

질소-산소계 여섯 자리 리간드들의 전이금속이온 착물에 대한 전위차법 연구

金善德* · 金俊光 · 李禹植

대구대학교 자연과학대 화학과

¹경원전문대 환경공학과

(2000. 1. 24 접수)

Potentiometric Study of Transition Metal Ions Complexes of Hexadentate(N₄, O₂) Ligands

Sun-Deuk Kim*, Jun-Kwang Kim, and Woo-Sik Lee[†]

Department of Chemistry, Taegu University, Kyongsan 712-714, Korea

[†]Department of Environment Engineering, Kyungwon College, Sunghnam 461-702, Korea

(Received January 1, 2000)

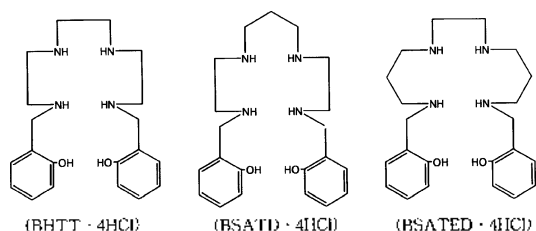
요 약. 열린 고리 형태의 질소-산소계 여섯 자리 리간드 1,13-bis(2-hydroxybenzyl)-2,5,9,12-tetraazatridecane-tetrahydrochloride(BSATD · 4HCl)와 1,14-bis(2-hydroxybenzyl)-2,6,9,12-tetraazatetradecane-tetrahydrochloride(BSATED · 4HCl)을 네 개의 염산염으로 합성하여 원소분석, 적외선 분광법, 핵 자기 공명법 및 질량스펙트럼으로 합성을 확인하였다. 합성된 리간드들의 산 해리상수값(logK_{a1})과 Cu(II), Ni(II), Co(II) 및 Zn(II)에 대한 안정도 상수 값(logK_M)을 전위차 적정법으로 구하고, 지방족 아민들의 질소 원자들 사이에 에틸렌기와 프로필기를 포함하는 리간드들의 고리길이 효과에 따른 산 해리상수 특성 및 전이금속에 대한 안정도상수값에 미치는 영향을 고찰하였다. 그리고 [Cu(BSATD)]ClO₄와 [Cu(BSATED)](ClO₄)₂ 구리(II)착물을 합성하여 그 성질을 알아보았다.

ABSTRACT. The open-chain hexadentate N₄, O₂ ligands 1,13-bis(2-hydroxybenzyl)-2,5,9,12-tetraazatridecane-tetrahydrochloride (BSATD·4HCl) and 1,14-bis(2-hydroxybenzyl)-2,6,9,12-tetraazatetradecane-tetrahydrochloride (BSATED·4HCl) have been synthesized as their tetrahydrochloride salt and characterized by EA, IR, NMR and Mass. Their proton dissociation constants(logK_{a1}) and stability constants(logK_M) for Cu(II), Ni(II), Co(II), and Zn(II) ions were determined in aqueous solution by potentiometry and compared with those of analogous N₄,O₂ ligands contain ethylenic spacers or propylenic spacers, which make six-membered chelate rings between the aliphatic nitrogen atoms. Synthesis and characterization of [Cu(BSATD)]ClO₄ and [Cu(BSATED)](ClO₄)₂ complexes are described.

서 론

지방족 아민류에 케놀기를 포함하는 여러 자리 시프 염기 리간드들은 열린 고리 형태 금속 착물로 합성되어 전기 화학적, 분광학적 및 화학구조 특성이 보고되어져 왔다.¹⁻⁸ 시프염기 형태는 일차 아민과 aldehyde와 반응하여 분자 내 이민(C-N)결합을 형성한다. 이민

의 이중결합은 그 자체가 불안정하여 수분이나 낮은 pH 영역에서는 가수분해되는 경향이 있어 리간드-반의 분리가 어려워 주로 금속 착 화합물로서 합성되어져 왔다.⁹ 최근 Kim 등에 의해 초산과 염산으로 용액의 pH를 조절하여 시프염기 리간드 염산염으로 분리하여 70% o-dioxane 비수용매에서 배위자 수에 따른 리간드들의 산 해리상수와 전이금속이온과의 안정도상수값을



비교 보고한 바있다.¹⁰ 한편 이 시프염기 리간드는 수소환원장치 또는 NaBH₄로 이민기를 환원하여 새로운 리간드를 합성할 수 있고, 이들 질소-산소계 리간드는 같은 수의 주개 원자를 가지고 있어 이민기를 포함하는 시프염기 리간드와 달리 이민기(C=N)의 이중결합이 단일 결합으로 환원(C-N)되어 분자내의 유연성을 증가시켜 금속과의 착물 안정도 상수값을 높일 뿐만 아니라 수용액에서 전위차 적정법과 분광광도법의 특징을 알아볼 수 있는 장점이 있다.^{9,11-13}

