

새로운 N₂O계 세 자리 리간드의 합성과 전이금속 착물 안정도상수

김선덕* · 박영식
대구대학교 자연과학대학 물질과학부
(2003. 8. 27 접수)

Synthesis of New N₂O Tridentate Ligands and Their Stability Constants of Transition Metal Complexes

Sun Deuk Kim* and Young Sik Park
Department of Material Science, Deagu University, Kyongsan 712-714, Korea
(Received August 27, 2003)

요 약. 피리딘과 페놀을 포함하는 N₂O계 세 자리 리간드 2-[(2-pyridine-2-ethylamino)-methyl]-phenol(H-PEMP)를 합성하였다. 또한 H-PEMP 페놀의 5-위치에 치환기로 브롬, 염소 및 메톡시를 가지는 Br-PEMP, Cl-PEMP 및 CH₃O-PEMP를, 그리고 2-hydroxy-1-naphthalene기를 가진 Naph-PEMP를 합성하였다. 합성된 각 리간드들을 수용액에서 전위차 적정 결과 양성자 해리는 3 단계로 일어났으며, 계산된 각 리간드의 총괄 양성자 해리상수(logβ) 값은 CH₃O-PEMP > Naph-PEMP > H-PEMP > Br-PEMP > Cl-PEMP의 순서로 Hammett식의 치환기 상수(σ_p) 값 크기 순서와 일치하였다. 전이금속 이온들의 착물 안정도상수(logML 및 logML₂) 값의 크기는 금속이온에 따라 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II)의 순서였었고, 치환기에 따른 각 리간드의 착물 안정도상수 값은 리간드의 총괄 양성자 해리상수 값의 크기순서와 일치하였다.

주제어: 세 자리 리간드, 총괄 양성자 해리상수, 착물 안정도상수

ABSTRACT. Ligands, Br-PEMP, Cl-PEMP and CH₃O-PEMP having Br, Cl and CH₃O substituents at 5-position of the N₂O tridentate ligand, 2-[(2-pyridine-2-ethylamino)-methyl]-phenol (H-PEMP) containing pyridine and phenol were synthesized. Another ligand, Naph-PEMP having pyridine and 2-hydroxy-1-naphthalene was also synthesized. The ligands were characterized using elemental analysis, UV-visible, IR, ¹H NMR and ¹³C NMR spectroscopy and mass analysis. The potentiometric titration study in aqueous solution revealed that the proton dissociation of the ligands occurred in three steps and the order of overall proton dissociation constants (logβ) was CH₃O-PEMP > Naph-PEMP > H-PEMP > Cl-PEMP > Br-PEMP. The order of stability constants (logML and logML₂) of their transition metal complexes was Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II). The order in their stability constants values of each transition metal complex agreed well with that in overall proton dissociation constant value of the ligands.

Keywords: Tridentate Ligand, Overall Proton Dissociation Constant, Stability Constant

서 론

페놀성 히드록시기를 가지는 산소-질소계 세 자리 리간드는 이온결합 및 배위결합을 이루어 전이금속 이

온들과 착물을 잘 생성한다. 이 때 착물의 특성은 치환기에 따라 크게 영향을 받으므로 최근에는 착물 특성에 미치는 치환기 효과에 관한 연구들이 활발하다.¹⁻⁶ 페놀을 포함하는 세 자리 N₂O계 시프렘기 리간드에

서 페놀성 히드록시의 양성자 해리상수($\log K_a^H$)는 물이나 디옥산-물 및 에탄올-물 혼합용매를 사용할 때 용매의 극성변화에 따라 또는 페놀에 치환된 치환기의 종류에 따라 특성적으로 다양한 값을 나타낸다. 이때 페놀성 히드록시의 양성자 해리상수에서 치환기 효과는 치환기가 전자를 밀어 주는 그룹과 전자를 당기는 그룹에 따라 다르게 나타나고, 치환기의 위치가 오소, 메타 및 파라에 따라서도 다양한 값을 나타낸다.^{7,8} 또한 페놀이 아닌 피리딘에 치환기를 가진 리간드의 경우에도 물, 에탄올-물 혼합용매에서 양성자 해리상수는 치환기의 종류 및 위치에 따라 다르게 나타났다.⁹ 이와 같이 리간드의 양성자 해리상수 값은 치환기의 종류 및 위치에 따라 서로 다르게 나타난다. 이때 리간드의 양성자 해리상수 값에 미치는 치환기 효과는 Hammett식의 치환기 상수(σ)를 이용하여 정량적으로 서로 비교 설명할 수 있다.^{10,11} 치환기 효과는 리간드의 양성자 해리상수 뿐만 아니라 전이금속 착물의 분광학적 및 전기화학적 성질에도 크게 영향을 끼친다. 따라서 Hammett 식의 치환기 상수는 착물 특성의 비교 설명에도 이용되고 있다. 그 예로 Coleman¹²은 페놀에 여러 치환기($Z=H, CH_3, Cl, Br, CH_3O, NAP, NO_2$)를 가진 다섯 자리 시프염기 Z-SALDPT의 Mn(III) 착물 Mn(Z-SALDPT)NCS를 합성하고, 이들 Mn(III) 착물의 환원전위(Ep) 값과 ¹³C NMR의 화학적 이동(δ) 값을 측정하여 이들 측정값과 Hammett식의 치환기 상수와의 상관관계를 비교 설명하였다. 또한 Mn(Z-SALOPHEN) X($X=NCS^-, NO_2^-, N_3^-$) 착물도 합성하여 각 치환기들이 전기 화학적 특성에 미치는 영향도 검토하였다.¹³ 이와에 치환기 효과에 관한 연구는 주로 페놀의 파라 위치에 여러 치환기를 가진 다섯 자리 산소-질소계 시프염기 전이금속 착물의 분광학적 및 전기 화학적 특성에 관한 것이 보고되고 있다.¹⁴ 그러나 페놀에 치환된 여러 종류의 치환기들이 리간드의 양성자 해리상수 및 전이금속 착물 안정도상수에 어떠한 영향을 주는가에 대한 상관 관계에 관한 연구는 거의 없다.

