

## 중금속이온과 포단드와의 착물형성에 관한 연구

崔奎成\* · 姜東眩 · 金龍成 · 李心星<sup>†</sup> · 許 晁<sup>‡</sup>

경남대학교 공과대학 정밀화학공학부

<sup>†</sup>경상대학교 자연과학대학 화학과

<sup>‡</sup>울산대학교 자연과학대학 화학과

(2000. 12. 28 접수)

## A Study on Complexation of Heavy Metal Ions with Podands

Kyuseong Choi\*, Donghyun Kang, Yongseong Kim, Shimsung Lee<sup>†</sup>, and Whang Huh<sup>‡</sup>

Division of Fine Chemistry and Chemical Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Kyungsang University, Chinju 660-701, Korea

<sup>‡</sup>Department of Chemistry, Ulsan University, Ulsan 680-749, Korea

(Received December 28, 2000)

**요 약.** 황을 포함하는 포단드 리간드인 tri(phenylthio-2-ethyl)amine (Podand N<sub>1</sub>S<sub>3</sub>)과 tetra(phenylthio-2-ethyl)ethylenediamine (Podand N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) 그리고 tris(2-benzylaminoethyl)amine (Podand N<sub>3</sub>)의 합성을 확인하였다. 또한 이들의 양성자 첨가 반응에 의한 평형상수(protonation constant)와 Zn(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II) 이온과의 착물형성에 따르는 안정도 상수를, 양성자를 첨가한 95% MeOH 용액에서 전위차 적정법을 사용하여 여러 가지 온도에서 측정하였다. 리간드에 대한 양성자 첨가 반응의 평형 상수는 Podand N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>가 가장 크게 나타났다. 양성자 첨가 반응에 따른 평형 상수 뿐만 아니라, Zn(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II) 이온과의 착물 형성에 따르는 안정도 상수의 크기, 엔탈피, 엔트로피의 값 역시 Podand N<sub>1</sub>S<sub>3</sub> > Podand N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> > Podand N<sub>3</sub> 순으로 증가함을 보였다.

**ABSTRACT.** The protonation and stability constants of complexation of Zn(II), Cd(II), Hg(II), and Pb(II) ion with sulfur-containing podand ligands such as tri(2-phenylthioethyl)amine (Podand N<sub>1</sub>S<sub>3</sub>), tetra(phenylthio-2-ethyl)ethylenediamine (Podand N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>), tris(2-benzylaminoethyl)amine (Podand N<sub>3</sub>) have been determined by potentiometric titration in 95% methanol at variable temperatures. From these studies, we observed that podand N<sub>2</sub> ligand showed the largest protonation constant. Protonation constant, stability constant, enthalpy, entropy of Zn(II), Cd(II), Hg(II), and Pb(II) ions increased with the following order podand N<sub>1</sub>S<sub>3</sub> > podand N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> > podand N<sub>3</sub>.

## 서 론

최근 유기 이온 및 중성 화합물들과 선택적으로 결합이 가능한 새로운 리간드의 설계 및 합성에 관한 연구가 많은 관심을 끌고 있다.<sup>1-13</sup> 그 중 하나가 포단드라 불리는 acyclic oligoether인 open-chain 이며,<sup>13</sup> 이들은 거대고리 리간드인 크라운 에테르나 크립타드 그리고 주개 원자가 질소산소,<sup>14</sup> 산소황,<sup>15</sup> 산소-질소-

황<sup>16</sup>으로 구성된 혼합고리 리간드와 화학적으로 유사한 특성을 가지고 있을 것으로 예상된다.

지금까지 보고된 이들의 착물 형성에 관한 연구를 대별해 보면 용액에서의 착물 형성에 관한 열역학적 파라미터의 결정,<sup>17,18</sup> 반응 메커니즘,<sup>19,20</sup> 고체 착물의 분리와 구조 결정,<sup>21-23</sup> 반부막에서 금속 이온의 이동 원리,<sup>24,25</sup> 고분자 중합 반응에서의 상이동 촉매,<sup>26</sup> 선택 전극에의 활용,<sup>27</sup> 동위원소의 분리,<sup>28</sup> 용매 추출<sup>29</sup> 그리고

고 유기 용매에서 불용성인 무기염의 용해도를 증가시키게 활성화된 음이온을 이용한 유기합성<sup>30</sup> 등이 있다.