본 연구에서는 전보¹⁴에서 보고된 리간드내 지방족 아민의 사슬이 에틸렌기orman 연결된 N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-triethylenetetraamine-tetrahydrochloride (BHTE·4HCl)을 합성하고, 지방족 아민들 사이에 있는 탄소코리가 에틸렌기와 프로필기로 연결된 새로운 리간드 1,14-bis(2-hydroxybenzyl)-2,6,9,12-tetraazatetradecane-tetrahydrochloride(BSATD·4HCl)와 1,13-bis(2-hydroxybenzyl)-2,5,9,12-tetraazatridecane-tetrahydrochloride(BSATED·4HCl)을 합성하여 탄소코리의 길이 효과에 따른 BHTE, BSATD 및 BSATED 산 해리 상수값(logK_a) 특성과 전이금속(II)과의 안정도 상수값(logK_M)값을 비교 검토하였고, [Cu(BSATD)]ClO₄와 [Cu(BSATED)](ClO₄)₂ 구리 착물을 얻어 적외선 흡수 스펙트럼, 원소분석, 전자흡수스펙트럼, 볼 전도도 및 FAIB-질량분석으로부터 확인하였다.

실 험

시약 및 기기. 각 리간드들의 합성에 사용한 triethylenetetramine, N,N'-bis(2-aminoethyl)-1,3-propanediamine, N,N'-bis(3-aminopropyl)ethylenediamine 및 2-hydroxybenzaldehyde는 aldrich제 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 염기는 KOH를 사용하였고, 지지전해질 및 완충용액을 만들 때는 사용된 시약은

Merck제 또는 Junsei제 특급시약을 사용하였다. 적외선 스펙트럼은 Shimadzu사의 FT-IR 8201 적외선 분광광도계를 이용하여 결과를 얻었으며, C,H,N 원소분석은 Carlo Erba사의 원소분석기 1106을 이용하였고, 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 Dosimat(자동적정기)와 Metrohm 682 pH 미터를 이용하여 전위차 적정법으로 pH를 측정하였으며, 항온은 Metrohm 항온셀과 Jeio Tech사의 RC-10V항온조를 사용하여 측정용액의 온도를 25 °C ± 0.1로 고정시켜 측정하였다.

리간드 및 착물 합성

1,13-bis(2-hydroxybenzyl)-2,5,9,12-tetraazatridecane-tetrahydrochloride(BSATD·4HCl). 무수메탄올(25 ml)에 N,N'-bis(2-aminoethyl)-1,3-propanediamine(1.72 g, 0.01 mole)을 넣은 다음 질소 기류하에서 2-hydroxybenzaldehyde(2.21 g, 0.02 mole)을 서서히 넣는다. 이 용액을 6시간 환류 시키면 노란색의 혼합물이 얻어진다. 이 노란색의 혼합물을 메탄올(50 ml)에 희석시킨 후 NaBH₄(1.51 g, 0.04 mole)를 냉각시키면서 조금씩 넣는다. 12시간 동안 반응시킨 후 염산으로 pH 7~8 까지 중화시키면 흰색의 침전물이 생성된다. 이를 여과하고 여액에 다시 진한 염산으로 pH 1이 되도록 하여 4 °C이하 하부 냉침을 하면 흰색분말의 BSATD·4HCl이 생성된다. 이 생성물을 메탄올에 몇 번 세척하여 진공데시케터 속에 건조시켰다.

Yield: 3.14 g, 68% Anal. Calcd for C₂₁H₃₀N₄O₂Cl₄: C, 48.74; H, 6.96; N, 10.83%. Found: C, 48.38; H, 7.30; N, 10.65%. ¹H-NMR(D₂O/DMSO-d₆): 6.93, 7.31 ppm (phenol), 4.23 ppm(phenol-CH₂-N), 3.40 ppm(N-(CH₂)-N), 2.34, 3.14 ppm(N-(CH₂)-N). ¹³C-NMR(D₂O/DMSO-d₆): 112.88, 114.05, 117.92, 128.54, 129.11, 152.46 ppm (phenol), 44.65 ppm(phenol-CH₂-N), 40.36, 42.05 ppm (N-(CH₂)-N), 19.87, 39.66 ppm(N-(CH₂)-N). Mass spectrum(m/z): 372 [Mw-4HCl], λ_{max}, Ω⁻¹M⁻¹cm⁻²: 513 (H₂O), IR(KBr) ν_{N-H} 3380 cm⁻¹, ν_{C-N} 1180 cm⁻¹, ν_{C=C} 1610 cm⁻¹.