본 연구에서는 피리딘과 페놀을 포함하는 세 자리 N₂O계 리간드 2-[(2-pyridine-2-ethylamino)-methyl]-phenol (H-PEMP)를 합성하고, H-PEMP의 페놀 5-위치에 치환기로 브롬, 염소, 메톡시기 및 나프톨기를 가지는 5-bromo-2-[(2-pyridine-2-ethylamino)-methyl]-phenol(Br-PEMP), 5-chloro-2-[(2-pyridine-2-ethylamino)-methyl]-phenol (Cl-PEMP), 5-methoxy-2-[(2-pyridine-2-ethylamino)

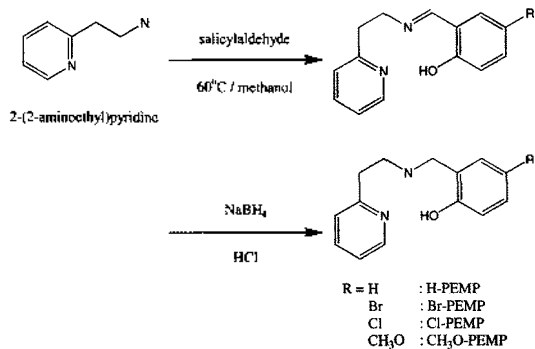
-methyl]-phenol(CH₃O-PEMP) 및 1-[(2-pyridine-2-ethylamino)-methyl]-naphthalen-2-ol(Naph-PEMP)을 합성하였다. 합성된 리간드의 양성자 해리상수와 Co(II), Ni(II), Cu(II) 및 Zn(II)이온의 착물 안정도상수를 전위차 적정법으로 구하고, 각 치환기가 리간드의 양성자 해리상수 값과 착물 안정도상수 값에 미치는 영향을 검토하였다.

실험

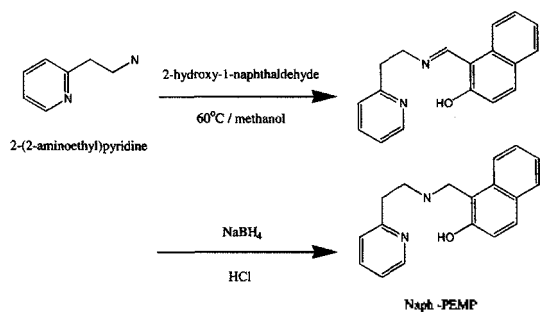
시약 및 기기. 리간드 합성에 사용된 2-(2-aminoethyl)-pyridine, 5-chlorosalicylaldehyde, 5-bromosalicylaldehyde, 2-hydroxy-1-naphthaldehyde는 Aldrich제 특급시약을 그대로 사용하였으며, 2-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyde와 각종 금속 염은 Fluka제 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였고, 무수 에탄올과 염산은 동성화학제품을 사용하였다. 각종 유기용매는 Junsei제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 전자 흡수 스펙트럼은 Shimadzu UV-160A 분광 광도계로 측정하였으며, 적외선 흡수 스펙트럼은 Shimadzu IR-470 분광광도계를 이용하였다. 그리고 ¹H NMR와 ¹³C NMR 스펙트럼은 Varian Mercury 300 NMR 분광기로 측정하였고, 원소 분석은 Carlo Erba사의 instrument 1106을 이용하였다. 초 순수중류수 제조는 Human Tech.사의 PURE UP을 사용하여 제조하였다. 그리고 질량스펙트럼은 JEOL사의 High Resolution Mass 분광기 JMS 700을 사용하였고, 전위차 적정은 Metrohm 665 Dosimat 자동적정기와 Metrohm 605 pH미터를 사용하였다. 적정시의 온도 조절은 Metrohm제 항온셀과 Jeio Tech Co. RC-10V 항온조를 사용하여 25±0.1 °C로 고정시키고 실험을 행하였다.

리간드 합성. 피리딘과 페놀을 포함하는 N₂O계 세 자리 리간드들의 합성은 2-(2-aminoethyl) pyridine에 salicylaldehyde, 5-chlorosalicylaldehyde, 5-bromosalicylaldehyde, 2-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyde 및 2-hydroxy-1-naphthaldehyde를 각각 반응시켜 시프염기를 얻었고, 이 시프염기를 NaBH₄를 이용하여 이민기를 이차 아민기로 환원시켰다. 합성된 각 화합물의 화학구조는 Scheme 1과 2와 같다.¹⁵⁻¹⁷

2-[(2-pyridine-2-ethylamino)-methyl]-phenol(H-PEMP)·HCl의 합성. 무수 메탄올 50 mL에 2-(2-aminoethyl) pyridine(0.02 M, 2.5 mL)을 녹이고 salicylaldehyde(0.02 M, 2.3 mL)을 서서히 적은 양을 방울로 가하면서 60 °C



Scheme 1.



Scheme 2.

로 6시간동안 교반시키면 노란색의 시프염기 화합물이 생성된다. 합성된 시프염기 화합물에 다시 메탄올 50 mL을 가하여 냉각시킨 다음 NaBH₄를 조금씩 넣어 환원시키면 서서히 노란색이 없어진다. 12 시간동안 반응시킨 후 완전히 무색이 되었을 때 염산으로 pH 7~8까지 중화시키면 흰색 침전물이 생긴다. 이를 여과하여 여액을 감압 증류하고 그 여액을 진한 HCl을 과량 넣은 다음 이를 다시 감압 증류하여 PEMP·HCl 흰색 침전물을 얻는다. 이 흰색침전물을 30% 메탄올/70% 에탄올 혼합용매에서 재결정하여 진공 데시케이터 속에서 건조하여 사용하였다.

Yield: 86%. Anal. Calcd. for C₁₄H₁₆N₂O·HCl: C, 63.52; H, 6.47; N, 10.58. Found: C, 63.20; H, 6.79; N, 10.40(%). UV/vis(water), λ_{max}, nm(ε, M⁻¹cm⁻¹): 261(3,300), 267(3,000). IR(KBr, cm⁻¹): 1668, 3224(δN-H), 1460, 1610(νC=C), 3415(νO-H). ¹H NMR(D₂O): δ 3.20(CH₂CH₂ 2H), 3.20(CH₂CH₂ 2H), 3.99(CH₂ 2H), 6.67(benzene 2H), 7.05(benzene 2H), 7.64(pyridine 2H), 8.18(pyridine 1H), 8.37(pyridine 1H). ¹³C NMR(D₂O): δ 31.14, 46.15, 48.64, 116.91, 118.32, 122.19, 127.36, 128.85, 133.27, 143.23,

148.58, 152.42, 156.50. Mass(GC-mass), m/e: 228(M⁺), 93(base).

