

## 질소-산소계 시프염기 리간드의 합성과 전이금속(II) 착물의 안정도상수결정

김 선 덕 · 송 찬 익 · 김 준 광 · 김 정 성  
\*대구대학교 자연과학대학 화학과 · 대구대학교 사범대학 과학교육학부  
(2004년 7월 26일 접수; 2004년 9월 3일 채택)

## Synthesis of Schiff-Base Ligands and Determination of Stability Constants of Their Transition Metal(II) Complexes

Sun-Deuk Kim\*, Chan-Ick Song, Jun-Kwang Kim, Jung-Sung Kim

\*Department of Chemistry, Taegu University, Gyeongsan 712-714, Korea  
Department of Science Education, Taegu University, Gyeongsan 712-714, Korea  
(Manuscript received 26 July, 2004; accepted 3 September, 2004)

N,N-bis(2-salicylaldehyde)dipropylenetriamine(5-Hsaldipn), N,N-bis(5-bromosalicylaldehyde) dipropylenetriamine (5-Brsaldipn), N,N-bis(5-chlorosalicylaldehyde)dipropylene-triamine(5-Claldipn), N,N-bis(2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde)dipropylenetriamine(5-OCH<sub>3</sub>saldipn) and N,N-bis (2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde)dipropylenetriamine (5-NO<sub>2</sub>saldipn) were synthesized and characterized by elemental analysis, infrared spectrometry, NMR spectrometry and mass spectrometry. Their proton dissociation constants were determined in 70% dioxane/30% water solution by potentiometric. Stability constants of the complexes between these ligands and the metal ions such as Cu(II), Ni(II) and Zn(II) were measured in dimethyl sulfoxide by a polarographic method. Stability constants for the ligands were in the order of 5-OCH<sub>3</sub> > 5-H > 5-Br > 5-Cl > 5-NO<sub>2</sub>saldipn. Enthalpy and entropy changes were obtained in negative values.

Key Words : Proton dissociation, Stability constants, Polarographic

### 1. 서 론

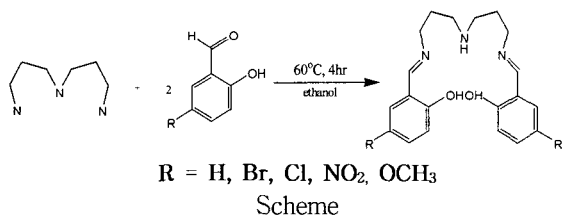
여러 자리 페놀성 수산기와 이차 아민기를 가지고 있는 산소-질소계 시프염기 리간드는 전이금속 이온들과 비교적 안정한 착물을 생성하는데 착물의 안정도는 치환기의 종류와 결합 위치에 따라 영향을 받는다<sup>1-5</sup>). 따라서 다섯 자리 산소-질소계 시프염기 리간드의 치환기 영향에 따른 전이금속 착물의 특성에 관한 연구들이 수행되고 있고<sup>6,7</sup>), 그 예로 치환기로 메틸기, 메톡시기, 염소 및 니트로기를 가지는 N,N'-Bis(2-salicylaldehyde)dipropylenetriamine (sal-DPT) 유도체의 Mn(III) 착물의 환원전위는 치환기가 전자를 당기는 힘이 클수록 양의 값으로 이동한다고 하였다<sup>8</sup>). 또 다른 연구에서는 다섯 자리

시프염기 리간드에 치환기로 염소와 메틸기를 가진 sal-DPT 및 N,N'-Bis (5-chloro-2-hydroxyphenyl) phenylmethylene-4-azaheptane-1,7-diamine 등의 Cu(II), Ni(II), Co(II) 및 Zn(II) 착물을 합성하여 분광학적 특성을 보고하였으며, 치환기로 메톡시기와 니트로기를 가진 오배위 sal-DPT-Fe(II) 착물을 합성하여 산소 이동 반응에 이용한 연구도 보고되었다<sup>9,10</sup>). 또한 N,N'-Bis(2-salicylaldehyde)diethylenetriamine(sal-DET)와 치환기로 브롬과 염소를 포함하는 N,N'-Bis(5-X-2-salicylaldehyde)diethylenetriamine (X=Br, Cl)을 합성하여 폴라로그래피법으로 Cu(II), Ni(II) 및 Zn(II) 착물의 안정도 상수 값을 구하였고 메탄올 용매에서 산소 첨가된 sal-DPT-Co(III) 와 sal-DET-Co(III) 착물을 합성하여, 착물들의 활성 촉매에 Hydrzobenzene 산화반응의 속도론적 연구를 하였다<sup>11,12</sup>). 그러나 방향족 화합물의 여러 가지 치환기에 따른 착물의 안정도 상수,

Corresponding Author : Jung-Sung Kim, Department of Science Education, Taegu University, Gyeongsan 712-714, Korea  
Phone : +82-53-850-6984  
E-mail : jskim2@taegu.ac.kr

리간드 양성자 해리 상수와 상관관계와 방향족 화합물의 치환기 효과를 Hammett식을 이용하여 설명한 연구는 거의 없다.

