

Tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine-Zn(II) 착물의 안정성

신용문 · 백현숙 · 양재경¹ · 김진은 · 서무룡*

경상대학교 화학과 및 기초과학연구소

¹경상대학교 산림과학부

(2002. 10. 10 접수)

Stability of Tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine-Zn(II) Complex

Yong Woon Shin, Hyun Sook Baek, Jae-Kyung Yang¹, Jineun Kim, and Moo Lyong Seo*

Department of Chemistry and Research Institute of Natural Sciences,

Gyeongsang Nation University, Chinju 660-701, Korea

¹Laboratory of Forest Chemistry,

Faculty of Forest Science, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

(Received October 10, 2002)

요약. Cyclohexanone과 tris(2-aminoethyl)amine을 이용하여 Schiff 염기 축합반응으로 tren의 유도체인 tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine (L)을 합성하였다. 또한 합성한 tren의 유도체인 tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine (L)과 Zn(II) 착물의 열역학적 특성과 안정도 상수, Zn(II)와의 착물 조성비 등을 순환전압전류법과 열량계법으로 측정하였다. Zn(II)과 [Zn(II)-L] 순환전압전류 곡선을 0~-1.5 V vs. Ag/AgCl의 가전압 범위에서 측정하였다. 금속인 경우, -1.02V와 -0.48V vs. Ag/AgCl에서 각각 환원피크와 산화피크가 나타났으며, 금속착물인 경우에는 -1.19V와 -0.45V vs. Ag/AgCl에서 각각 환원피크와 산화피크가 나타났다. 또한 피크 전류(IP)는 주사속도의 평방근 ($v^{1/2}$)에 비례하였으며 이것은 전류의 유형이 확산 지배적인 전류임을 나타낸다. 그리고 [Zn-L] 착물에 대해서 전압전류법적으로 구한 안정도상수는 $\log K_f = 5.8$, 결합비는 1:1을 나타내었다. 또한 열량계법적으로 [Zn-L] 착물의 열역학적 파라메타를 조사한 결과, 리간드 L과 Zn(II)는 1:1의 4 배위수를 가지는 착물을 이룬다는 것을 알 수 있었고, 이때 25 °C에서 $\log K = 5.4$, $\Delta H^\circ = -53.0$ kJ mol, ΔG° 의 값은 -31.1 kJ mol이었으며 $T\Delta S^\circ$ 는 -21.9 J/K · mole이었다.

주제어: Tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine, Tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine-Zn(II) 착물

ABSTRACT. Tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine (L) was synthesized by the Schiff base condensation reaction of tris(2-aminoethyl)amine with cyclohexanone, followed by reduction. The thermodynamic characteristics, mole ratio and formation constant of [Zn(II)-L] complex were measured by the cyclic voltammetry and isothermal titration. In the case of Zn(II), well-defined cathodic and anodic peak were obtained at -1.02V and -0.48V vs Ag/AgCl, respectively. For the [Zn(II)-L] complex, both peaks were obtained at -1.19V and -0.45V vs Ag/AgCl, respectively. In addition, the peak height gradually increases as the scan rate increases, suggesting that the currents obtained were diffusion-controlled. The mole ratio and stability constant of the complex measured cyclic voltammetry were 1:1 and $\log K_f = 5.8$, respectively. And the mole ratio and stability constant of the complex calculated by isothermal titration method was 1:1 and $\log K = 5.4$, respectively. ΔH° , ΔG° and $T\Delta S^\circ$ for the complex formation were -53.0 kJ mol, -31.1 kJ mol, and -21.9 J/K at 25 °C, respectively.