특히 용액에서 이들의 착물 형성에 따르는 안정도 상수에 관한 연구는 위의 여러 연구의 기본이 되는 것으로서 주로 전이금속과 중금속 이온을 대상으로 전기전도도<sup>31</sup> 분광광도법<sup>32</sup> 열량계법<sup>33</sup> 폴라로그래피법<sup>34</sup> 그리고 전위차 적정법<sup>35</sup> 등으로 많이 연구되고 있다.<sup>36-38</sup>

크라운 에테르와 금속 양이온과의 상호 작용은 주로 이온-쌍극자 인력에 의존하지만, 암모늄 이온등은 수소결합에 의해 비교적 안정한 착물을 형성한다.<sup>36</sup> 무기이온의 선택성은 주로 이온-반지름 최적 크기<sup>36</sup> 또는 IISAIB 개념<sup>37</sup> 등에 의해 설명되며, 유기 암모늄 치환체 착물의 경우 치환기의 종류, 암모늄의 차수 등이 중요한 인자로 작용한다.<sup>38</sup> 그러나 유기 암모늄 치환체 및 그들의 기하 이성질체와 크라운 에테르와의 착물 구조 및 분자인식의 선택성에 관한 연구는 매우 드문 편이다.<sup>38</sup> 또한 비고리형 폴리에테르인 포단드는 알칼리 금속과 착물 형성시 방향족 말단기 사이의 스택킹 상호작용에 의해 유사동공(pseudo-cavity)을 만든다고 알려져 있다.

포단드 골격 내의 주개 원자가 질소-황으로 혼합된 포단드에 관한 연구는 거의 되어 있지 않는 실정이며,<sup>39</sup> 이들은 주개 원자가 질소-산소,<sup>14</sup> 산소-황,<sup>15</sup> 산소-질소-황<sup>16</sup>으로 구성된 혼합 고리 리간드와 화학적으로 유사한 특성을 가지고 있을 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서는 포단드 골격 내의 주개 원자가 Fig. 1과 같이 질소 1개와 황 3개로 이루어진 Podand N<sub>1</sub>S<sub>3</sub>, [tri(phenylthio-2-ethyl)amine]과 질소 2개와 황 4개로 이루어진 Podand N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [tetra(phenylthio-2-ethyl)ethylenediamine] 그리고 Podand N<sub>4</sub> [tris(2-benzylaminoethyl)amine]을 택하여, 이들의 양성자 첨가 반응에 의한 평형상수(protonation constant)와 Zn(II), Cd(II), Hg(II)

및 Pb(II) 이온과의 착물 형성에 따르는 안정도 상수 및 열역학 파라미터를 전위차 적정법과 열량계법으로 측정하였다. 이로부터 포단드 골격 내의 주개 원자의 변화에 따르는 착물 형성에 미치는 영향등을 고찰하였다.

## 실 험

**일반 시약.** 리간드인 Podand N<sub>1</sub>S<sub>3</sub>, Podand N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, 그리고 Podand N<sub>4</sub>를 합성하기 위하여 사용한 triethanolamine, tetraethanoethylenediamine, thionylchloride, thiophenol, benzylmercaptan, EtOH, 그리고 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NOH는 Junsei Chemical Co.의 특급 시약을 사용하였다. 전위차 적정을 수행하기 위해서 사용한 MeOH는 Aldrich사의 HPLC용을 그리고 ZnCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>와 NaClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O는 E. Merck사의 GR급을 사용하였다.

**리간드의 합성.** 포단드 리간드의 합성은 분헌의 방법<sup>11,21</sup>을 응용하여 합성하였다. Podand N<sub>1</sub>의 경우 tris(2-aminoethyl)amine 9.67 g을 취하여 100 mL benzene 용매에 녹였다. Dropping 용액인 benzaldehyde 22.44 g을 취하여 benzene 용매 20 mL에 녹여서 만들었으며, Dean-Stark 장치를 사용하여 24시간 동안 환류시켰다. NaBH<sub>4</sub> 7.57 g(0.2 mole) in MeOH 100 mL를 만들어서 실온에서 식힌 생성물에 넣고 8시간 동안 환류시켰다. 실온에서 식힌 후 pH 2-3 정도로 산성화될 때까지 e-HCl을 떨어뜨려서 얻어진 황토색 고체 덩어리를 불과 ether로 녹여서 고체 침전물을 걸러낸다. methanol로 녹인 후 ether를 넣어서 분리해낸 노란색 분말을 NaOH 약 15 g을 물 20 mL에 녹여 천천히 적하시켜 30분간 저어준 후 DCM으로 3회 추출을 하였다. 2시간 반정도 vacuum을 걸어주고 나서 순수한 감색의 오일 형태인 생성물을 얻었다.