본 연구에서는 다섯 자리 시프염기 리간드인 N,N-bis(2-salicylaldehyde)dipropylenetriamine(5-Hsaldipn), N,N-bis(5-bromo)salicylaldehyde)dipropylenetriamine(5-Brsaldipn), N,N-bis(5-chlorosalicylaldehyde)dipropylenetriamine (5-Claldipn), N,N-bis(2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde)dipropylenetriamine(5-NO<sub>2</sub>saldipn) 및 N,N-bis(2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde)dipropylenetriamine(5-5-OCH<sub>3</sub>saldipn)를 합성하여 리간드의 양성자 해리 상수를 전위차법으로 구하였다. 또 Cu(II), Ni(II) 및 Zn(II) 이온의 착물 안정도상수와 열역학적상수 ΔH 및 ΔS는 폴라로그래피법으로 구하였다. 따라서 이 연구의 목적은 리간드의 양성자 해리상수와 착물 안정도 값에 미치는 치환기의 영향을 Hammett식의 σ값과 연관지어 검토하였다.



## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시약 및 기기

리간드의 합성에 사용한 Bis-(3-aminopropyl)amine, 2-(hydroxy-5-methoxybenz-aldehyde)는 Fluka제 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였고, 5-(bromosalicylaldehyde), 5-(chlorosalicylaldehyde), 2-(hydroxy-5-nitrobenzaldehyde)는 Aldrich제 특급시약을 그대로 사용하였으며, salicylaldehyde는 Junsei제를 사용하였다. 또한 여러 가지 금속염 용액과 지지 전해질 및 완충용액을 만드는데 사용된 시약은 Merck제 또는 Junsei제 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 적외선 흡수 스펙트럼은 Shimadzu IR-470 분광광도계를 이용하여 KBr 법으로 얻었으며 전자 흡수 스펙트럼은 Shimadzu UV-160A 분광광도계로 측정하였다. 그리고 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼은 Varian Mercury 300 NMR 분광기를 이용하였고 원소 분석은 Elementar사의 Vario EL을 이용하여 측정하였다. 질량 스펙트럼은 JEOL사의 High Resolution Mass 분광기 (JMS 700)을 사용하였고 전위차 적정은 Metrohm 776 Dosimat 자동 적정기와 Metrohm 605 pH 미터를 사용하였고, 적정시의 온도 조절은 Metrohm제 항온셀과 Jeio

Tech 사 (RC-10V) 항온조를 사용하여 25±0.1°C로 고정 시키고 실험을 행하였다. 합성된 리간드들의 양성자 해리상수는 전위차 적정법으로 적정하여 PKAS 프로그램을 이용하여 구하였다. 착물의 안정도상수는 Metrohm 693 VA-Processor 와 694 VA-Stand를 이용하여 폴라로그래피법으로 측정하여 계산하였으며, 온도 조절은 Metrohm제 항온셀과 Jeio Tech 사 (DTRC-620) 항온조를 사용하였다.

### 2.2. 다섯 자리 산소-질소계 시프염기 리간드의 합성

Bis(3-aminopropyl)amine (3.35 g, 5.0 mmol)을 에탄올 400 ml에 녹인 다음 각각 80 ml을 분취하고, salicylaldehyde (1.28 g, 10.0 mmol), 5-bromosalicylaldehyde (2.0 g, 10.0 mmol), 5-chlorosalicylaldehyde (1.56 g, 10.0 mmol), 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde (1.67 g, 10.0 mmol) 및 2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde (1.55 g, 10.0 mmol)를 각각 따로 에탄올 20 ml에 녹이고 이들 용액을 질소 기류하에서 서서히 각각 적하 혼합시킨다. 이 혼합물 용액을 60°C에서 4시간동안 교반한 다음 실온에서 하루 방치하고 pH 5.2의 아세트산 완충용액 20 ml를 적가한 다음 에탄올에 묽힌 염산(10<sup>-3</sup> M) 5~7 ml를 서서히 가한 후 방치하면 선형의 노란색 결정이 생성된다. 이 생성물을 다시 속실텍 장치에서 에탄올로 씻어 불순물을 완전히 제거한 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

N,N-bis(2-salicylaldehyde)dipropylenetriamine · HCl(H-saldipn) : Yield : ~85%. Anal. Calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> · HCl : C 64.09; H 6.68; N 11.21. Found : C 63.98; H 6.54; N 11.02(%). IR(KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3420(νOH), 3230(νN-H), 1638(νC=N), 1605, 1485(νC=C), 1280(νC-N), UV/vis(70% dioxane/30% water) : λ<sub>max</sub>, nm (ε, M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) ; 324 (1252), 255 (3312). <sup>1</sup>H-NMR(dimethyl sulfoxide DMSO) : 2.01(s, 2H, C<sub>2</sub>-H), 2.92(s, 2H, C<sub>1</sub>-H), 3.65(s, 2H, C<sub>3</sub>-H), 6.92(t, 2H, phenol), 7.32(t, 1H, phenol), 7.51(d, 1H, phenol), 8.62(s, 1H, imine) <sup>13</sup>C-NMR(DMSO) : 27.38, 45.24, 55.56, 116.34, 118.52, 131.50, 132.20, 160.22, 166.17, 172.62 ppm. Mass (GC-mass), m/e : 339(M<sup>+</sup>), 205(base)