5-Bromo-2-[(2-pyridine-2-ethylamino)-methyl]-phenol (Br-PEMP)·HCl의 합성. 무수 메탄올 50 mL에 2-(2-aminoethyl)pyridine(0.02 M, 2.5 mL)과 5-bromo-salicylaldehyde(0.02 M, 4 g)을 가하여 PEMP와 같은 방법으로 Br-PEMP·HCl을 합성하였다.

Yield: 82%. Anal. Calcd. for C₁₄H₁₅BrN₂O·HCl: C, 51.28; H, 4.92; N 8.55. Found: C, 50.80; H, 5.10; N, 8.42. UV/vis(water), λ_{max}, nm(ε, M⁻¹cm⁻¹): 226(7,400), 261(3,900), 286(1,800). IR(KBr, cm⁻¹): 1630, 3215(δ N-H), 1470, 1608(ν C=C), 3445(ν O-H), 580~650(νC-Br). ¹H NMR(D₂O): δ 3.67(CH₂CH₂ 2H), 3.39(CH₂CH₂ 2H), 4.12(CH₂ 2H), 6.73(benzene 1H), 7.33(benzene 2H), 7.78(pyridine 2H), 8.39(pyridine 1H), 8.49(pyridine 1H). ¹³C NMR(D₂O): δ 31.14, 46.32, 48.00, 112.85, 118.81, 120.51, 127.20, 128.75, 135.47, 135.61, 143.44, 148.26, 152.56, 155.92. Mass(GC-mass), m/e: 306(M⁺), 93(base).

5-Chloro-2-[(2-pyridine-2-ethylamino)-methyl]-phenol (Cl-PEMP)·HCl의 합성. 무수 메탄올 50 mL에 2-(2-aminoethyl)pyridine(0.02 M, 2.5 mL)과 5-chlorosalicylaldehyde(0.02 M, 3.2 g)을 가하여 PEMP 와 같은 방법으로 Cl-PEMP·HCl를 합성하였다.

Yield: 89%. Anal. Calcd. for C₁₄H₁₅ClN₂O·HCl: C, 59.37; H, 5.69; N, 9.89. Found: C, 58.00; H, 5.78; N, 9.50. UV/vis(water), λ_{max}, nm(ε, M⁻¹cm⁻¹): 226(6,400), 262(3,600), 286(1,800). IR(KBr, cm⁻¹): 1625, 3225(δ N-H), 1465, 1605(ν C=C), 3475(ν O-H), 595~780(ν C-Cl). ¹H NMR(D₂O): δ 3.38(CH₂CH₂ 2H), 3.38(CH₂CH₂ 1H), 4.13(CH₂ 2H), 6.79(benzene 1H), 7.19(benzene 2H), 7.79(pyridine 2H), 8.39(pyridine 1H), 8.49(pyridine 1H). ¹³C NMR(D₂O): δ 31.14, 46.32, 48.02, 118.33, 120.07, 125.74, 127.21, 128.75, 132.55, 132.63, 143.48, 148.26, 152.58, 155.44. Mass(GC-mass), m/e: 262(M⁺), 93(base).

5-Methoxy-2-[(2-pyridine-2-ethylamino)-methyl]-phenol(CH₃O-PEMP)·HCl의 합성. 무수 메탄올 50 mL에 2-(2-aminoethyl)pyridine(0.02 M, 2.5 mL)과 2-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyde(0.02 M, 2.6 mL)을 가하여 PEMP와 같은 방법으로 CH₃O-PEMP·HCl를 합성하였다.

Yield: 85%. Anal. Calcd. for C₁₅H₁₈N₂O₂·HCl: C, 61.12; H, 6.50; N, 9.50. Found: C, 60.05; H, 6.78; N, 9.30. UV/vis(water), λ_{max}, nm(ε, M⁻¹cm⁻¹): 226(4,500), 261(3,100)

294(2,300). IR(KBr, cm^{-1}): 1630, 3235(δ N-H), 1470, 1607(ν C=C), 3500(ν O-H). $^1\text{H NMR}(\text{D}_2\text{O})$: δ 3.40(CH_2CH_2 2H), 3.40(CH_2CH_2 2H), 3.61(CH_3O 3H), 4.19(CH_2 2H), 6.91(benzene 3H), 7.91(pyridine 2H), 8.39(pyridine 1H), 8.59(pyridine 1H). $^{13}\text{C NMR}(\text{D}_2\text{O})$: δ 31.15, 46.28, 48.39, 57.44, 118.07, 118.35, 119.11, 123.26, 127.18, 128.64, 143.48, 148.01, 150.54, 152.64, 153.60. Mass(GC-mass), m/e : 258(M^+), 93(base).

1-[(2-pyridine-2-ethylamino)-methyl]-naphthalen-2-ol (Naph-PEMP)-HCl의 합성. 무수 메탄올 50 mL에 2-(2-aminoethyl)pyridine(0.02 M, 2.5 mL)과 2-hydroxy-1-naphthaldehyde(0.02 M, 3.5 mL)을 가하여 PEMP와 같은 방법으로 합성하여 Naph-PEMP-HCl를 얻었다.

Yield: 89%. Anal. Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{HCl}$: C, 68.68; H, 6.08; N, 8.90. Found: C, 68.80; H, 6.10; N, 8.50. UV/vis(water), λ_{max} , nm(ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 261(5,600), 332(1,900). IR(KBr, cm^{-1}): 1650, 3215(δ N-H), 1462, 1612(ν C=C), 3510(ν O-H). $^1\text{H NMR}(\text{D}_2\text{O})$: δ 3.29(CH_2CH_2 2H), 3.32(CH_2CH_2 2H), 4.59(CH_2 2H), 7.01(naphthalene 1H), 7.25(naphthalene 1H), 7.42(pyridine 2H), 7.72(naphthalene 4H), 8.27(pyridine 1H), 8.45(pyridine 1H). $^{13}\text{C NMR}(\text{D}_2\text{O})$: δ 31.18, 43.31, 46.42, 109.52, 118.70, 122.76, 125.34, 127.19, 128.65, 129.40, 129.88, 130.53, 133.77, 133.99, 143.34, 148.07, 152.64, 155.78. Mass(GC-mass), m/e : 278(M^+), 93(base).