Keywords: Tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine, Tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine-Zn(II) Complex

서 론

새로운 리간드의 디자인과 그들의 착물에 많은 연구가 이루어지고 있는 것은 분자인식을 바탕으로 하여 분리분석, 센서로 응용할 수 있으며 생체반응의 모델로 연구할 수 있기 때문이다. 거대고리에 대한 연구의 예로는 포화된 polyaza 거대고리,^{1,3} polyoxaza 거대고리,^{4,6} crown ethers,⁷ cryptands,⁵ podands,⁸ 동일하거나 다른 두 개의 금속들과 착물을 이루는 기대고리,⁹ 산화환원 반응을 하는 거대고리,¹⁰ pH에 영향을 받는 거대고리,¹¹ 긴 팔을 가지고 있는 거대고리 등 이다.¹²

본 연구에서는 tren 유도체 가운데 새로운 tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine을 합성하고자 한다. 일반적으로 새로운 거대고리 화합물을 합성하기 위해서는 질소, 산소, 인 등의 배위 자리가 특정한 금속이온 및 분자이온을 잡기 위하여 조항되어 저야 한다. 즉 거대고리의 동공의 크기, 거대고리에 있는 주개원자의 염기도, 즉 단단하고 무른 정도와 주개 원자의 수, 주개 원자의 배열, 리간드 컨주게이션, 리간드의 유연성 등이 리간드 설계 시에 고려되어야 한다.

예를 들면 Chin¹³ 등은 tris(2-aminoethyl)amine(tren)과 tris(3-aminopropyl)amine의 Co(II) 착물을 형성하여 6배위 중 남아 있는 두 개의 배위자리에 인산기를 배위시켜 가수분해속도를 측정한 결과, 보다 유연성이 있는 tris(3-aminopropyl)amine의 착물이 보다 안정하면서 속도가 빠름을 확인하였으며 Karlin¹⁴ 등은 tripodand에 피리딘이 치환된 Ni(II) 리간드의 Cu(II) 착물에서는 Cu(II)가 O₂와 두 자리 결합을 하는데 반하여 quinoline이 치환된 것은 리간드 말단에 있는 quinoline의 입체장애로 인해 O₂와 한 자리 결합을 하고 있는 것이 확인하였다. 그리고 Rybak-Akimova¹⁵ 등은 디아세틸피리딘과 tripodand 테트라아민을 축합반응시켜서 만든 이민 리간드를 Ni(II), Cu(II), Zn(II)과 반응을 시켜서 리간드에 있는 이중결합들이 배워진 금속에 따라서 위치가 바뀔을 확인하였다.

이들 화합물들의 용액에서의 안정도 상수와 착물의 몰비는 합성된 거대고리의 특정 금속이온에 대한 친화력의 기초자료로서 식품화학, 의학, 귀금속의 분리, 환경유해물질의 분리, 추출, 센서 등의 다양한 분야에 응용하기 위한 기초자료로서 필수적이다. 그러나 tren 유도체들의 금속이온에 대한 안정도 상수와 착물의 구조에 관한 연구는 거의 이루어져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 tren 유도체 가운데 tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine과 Zn(II) 이온 착물의 안정도, 착물의 조성비 및 열역학적 파라미터들을 열량계법 및 전기화학적 방법으로 연구하여 이온운반체 및 센서 등의 다양한 분야에 응용하기 위한 기초자료로 제공하고자 한다.

실 험

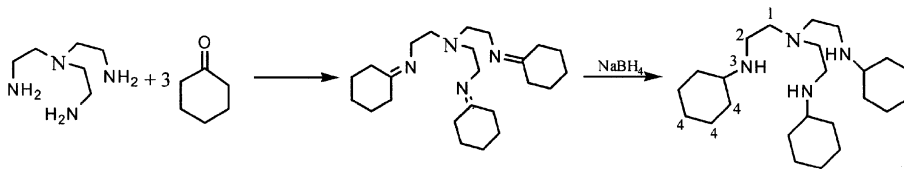
시약 및 기기

Tris(2-aminoethyl)amine, benzaldehyde, cyclohexanone은 Aldrich Co로 부터 구입하여 사용하였고, 벤젠, 염산, NaBH₄, 메탄올, 아세트산에틸, 디에틸에테르, NaOH, 탄산나트륨, 무수황산나트륨 등은 Junsei Co. 및 국산 시약을 구입하여 정제하지 않고 사용하였다. 또한 얇은 막 크로마토그래피판은 Merck사 제품인 60F₂₅₄를 적당한 크기로 잘라서 사용하였으며, 판 크로마토그래피용 실리카겔은 Merck사 제품인 실리카겔 60(입자크기 0.04-0.064 mm, 230-400 mesh)을 사용하였다.