N,N-bis(5-bromosalicylaldehyde)dipropylenetriamine · HCl (Br-saldipn) : Yield : ~75%. Anal. Calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> · HCl : C 45.07; H 4.32; N 7.88. Found : C 44.97; H 4.50; N 7.65(%). IR(KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3435(νOH), 3250(νN-H), 1635(νC=N), 1600, 1472(νC=C), 1275(νC-N), 810(νC-Br). UV/vis(70% dioxane/

30%water) :  $\lambda_{max}$ , nm ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}cm^{-1}$ ) ; 335 (6.500), 252 (15.640).  $^1H$ -NMR(DMSO) : 1.92(s, 2H,  $C_2$ -H), 2.94(s, 2H,  $C_1$ -H), 3.62(s, 2H,  $C_3$ -H), 6.87 (d, 2H, phenol), 7.51(dd, 1H, phenol), 7.69(d, 1H, phenol), 8.57(s, 1H, imine)  $^{13}C$ -NMR(DMSO) : 27.02, 45.03, 55.32, 109.17, 118.98, 120.30, 133.28, 134.75, 159.74, 165.02 ppm. Mass (GC-mass), m/e : 497 ( $M^+$ ), 44(base)

N,N-bis(5-chlorosalicylaldehyde)dipropylenetriamine · HCl (Cl-saldipn) : Yield : ~60%. Anal. Calcd. for  $C_{20}H_{24}Cl_2N_3O_2 \cdot HCl$  : C 54.11; H 5.64; N 9.47. Found : C 53.99; H 5.60; N 9.31(%). IR(KBr,  $cm^{-1}$ ) : 3440( $\nu$ OH), 3235( $\nu$ N-H), 1638( $\nu$ C=N), 1598, 1480( $\nu$ C=C), 1275( $\nu$ C-N), 815( $\nu$ C-Cl). UV/vis(70% dioxane/30%water) :  $\lambda_{max}$ , nm ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}cm^{-1}$ ) ; 336 (6300), 253 (14060).  $^1H$ -NMR(DMSO) : 2.02(s, 1H,  $C_2$ -H), 2.97(s, 1H,  $C_1$ -H), 3.67(s, 1H,  $C_3$ -H), 6.93(d, 1H, phenol), 7.35(dd, 1H, phenol), 7.56(d, 1H, phenol), 8.57(s, 1H, imine).  $^{13}C$ -NMR(DMSO) : 26.82, 44.81, 55.28, 118.42, 119.61, 121.75, 130.18, 131.78, 159.12, 164.94 ppm. Mass (GC-mass),m/e : 407( $M^+$ ), 44(base)

N,N-bis(2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde)dipropylenetriamine · HCl ( $NO_2$ -saldipn) : Yield : ~80%. Anal. Calcd. for  $C_{20}H_{22}N_5O_6 \cdot HCl$  : C 51.67; H 4.74; N 15.07. Found : C 51.42; H 4.91; N 14.94(%). IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) : 3420( $\nu$ OH), 3260( $\nu$ N-H), 1640( $\nu$ C=N), 1592, 1480( $\nu$ C=C), 1265( $\nu$ C-N), 1540, 1320( $\nu$   $NO_2$ ). UV/vis(70%dioxane/30%water) :  $\lambda_{max}$ , nm ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}cm^{-1}$ ) ; 396 (23140), 257 (24180).  $^1H$ -NMR (DMSO) : 1.87(t, 2H,  $C_2$ -H), 2.79(t, 2H,  $C_1$ -H), 3.52(t, 2H,  $C_3$ -H), 6.61(d, 1H, phenol), 7.82(t, 1H, phenol), 7.99 (t, 1H, phenol), 8.35(d, 1H, imine).  $^{13}C$ -NMR (DMSO) : 26.14, 46.53, 48.60, 116.09, 121.42, 128.08, 128.34, 130.49, 133.66, 175.73 ppm. Mass (GC-mass), m/e : 428( $M^+$ ), 44(base)

N,N-bis(2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde)dipropylenetriamine · HCl( $OCH_3$ -saldipn) : Yield : ~70%. Anal. Calcd. for  $C_{22}H_{28}N_3O_4 \cdot HCl$  : C 60.62; H 6.66; N 9.64. Found : C 60.51; H 6.57; N 9.49(%). IR(KBr,  $cm^{-1}$ ) : 3430( $\nu$ OH), 3255( $\nu$ N-H), 1645( $\nu$ C=N), 1604, 1480( $\nu$ C=C), 1270( $\nu$ C-N), (C-O) 1035(C-O). UV/ vis(70%dioxane/30%water) :  $\lambda_{max}$ , nm ( $\epsilon$ ,  $M^{-1}cm^{-1}$ ) ; 349 (6980), 257 (13340).  $^1H$ -NMR (DMSO) : 1.97 (s, 2H,  $C_2$ -H), 2.96(s, 2H,  $C_1$ -H), 3.65(dd, 5H,  $C_3$ -H), 6.84(d, 1H, phenol), 6.97(d, 1H,

phenol), 7.08(d, 1H, phenol), 8.54(d, 1H, imine).  $^{13}C$ -NMR (DMSO) : 24.13, 27.16, 45.08, 55.57, 114.73, 117.08, 118.40, 118.61, 151.45, 154.05, 165.86 ppm. Mass (GC-mass),m/e : 399( $M^+$ ), 44(base)