전위차 법에 의한 리간드의 양성자 해리상수 결정. 합성된 각 리간드의 양성자 해리상수 값을 얻기 위한 실험은 H-PEMP-HCl, Br-PEMP-HCl, Cl-PEMP-HCl, $\text{CH}_3\text{O-PEMP-HCl}$ 및 Naph-PEMP-HCl 각 리간드를 수 용액에 녹여 2.5×10^{-3} M이 되도록 만들어 0.1 M KOH 수용액으로 전위차 법으로 적정하여 적정 중 변화되는 pH값을 측정하였다. 이때 적정액의 이온세기(μ)는 0.1 M KNO_3 로 0.1이 되게 하였다. 적정용액의 내부에 존재하는 O_2 와 CO_2 의 영향을 줄이기 위해 질소기류를 통과시켜 적정하였고 물의 이온곱(K_s)은 $10^{-13.78}$ 값을 사용하여 계산하였다. 측정된 pH값으로부터 각 리간드의 양성자 해리상수 값은 Fortran 77로 만들어진 PKAS 프로그램을 사용하여 계산하였다.¹⁸

전위차 법에 의한 착물 안정도상수 결정. 합성된 각 리간드와 Co(II), Ni(II), Cu(II) 및 Zn(II)염 2.5×10^{-3} M 수용액을 0.1 M KOH 수용액으로 전위차법으로 적정하여 적정 중 변화되는 pH값을 측정하였다. 이때 착물

의 안정도상수를 구할 때 사용되는 기본 값으로 리간드 농도(mmol), KOH의 농도(mole)와 부피(mL), 용액의 초기 부피(mL), 리간드의 양성자 해리단계 수, 용매의 pK_a 값, CO_2 의 퍼센트 및 적가된 KOH의 부피(mL)에 따른 pH의 변화 값을 BEST 프로그램에 입력하여 σ_{fit} 값이 0.03 이하의 값을 얻어낸다. 그리고 컴퓨터 연산자는 적정곡선으로부터 얻은 평형값을 입력하여 K_{ML} 값과 값을 1.0×10^{-3} 씩 반복하여 증가시키면서 σ_{fit} 값을 보정하여 BEST 프로그램에 의해 계산된 착물 안정도상수 값을 얻었다.¹⁷

결과 및 고찰

리간드의 합성. 염산 염 형태로 합성된 H-PEMP-HCl, Br-PEMP-HCl, Cl-PEMP-HCl, $\text{CH}_3\text{O-PEMP-HCl}$ 및 Naph-PEMP-HCl의 C, H, N 원소분석 결과는 실험치와 계산치가 잘 일치하였고, 자외선 흡수스펙트럼 결과는 각 리간드의 극대흡수 봉우리(λ_{max})가 226~332 nm 범위에서 나타났다. 이는 아민기로 인한 $n \rightarrow \pi^*$ 전자전이와 벤젠 및 피리딘의 이중결합에 의한 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전자전이에 의한 흡수 때문이다.^{15,16} 이들 리간드의 적외선 흡수스펙트럼 결과를 보면 1640 cm^{-1} 근처에서 나타나는 시프염기의 이민기의 봉우리는 완전히 이차 아민기로 환원되어 나타나지 않았다. N-H 신축진동은 $3415\sim 3520 \text{ cm}^{-1}$ 근처에서 폭넓게 나타났고, N-H 굽힘진동은 $1625\sim 1668 \text{ cm}^{-1}$ 에서 방향족의 C=C 이중결합의 신축진동은 $1460\sim 1470$ 과 $1605\sim 1612 \text{ cm}^{-1}$ 범위의 두 곳에서, Br-PEMP과 Cl-PEMP의 C-Br과 C-Cl의 신축진동은 $580\sim 780 \text{ cm}^{-1}$ 범위 내에서 나타났다.

$^1\text{H NMR}$ 스펙트럼 결과는 H-PEMP의 탄소사슬의 수소는 3.20, 3.22 및 3.99 ppm 세 곳에서, 벤젠의 수소는 6.67과 7.05 ppm 두 곳에서, 피리딘의 수소는 7.64, 8.18 및 8.37 ppm 세 곳에서 나타났다. Br-PEMP 및 Cl-PEMP는 H-PEMP와 같이 탄소사슬의 수소가 3.38~4.13 ppm 범위의 세 곳에서 봉우리가 나타났고, 벤젠고리의 수소는 치환기를 가지므로 6.73~7.33 ppm 범위에서 PEMP와 다른 비 값의 봉우리가 나타났고, 피리딘의 수소는 H-PEMP와 같이 세 곳에서 나타났다. $\text{CH}_3\text{O-PEMP}$ 는 메톡시기의 수소가 3.61 ppm에서 나타났고, Br-PEMP 및 Cl-PEMP 경우와 유사하게 나타났다. Naph-PEMP는 탄소사슬과 피리딘의 수소가 H-PEMP의 경우와 거의 같았고, 나프톨의 수소는 7.01, 7.25, 7.72 ppm 세 곳에

서, 피리딘의 수소는 H-PEMP와 같이 세 곳에서 각각 나타났다. ¹³C NMR의 결과를 보면 PEMP, Br-PEMP 및 Cl-PEMP의 이차 아민기 근처의 탄소는 δ가 31.14~46.64 ppm 범위에서 세 개의 봉우리가 나타났고, 피리딘을 포함한 벤젠고리의 탄소는 112.19~156.5 ppm 범위에서 나타났다. 그러나 H-PEMP는 피리딘과 벤젠고리의 탄소 봉우리가 122.19 ppm에서 겹쳐 나타나 열 개의 봉우리가 나타났고, Br-PEMP 및 Cl-PEMP는 겹친 봉우리가 없어 열한 개의 봉우리가 나타났다. CH₃O-PEMP는 Br-PEMP 및 Cl-PEMP의 경우와 거의 같았으나 메톡시기의 탄소봉우리가 57.44 ppm에서 나타났다. Naph-PEMP의 경우 아민기 근처의 탄소는 H-PEMP 등과 거의 같았고, 피리딘을 포함한 나프톨기의 탄소는 109.52~155.7 ppm에서 열 다섯 개의 봉우리가 각각 나타났다.