1,14-bis(2-hydroxybenzyl)-2,6,9,12-tetraazatetradecane-tetrahydrochloride(BSATED·4HCl). 메탄올(25 ml)에 N,N'-bis(3-aminopropyl)ethylenediamine(1.95 g, 0.01

mole)를 넣은 다음 질소 기류하에서 2-hydroxybenzaldehyde(2.21 g, 0.02 mole)을 반응시켜 BSATD · 4HCl의 합성과 같은 방법으로 합성하였다.

Yield: 3.21 g, 68%. Anal. Calcd for $C_{23}H_{36}N_4O_3Cl_4$: C, 49.64; H, 7.14; N, 10.53%. Found: C, 48.28; H, 7.35; N, 10.25%. 1H -NMR(D_2O -DMSO- d_6): 6.79, 7.10 ppm (Phenol), 3.97 ppm(Phenol-CH₂-N), 2.91, 3.17 ppm(N-(CH₂)₃-N), 1.87 ppm(N-(CH₂)₂-N). ^{13}C -NMR(D_2O -DMSO- d_6): 112.80, 114.32, 117.82, 128.85, 129.02, 152.28 ppm. (phenol), 44.12 ppm(Phenol-CH₂-N), 42.31 ppm(N-(CH₂)₃-N), 19.70, 40.30, 40.84 ppm(N-(CH₂)₂-N). Mass spectrum(m/e): 386[Mw-4HCl]. $A_{M, \Omega} \cdot M^{-1} \cdot cm^{-2}$: 494(H₂O). IR(KBr): ν N-H 3420 cm^{-1} , ν C-N 1190 cm^{-1} , ν C-C 1610 cm^{-1} .

[Cu(BSATD)]ClO₄. BSATD · 4HCl(0.51 g, 1 mmole)을 녹인 부수메탄올 용액(30 ml)에 sodium acetate trihydrate(0.55 g, 4 mmole)를 넣고 1시간 교반 한다. 이 혼합 용액에 Cu(OAc)₂ · H₂O(0.18 g, 1 mmole)를 녹인 후 과량의 NaClO₄를 가하고 2시간 교반 하면 용액의 색깔은 청색이 된다. 이 혼합 용액에 KOH으로 pH 10으로 조절하면 진한 연두색이 된다. 이 용액의 침전물을 걸러 내고 여과 액을 실온에 하루 방치 하면 청색 결정이 생성된다. 이 결정을 여과하여 메탄올-이세토니트릴 혼합 용액에 재결정하였다. 얻은 청색 결정은 0.11 g으로 [Cu(BSATD)]ClO₄(Fw:530.44)를 근거로 계산한 수득율은 28%이었다.

Anal. Calcd: C, 48.09; H, 5.78; N, 10.38. Found: C, 47.28; H, 5.63; N, 10.51. IR(KBr): ν N-H 3195 cm^{-1} , ν ClO₄ 1100 cm^{-1} . UV vis(acetonitril): λ_{max} , nm(ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$): 587(77). $A_{M, \Omega} \cdot M^{-1} \cdot cm^{-2}$ (acetonitril): 160. Mass spectrum(P-PAN): 434[Cu(BSATD)]²⁺, 534[Cu(BSATD)]ClO₄.

[Cu(BSATD)](ClO₄)₂. 부수메탄올(50 mL)에 N,N'-bis(3-aminopropyl)-ethylenediamine(1.95 ml, 0.01 mole)을 넣고 질소 기류 하에서 2-hydroxybenzaldehyde(2.21 g, 0.02 mol)을 서서히 넣은 다음 이 용액을 6시간 환류시킨다. 냉각 교반장치를 이용하여 NaBH₄(1.51 g, 0.04 mole)를 여러 번에 걸쳐 조금씩 넣는다. 이 혼합 용액에 Cu(OAc)₂ · H₂O(2.49 g, 0.01 mole)를 가한 다음 1시간 환류시킨다. 이 혼합 용액에 과량의 NaClO₄를 가하고 실온에 하루 묵힘을 하면 적색 결정이 생성된다. 이 결정을 메탄올-이세토니트릴 혼합 용액에

재결정 사용하였다. 생성물 결정은 1.49 g로 [Cu(BSATD)](ClO₄)₂ (Fw: 649.04)를 근거로 계산한 수득율은 23%이었다.

Anal. Calcd: C, 40.96; H, 4.65; N, 8.68. Found: C, 41.54; H, 4.29; N, 8.42. IR(KBr): ν N-H 3150 cm^{-1} , ν ClO₄ 1100 cm^{-1} . UV vis(acetonitril): λ_{max} , nm(ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$): 569(190). $A_{M, \Omega} \cdot M^{-1} \cdot cm^{-2}$ (acetonitril): 292. Mass spectrum(P-PAN): 448[Cu(BSATD)]²⁺, 548[Cu(BSATD)]ClO₄.