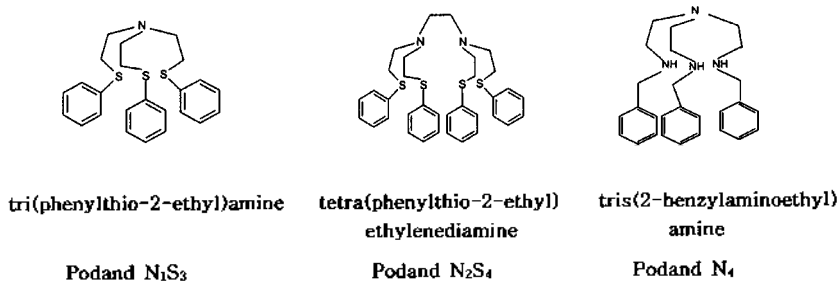


Fig. 1. Structures of nitrogen-sulfur donor podands.

Table 1. IR, <sup>1</sup>H-NMR, and <sup>13</sup>C-NMR data of podands

Podands	IR (KBr)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup>
Podand N <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	3060 cm <sup>-1</sup> (C-H. m. aromatic)	δ7.40-7.20 (m. 15H, aromatic) δ3.10-3.00 (t. 8H, NCH <sub>2</sub> ) δ2.75-2.65 (t. 6H, SCH <sub>2</sub> )	δ136.2 (α) 53.5 (NCH <sub>2</sub> )
	2950 cm <sup>-1</sup> (C-H. m. aliphatic)		δ126.0 (o) 31.7 (SCH <sub>2</sub> )
	1590 cm <sup>-1</sup> (C-C. s. aromatic)		δ128.8 (m)
	1150 cm <sup>-1</sup> (C-S. m. allyl)		δ129.2 (p)
Podand N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	740 cm <sup>-1</sup> (C-S. s. allyl)	δ7.82-7.10 (m. 20H, aromatic) δ3.02-2.89 (t. 8H, NCH <sub>2</sub> ) δ2.80-2.65 (t. 8H, SCH <sub>2</sub> ) δ2.52 (s. 4H, NCH <sub>2</sub> )	δ136.3 (α) 53.8 (NCH <sub>2</sub> )
	3010 cm <sup>-1</sup> (C-H. m. aromatic)		δ126.0 (o) 52.8 (SCH <sub>2</sub> )
	2960 cm <sup>-1</sup> (C-H. m. aliphatic)		δ128.9 (m) 51.6 (NCH <sub>2</sub> )
	2815 cm <sup>-1</sup> (C-N. m. aliphatic)		δ129.2 (p)
	1582 cm <sup>-1</sup> (C-C. s. aromatic)		
Podand N <sub>4</sub>	1100 cm <sup>-1</sup> (C-S. m. allyl)	δ7.82-7.10 (m. 20H, aromatic) δ3.02-2.89 (t. 8H, NCH <sub>2</sub> ) δ2.52 (s. 4H, NCH <sub>2</sub> )	
	735 cm <sup>-1</sup> (C-S. s. allyl)		
	3010 cm <sup>-1</sup> (C-H. m. aromatic)		
	2960 cm <sup>-1</sup> (C-H. m. aliphatic)		

<sup>a)</sup>Park, J. M. M. S. Thesis, Gyeong-Sang Univ, 1995.

이들 세 리간드들의 IR과 <sup>1</sup>H-NMR 그리고 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼의 특성 피크들을 Table 1에 정리해 나타냈다. 합성한 리간드: Podand N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>, Podand N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 Podand N<sub>4</sub>를 확인하기 위하여 NMR은 200 MHz의 Varian Gemini 200과 400 MHz의 Varian Gemini 400을, IR은 Shimadzu FT-IR 8000을 사용하였다. 리간드의 양성자 첨가 반응에 따른 평형 상수와 착물 형성에 따르는 안정도 상수의 측정-은 전위차 적정 장치인 Orion 960 Autochemistry system을 사용하였고, 전극은 유리 전극과 칼로멜 전극의 복합 전극(Orion Combination Electrode Cat. No. 81-02)을 사용하여 측정하였으며, 용액의 온도는 15.0-35.0 °C(±0.1 °C)로 유지하였다.

양성자 첨가 평형 상수, 전위차 적정은 리간드와 산의 초기 농도가 1.0×10<sup>-4</sup> M인 95% MeOH용액 25.0 ml가 되도록 준비하고, 질소 분위기에서 3.0×10<sup>-3</sup> M KOH 염기를 0.1 mL씩 적가하면서 용액의 pH를 측정하였다. pH의 측정은 Orion사의 완충 용액(pH=7.0, 4.0)으로 보정한 후 직접 사용하였다. NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O로 이온 강도를 0.1로 맞추었고, 온도는 15.0-35.0 °C(±0.1 °C)에서 측정하였다.

