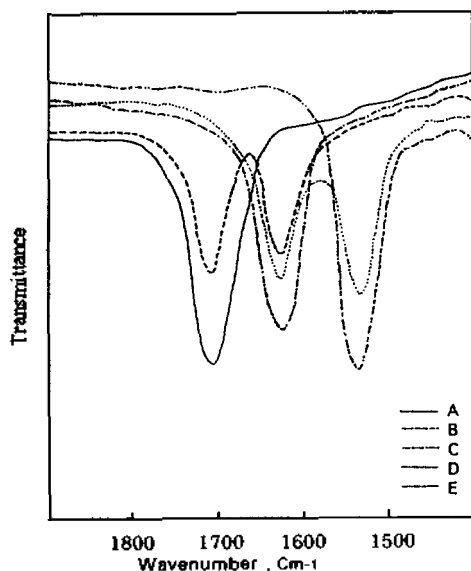


Scheme 1. Solution equilibria of dithiodiacetic acid.

Table 1. Antisymmetric carboxyl absorption bands of BUDDA as a function of pH (Observed bands  $\text{cm}^{-1}$ )

pH	COOH	COO <sup>-</sup>	COO <sup>-</sup>	Predominant species
0.62	1705	-	-	I
0.95	1705	1630	-	II <sub>0</sub>
1.63	-	1630	-	III <sub>0</sub>
3.31	-	1630	1540	IV <sub>0</sub>
5.78	-	-	1540	V

BUDDA: Butyldithiodiacetic acid.

Fig. 1. IR spectrum of BUDDA in D<sub>2</sub>O solution (concn 5%); A: pH 0.62, B: pH 0.95, C: pH 1.63, D: pH 3.31, E: pH 5.78; BUDDA: Butyldithiodiacetic acid.

고 완전히 이온화된 COO<sup>-</sup> (1630  $\text{cm}^{-1}$ )만 존재하는 상태이다. 또한 pH를 3.31로 약간씩 높이므로서 1630  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피이크는 점점 사라지고 새로운 피이크가 1540  $\text{cm}^{-1}$  부근에 나타나기 시작한다. pH 5.78에서는 1630  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피이크는 완전히 사라지고 1540  $\text{cm}^{-1}$  부근 피이크만 존재하는데 이것은 높은 pH에서 황에 존재하는 양성자가 이탈되어 보다 더 낮은 파수로 이동하여 II<sub>0</sub>가 V로 완전히 전환되었다는 것을 의미한다. 결과적으로 III<sub>0</sub>는 COO<sup>-</sup>에 의한 것이고 IV<sub>0</sub>는 두 개의 SH<sup>+</sup> 중에서 한 개의 SH<sup>+</sup>의 H<sup>+</sup>가 떨어지므로 H<sup>+</sup>가 떨어진 쪽의 COO<sup>-</sup>의 비대칭 신축 진동은 1540  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 H<sup>+</sup>가 떨어

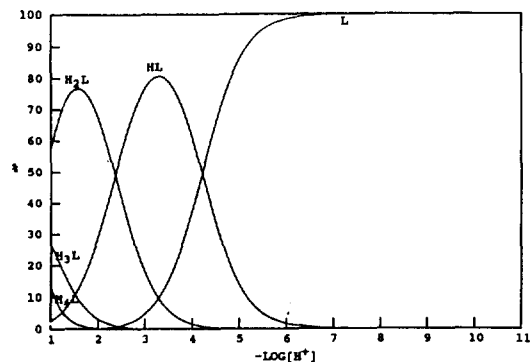


Fig. 2. Distribution diagram showing species of BUDDA as a function of pH at 25°C and 0.1M ionic strength (KCl); BUDDA: Butyldithiodiacetic acid.