N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-triethylenetetraamintetrahydrochloride(BHTT · 4HCl)는 전보와 같이 합성하여 사용하였다.¹⁴

양성자 해리상수 및 안정도 상수결정

적위차 적정법으로 양성자 해리상수 및 안정도상수를 측정하기 위하여 $1.0 \times 10^{-2} M$ BSATD · 4HCl 및 BSATED · 4HCl 리간드의 농도를 사용하였고, 이때 사용된 표준염기 농도는 $9.67 \times 10^{-2} M$ 을 사용하여 적정액의 pH를 측정하였다. 적정액의 이온세기(μ)는 KNO₃으로 0.1이 되게 하였고, 용액내부에 존재하는 O₂와 CO₂의 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 BTESTA 프로그램으로 구하였다.^{15,17}

결과 및 고찰

지방족 아민 N,N'-bis(2-aminoethyl)-1,3-propanediamine과 N,N'-bis(3-aminopropyl)-ethylenediamine에 두 개의 페놀기를 포함하는 질소-산소계 여섯 자리 리간드 BSATD와 BSATED는 반응성이 큰 일차아민에 2-hydroxybenzaldehyde를 반응시켜 페놀 두 분자가 결합한 시프염기를 얻은 후 화합물을 따로 분리하지 않고 시프염기의 이민(C=N) 결합을 NaBH₄로 단일 결합형태로 환원시켰다. 이 화합물에 진한 염산을 가하여 지방족 아민 질소에 네 개의 염산염으로 분리하여 사용하였다. 그러나 BHTT는 triethylenetetramine 한 분자와 세 분자의 2-hydroxybenzaldehyde가 반응하여 가지 달린 형태의 saltion으로 합성된다는 사실이 알려져 있다.⁹ 가지 달린 형태가 아닌 일차 아민에서만 두 개의 페놀이 결합한 내칭 구조의 시프염기를 얻기 위

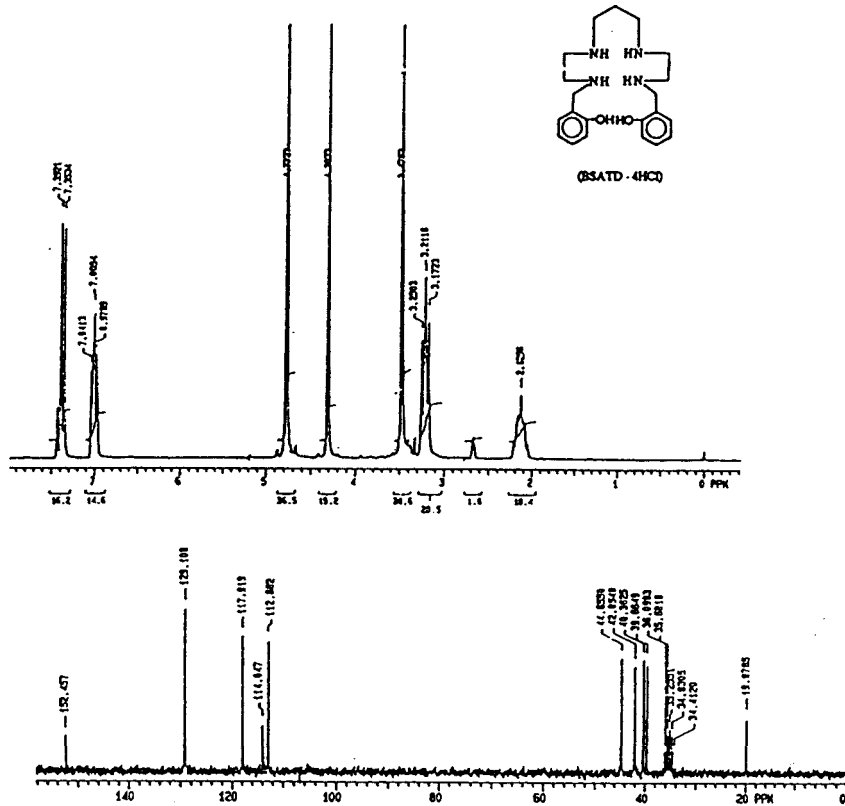


Fig. 1. ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra of BSATD · 4HCl.

해서 Kim 등은 아세트산과 염산을 가하여 pH 4.5정도로 조절함으로써 BHIT의 보체 화합물인 BSTT · 4HCl 화합물 합성이 가능하게 되었다.⁶ 따라서 BSTT · 4HCl 시프염기를 염산염의 형태로서 분리하고 메탄올에 녹여 백금 황성탄 촉매 하에서 수소화원을 하여 BBIIT · 4HCl 화합물을 얻었다.¹¹

BSATD · 4HCl의 원소분석 결과는 이론치값과 실험치값이 잘 일치하였고, 수용액에서의 몰 전도도값은 네 개의 염산염이 첨가된 값 513을 나타내었다. 질량 스펙트럼에서 네 개의 염산염은 검출되지 않았고 리간드