### 2.3. 전위차법에 의한 리간드의 양성자 해리상수 측정

합성된 시프염기 리간드의 양성자 해리상수는 H-saldipn · HCl, Br-saldipn · HCl, Cl-saldipn · HCl,  $NO_2$ -saldipn · HCl 및  $OCH_3$ -saldipn · HCl 리간드를 70% dioxane/30% water에 녹여  $2.5 \times 10^{-3}$  M이 되도록 만들고 0.1 M  $R_4NOH$  용액도 수용액으로 만들어 전위차법으로 적정하여 적정액의 변화되는 수소이온농도를 측정하였다. 이때 적정액의 이온세기( $\mu$ )는 1.0 M  $KNO_3$ 로 0.1이 되게 하였다. 적정용액의 내부에 존재하는  $O_2$ 와  $CO_2$ 의 영향을 줄이기 위해 질소기류를 통과시켜 적정하였고 70% dioxane /30% water의 이온곱( $K_s$ )은  $10^{-16}$  값을 사용하여 계산하였다. 측정된 pH 값으로부터 각 리간드의 양성자 해리상수값은 Fortran 77로 만들어진 PKAS 프로그램을 사용하여 계산하였다<sup>13)</sup>.

### 2.4. 폴라로그래피법에 의한 착물 안정도상수 및 열역학상수 측정

합성된 리간드와 Cu(II), Ni(II) 및 Zn(II) 이온들의 착물의 안정도 상수는 폴라로그래피법으로 측정하였다. 작업전극으로는 적하 수는 전극 (D.M.E, Metrohm 6.2816.020)을 사용하였으며 기준전극으로는 염화은 전극(Ag/AgCl, Metrohm 6.0728.000)을 사용하였고 대조전극으로는 백금선 전극(Metrohm 6.1241.020)을 사용하였다. 측정 용액의 지지 전해질로 사용된 Tetraethylammonium perchlorate (TEAP)의 농도는 0.1 M로 유지하였다. 용액 속의 산소를 제거하기 위하여 정제된 초고순도 질소를 10분 이상 통과시킨 후 측정하였다. 측정온도는 항온기로 25.0~45.0 ( $\pm 0.1^\circ C$ )로 유지하였으며, 측정시 수은의 유출속도(m)는 512 mg/sec, 수은방울이 생기기 시작하는 시간부터 떨어질 때까지의 시간(td)는 0.50 sec가 되도록 조절하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 다섯 자리 산소-질소계 시프염기 리간드의 합성

다섯 자리 시프염기 리간드인 H-saldipn · HCl은 Bis(3-aminopropyl)amine과 salicyl-aldehyde의 반응으로부터 연노란색의 염산 염으로 얻었다. 또한 Br-saldipn · HCl, Cl-saldipn · HCl,  $NO_2$ -saldipn · HCl 및  $OCH_3$ -saldipn · HCl 등도 5-bromosalicylaldehyde, 5-chlorosalicylaldehyde, 2-hydroxy-

5-methoxybenzaldehyde 및 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde와 salicylaldehyde의 반응으로부터 합성하였다. 이때 이들 화합물의 합성을 위해 pH 5.2의 완충용액으로 pH를 조절하였으며 그 이유는 diethylenetriamine의 이차 아민기에 salicylaldehyde의 반응을 억제시켜서 선행의 시프염기 리간드를 얻기 위함이다.