각 상수의 계산은 A. E. Martell<sup>11)</sup> 등이 만들어 낸 "BEST" 프로그램을 이용하여 계산하였다. 이 프로그램은 리간드, 산, 염기의 초기 농도를 지정하고 관련된 평형 상수를 임의로 입력해 주고 적가된 염기 용액에 따른 pH를 입력하면, 임의의 상수 값을 토대로 계산

된 이론 pH 값과 측정된 pH 값과의 차이를 편차(σ)로 계산한다. 이 값이 크면 상수 값을 임의로 변화시키면서 같은 계산을 반복하여 편차가 최소로 되는 평형 상수 값을 결정해 준다.

안정도 상수, 착물의 안정도 상수는 초기 용액에 리간드와 산 이외에 중금속 이온인 Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II) 이온의 농도가 1.0×10<sup>-4</sup> M이 되도록하여 양성자 첨가 반응의 평형 상수의 측정과 동일한 방법으로 측정한다. 특별히 몰비법이나, H. Rossotti<sup>12)</sup>의 식을 이용하여 착물의 조성을 구하지 않더라도 BEST 프로그램을 이용하여, 착물형성에 따르는 금속 이온과 리간드의 조성 및 그 안정도 상수를 구할 수 있다.

열역학 파라미터, 중금속 이온들과 포단드와의 착물 형성에 따르는 열역학 파라미터 ΔH와 ΔS 값은 전위차 적정법으로 여러 온도에서 안정도 상수를 구하면, 다음 식을 이용하여 구할 수 있다.

여러 온도에서 안정도 상수를 구하면, 다음 식을 이용하여 ΔH와 ΔS를 구할 수 있다.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (1)$$

$$= -\Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

여기서 R=8.314 J mol<sup>-1</sup> K를 대입하면, 식 (3)으로 다시 쓸 수 있다.

$$\log K = \frac{\Delta H}{19.1415} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{19.1415} \quad (3)$$

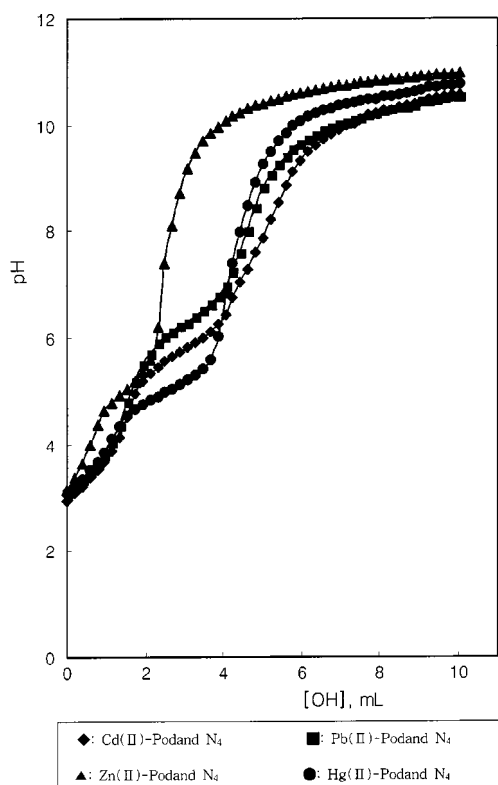


Fig. 2. The titration curves for complexes of Podand  $N_4$  at 25 °C.

식 (3)을 이용하여 1 T에 대하여  $\log K$ 를 표시하면, 그 질편과 기울기로부터  $\Delta H$ 와  $\Delta S$ 를 구할 수 있다.

### 결과 및 고찰

전위차 적정법에 의하여 95% MeOH 용액에서 리간드 Podand  $N_1S_3$ , Podand  $N_2S_4$ 와 Podand  $N_4$ 에 대한 양성자 첨가 반응의 평형 상수를 온도변화에 따라 측정하여 Table 2에 나타냈다. 이 결과 양성자 평형 상수 값은 Podand  $N_1S_3$  > Podand  $N_2S_4$  > Podand  $N_4$