열량계는 ThermoMetric AB사의 ThermoMetric 2250-series Micro Reaction System을 사용하였다. 또한 착물의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 Bioanalytical Systems Model BAS 100 Voltammetric Analyzer를 사용하였으며 이때 전극은 3전극계를 사용하였다. Pt 전극과 Ag/AgCl 전극을 각각 작업전극과 기준전극으로 사용하였으며 보조전극으로는 Pt wire를 사용하였다. 그리고 용매로서는 Acetonitrile(AN)과 지지전해질로서는 Tetrabutylammonium hexafluorophosphate(TBAF)를 사용하였다.

Tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine의 합성

Scheme 1과 같이 Tris(2-aminoethyl)amine(tren) 0.066 mol을 벤젠 50 ml에 녹여 둥근바닥플라스크에 넣고 여기에 cyclohexanone 0.198 mol을 첨가하였다. Dean-Stark 장치를 이용하여 하루 동안 환류시켜 물을 제거하면 용액은 노란색 액체에서 진노랑색 액체로 변한다. 식힌 후 NaBH₄ 0.2몰을 먼저 플라스크에 넣은 후 메탄올 약 50ml을 적하 깔때기에 넣고 한 방울 씩 떨어뜨린 후, 8시간 정도 환류시킨다. 식힌 후 pH 2~3 정도로 산성화될 때 까지 진한 염산을 떨어뜨리면 흰 고체가투와 노란 액체가 생긴다. 이 반응물질을 제거를 위해 이 용액을 에테르 25 mL로 3회 추출하고 불충만 모아서 NaOH 약 30g을 물 40ml에 녹여 조금씩 떨어뜨린다.



Scheme 1. Synthesis of tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine.

이 용액을 에테르 25 mL로 3회 추출한 후(노란액체) 부수 황산나트륨으로 건조시킨다. 이 용액을 감압증류장치에 옮겨 용매를 완전히 제거한 후, 메탄올 10 ml로 풀었다.

이 용액을 직경: 4 cm, 높이: 20 cm인 분리관을 이용하여 분리 정제하였다. 이때 용리액은 메탄올을 사용하였으며 R_f 값은 0.4이었다. 수율은 30%였으며 리간드의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터는 다음과 같다.

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3): δ 2.80(triplet, 6H), δ 2.73(triplet, 6H), δ 1.1~2.6(m, 33H), δ 3.6(br singlet, 3H).

착물의 반응열 측정

0.7 mM의 Tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine 용액 3 mL를 열량계의 앰플 속에 넣고 주사기에 0.025 M의 ZnCl_2 용액 250 μl 를 넣어 15 μl 씩 15회에 걸쳐서 적정을 하였다. 용매는 3차 증류수를 사용하였다. 저장용액을 만들 때 무게의 측정은 모두 질소(또는 아르곤) 기류하에서 하였다. 금속의 농도는 대략 10회 췌 적정에서 리간드와 거의 같은 당량이 되도록 만들었다. 모든 실험에서의 온도는 25°C 로 고정하였다.