의 분자이온(M⁻) 봉우리가 372에서 나타났고 236에 해당하는 기준봉우리는 phenol-CH₂-NH-CH₂가 떨어져 나간 라디칼에 해당된다. 적외선 스펙트럼에서는 시프염기의 이민기(C-N)의 1645 cm⁻¹ 신축진동이 사라지므로 이민기가 환원(C-N)되었음을 알 수 있었다. BSATD · 4HCl NMR스펙트럼은 Fig. 1에 나타내었다. ¹H-NMR에서 리간드 내 페놀의 수소는 7.31, 6.93 ppm에서 나타났고, 페놀과 일차아민의 연결고리 수소는 4.23, 지방족 아민의 네 수소는 2.34, 3.14 ppm에서 확인하였다. ¹³C-NMR에서는 페놀기의 여섯 개 탄소

Table 1. Ligand protonation constants at 25 °C in 0.10 M KNO₃

Ligand	logK ¹ _H	logK ² _H	logK ³ _H	logK ¹ _N	logK ² _N	logK ³ _N	logβ	Reference
BIIT	9.00	8.96	8.45	7.55	5.90	3.11	42.9742.97	14
BSATD	9.19	8.93	8.73	7.78	6.24	5.22	46.0946.09	This work
BSATED	9.31	9.15	8.89	8.04	7.34	5.81	48.5448.54	This work

*Calculated by Fortran program PUKAS.¹⁵

봉우리를 112.88~152.46 ppm에서 확인하였고 지방족 내의 다섯 개 탄소봉우리는 19.87~44.65 ppm에서 나타나 리간드 내의 탄소수와 잘 일치함을 알 수 있다. BSATED·4HCl의 원소분석, 몰 전도도, NMR, IR 및 Mass합성 확인은 실험부분에 언급 하였던 것과 같이 잘 일치하였다.

염산염으로 얻어진 리간드들의 산 해리상수값은 염기가 적가됨에 따라 일어나는 양성자의 해리단계를 전위차법으로 측정하였다. 단계별 해리상수값 $K_{a1} \sim [H_6L]/[H]$ 는 Table 1에 나타내었다.

리간드들은 두 개의 페놀기와 지방족 이차 아민에 첨가된 네 개의 양성자를 포함한다. 따라서 이들 염산염 리간드들의 초기 수소이온 농도는 pH 2~3값으로 산성을 나타내고, 탈 수소화 형태는 질소의 염기도와 페놀기 특성에 의해서 pH 9 이상이 된다.

Fig. 2는 Ligand·4HCl의 H_6L , H_5L , H_4L , H_3L , H_2L , H_1L 및 L 화학종에 대한 pH별 분포곡선으로서 H_6L 과 H_5L 의 화학종은 페놀의 수산기에 해당하고, H_4L , H_3L , H_2L , H_1L 화학종은 지방족 아민의 질소에 첨가된 양성자에 해당된다. L 은 리간드에 첨가된 모든 양성자가 해리 된 화학종을 표현한 것이다. 리간드들의 전체적 분포 곡선을 보면 $H_6L \sim H_3L$ 화학종들은 pH 2에서 8까지에서 염기와 완만한 중화분포를 가지고 있으며 리간드내의 지방족 아민의 특성을 나타내고있는 반면에 페놀성 수산기가 포함되는 H_5L , H_4L 화학종들은 pH 8에서 10사이 비슷한 pH 영역에서 복잡한 분포율을 가지고 있다.

리간드들에 대한 H_6L 화학종을 살펴보면 BSATD와 BSATED는 pH 6에서 까지 분포되어있지만 BHTT의 경우는 pH 4까지 분포되어 있다. 이는 아민들의 질소와 양성자의 안정도를 나타내는 아민 염기도의 척도로서 첨가된 양성자가 해리 하기에는 BHTT가 가장 용이하다는 것을 알 수 있고 BHTT의 $\log K_{a1}$ 값도 가장 낮은 값을 나타내고 있다. 그리고 첫 번째 양성자 해리 단계 H_5L 역시 BHTT는 pH 2에서 시작되어 pH 7에서 종료되는 반면에 다른 두 리간드는 pH 4에서 시작되어 pH 8에서 분포가 종료되고 있다. 따라서 BSATD 및 BSATED의 아민과 양성자의 안정도가 BHTT보다 커서 조금 더 높은 pH 영역에서 H_6L 화학종이 존재함을 알 수 있다.