지 않는 쪽의 COO<sup>-</sup>는 1630  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타나 두 상태가 같이 존재하여 평형을 이루고 있기 때문에 두 개의 피이크를 볼 수 있다. V의 경우는 두 개의 SH<sup>+</sup>의 H<sup>+</sup>가 모두 떨어지므로 1540  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 하나의 강한 피이크만이 나타나게 된다. 이는 황에 H<sup>+</sup>가 결합되어 있을 때의 Zwitter ion형이 형성되어 유발효과가 존재하지만 H<sup>+</sup> 이온이 pH 5.78 부근에서 떨어지므로 유발효과를 잃어 카르복실기의 비대칭 신축 진동이 보다 낮은 파장인 1540  $\text{cm}^{-1}$  부근까지 이동하는 것으로 추정된다. 또한 전위차 적정으로 얻은 data를 "BEST" 프로그램을 이용하여 구한 pH에 따른 우세종들과도 잘 일치함을 볼 수 있다.

**BMDDA.** 리간드 BMDDA(Benzmethylthiodithiodiacetic acid)는 Scheme 1에 나타난 것처럼 수용액에서 8개의 가능한 종을 예상할 수 있으며 Fig. 3와 Table 2는 다양한 pH값에서 비대칭 Carboxyl기의 신축진동 파수의 이동변화를 나타내었다. Table 4와 Fig. 4는 "BEST" 프로그램을 이용한<sup>12</sup> 데이터로서 IR 스펙트라와 전위차 적정법에 의해서 얻어진 결과와 서로 좋은 일치를 보여준다. 전위차 적정 데이터에서 알 수 있는 H<sub>2</sub>L<sup>2+</sup>, H<sub>3</sub>L<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>L, HL<sup>-</sup>의 pK<sub>a</sub>값은 각각 1.94, 1.99, 3.28, 4.02이다. 이러한 전위차 적정값과 Table 2의 IR 데이터 값을 비교해 보면 II<sub>0</sub>와 III<sub>0</sub>는 pH 2.08과 pH 2.76 사이에서 우세한 종으로 예상된다. 높은 pH값에서 COO<sup>-</sup> 또는 BUDDA에서와 같이 낮은 파수로 이동하는데 이것은 III<sub>0</sub>에서 IV<sub>0</sub>로 갈 때 황원소의 양전하를 잃어버린데

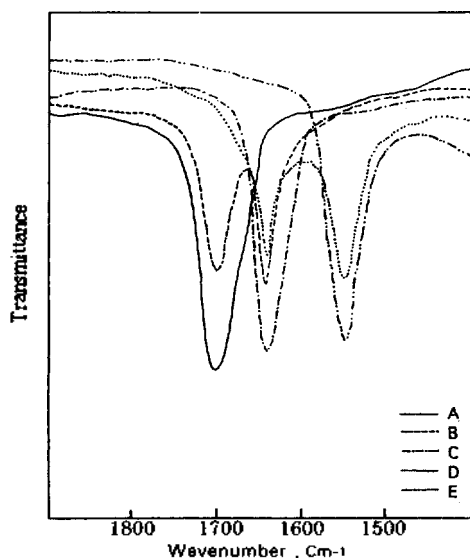


Fig. 3. IR spectrum of BMDDA in D<sub>2</sub>O solution (concn 5%); A: pH 1.04, B: pH 2.08, C: pH 2.76, D: pH 3.65, E: pH 5.49; BMDDA: Benzmethyldithiodiacetic acid.

Table 2. Antisymmetric carboxyl absorption bands of BMDDA as a function of pH (Observed bands cm<sup>-1</sup>)

pH	COOH	COO <sup>-</sup>	COO <sup>-</sup>	Predominant species
1.04	1703	—	—	I
2.08	1703	1650	—	II <sub>a</sub>
2.76	—	1650	—	III <sub>a</sub>
3.65	—	1650	1556	IV <sub>a</sub>
5.49	—	—	1556	V

BMDDA: Benzmethyldithiodiacetic acid.