순으로 증가하였는데, 이는 리간드의 크기와 주개 원자로 작용하는 질소 원자의 수가 관계있는 것으로 추측할 수 있다. Podand  $N_1S_3$ 보다 주개 원자인 질소 원자와 황 원자가 1개씩 더 많은 Podand  $N_2S_4$ 리간드는 킬레이트 효과의 증가로 인하여 큰 값을 보인다. 또한 Podand  $N_4$ 는 Podand  $N_1S_3$ , Podand  $N_2S_4$  보다 양성자가 첨가할 수 있는 질소 원자가 하나, 세개가 더 있음으로 해서 양성자 첨가 반응에 따르는 평형상수 값은 더 크게 나타난다. Podand  $N_2S_4$ 의 경우 양성자 첨가 반응의 평형상수는  $\log K_{H1}$ 이  $\log K_{H2}$ 보다 큰 값을 보이는데, 이는 두번째 양성자 첨가 반응이 일어날 때는 이미 양성자화 되어 있는 양전하 때문에 정전기적 반발이 일어나고, 이 때 받는 뒤뜰림의 정도에 따라 두번째 평형상수의 값이 첫번째 평형상수의 값에 비해 작은 값을 갖기 때문이다.

Zn(II), Cd(II), Hg(II), 그리고 Pb(II) 이온과 포단드 리간드들과의 착물 형성에 따르는 안정도 상수는 양성자 첨가 반응의 평형상수를 구하는 방법과 동일하게 리간드와 금속 이온이 들어 있는 용액에서 전위차 적정을 수행하였으며,  $N_4$ 를 대표적인 적정 곡선으로 Fig. 2에 실었다. "BEST" 프로그램을 이용하여 구한 착물의 안정도상수값은 Table 3 나타냈으며, 각 리간드에 따른 금속 이온의 안정도 상수는 각 금속 이온 모두 Podand  $N_1S_3$  > Podand  $N_2S_4$  > Podand  $N_4$ 의 순으로 증가하였다. 이는 리간드의 양성자 첨가 반응의 평형상수 값이 가장 큰 Podand  $N_4$ 가 가장 큰 안정도상수를 보여 각 금속 이온들과 안정한 착물을 형성하고 있음을 보여주는 것으로, 리간드의 양성자 첨가 반응의 평형상수는 리간드의 질소 원자에 대한 염기도의 척도가 되며 금속 이온과의 착물 형성 반응에 대한 안정도 상수에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 또한 Podand  $N_4$ 는 주개 원자 수의 증가에 따르는 더 큰 킬레이트 효과로 가장 큰 안정도를 보이고 있다. Podand  $N_1S_3$ 보다 주개 원자인 질소 원자와 황 원자가 1개씩 더 많

Table 2. Protonation constants of podands in 95% MeOH at variable temperatures

	Podand $N_1S_3$	Podand $N_2S_4$			Podand $N_4$				
		$\log K_{H1}$	$\log K_{H2}$	$\log K$	$\log K_{H1}$	$\log K_{H2}$	$\log K_{H3}$	$\log K_{H4}$	$\log K$
10 °C	5.08	6.54	4.71	11.25	7.65	6.55	2.39	2.00	20.58
20 °C	4.51	6.40	4.26	10.66	7.51	6.10	2.25	1.93	17.79
25 °C	4.23	6.35	4.08	10.43	7.46	5.92	2.20	1.88	19.69
35 °C	3.82	6.19	3.79	9.99	7.30	5.63	2.04	1.67	19.43

Table 3. Stability constants of complexation of metal ions with podands in 95% MeOH solutions at variable temperatures

	온도 (°C)	Podand N <sub>1</sub> S <sub>3</sub>	Podand N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Podand N <sub>3</sub>
		log K	log K	log K
Zn(II)	10	7.45	11.18	18.32
	20	7.08	10.51	18.09
	25	6.76	10.38	17.85
	35	6.43	10.08	17.35
Cd(II)	10	7.63	11.44	18.77
	20	7.14	11.21	18.42
	25	7.09	10.97	18.08
	35	6.91	10.48	17.60
Pb(II)	15	7.38	11.01	18.28
	20	6.86	10.64	17.98
	25	6.64	10.19	17.63
	35	5.56	9.62	17.15
Hg(II)	10	7.29	13.34	20.58
	20	7.06	12.83	20.07
	25	6.96	12.45	19.69
	35	6.72	12.19	19.43

은 Podand N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 리간드는 킬레이트 효과의 증가로 인하여 두 리간드보다 훨씬 큰 안정도 상수를 가질 것으로 예측되었으나, 의외로 Podand N<sub>1</sub>S<sub>3</sub> 리간드에 비해 조금 밖에 큰 값을 보이지 않았다. 이는 주개 원자수의 증가로 인한 킬레이트 효과는 훨씬 컸으나, 리간드 크기의 증가에 따르는 입체적 장애가 의외로 크게 작용하여 예측보다 작은 값을 보인 것이 아닌가 여겨진다.