합성된 리간드들의 원소 분석 결과는 계산치와 잘 일치하였다. 적외선 흡수스펙트럼 결과에서 리간드에 있는 이민기의 C=N 신축진동은 1,635~1,645  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났고 N-H 신축진동은 3230~3260  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 방향족 C=C 이중결합의 굽힘진동은 1,472~1,485  $\text{cm}^{-1}$ 와 1,592~1,605  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타났다. 그리고 C-N 신축운동은 1,265~1,280  $\text{cm}^{-1}$ 에서 강하게 나타났다. 또한 Cl-saldipn의 C-Cl 신축운동은 815  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 Br-saldipn의 C-Br 신축운동은 810  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타나며 NO<sub>2</sub>-saldipn의 N=O 신축진동은 1540과 1320  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다. OCH<sub>3</sub>-saldipn의 메톡시기 C-O 결합은 1155와 1035  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 각 리간드의 극대 흡수봉우리( $\lambda_{\text{max}}$ )는 252~257 nm 와 324~396 nm의 두 영역에서 나타났다. 이 때 250 nm 부근에서 나타나는 봉우리는 벤젠의 이중결합에 의한  $\pi \rightarrow \pi^*$  전자전이 에 의한 흡수 봉우리이고 324~396 nm 범위에서 흡수는 시프염기의 특징인 이민기의  $n \rightarrow \pi^*$  전이에 의한 결과이다<sup>14)</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼의 결과에서 H-saldipn의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 보면 지방족 프로필기 고리의 수소가 2.01, 2.92 및 3.65 ppm에서, 그리고 방향족 고리의 수소는 6.92, 7.32, 7.51 ppm에서 나타났다. 또 이민기의 수소는 8.62 ppm에서 나타났다. Br-saldipn, Cl-saldipn, NO<sub>2</sub>-saldipn 및 OCH<sub>3</sub>-saldipn의 경우에도 프로필기 고리의 수소가 1.87~3.67 ppm 범위에서 방향족고리의 수소는 6.61~7.99 ppm 범위에서 이민기의 수소는 8.35~8.57 ppm 범위에서 한 개의 봉우리가 나타났다. OCH<sub>3</sub>-saldipn의 메톡시기(OCH<sub>3</sub>)의 수소는 3.65 ppm에서 지방족 프로필기의 세 번째 수소와 겹쳐 나타났다. H-saldipn의 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼에서는 지방족 프로필기 고리의 세 개의 탄소가 각각 27.38, 45.24 및 55.56 ppm에서 여섯 개의 방향족고리의 탄소는 116.34, 118.52, 131.50, 132.20, 160.22 및 166.17 ppm에서, 이민기의 탄소는 172.62 ppm에서 나타났다. 또한 치환기를 가지는 Br-saldipn, Cl-saldipn, NO<sub>2</sub>-saldipn 및 OCH<sub>3</sub>-saldipn의 경우는 지방족 프로필기 고리의 세 개의 탄소가 24.13~55.32 ppm 범위에서 방향족 고리의 탄소는 109.17~159.74, ppm 범위에서, 이민기 탄소는 164.04~165.86 ppm 범위에서

한 개의 봉우리가 나타났다. OCH<sub>3</sub>-saldipn의 경우 메톡시기의 탄소가 55.57 ppm에서 나타났다. 특히 <sup>13</sup>C-NMR 결과에서 합성된 각 리간드들의 페놀성 수산기 탄소의 화학적 이동값( $\delta$ )은 X-살리실알데히드(X=Br, Cl, NO<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>)의 치환기효과 때문에 OCH<sub>3</sub> < Cl- < Br- < H- < NO<sub>2</sub>-saldipn의 순서로 높은장 쪽으로 나타났다<sup>6)</sup>.

질량스펙트럼의 결과를 보면 H-saldipn의 질량스펙트럼은 분자량에 해당하는 분자이온 봉우리(M<sup>+</sup>)가 m/e값이 339에서 나타났고 기준 봉우리는 m/e값이 205에서 나타났다. 이 봉우리는 리간드의 전체 질량의 절반에서 아민의 탄소 두 개를 더 포함한 것이 떨어져 생긴 봉우리이다. Br-saldipn, Cl-saldipn, NO<sub>2</sub>-saldipn 및 OCH<sub>3</sub>-saldipn의 경우 분자이온 봉우리(M<sup>+</sup>)가 497, 407, 428 및 399에서 각각 나타나고 기준 봉우리는 모두 44에서 나타났다. 이 때 44의 기준 봉우리는 디에틸렌프로필아민에서 분절된 에틸아민기의 봉우리이고 분절 봉우리 중 공통적으로 나타난 134의 분절 봉우리는 페놀기와 이민기의 질소에 메틸기가 결합된 분절 봉우리가 나타난 것이다. 또한, 각 치환기의 특징을 고찰해 보면 134의 분절 봉우리에 치환기의 질량이 합쳐진 봉우리 값이 나타났다. Br-saldipn는 브롬이 첨가되어 214에서 Cl-saldipn는 염소가 첨가되어 169에서 NO<sub>2</sub>-saldipn는 니트로기가 첨가되어 179에서, OCH<sub>3</sub>-saldipn는 메톡시기가 첨가되어 165에서 각각의 분절 봉우리가 나타났다.

위에서 고찰한 적외선흡수분광법, 자외선흡수분광법, <sup>1</sup>H- 및 <sup>13</sup>C- 핵자기공명분광법, 질량분석법 및 C, H, N 원소분석법의 결과를 통하여 치환기가 다른 다섯 자리 질소-산소계 시프염기 리간드인 H-saldipn · HCl, Br-saldipn · HCl, Cl-saldipn · HCl, NO<sub>2</sub>-saldipn · HCl 및 OCH<sub>3</sub>-saldipn · HCl 리간드들의 합성을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 전위차법에 의한 리간드의 양성자 해리상수 결정

합성된 시프염기 리간드들의 양성자 해리상수 결정을 위하여 각 리간드를 2.5×10<sup>-3</sup> M 농도의 70% dioxane/30% water 용액에 녹여 0.1 M R<sub>4</sub>NOH 염기 표준용액을 적가하여 전위차적정을 하였다. 적정 중 변화되는 수소이온 농도값으로부터 계산된 각 리간드의 양성자 해리상수값 (logK<sub>n</sub><sup>H</sup>)은 Table 1에 나타내었다.