결과 및 고찰

[Zn(II)-L] 착물의 전압전류법적 특성

금속과 금속착물의 전기화학적 기동을 조사하기 위하여 아세토니트릴 용매 중에서 금속과 금속착물의 cyclic voltammogram(CV)를 0~ -1.5 volts vs. Ag/AgCl의 가전압 범위에서 측정하여 Fig. 1에 나타내었으며 이때 지지전해질은 tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAF)를 사용하였다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 금속인 경우 -1.02 V와 -0.48V vs. Ag/AgCl에서 각각 환원피크와 산화피크가 나타났으며, 금속착물인 경우에는 -1.19 V와 -0.45 V vs. Ag/AgCl에서 각각 환원피크와 산화피크가 나타났다.

한편 주사속도(ν)를 증가함에 따라서 피크 전류도 각각 점차적으로 증가되었으며 이때 피크 전류(IP)는

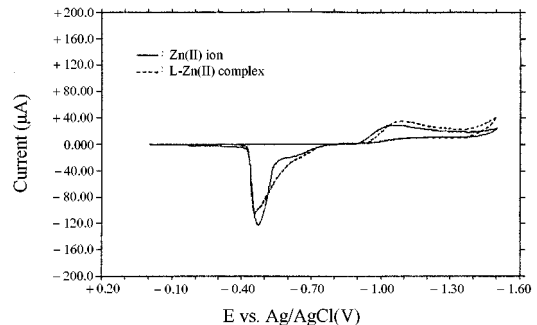


Fig. 1. Cyclic voltammograms of 10×10^{-2} M Zn(II) ion and [L-Zn(II)] complex in 10×10^{-2} M TBAF-AN solution at 25°C , scan rate 100 mV/sec.

주사속도의 평방근($\nu^{1/2}$)에 비례함을 알 수 있었으며 이러한 사실은 전류의 유형이 확산 지배적인 전류임을 나타낸다. 따라서 모든 CV를 얻기 위해서 주사속도를 100 mV/sec로 하였다.

[Zn(II)-L] 착물의 전압전류법적 안정도상수와 결합비

금속이온의 산화 또는 환원전위는 금속이온과 착물을 형성할 수 있는 화학종이 존재할 경우에 영향을 크게 받는다. 따라서 이와 비슷한 영향을 산화 환원 전위에도 받는다. 일반적으로 금속착물의 환원전위가 순수한 금속이온의 환원전위 값보다 더 큰 음의 값을 가진다. 전위가 음의 방향으로 이동하는 사실로부터 착이온의 조성을 밝힐 수 있고, 또 착물형성 반응의 안정도 상수도 구할 수 있다.

Lingane¹⁶은 리간드의 몰농도 C_l 와 리간드의 존재로 생기는 피크전위의 이동과의 관계를 다음과 같이 유도하였다.

$$(E_p)_x - EP = -\frac{0.0592}{n} \log K_f - \frac{0.0592x}{n} \log C_l$$

여기서 $(E_p)_x$ 와 EP 는 각각 착화된 양이온의 전위와 착화되지 않은 경우의 전위값이고 K_f 는 착물의 안정도 상수이다. x 는 양이온에 대한 착화제의 몰 결합비이다.

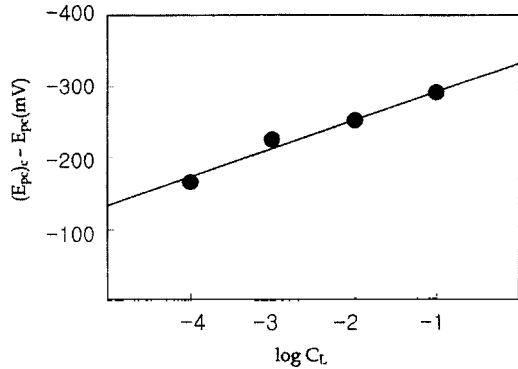
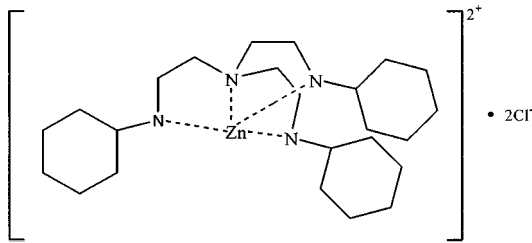


Fig. 2. Relationship between ligand concentration ($\log C_L$) and reduction peak potentials [$(E_{pc}) - E_p$] at 25 °C, scan rate 100 mV/sec.