기인한 것으로 황에 붙어 있는 H<sup>+</sup>이 완전히 떨어진 V종은 pH가 5.49 부근 이상에서 우세한 종이다. 이들의 종에 대한 것도 IR로 측정된 것과 전위차 적정법에 의해 얻은 값이 거의 일치하는 것을 볼 수 있다. 이들의 탈수소화 단계는 I, II<sub>a</sub>, III<sub>a</sub>와 IV<sub>a</sub> 단계를 지나서 V로 되는 것으로 생각된다. 만약 b쪽의 단계를 지나간다면 1650 cm<sup>-1</sup>의 비대칭 신축 진동은 확인할 수 없을 것이다. 이 결과는 황과 카르복실기와의 염기도차의 관점에서 볼 때도 확실히 된다. 수소가 떨어지지 않은 Carboxyl group 분자들간에 수소결합은 다른 대부분의 유기산들과 유사하며 산소에 수소결합하는 것과 유사하게 황의 수소결합은

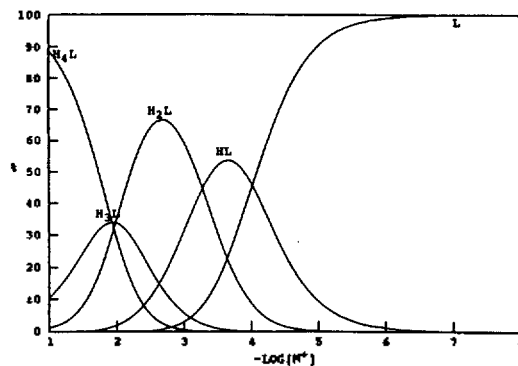


Fig. 4. Distribution diagram showing species of BMDDA as a function of pH at 25 °C and 0.1 M ionic strength (KCl); BMDDA: Benzmethyldithiodiacetic acid.

Table 3. Antisymmetric carboxyl absorption bands of CHDDA as a function of pH (Observed bands cm<sup>-1</sup>)

pH	COOH	COO <sup>-</sup>	COO <sup>-</sup>	Predominant species
0.84	1713	—	—	I
1.40	1713	1682	—	II <sub>a</sub>
2.41	—	1682	—	III <sub>a</sub>
3.19	—	1682	1546	IV <sub>a</sub>
5.60	—	—	1546	V

CHDDA: Cyclohexyldithiodiacetic acid.

로 Carboxyl 파수에 영향을 줄 것으로 가정하면 낮은 파수인 1570 cm<sup>-1</sup> 부근의 하나의 흡수띠 존재는 보다 명확해진다.

**CHDDA.** CHDDA(Cyclohexyldithiodiacetic acid) 리간드는 BUDDA, BMDDA와 같이 흥미로운 것으로 Scheme 1에 나타난 것처럼 수용액에서 8개의 가능한 종을 예상할 수 있으며 Fig. 5, Table 3은 다양한 pH값에서 비대칭 Carboxyl기의 신축진동 파수의 이동변화를 제공한다. 매우 낮은 pH 0.84에서 단지 하나의 카르복실기의 비대칭 신축 진동이 1713 cm<sup>-1</sup>에서 나타난다. 이 피이크는 I의 비이온화된 COOH group에 기인한 것이다. 그러나 pH 1.40에서 비이온화와 이온화된 Carboxyl group에 의한 피이크가 1713 cm<sup>-1</sup>와 1682 cm<sup>-1</sup>에서 나타나며 I와 II<sub>a</sub>의 부분적인 변환이 일어나는 곳이다. 그러므로 두번째 띠가 나타나는 것은 이온화된 COO<sup>-</sup> group을 가지는 종에 관한 증거를 분명하게 한다. 이 결론은 수용

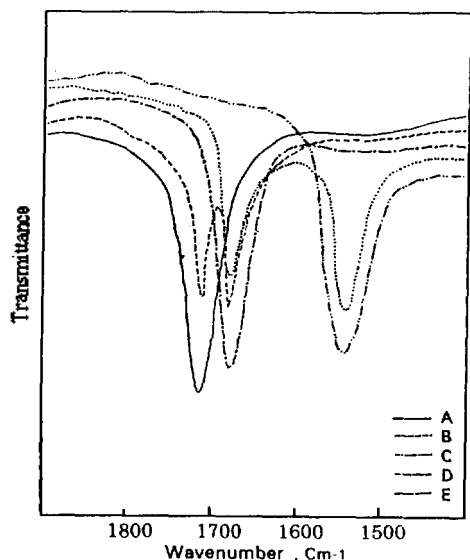


Fig. 5. IR spectrum of CHDDA in D<sub>2</sub>O solution (concn 5%); A: pH 0.84, B: pH 1.40, C: pH 2.41, D: pH 3.19, E: pH 5.60; CHDDA: Cyclohexyldithiodiacetic acid.