합성된 시프염기 리간드에는 두 개의 페놀성 수산기와 한 개의 이차 아민기가 있다. 따라서 이차 아민기에 양성자가 첨가된 염산염(H<sub>3</sub>L<sup>+</sup>)의 양성자 해리 단계반응은 식 (1)~(3)과 같이 세 단계로 나타낼 수 있다.

Table 1. Protonation constants for ligands in 70% dioxane/30% water at 25°C and  $\mu=0.1$  (KNO<sub>3</sub>)

Ligand	$\log K_1^H$	$\log K_2^H$	$\log K_3^H$	$\log \beta$
H-saldipn	11.71	10.60	8.65	30.96
Br-saldipn	11.58	10.59	8.67	30.84
Cl-saldipn	11.38	10.31	8.49	30.18
NO <sub>2</sub> -saldipn	10.48	9.76	8.43	28.67
OCH <sub>3</sub> -saldipn	13.05	11.44	8.93	33.42



계산된  $\log K_1^H$  값이 수용액에서 구한 양성자 해리상수보다 크다. 그 이유는 적정에 사용한 70% dioxane/30% water 용매의 이온곱( $K_s$ )  $10^{-16}$  값을 사용하여 계산하였기 때문이다<sup>15)</sup>. 각 리간드의 계산된 양성자 총괄 해리상수값( $\log \beta$ )의 크기 순서를 보면 OCH<sub>3</sub>- > Cl- > Br- > H- > NO<sub>2</sub>-saldipn의 순서로 증가하였다.

Fig. 1의 결과는 H-saldipn의 양성자가 적정 도중 해리되어 생성되는 각 화학종 분포율곡선이다. 결과를 보면 양성자 총괄 해리상수값( $\log \beta$ ) 값의 크기가 증가되는 순서로 화학종의 분포곡선의 H<sub>3</sub>L<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>L, HL 및 L<sup>2-</sup> 값이 오른쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 이때 높은 pH에서 양성자 해리가 일어나는 이유는 각 리간드의 페놀성 수산기의 염기도가 크기 때문이고 또한 적정 중 생성되는 각종 화학종들의 높은 pH쪽으로 이동은 각 리간드의 치환기의 영향으로 Hammett식의  $\sigma$ 값과 연관지어진다. 즉 전자를 당기는 능력이 가장 강한 니트로기(-NO<sub>2</sub>)를 치환기로 가진 NO<sub>2</sub>-saldipn의 경우 치환기에 의한 전자밀도의 편극화가 일어나서 페놀성 수산기의

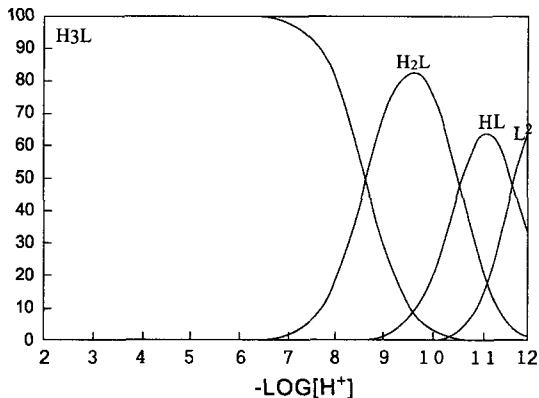


Fig. 1. Relative concentrations of 5-Hsaldipn species formed as a function of  $-\log[H^+]$  in 70% dioxane/water.

(-O<sup>-</sup>)에 부분적인  $\delta^+$ 의 증가로 염기도가 감소하여 낮은 pH에서 양성자 해리가 일어나기 때문에 높은 pH쪽으로 가장 낮은 이동도를 나타내고 OCH<sub>3</sub>-saldipn 경우에는 그 반대 경우이다<sup>16)</sup>.

### 3.3. 폴라로그래피법에 의한 금속착물의 안정도상수 결정

폴라로그래피법으로 실험한 Cu(II), Ni(II) 및 Zn(II) 이온들은 시프염기 리간드의 용액에서 1단계 환원과정을 나타내었다. Table 2는 Cu(II), Ni(II) 및 Zn(II) 금속이온과 리간드의 반파전위( $E_{1/2}$ )를 나타내었다. 금속이온과 리간드의 혼합용액의 폴라로그래프 데이터를 Lingane<sup>17)</sup>이 제안한 식에 따라 환원전위값 ( $E_{dc}$ )에 대하여  $\log(i/i_d-i)$ 를 도시하면 기울기로부터 반응에 참여한 전자수  $n$ 을 구할 수 있으며 절편으로부터 금속이온의 반파전위  $\Delta(E_{1/2})$ 를 구할 수 있다. 따라서  $E_{dc}$ 에 대하여  $\log(i/i_d-i)$  관계를 각각의 금속과 리간드에 대하여 도시하면 직선이 얻어진다. Fig. 2는 Ni(II)과 H-saldipn에 의 착물 환원전위 값의 변화에 대한  $\log(i/i_d-i)$ 를 최소 제곱법을 이용하여 기울기가 -30.9로 이론치인 -29.6과 거의 일치하는 것으로 보아 참여 전자수는  $n=2$ 임을 알 수 있고 이 환원반응은 가역과정임을 알 수 있었다. 이 절편으로부터 반파전위( $E_{1/2}$ )가 계산되어지며 본 실험에서는 각 금속이온들이 매우 좋은 폴라로그래프를 나타내었다.