Scheme 2. Structure of Zn(II)-tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine complex.

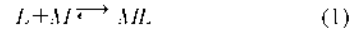
따라서 리간드의 몇몇 농도에 대한 $\log C_L$ 에 대해서 피크전위를 표시하면 기울기가 -0.0592χ n인 직선을 얻을 수 있다. 그리고 만약 n 이 알려져 있으면 금속에 대한 리간드의 결합비 χ 를 쉽게 계산할 수 있다.

Fig. 2는 $\log C_L$ 과 $(E_{pc}) - E_p$ 의 관계를 나타낸 것이며 그래프의 기울기와 직선으로부터 결합비와 착물의 안정도 상수를 구한 결과, 착물의 금속과 리간드의 결합비는 1:1 착물을 이루었으며 착물의 안정도 상수는 $\log K_f = 5.8$ 의 값을 나타내었다. 또한 4 배위수를 가지는 착물의 1:1 구조는 아래 Scheme 2와 같이 예측된다.

[Zn(II)-L] 착물의 열량계법적 열역학적 파라메타 결정

열량계는 단일 열량계와 등은 열량계가 있으며, 단일 열량계는 내부에너지를 측정하는데 사용되며 등은 열량계는 엔탈피를 측정하는데 사용된다.¹⁷

본 실험에서 사용한 기구: 등은 적정 열량계로서 실험자료를 다음과 같은 수식을 사용하여 반응열 (ΔH)와 안정도상수 (K)를 구하였다. 즉



$$K = \frac{[ML]}{[L][M]} \quad (2)$$

여기서 K 는 평형상수이고 평형에 도달했을 때의 금속과 리간드의 농도는 다음과 같으며 $[L]_0$ 와 $[M]_0$ 는 초기의 리간드와 금속의 농도이다.

$$[L] = [L]_0 - [ML] \quad (3)$$

$$[M] = [M]_0 - [ML] \quad (4)$$

식 (3)과 (4)를 평형상수의 식 (2)에 대입하면, 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$K = \frac{[ML]}{([L]_0 - [ML])([M]_0 - [ML])} \quad (5)$$

이 식을 착물의 농도 $[ML]$ 에 대해서 정리하면 다음과 같다.

$$K[ML]^2 - (1 + K[L]_0 + K[L]_0)[ML] + K[L]_0[M]_0 = 0 \quad (6)$$

이 식은 미지수 $[ML]$ 의 이차방정식이므로 근의 공식을 사용하여 구하면 다음과 같다.

$$[ML] = \frac{(1 + K[L]_0 + K[M]_0) \pm \sqrt{(1 + K[L]_0 + K[M]_0)^2 - 4K^2[L]_0[M]_0}}{2K} \quad (7)$$

또한 주사기의 금속염의 용액이 앰플 속의 리간드 용액에 매번 적정될 때마다 열량(q)은 다음과 같다.

$$q = \text{생성된 착물의 몰 수} \times \Delta H - [ML] \times I(\text{부피}) \times \Delta H \quad (8)$$

여기서 $[ML]$ 을 위 식으로 대치하면 다음과 같다.

$$q = \frac{(1 + K[L]_0 + K[M]_0) \left((1 + K[L]_0 + K[M]_0)^2 - 4K^2[L]_0[M]_0 \right)^{1/2}}{2K} - I \Delta H \quad (9)$$

식 (9)를 보면 q 는 한 번 적정에서 얻은 열량으로, 실험에서 적정이 이루어질 때마다 구할 수 있는 양이고, I 는 앰플 속에 있는 용액의 부피이므로 보려는 양은 평형상수, K 와 반응 엔탈피, ΔH 이다. 따라서 두 번 이상의 적정을 하면 이들을 구할 수 있다.