중금속 이온인 Zn(II), Cd(II), Hg(II), 그리고 Pb(II) 이온을 비교하여 보면, Podand N<sub>1</sub>S<sub>3</sub>인 경우 Cd(II) > Hg(II) > Zn(II) > Pb(II)의 순으로, Podand N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 Podand N<sub>3</sub>인 경우 Hg(II) > Cd(II) > Zn(II) > Pb(II)순으로 착물형성에 따르는 안정도상수 값을 보이고 있다.

착물의 안정도 상수에 영향을 미치는 양이온 효과로

V. Vrikel<sup>42</sup> 등은, 금속 이온의 전하 밀도가 클수록 안정한 착물을 형성한다고 하였다. 즉, 금속 이온의 전하 밀도가 클수록 그리고 금속 이온의 크기가 작을수록 착물의 안정도는 크다는 것이다. Lumb와 Martell<sup>43</sup>은 안정도 상수의 크기는 금속 이온의 제2차 이온화 에너지의 크기 순서라고 하였다. 또한 Izatt 등<sup>44</sup>은 금속 이온의 전기음성도의 크기 순서로 착물의 안정도상수가 커진다고 하였다.

착물 형성 반응에 대한 엔탈피 변화는 금속 이온과 주개 원자인 질소와 황 원자 사이의 결합에너지, 리간드와 착물에서의 기하 구조적인 에너지, 그리고 금속 이온과 리간드의 용매화 엔탈피등을 고려하면 된다.

Zn(II), Cd(II), Hg(II) 그리고 Pb(II) 이온에 대한 포단드 리간드들과의 엔탈피 변화는 Table 4와 같이 모두 음의 값을 보이고 있어 발열 반응임을 알 수 있으며, 엔트로피는 착물 형성 시 리간드 분자의 기하 구조적 변화 및 금속 이온과 리간드의 탈용매화 현상에 의해 결정된다.<sup>45,46</sup> Popov<sup>47</sup> 등은 1가 양이온과 crown ether 리간드와의 착물 반응이 대부분 음의 ΔS 값을 갖는다고 하였다. 그 이유로는 1가 양이온은 MeOH와 같은 구조성 용매계에서 용매화됨으로써 용매의 구조적 관점으로는 'Structure-breaking 효과'를 주지만, 여기에 crown ether가 첨가되어 양이온 착물을 형성하면 양이온은 용매화권을 벗겨 되고 착물화된 crown ether의 외부의 소수성 골격과 용매와의 소수성 상호 작용을 하며 그 결과 'Structure-making 효과'를 갖기 때문이라고 하였다. 기기에 비해 2가 양이온과 azacrown ether 리간드와의 착물 반응은 대부분 양의 ΔS 값을 보이고 있다.<sup>48,49</sup> 그 이유로 azacrown ether의 용매화가 2가 양이온이 첨가됨에 따라 리간드의 용매화 정도가 감소됨에 따라, 즉 리간드의 탈용매화 현상이 증가됨에 따라 ΔS 값은 증가한다고 하였다.

ΔS 값은 Table 5과 같이 Podand N<sub>1</sub>S<sub>3</sub>, Podand

Table 4. Comparison of physical data of metal(II) ions

	Ionic radius <sup>a)</sup> (Å)	2nd ionization energy <sup>b)</sup> (MJmol <sup>-1</sup> )	Electronegativity <sup>c)</sup>
Zn(II)	0.74	1.7333	1.65
Cd(II)	0.97	1.6314	1.69
Pb(II)	1.10	1.8097	2.00
Hg(II)	1.21	1.4504	2.33

<sup>a)</sup> Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* 1976, A32, 751.

<sup>b)</sup> Moore, C. E. "Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra."

<sup>c)</sup> Pauling, L., "The Nature of the Chemical Bond," 3rd, p 93.