질량스펙트럼의 결과를 보면 H-PEMP의 경우 분자량에 해당하는 분자이온(M⁺) 봉우리가 질량 대 전하 비 값(m/e)이 228에서 나타났고, 93에서 나타나는 기준봉우리는 피리딘에 메틸기가 한 개 더 포함된 질량 값(C₆H₇N)이다. Br-PEMP 경우 분자량에 해당하는 분자이온(M⁺) 봉우리가 306에서 나타났고, Cl-PEMP는 262(M⁺)에서, CH₃O-PEMP는 258(M⁺)에서, Naph-PEMP는 278(M⁺)에서 나타났다. 기준봉우리는 H-PEMP와 같이 모두 93에서 나타났다. 또한 모든 리간드 합성에서 출발물질인 2-(2-aminooctyl)pyridine 질량에 해당하는 121의 봉우리가 공통으로 나타났으며, 각 치환기(Br-, Cl-, CH₃O-)에 해당하는 분절봉우리도 확인할 수 있었다. 위에서 고찰한 자외선 흡수분광법, 적외선 흡수분광법, ¹H NMR 및 ¹³C NMR 분광법, 질량분석법 및 C, H, N 원소 분석법의 결과를 통하여 피리딘과 페놀을 포함하는 세 자리 N₂O계 리간드 H-PEMP·HCl, Br-PEMP·HCl, Cl-PEMP·HCl, CH₃O-PEMP·HCl 및 Naph-PEMP·HCl의 합성을 확인할 수 있었다.

전위차법에 의한 리간드의 양성자 해리상수 결정. 합성한 각 리간드를 0.1 M KOH 염기 표준용액으로 전위차 적정하여 적정 중 변화되는 수소이온농도로부터 계산된 각 리간드들의 양성자 해리상수(logK_a^H) 값은 Table 1에 나타내었다. Table 1의 결과에서 합성된 각 리간드는 모두 3 단계로 양성자 해리가 일어남을 알 수 있다. 이때 페놀성 히드록시기 양성자의 해리상수(logK₁^H)은 9.27~10.51 범위에서, 이차 아민기의 양성자 해리상수(logK₂^H)은 6.10~9.55 범위에서, 피리딘의 양성자 해리

Table 1. Proton dissociation constants for CH₃O-PEMP, Naph-PEMP, H-PEMP, Cl-MPEP, and Br-MPEP in water at 25 °C and μ=0.1 (KNO₃)

Ligand	logK ₁ ^H	logK ₂ ^H	logK ₃ ^H	log β
Br-PEMP	9.27	6.10	1.34	16.71
Cl-PEMP	9.39	6.72	1.56	17.67
H-PEMP	9.62	7.57	1.83	19.02
Naph-PEMP	9.87	7.63	2.56	20.06
CH ₃ O-PEMP	10.51	9.55	2.78	22.84

상수(logK₃^H)은 1.34~2.78 범위에서 각각 나타났다. 자리간드의 총괄 양성자 해리상수(logβ) 값은 CH₃O-PEMP > Naph-PEMP > H-PEMP > Cl-MPEP > Br-MPEP의 순서로 나타났다. 이 결과에서 총괄 양성자 해리상수 값은 치환기가 전자를 밀어주는 그룹일수록 큰 값을 나타내는 경향을 보여 준다. 이와 같은 경향은 방향족 화합물의 치환기 효과를 정량적으로 나타내는 Hammett 식의 치환기상수(σ) 값을 이용하여 설명한다. Hammett 식에서 치환기는 전자를 밀어주는 그룹(CH₃O-, H-, CH₃-)과 전자를 당기는 그룹(NO₂-, Br-, Cl-)으로 나눌 수 있다. 이 때 여러 치환기가 파라 위치에 치환되어 있을 때 치환기상수(σ_p) 값의 크기는 CH₃O- < H- < Cl- < -Br의 순서로 증가한다.^{10,12} 특히 살리실알데히드의 경우 결합된 치환기가 전자를 밀어주는 그룹을 가진 리간드의 염기도는 높아지고, 전자를 당기는 그룹의 리간드의 염기도는 낮아지는 경향을 가진다.^{7,9} 따라서 페놀성 히드록시기의 양성자 해리상수(logK₁^H) 값을 보면 Br-PEMP의 경우는 9.27로 가장 작은 값을 나타내고, CH₃O-PEMP는 10.51로 가장 큰 값을 나타나는 것으로 생각된다.

Table 1에서와 같이 합성된 리간드의 페놀성 히드록시기 양성자 해리상수(logK₁^H) 값은 총괄 해리상수(logβ) 값과 같이 Br-PEMP < Cl-PEMP < H-PEMP < Naph-PEMP < CH₃O-PEMP의 순으로 증가하는 것을 알 수 있다.

전위차 적정 중 염기가 적기됨에 따라 적정 중 생성되는 양성자 해리 분포율은 Fig. 1과 같다. Fig. 1의 결과를 보면 적정 중 생성되는 H₃L, H₂L, HL 및 L 화학종 봉우리의 전체적인 분포는 합성된 각 리간드들의 페놀의 히드록시기 양성자 해리상수 값(logK₁^H)과 총괄 양성자 해리상수 값(logβ)의 크기 순서와 같이 오른쪽으로 이동하는 경향을 보였다. 또한 Fig. 1의 결과에서와 같이 치환기상수(σ_p) 값이 가장 큰 CH₃O-PEMP의 해리 분포곡선이 가장 오른쪽으로 이동하는 경향과도 일치하였다. 따라서 합성된 리간드의 양성자 해리 분포