Table 4. Acid dissociation constants of compounds

	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>4</sub>
BUDDA	0.71	0.76	2.37	4.21
BMDDA	1.94	1.99	3.28	4.02
CHDDA	1.51	1.78	3.15	3.71

BUDDA: Butyldithiodiacetic acid, BMDDA: Benzmethylthiodiacetic acid, CHDDA: Cyclohexyldithiodiacetic acid.

액상에서 BUDDA, BMDDA 리간드에 받아들여졌던 구조의 설명과 일치하며 이것은 COOH와 RSH<sup>+</sup> group의 산도에 기초한 것이다. pH 1.40에서는 1713 cm<sup>-1</sup>의 띠는 약화된 반면에 1682 cm<sup>-1</sup>의 띠는 다소 강하다. 전위차 적정에 따르면 이 리간드의 pK<sub>a</sub>값은 1.51로 pH를 계산하면 pH 1.60으로서 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 그러므로 pH 1.60에서는 H<sub>4</sub>L<sup>2+</sup>과 H<sub>3</sub>L<sup>+</sup>가 평형상태로 존재할 것이며 IR 연구 결과에서도 I과 II<sub>a</sub>가 H<sub>4</sub>L<sup>2+</sup>과 H<sub>3</sub>L<sup>+</sup>로 각각 표현되어질 것이다(Fig. 6). Fig. 5에서 보면 pH 2.41에서 1713 cm<sup>-1</sup> 부근의 띠가 완전히 사라지고 1682 cm<sup>-1</sup>의 띠만 나타나는 것으로 보아 II<sub>a</sub>가 III<sub>b</sub>로 됨을 알 수 있는데 이 부근에서 pK<sub>a</sub>=1.78로 거의 같은 영역이다. pH 5.60에서는 1682 cm<sup>-1</sup>의 피크가 사라지고

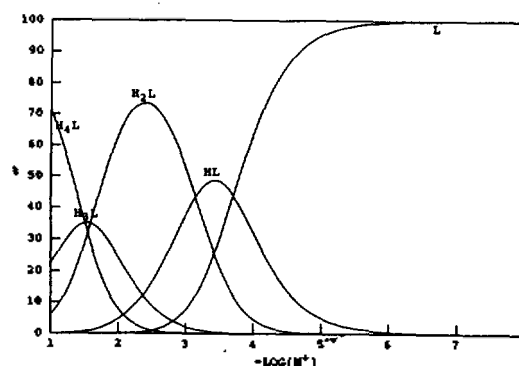


Fig. 6. Distribution diagram showing species of CHDDA as a function of pH at 25 °C and 0.1 M ionic strength (KCl); CHDDA: Cyclohexyldithiodiacetic acid.

단지 1546 cm<sup>-1</sup> 부근에 띠가 나타나는데 이는 IV<sub>a</sub>가 V로 완전히 전환되었다는 것을 의미한다. 이 파수의 이동에 대한 해석은 단지 선택적인 것으로 Carboxyl기와 SH<sup>+</sup>기의 상호 변환에 의한 것으로 추정된다.

#### 인 용 문 헌

- Kim, M. K.; Martell, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3080.
- Tomita, Y.; Ando, T.; Ueno, K. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 404.
- Kim, M. K.; Martell, A. E. *Biochemistry*. **1964**, *3*, 1169.
- Jones, M. M. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 194.
- Ritter, J. J.; Lover, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 557.
- Nakamoto, K.; Morimito, Y.; Martell, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 309.
- Tomita, Y.; Ueno, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, *36*, 1069.
- Nakamoto, K.; Morimito, Y.; Martell, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2081.
- Martell, A. E.; Motekaitis, R. J. *The Determination and use of stability constants*; VCH Publishers: New York, 1989.
- Martell, A. E.; Motekaitis, R. J. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 11.
- Martell, A. E.; Motekaitis, R. A. E. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2403.
- Martell, A. E.; Motekaitis, R. A. E. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 168.