Table 5. Thermodynamic parameters of Zn(II), Cd(II), Pb(II), and Hg(II) complexes with podands

		Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Hg(II)
Podand N <sub>1</sub> S <sub>3</sub>	log K	6.76	7.09	6.64	6.96
	-ΔH(kJ/mol)	75.85	28.22	51.72	38.54
	TΔS(kJ/mol)	-36.27	11.93	-26.25	-3.68
	ΔG(kJ/mol)	-39.58	-40.15	-25.47	-34.86
Podand N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	log K	10.38	10.97	10.19	12.45
	-ΔH(kJ/mol)	84.38	87.99	72.64	79.24
	TΔS(kJ/mol)	-25.24	-24.98	-56.61	-24.62
	ΔG(kJ/mol)	-59.14	-63.03	-16.03	-54.62
Podand N <sub>3</sub>	log K	17.85	18.08	17.63	19.69
	-ΔH(kJ/mol)	85.54	101.65	99.04	79.08
	TΔS(kJ/mol)	-57.77	6.14	-6.16	-114.57
	ΔG(kJ/mol)	-27.77	-95.51	-92.88	-64.51

N<sub>3</sub>인 경우, Zn(II), Pb(II), Hg(II) 이온에서는 음의 값을 보이고 있어 리간드의 탈용매화 현상보다는 리간드의 유연성이 감소하여 보다 단단한 구조를 갖게 되며, 또한 용매와의 수소성 상호 작용으로 인한 'Structure-making' 효과가 보다 우월하게 작용한 것으로 추측된다. 거기에 비해 Cd(II) 이온에서는 ΔS 값이 양의 값을 보이고 있어 리간드의 탈용매화 현상, 즉 Cd(II) 이온에 용매화되어 있던 용매 분자가 더 많이 떨어져 나오는 현상이 보다 우월하게 작용한 것으로 추측된다. 어떤 과정이 진행될 가능성은 ΔH가 보다 음의 값이거나 혹은 ΔS가 보다 양의 값일수록 증가한다. Zn(II) 이온에서는 엔탈피는 킬레이트 착물의 생성을 유리하게 만들지만 엔트로피는 그리하지 못하여 엔탈피의 영향을 더 많이 받은 반면, Cd(II) 이온에서는 엔탈피와 엔트로피 양쪽 모두가 킬레이트 착물의 생성에 유리하게 작용하였다.

## 결 론

주개 원자로 황 원자를 포함하는 포단드 리간드의 양성자 첨가 반응에 대한 평형상수와 Zn(II), Cd(II), Pb(II) 및 Hg(II)과의 착물 형성에 따른 안정도 상수 및 열역학적 파라미터를 구해본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 양성자 첨가 반응에 대한 평형상수는 Podand N<sub>1</sub>S<sub>3</sub> < Podand N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> < Podand N<sub>3</sub>의 순으로 큰 값을 보였는데, 이는 Podand N<sub>3</sub> 리간드가 양성자가 첨가할 수 있는 질소 원자가 더 있어 큰 값을 보인 것이다.

둘째, 착물의 안정도 상수 값은 각 금속 이온 모두 Podand N<sub>1</sub>S<sub>3</sub> < Podand N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> < Podand N<sub>3</sub>의 순으로 큰 값을 보였는데, 이는 주개 원자인 질소 원자와 황 원자의 증가로 인한 킬레이트 효과가 증가한 때문이다.

셋째, 엔탈피 변화 값(-ΔH)은 각 금속이온 모두 음의 값을 보이고 있어 발열 반응임을 알 수 있으며, 엔트로피 변화 값(ΔS)은 Podand N<sub>1</sub>S<sub>3</sub>, Podand N<sub>2</sub>에서 Zn(II), Pb(II), Hg(II)에서는 (-) 값을 가짐을 보아 착물 형성시 엔탈피 효과가 우월하게 작용하였고, Cd(II) 이온에서는 (+) 값을 갖는 것으로 보아 엔탈피와 엔트로피 효과가 모두 작용하였다.

1997년 울산대학교 교내연구비의 1998년 경남대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

## 인 용 문 헌

- (a) Cram, D. J.; Cram, J. M. *Science* **1990**, *108*, 803.  
(b) Izatt, R. M.; Bradshaw, J. C. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1721. (c) Inoue, Y.; Gokel, G. W. *Cation Binding by Macrocyclic*, Dekker, 1990.
- Curtis, W. D.; Laidler, D. A.; Stoddart, J. F. *J. Chem. Soc., Perkin I* **1977**, 1756.
- Hu, S.; Mukherjee, A.; Spiro, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12366.
- Perderson, C. J. *ibid.* **1967**, *89*, 7017.
- Frendorff, H. K. *ibid.* **1971**, *93*, 600.
- Lehn, J. M.; Sauvage, J. *ibid.* **1975**, *97*, 6700.
- Amaud-Neu, F.; Spiess, B.; Schwing-Weill, M. *Heb.*