폴라로그래피법에 의한 금속 착물의 안정도상수

Table 2. Half-wave potentials of transition metal ions and ligand<sup>(a)</sup>

Metal ion/ Ligand	$(E_{1/2})V$ vs. Ag/AgCl
Cu(II)	-0.138
Zn(II)	-1.039
Ni(II)	-1.046
H-saldipn	-1.323
Br-saldipn	-1.404
Cl-saldipn	-1.412
NO <sub>2</sub> -saldipn	-1.482
OCH <sub>3</sub> -saldipn	-1.396

(a) In DMSO solution at 25°C

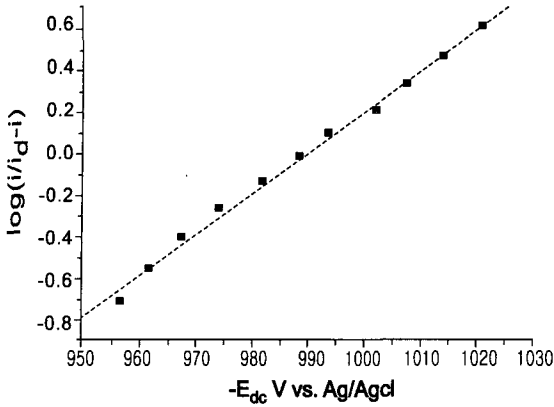


Fig. 2. Plots of  $-E_{dc}$  vs  $\log(i/i_d-i)$  for the complexes of Ni(II) with 5-Hsaldipn ligand at 25°C. [Ni(II)]= $5 \times 10^{-5}$ M [Ligand]= $5 \times 10^{-4}$ M.

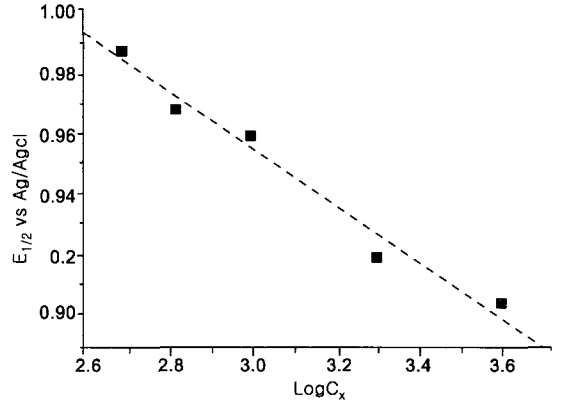


Fig. 3. Plot of  $-E_{dc}$  vs  $\log C_x$  for the complex of Cu(II) with 5-Hsaldipn.

에 관한 연구는 금속이온과 착물의 반파전위 이동 값의 차이에 근거를 두고 있다. 일반적으로 리간드의 농도를 증가시키에 따라 착물의 반파전위는 더 음전위쪽으로 이동한다<sup>18)</sup>. Table 3에 H-saldipn 리간드의 농도에 따른 착물의 반파전위의 이동 값을 대표로 수록하였다.

식(4)를 이용하여  $\log C_x$ 에 대하여  $\Delta(E_{1/2})$ 를 도출하면, 그 절편으로부터 착물 형성에 따르는 안정도상수( $\log K_{ML}$ )를 구할 수 있고 기울기로부터 금속이온과 결합하는 리간드의 수(P)를 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta(E_{1/2}) &= (E_{1/2})_{Mx} - (E_{1/2})_M \\ &= \frac{0.0591}{n} \log K_{ML} - p \frac{0.0591}{n} \log C_x \end{aligned} \quad (4)$$

Fig. 3에서 Cu(II)의 농도를 일정하게 유지시켜

두 리간드의 농도 변화에 따른 반파 전위를 최소제곱법을 이용하여 도출한 결과 좋은 직선성을 보였다. 또한 그 기울기로부터 계산 되어진 금속이온과 결합하는 리간드의 수는  $P=1$ 이므로 Cu(II)이온이 각 리간드와 1:1착물을 형성함을 알 수 있었으며 Ni(II)과 Zn(II)에서도 같은 결과 값을 얻었다. 식(4)를 이용한 그래프의 절편으로부터 착물의 안정도상수( $\log K_{ML}$ )를 구하여 Table 4에 나타내었다.