BSATD에서는 다른 리간드들 보다 모든 화학종들이 비교적 고른 분포율로 pH 4에서 10까지 존재하고 있

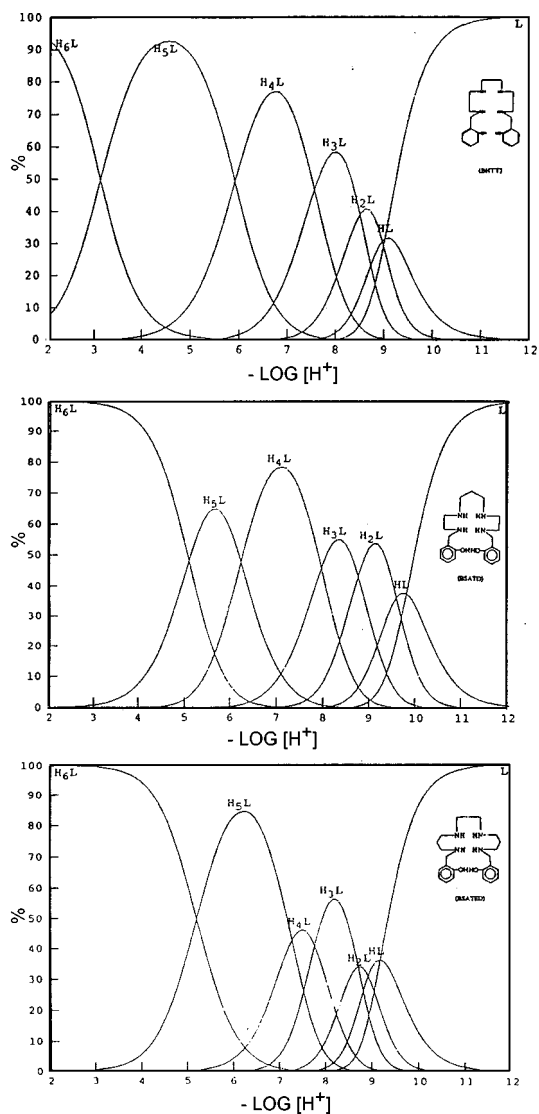


Fig. 2. Distribution diagram for the species in equilibrium as function of pH in the systems (a) BHTT·4HCl. (b) BSATD·4HCl. (c) BSATED·4HCl.

다. 이는 아민의 질소에 첨가된 양성자가 단계적으로 이탈 하더라도 분자 구조적인 안정성을 유지하고 있음을 짐작할 수 있고, 반면에 BSATED는 H_6L 부터 H_1L 화학종까지 복잡한 분포율과 함께 양성자 이탈로 인한 분자의 대칭이 다른 리간드 보다 뒤떨어짐을 생각할 수 있다. 따라서 리간드들의 해리상수 특성을 결정하는 요인은 리간드의 내의 페놀성 수산기 보다: 지방족 아민을 연결하는 탄소고리 특성에 지배적임을 알 수 있다.

새로 합성된 BSATD의 pH에서의 각 화학종의 분포율을 보면 양성자가 모두 해리된 I종이 5%, III이 20%, H₂L이 55%, H₃L이 30%가 존재하고, H₄L과 H₅L은 존재하고 있지 않다. Table 1에서와 같이 단계별 해리상수값은 logK_{a1}-9.19, 8.93, 8.73, 7.78, 6.24, 5.22값을 얻었다. 여기서 지방족 아민 N,N-bis(3-aminopropyl)ethylenediamine에 해당하는 값은 logK_{a1}-8.73, 7.78, 6.24, 5.22에 해당하고 logK_{a2}-9.19, 8.93은 페놀의 수산기에 해당하는 값에 해당한다.

해리상수값에 대한 리간드들의 특성은 지방족 아민을 연결하는 탄소고리가 증가할수록 리간드의 전체 염기도값이 증가함을 알 수 있다. 지방족 아민에 두 개의 프로필기를 가지는 BSATD는 한 개를 가지는 BHTT 및 에틸렌기로 연결된 BHTT보다 가장 큰 logβ(overall proton dissociation constant)을 가진다. 이는 탄소고리길이가 길어짐으로 아민기들 사이에 전자반발을 감소시켜 첨가된 양성자의 안정도를 높이는 것으로 생각된다.^{18,19} 따라서 분자 내 질소 고리 탄소 연결에서 에틸렌기 및 프로필기 사슬의 수와 위치에 따라 리간드들의 특징이 지워진다.

각 리간드들의 전이금속 착물의 안정도상수값은 염산염 형태의 리간드와 금속이온 용액에 표준염기 KOH를 적가함으로 얻어지는 중화곡선으로부터 계산되어진다. Fig. 3은 BSATD·4HCl와 전이금속(II)이온의 혼합물 시료를 염기 표준용액으로 전위차 적정한 결과이다. 여기서 q값은 염기를 적가 하였을 때 양성자가 중화되는 염기의 당량을 나타내고 염기가 적가 됨에 따라 BSATD와 전이금속 이온간의 착물이 생성됨을 의미한다. BHTT, BSATED 착물의 안정도 상수값을 Table 2에 수록하였다.