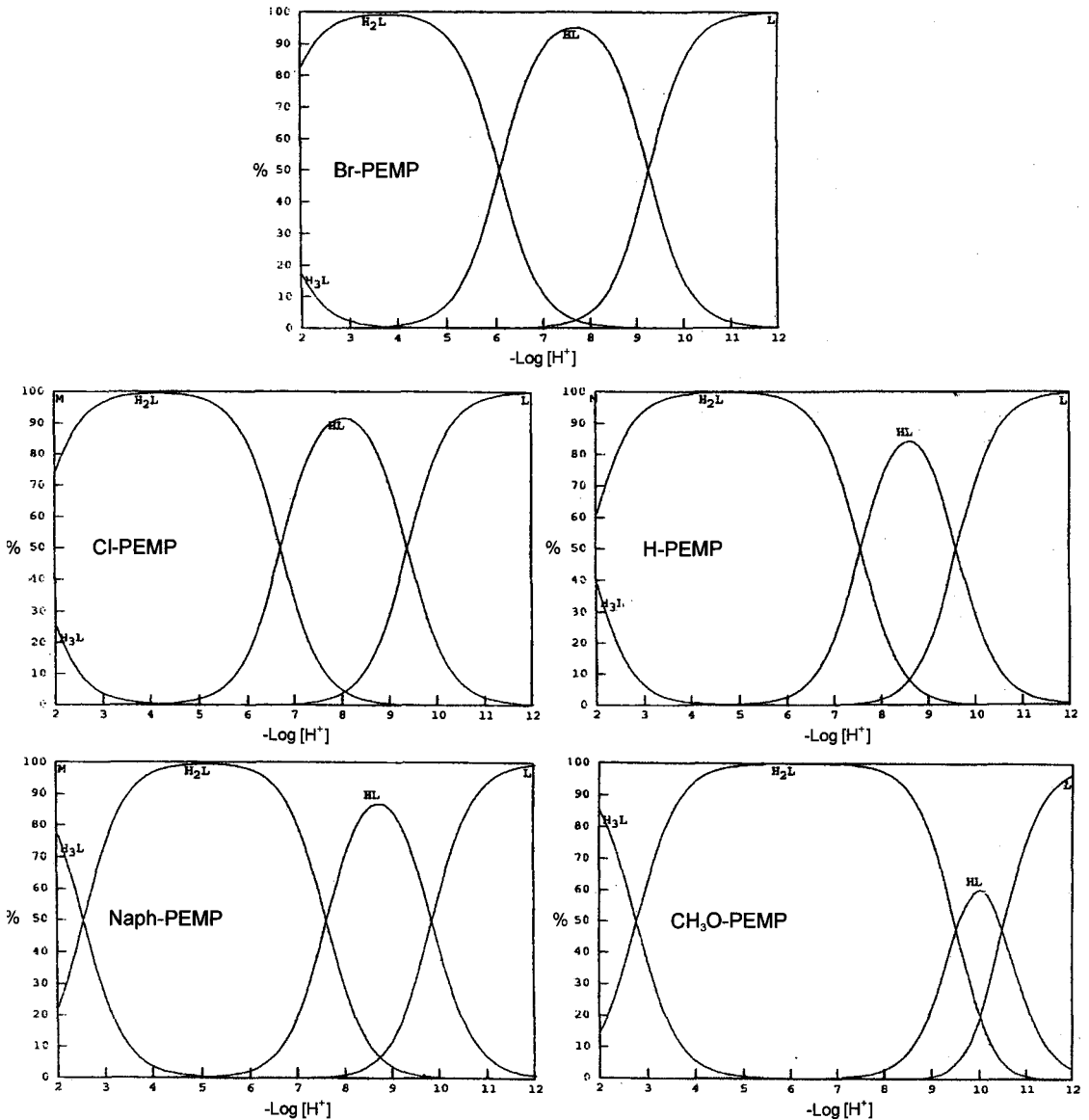


Fig. 1. Relative concentrations of Br-PEMP, Cl-PEMP, H-PEMP, Naph-PEMP, and $\text{CH}_3\text{O-PEMP}$ species formed as a function of $-\log[\text{H}^+]$ in water.

을 곡선은 각 치환기에 의한 리간드의 염기도 영향을 설명하여 준다.

전위차법에 의한 착물 안정도상수 결정. 합성된 세 자리 리간드의 H-PEMP의 양성자 해리 전위차 적정곡선과 Co(II) , Ni(II) , Cu(II) 및 Zn(II) 이온의 착물 안정도상수 결정을 위한 전위차 적정곡선을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 전위차 적정곡선의 결과와 같이 H-PEMP의 양성자 해리는 중화도 값이 $a=3$ 이전에 완전히 해

리됨을 알 수 있고, 금속이온과 H-PEMP의 전위차 적정곡선에서 Cu(II) 의 경우 ML 착물은 중화도 값이 $a=3$ 정도 범위일 때 착물이 생성됨을 알 수 있고, Ni(II) , Co(II) 및 Zn(II) 의 경우 ML 착물은 $a=1.5\sim 2.0$ 일 때, ML_2 의 착물은 $a=3.5\sim 4.0$ 정도에서 생성됨을 알 수 있다. 여기서 중화도 a 값은 염기를 적가할 때 양성자가 중화되는 염기의 당량을 나타낸다. 이때 적정을 통해 염기가 적가됨에 따라 용액의 수소이온농도가 감소하여

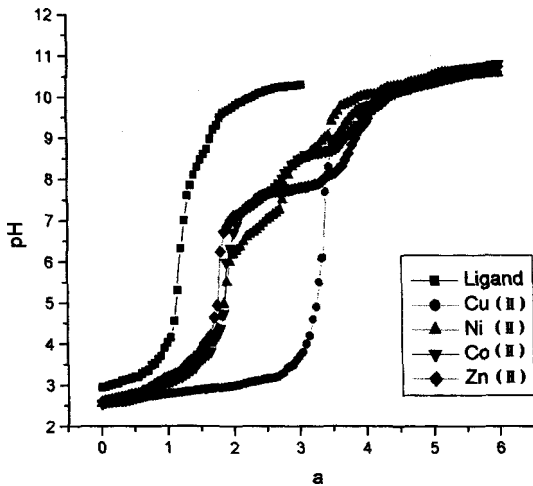


Fig. 2. Potentiometric equilibrium curves of H-PEMP complexes of Cu(II), Ni(II), Co(II), and Zn(II) in water at 25 °C and $\mu=0.1(\text{KNO}_3)$; $\text{KOH}=0.1 \text{ M}$; $T_1=T_M=1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$. a is the number of equivalents of KOH added.