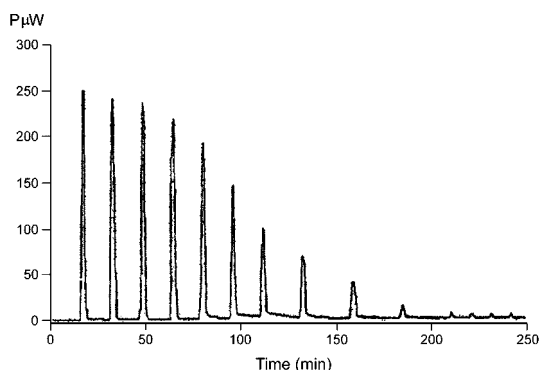


Fig. 3. Isothermal calorimetric titration curve of Zn(II) for tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine with titration time at 25 °C.

Fig. 3은 리간드인 L과 Zn(II)의 등온적정 실험을 나타낸 것이다. x축은 시간을 y축은 적정할 때 방출된 열량을 나타낸다. Zn(II)이 들어오는 즉시 리간드와 착물을 이룰 것이므로 착물을 형성하는 양에 비례하여 열을 발생시킬 것이다. 초기에 높이가 비슷한 것으로 보아 같은 양의 착물이 형성되고 적정이 진행됨에 따라 높이가 약간씩 줄어든다. 당량점 가까이에서는 피크의 높이가 많이 줄어들고, 당량점 이후에는 거의 열량이 발생하지 않는 것을 볼 수 있다. 또한 Fig. 4는 x축은 리간드에 대한 금속의 몰 비율 나타내는 것이고, y축은 각각의 적정 시에 발생한 열량을 나타낸 것이다.

Fig. 3과 4에서 보는 바와 같이 몰비가 1.0 근처에서 열의 발생이 급격히 감소하는 것으로 보아 리간드 L과 Zn(II)는 1:1착물을 이룬다는 것을 알 수 있다. 매 적정에서 당량점 가까이 까지 일정한 열량이 발생하는 것으로 보아 매 적정마다 거의 비슷한 양의 착물이 형성된

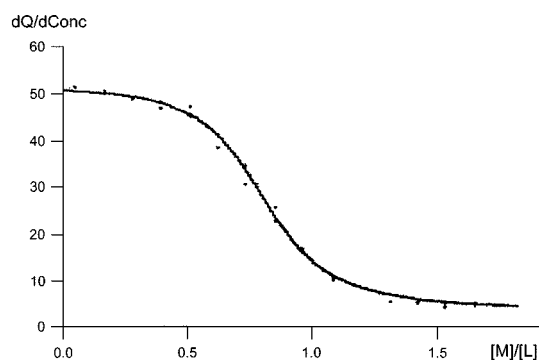


Fig. 4. Isothermal calorimetric titration curve of Zn(II) for tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine with mole ratio at 25 °C.

을 알 수 있고 이는 안정도 상수가 상대적으로 큼을 보여준다. 또한 Fig. 3으로 부터 얻은 데이터를 식 (9)에 적용하여 $\Delta H = -53.0 \text{ kJ/mol}$, $\log K = 5.4$ 를 얻었다. 그리고 위의 데이터로부터 구한 ΔG 의 값은 -31.1 kJ/mol 이었으며 25 °C에서 $T\Delta S$ 는 $-21.9 \text{ J/K} \cdot \text{mole}$ 이었다. 위의 착물 형성 반응에서 엔트로피 변화($T\Delta S$)가 음수로 반응에 불리하다. 따라서 ΔG 에 크게 기여하는 엔탈피에 의하여 추진되는 반응으로 결론지을 수 있다.