이 결과와 같이 페놀을 포함하는 질소-산소계 여섯 자리 리간드의 전이금속(II)이온에 대한 안정도 상수값 크기는 BHTT·BSATED·BSATD 순서로 증가하였다. 리간드들의 착물 안정도 상수값의 특징을 보면 Table 1에서 보듯이 리간드와 금속이온들의 이온결합성을 나

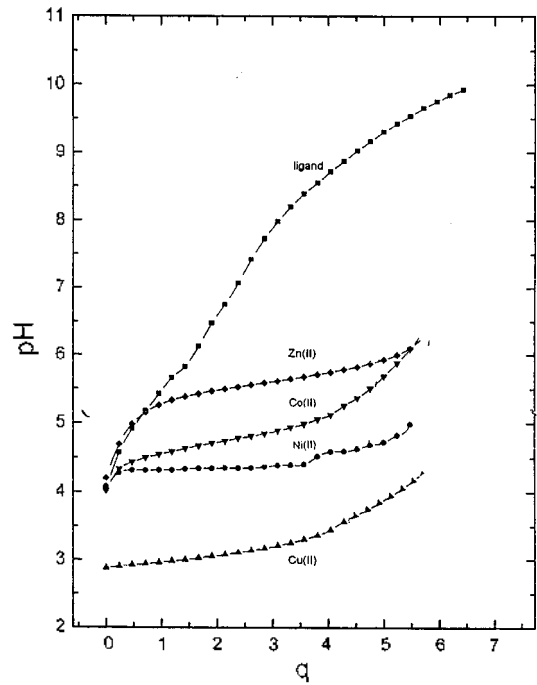


Fig. 3. Potentiometric equilibrium curves for BASTD·4HCl and 1:1 complexes of Cu(II), Ni(II), Co(II) and Zn(II) in H₂O. q-mole of base(KOH)added mole of ligand percent.

타내는 페놀성 수산기의 염기도 보다는 배위결합성을 가지는 지방족 아민의 의존성을 나타내고 있고 일반적으로 logβ가 큰 것이 금속과의 착물 안정도가 큰 것이라 예상되었으나 logβ가 작은 BSATD가 BSATED 보다 안정도값이 모든 금속에 대해서 크다. 따라서 착물에 대한 안정도는 아민의 탄소길이에 따른 금속이온의 크기 및 입체장애의 영향에 지배적임을 알 수 있다. 금속 별로 각 리간드들에 대한 크기는 금속의 제 2이온화 에너지 크기 순서와 일치한다. Table 2의 결과에서 전이금속별 착물의 안정도상수값 크기 순서를 비교하여 보면 d 궤도의 전자수의 증가 순서와 같이 Co(II)·Ni(II)·Cu(II)·Zn(II)순서 이었다. 이와 같은 결

Table 2. Stability constants for Ni(II), Co(II), Zn(II) and Cu(II) complexes of ligands at 25°C in 0.10 M KNO₃

Ligands	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cu(II)	Reference
BHTT	19.27	17.50	14.00	24.90	14
BSATD	22.08	19.79	17.34	28.87	This work
BSATED	20.61	18.27	16.84	25.07	This work

*Calculated by Fortran program BFSTA¹⁵

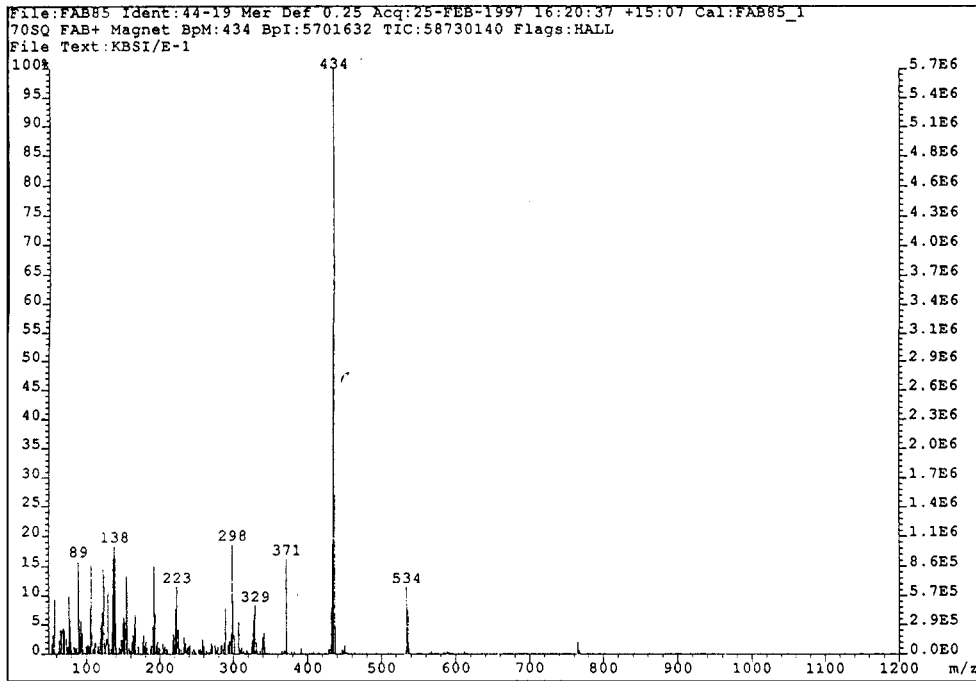


Fig. 4. Mass spectrum of $[\text{Cu}(\text{BSATD})](\text{ClO}_4)$.