양성자와 경쟁반응이 감소되어 착물 생성이 용이하게 된다.

Fig. 2와 같이 전위차 적정 중 변화되는 pH값을 BEST 프로그램을 이용하여 계산한 착물 안정도상수(logML 및 logML₂) 값은 Table 2에 나타났다.

Table 2에서 보듯이 전이금속에 따라 착물의 안정도상수 값은 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II)의 순서로 나타났다. 일반적으로 안정도상수의 크기는 금속이온의 전하밀도가 클수록, 그리고 금속이온의 크기가 작을수록 착물의 안정도는 커지므로 결과에서 착물 안정도상수 값은 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II)의 순서로 Irving-Williams 순서와 일치하고 있다. 그리고 착물 안정도상수는 양성자 해리상수 값에 큰 영향을 받는다. 따라서 총괄 양성자 해리상수 값이 제일 큰 CH₃O-PEMP의 경우 전이금속이온들과 착물의 안정도상수는 가장 큰 값을 나타낸다. 이는 CH₃O-PEMP의 메톡시기가 전자를 밀어주게 되어 페놀의 히드록시기 산소에 전자밀도가

증가하여 염기도가 증가하므로 전이금속이온들과 착물을 잘 생성할 수 있기 때문으로 생각된다. 이와 같이 치환기는 착물 안정도상수에 영향을 준다. 그리고 치환기가 서로 다른 각 리간드의 전이금속 착물 안정도상수 값은 Hammett식의 치환기 상수(σ_p) 크기 순서인 CH₃O-PEMP > Naph-PEMP > H-PEMP > Cl-PEMP > Br-PEMP로 증가함을 알 수 있다.^{12,13} 이와 같이 리간드에 치환기들은 안정도상수 값 이외에 착물의 다른 특성에도 영향을 준다, 그 예로 Mn(III)와 산소-질소계 다섯 자리 시프염기 SALDPT의 착물 Mn(ZSALDPT)NCS (Z=5-H, 5-NO₂, 5-Br, 5-OCH₃, Naph 등)의 경우를 보면 착물 환원전위(E_p)값은 치환기에 따라 -NO₂ < -Br < -H < -OCH₃ < -Naph 순서로 증가하였고, 페놀 C-O기 탄소의 ¹³C NMR의 화학적 이동(δ) 값은 -NO₂ < -OCH₃ < -Br < -H < -Naph의 순서로 큰 값을 나타내었다.¹² 이와 같이 치환기는 종류 및 위치에 따라 착물 특성에 크게 영향을 주는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 Co(II), Ni(II), Cu(II) 및 Zn(II)금속이온과 H-PEMP 용액을 염기로 전위차 적정 중 생성되는 각종 화학종의 분포곡선이다. Fig. 3의 결과를 보면 pH 6-8 범위 영역에서 금속이온과 H-PEMP의 혼합물은 적정이 진행됨에 따라 리간드의 양성자는 거의 해리되어 H₂와 HL 화학종은 사라지고 ML 착물이 생성이 완료되고, ML₂ 착물 생성이 시작되는 pH 범위임을 알 수 있다. 이 때 적정이 더 진행되어 염기가 더 적가되면 ML₂ 착물이 생성된다. 이때 ML형 화학종의 분포율이 낮고 ML₂형의 화학종의 분포율이 높은 것은 Table 2의 착물 안정도상수 값(logML 및 logML₂)의 결과와 같았다. 이 결과는 한 예로 H-PEMP와 거의 같은 화학구조를 가진 세 자리 N₂O계 시프염기 SALZ-AMP와 SALZ-AEMP (Z=5-H, 5-NO₂, 5-Cl, 5-CH₃O, Naph)의 경우를 보면 1:1의 ML형 Cu(II) 착물은 H₂O, DMSO 및 CHCl₃ 용매에서 염소나 페놀성 히드록시기의 산소가 다리결합

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

Ligand	Cu(II)		Ni(II)		Co(II)		Zn(II)	
	logML	logML ₂	logML	logML ₂	logML	logML ₂	logML	logML ₂
Br-PEMP	5.11	13.40	4.86	12.86	4.27	12.31	4.52	12.64
Cl-PEMP	6.08	14.60	5.34	13.71	4.18	12.17	4.84	13.54
H-PEMP	6.68	14.69	5.57	14.57	6.18	14.34	6.21	14.58
Naph-PEMP	8.08	16.10	7.69	15.90	6.91	14.89	7.43	15.43
CH ₃ O-PEMP	8.18	17.18	7.71	16.72	6.97	15.97	7.36	16.37