- Chim. Acta* **1977**, *60*, 2633.
8. Arnaud-Ner, F.; Spiess, B.; Schwing-Weill, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5641.
  9. Richman, J. E.; Atkins, T. J. *ibid.* **1974**, *96*, 2268.
  10. Kodama and, M.; Kinura, F. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1871.
  11. (a) Armstrong, L. G.; Lindoy, L. F. *ibid.* **1975**, *14*, 1322. (b) Adam, K. R. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4645. (c) Lindoy, L. F.; Lip, H. L.; Power, L. F. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1724.
  12. (a) Adam, K. R.; Anderegg, G. *ibid.* **1981**, *20*, 4048. (b) Lindoy, L. F. *ibid.* **1980**, *19*, 3360.
  13. Vogtle, F.; Weber, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4683.
  14. (a) Meada, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 212. (b) Hogberg, S. A. G.; Cram, D. J. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 151. (c) Lehn, J. M. *U. S. Patent* **3**, **1975**, 877, 888.
  15. Perderson, C. J. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 254.
  16. Pellissard, D.; Louis, R. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4589.
  17. Cox, B. G.; Knop, D.; Schneider, H. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 470.
  18. (a) Abraham, M. H. et al. *J. Chem. Soc., Faraday I.* **1980**, *76*, 869. (b) Cox, B. G.; Schneider, H. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 470.
  19. Gresser, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 651.
  20. (a) Kagenow, H.; Jensen, A. *Anal. Chem.* **1980**, *114*, 227. (b) Cox, B. G.; Truong, N.; Schneider, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1273.
  21. Bush, M. A.; Truter, M. R. *J. Chem. Soc.* **1971**, (B) 1441.
  22. Malinsten, L. A. *Acta. Cryst.* **1979**, *B35*, 1702.
  23. Metz, B.; Moras, D.; Weiss, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1086.
  24. (a) Kirch, M.; Lehn, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 555. (b) Kobuke, Y. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7414.
  25. Lamb, J. D. *ibid.* **1980**, *102*, 6820.
  26. Gokel, J. W.; Wever, U. P. *J. Chem. Edu.* **1978**, *55*, 350.
  27. Rehnitz, G. A.; Eyal, E. *Anal. Chem.* **1972**, *44*, 370.
  28. Jawaid, M.; Lngman, F. *Talanta.* **1978**, *25*, 91.
  29. Olsherk, U.; Grodzinski, J. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 501.
  30. Sam, D. J.; Simmons, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4024.
  31. Abraham, M. H. et al. *Acta Chem. Scand.* **1980**, *A34*, 621.
  32. Loyola, V. M.; Pizer, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7185.
  33. Abraham, M. H.; Danil, A. F.; Schulz, R. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans. Faraday I.* **1980**, *76*, 869.
  34. Cox, B. G.; Truong, N.; Schneider, H. *ibid.* **1978**, *100*, 4746.
  35. Kagenow, H.; Jensen, A. *Anal. Chem.* **1980**, *114*, 227.
  36. Inoue, Y.; Gokel, G. W. *Cation Binding by Macrocycles*; Dekker: 1990.
  37. Perason, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *85*, 3533.
  38. (a) Izatt, R. M.; Lamb, J. D.; Rossiter, B. E.; Izatt, N. E.; Christensen, J. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, *108*, 386. (b) Izatt, R. M.; Lamb, J. D.; Swain, C. S.; Christensen, J. J.; Haymore, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *107*, 3032.
  39. Vogtle, F.; Weber, E. *Host Guest Complex Chemistry*; Springer-Verlag, 1985.
  40. Martell, A. E.; Motekaitis, R. J. *Determination and Use of Stability Constants*; VCH Publishers: New York, 1992.
  41. Rossotti, H. *The Study of Ionic Equilibria*; Longman: London, 1978; p36.
  42. Vrikel, V.; Boer. *Rec. Trav. Chim.* **1928**, *47*, 593.
  43. Lumb, R. F.; Martell, A. E. *J. Phys. Chem.* **1953**, *57*, 690.
  44. Izatt, H. M.; Hass, C. G. *J. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 1133.
  45. Hinz, F. P.; Wargerum, D. W. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2941.
  46. Barbucci, R.; Vacca, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2363.
  47. Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S.; Christensen, J. J. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 271.
  48. Izatt, R. M.; Christensen, J. J. *Progress in Macrocyclic Chemistry*, **1979**, *1*, Wiley.
  49. Hoogerheide, J. G.; Popov, A. I. *J. Soln. Chem.* **1979**, *8*, 83.
  50. Kollman, P. A.; Allen, L. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4991.
  51. Latimer, W. M. *Oxidation Potentials*, 2nd ed; Prentice Hall: N. J., 1952.