과는 Irving-Williams 서열과 잘 일치한다.²⁰

$[\text{Cu}(\text{BSATD})](\text{ClO}_4)$ 착물은 리간드 $\text{BSATD} \cdot 4\text{HCl}$ 의 메탄올 용매에 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 반응시키면 푸른색의 팔 배위착물이 생성되고, NaClO_4 를 가하여 한 분자의 ClO_4^- 염의 형태로 얻었다. 합성된 착물의 원소 분석은 이론치와 실험치값과 잘 일치하였고, 적외선 스펙트럼에서는 금속 이온에 배위된 이차아민의 N-H신축진동이 3195 cm^{-1} 근처에서 나타났으며, 음이온인 ClO_4^- 의 피어크는 1100 cm^{-1} 근처에서 강하고 넓게 나타났다. 아세토니트릴 용액에서의 몰전도도값(Λ_m , $\Omega^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^2$)은 160 으로서 1:1 이온 화합물에 해당하는 값을 나타냈고, 전자 흡수 스펙트럼의 d-d 전이는 $587 \text{ nm} (\epsilon = 77 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ 에서 나타났다. 착물의 질량 스펙트럼은 Fig. 4와 같다. $[\text{Cu}(\text{BSATD})]^{2+}$ 의 양이온에 해당되는 봉우리는 434에서 나타났고, BSATD 리간드의 봉우리는 371에서, 분자량에 해당하는 피어크는 534에서 나타났다. $[\text{Cu}(\text{BSATD})](\text{ClO}_4)_2$ 착물은 BSATD 메탄올 용매에 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 반응시켜 두 분자의 ClO_4^- 염의 형태로 얻었으며 원소분석, 전자 흡수스펙트럼, 몰전도도 및 질량스펙트럼의 확인은 실험부분에 나타내었다.

인용문헌

- William, C. H.; Everett, G. W. *Inorg Chem.*, **1969**, *8*, 2013.
- Tsukahara, K.; Yoshida, Y.; Kasuga, K. *Bull. Chem. soc. Jpn.*, **1990**, *63*, 2206.
- Coleman, W. M.; Taylor, L. T. *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 2195.
- Freyberg, D. P.; Mockler, G. M.; Sinn, F. *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1660.
- Freyberg, D. P.; Mockler, G. M.; Sinn, F. *J. C. S. Dalton.*, **1976**, 447.
- Kim, S. D.; Sim, Y. Y.; Jang, G. H. *J. Korean Chem. Soc.*, **1994**, *38*, 319.
- Ekk Sinn; Greig Sim; Eric, V. D.; Michael, F. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *24*, 3375.
- Boinnard, D.; Bousseksou, A.; Dworkin, A. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 271.
- Wong, E.; Liu, S.; Lugger, T. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 93.
- Kim, S. D.; Jang, G. H.; Kim, J. K.; Joung, J. *J. Anal. Sci. Tech.* **1996**, *9*, 346.
- Bailey, N. A.; Cummins, D.; Mckenzie, E. D. *Inorg. Chim. Acta.*, **1981**, *50*, 111.
- Riley, P. E.; Pecoraro, V. L.; Carrano, C. J. *Inorg. chem.*,

- 1983, 22, 3096.
13. Pillai, M. R. A.; Barnes, C. L.; Schlemper, E. O., *Polyhedron*, **1994**, 13, 701.
14. Kim, S. D.; Jang, G. H.; Kim, J. K. *J. Korean Chem. Soc.*, **1998**, 42, 5, 539.
15. Martell, A. E.; Motekaitis, R. J. *Determination and Use of Stability Constants*, VCI: New York, 1989.
16. Motekaitis, R. J.; Martell, A. E.; Murase, I.; Lehn, J. M.; Hosseini, W. M., *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 3630.
17. Motekaitis, R. J.; Rudolf, P.; Martell, A. E., Clearfield, A., *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 112.
18. Arago, J.; Bencini, A.; Rodriguez, A. *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.* **1991**, 3077.
19. Arago, J.; Bencini, A.; Soriano, C. *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.* **1994**, 637.
20. Huheey, J. E., *Inorganic Chemistry*, 3rd ed.: Harper: Cambridge, U. K., 1983; p 317.
-