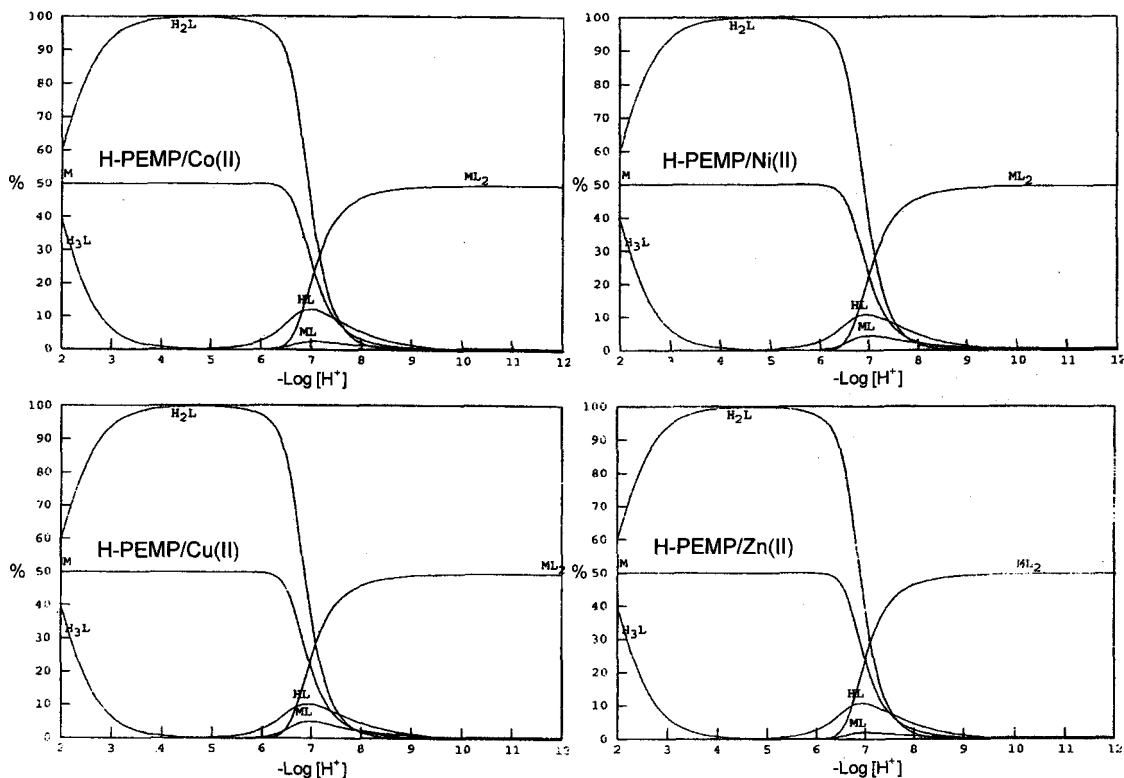


Fig. 3. Species concentrations relative to H-PEMP in aqueous solution of H-PEMP/Cu(II), H-PEMP/Ni(II), H-PEMP/Co(II), and H-PEMP/Zn(II) as function of $-\log[H^+]$.

을 하여 $(ML)_2$ 또는 $(MLX)_2$ ($X=Cl$) 형태의 이합체가 생성되기도 하나, Ni(II) 및 Zn(II)과 같이 Cu(II)이온도 주로 1:2의 ML_2 형의 착물을 생성한다고 하였다.^{5,19}

결 론

피리딘과 페놀을 포함하는 N_2O_2 계 새로운 세 자리 리간드 H-PEMP·HCl, Br-PEMP·HCl, Cl-PEMP·HCl, CH_3O -PEMP·HCl 및 Naph-PEMP·HCl 염산 염을 합성하였다. 합성된 리간드는 적외선 분광법, 자외선 분광법, 1H NMR 및 ^{13}C NMR 분광법, 질량분석법 및 C,H,N 원소분석법을 통하여 확인하였다. 합성된 각 리간드를 전위차 법으로 적정하여 페놀성 수산기, 이차 아민기 및 피리딘의 3단계 양성자 해리상수($\log K_a$)를 구하였다. 이때 계산된 각 리간드의 총괄 양성자 해리상수 ($\log \beta$) 값은 CH_3O -PEMP > Naph-PEMP > H-PEMP > Cl-PEMP > Br-PEMP로 나타났고, 전이금속 이온들의 착물 안정도상수($\log ML$ 및 $\log ML_2$) 값은 $Co(II) < Ni(II)$

< $Cu(II)$ > $Zn(II)$ 의 순서로 나타났다. 또한 치환기에 따른 각 리간드의 전이금속 착물 안정도상수 값은 각 리간드 총괄 양성자 해리상수 값과 Hammett식의 치환기 상수(δ_p) 값의 크기 순서인 CH_3O -PEMP > Naph-PEMP > H-PEMP > Cl-MPEP > Br-MPEP와 잘 일치하였다.

본 연구는 2002년도 대구대학교 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인용 문헌

1. Weyhermuller, T.; Paine, T. K.; Bothe, E.; Bill, E.; Chaudhuri, P. *Inorg. Chim. Acta.* **2002**, 337, 344.
2. Xie, Y.; Bu, W.; Chan, A. S.-C.; Xu, X.; Qingliang.; Zhang, Z.; Yu, J.; Fan, Y. *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, 310, 257.
3. Amudha, P.; Thirumavalavan, M.; Kandaswamy, M. *Polyhedron.* **1999**, 18, 1371.
4. Tandon, S. S.; Chander, S.; Thompson, L. K. *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, 300, 683.

5. Tandon, S. S.; Chander, S.; Thompson, L. K.; Bridson, J. N.; McKee, V. *Inorg. Chim. Acta.* **1994**, *219*, 55.
 6. Uma, R.; Viswanthan, R.; Palaniandavar, M.; Lakshminarayanan, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1219.
 7. Koseoglu, F.; Kilic, E.; Uysal, D. *Talanta.* **1882**, *42*, 1875.
 8. Gerald, H.; Parsons, G. H.; Rochester, C. H. *J. Chem. Soc. Faraday I.* **1975**, *71*, 1058.
 9. Kilic, E.; Koseoglu, F.; Basgute, O. *Anal. Chim. Acta.* **1994**, *294*, 215.
 10. Hocfnagel, A. J.; Wepster, B. M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* **1989**, 977.
 11. Park, B. K.; Lee, G. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **1986**, *30*, 172.
 12. (a) Coleman, W. M. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *53*, 191.
(b) March, J. *Advanced Organic Chemistry: Reaction, Mechanisms and Structure*; McGraw Hill Book Company: New York, 1968, p 241.
 13. Boggess, R. K.; Coleman, W. M.; Taylor, L. T. *Inorg. Chim. Acta.* **1980**, *38*, 183.
 14. (a) Coleman, W. M.; Taylor, L. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1705. (b) Coleman, W. M.; Taylor, L. T. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1114. (c) Coleman, W. M.; Goehring, L. T.; Taylor, L. T.; Mason, J. G.; Boggess, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2311.
 15. Kim, S. D.; Jang, K. H.; Kim, J. K. *J. Kor. Chem. Soc.* **1998**, *42*, 539.
 16. Kim, S. D.; Kim, J. K.; Park, Y. Y. *Anal. Sci. & Tech.* **1999**, *12*, 397.
 17. Uma, R.; Viswaathan, R.; Palaniandavar, M.; Lakshminarayanan, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1219.
 18. Martll, A. E.; Monkatis, R. J. *Determination and Use of Stability Constant, 2nd Ed.*; VCH, N.Y. **1992**.
 19. Taylor, L. T.; Coleman, W. M. *Inorg. Chim. Acta.* **1982**, *63*, 183.
-