결 론

Tren의 유도체인 tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine[L]과 Zn(II) 착물의 열역학적 특성과 안정도 상수, 금속 양이온과의 착물 조성비 및 전압전류법적 특성에 대한 연구를 수행하여 얻은 결과는 다음과 같다.

(1) 금속과 금속착물의 전기화학적 기동을 0 ~ -1.5 volts vs. Ag/AgCl의 가전압 범위에서 조사한 결과, 금속인 경우 -1.02 V와 -0.48 V vs. Ag/AgCl에서 각각 환원피이크와 산화피이크가 나타났으며, 금속착물인 경우에는 -1.19 V와 -0.45 V vs. Ag/AgCl에서 각각 환원피이크와 산화피이크가 나타났다. 또한 주사속도(v)를 증가함에 따라서 피이크 전류도 각각 점차적으로 증가되었으며 이때 피이크 전류(I_p)는 주사속도의 평방근 ($v^{1/2}$)에 비례함을 알 수 있었으며 이러한 사실은 전류의 유형이 확산 지배적인 전류임을 나타내었다.

(2) Tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine[L]-Zn(II) 착물에 대해서 전압전류법적으로 안정도상수와 결합비율 조사한 결과, 착물의 금속과 리간드의 결합비는 1:1의 4 배위수를 가지는 착물을 이룬었으며 착물의 안정도 상수는 $\log K_f = 5.8$ 의 값을 나타내었다.

(3) 열량계법적으로 tris(2-cyclohexylaminoethyl)amine [L]-Zn(II) 착물의 열역학적 파라미터를 조사한 결과, 리간드 L과 Zn(II)는 1:1착물을 이룬다는 것을 알 수 있었으며 이때 25 °C에서 $\log K = 5.4$, $\Delta H = -53.0 \text{ kJ/mol}$, ΔG 의 값은 -31.1 kJ/mol 이었으며 $T\Delta S$ 는 $-21.9 \text{ J/K} \cdot \text{mole}$ 이었다.

인 용 문 헌

1. Bhattacharyya, P.; Parr, J.; Ross, A. T.; Slawin, A. M. Z. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998, 3149-3150.
2. Bhattacharyya, P.; Parr, J.; Slawin, A. M. Z. J. Chem.

- Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3263-3267.
3. Appertey, D. C.; Clegg, W.; Colos, S.; Coyle, J. L.; Martin, N.; Maubert, B.; McKee, V.; Nelson, J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 229-236.
 4. Ruf, M.; Vahrenkamp, H. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6571-6578.
 5. Escuer, A.; Harding, C. J.; Dussart, P.; Nelson, J.; McKee, V.; Vicente, R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 223-227.
 6. Spirlet, M. R.; Rebizant, J.; Wang, X.; Jin, T.; Gilsoul, D.; Comblin, V.; Maton, F.; Müller, R. N.; Desreux, J. F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 497-500.
 7. Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 701-706.
 8. Tummer, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4683-4687.
 9. Inoue, M. B.; Santaacruz, II.; Inoue, M.; Fernando, Q. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1596-1602.
 10. Costa, J.; Delgado, R.; Figueira, M. D. C.; Henriques, R. T.; Teixeira, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 65-73.
 11. Walkowiak, W.; Ndip, G. M.; Desai, D. H.; Lee H. K.; Bartsch, R. A. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1685-1690.
 12. Alexander, V. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 273-342.
 13. Connolly, J. A.; Banaszcyk, M.; Hynes, R. C.; Chin, J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 665-669.
 14. Wei, N.; Murthy, N. N.; Chen, Q.; Zubieta, J.; Karlin, K. D. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1953-1965.
 15. Rybak-Akimova, E. V.; Nazarenko, A. Y.; Silehenko, S. S. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2974-2980.
 16. Lingane, J. J. *Chem. Rev.* **1941**, *29*, 1.
 17. Freire, E.; Straume, M. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 950A-959A.
-