일반적으로 착물의 안정도는 금속이온의 전하밀도가 클수록 그리고 금속이온의 크기가 작을수록 착물의 안정도는 커지고 안정도상수의 크기는 금속이온의 제2차 이온화 에너지 크기의 순서와 일치한다. 금속의 제 2 이온화에너지의 크기는 Cu(II) > Ni(II) > Zn(II)의 순서이므로 착물의 안정도상수 역시 같은 순서로 커져야 할 것이다. 본 실험에서도 안정도상수의 크기는 Cu(II) > Ni(II) > Zn(II)의

Table 3. Half-wave potentials of the mixtures of metal ions ( $5.0 \times 10^{-5}$  M) and H-saldipn at 25°C

[H-saldipn],M	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)
	( $\Delta E_{1/2}$ ), mV	( $\Delta E_{1/2}$ ), mV	( $\Delta E_{1/2}$ ), mV
$2.5 \times 10^{-4}$	566	190	126
$5.0 \times 10^{-4}$	581	213	143
$1.0 \times 10^{-3}$	621	238	164
$1.5 \times 10^{-3}$	630	254	180
$2.0 \times 10^{-3}$	649	270	201

Table 4. Stability constants of the various transition metal chelate<sup>(b)</sup> ( $\log K_{ML}$ )

Metal ion	H-saldipn	Br-saldipn	Cl-saldipn	NO <sub>2</sub> -saldipn	OCH <sub>3</sub> -saldipn
Cu(II)	24.66	23.44	23.17	20.12	26.08
Ni(II)	12.73	12.02	11.55	11.28	15.04
Zn(II)	10.89	9.57	9.40	7.65	12.26

(b) In DMSO solution at 25°C

순서로 Irving-Williams 순서와 잘 일치하는 결과를 얻었다. 또한 분자 내에 서로 다른 치환기를 가진 각 리간드와 Cu(II), Ni(II), Zn(II)의 착물 안정도상수 값은  $OCH_3^- > H^- > Br^- > Cl^- > NO_2^-$ -saldipn의 순서로 나타났다. 이러한 순서로 안정도상수 값이 나타나는 이유는 방향족 화합물의 반응성에 미치는 치환기 효과를 정량적으로 나타내는 Hammett식으로 설명되어 질 수 있다<sup>6,20,21</sup>. 치환기 상수  $\sigma$ 값의 크기는  $OCH_3 < H < Br < Cl < NO_2$ 의 순서로 증가한다. 이때 큰  $\sigma$ 상수 값을 갖는 치환기는 더 강한 전자 끌기라는 사실을 나타낸다. 따라서 전자를 당기는 능력이 가장 강한 니트로기(-NO<sub>2</sub>)를 치환기로 가진 NO<sub>2</sub>-saldipn의 경우 치환기에 의한 전자밀도의 편극화가 일어나서 페놀성 수산기의 (-O)에 부분적인  $\delta^+$ 의 증가로 염기도가 감소하여 전이금속(M<sup>2+</sup>)과의 이온결합력이 가장 약하게 나타나는 것이다. 그 결과  $\sigma$ 값이 커질수록 리간드의 이온결합력이 감소되어 금속이온과의 착물 안정도상수 값은 오히려 감소하는 경향을 나타내는 것으로 생각된다.

Table 5의 결과와 같이 온도변화에 따른 착물의 안정도상수를 측정하여 착물 형성에 영향을 미치는 열역학적상수인 엔탈피와 엔트로피의 영향을 조사하였다. Fig. 4는 H-saldipn의 각각 금속에 대한 착물의 안정도상수 값을 온도의 역수에 대하여 도시하였고 그 기울기와 절편으로부터 엔탈피와 엔트로피 값을 구하여 Table 6와 Table 7에 나타내었다.

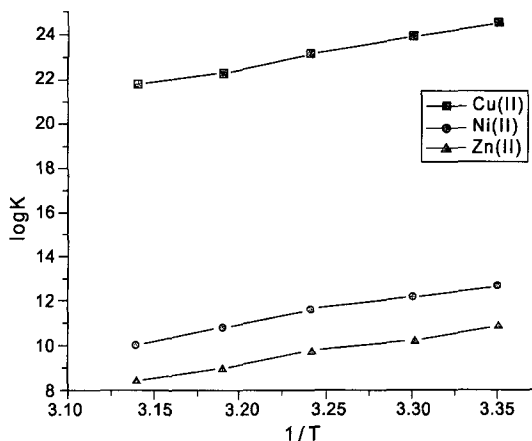


Fig. 4. Plot of logK vs 1/T for the complexes of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) with 5-Hsaldipn.

일반적으로 금속이온과 리간드가 착물을 생성할 때  $\Delta H$ 가 큰 음의값을 가질 경우 발열반응으로서 금속이온과 리간드의 결합이 매우 강한 결합을 이루고 있음을 나타낸다<sup>22</sup>. Table 6에서와 같이 엔탈피 변화는 Cu(II) > Ni(II) > Zn(II)의 순서로 나타나고 리간드는  $NO_2^- < Cl^- < Br^- < H^- < OCH_3^-$ -saldipn의 순서로 엔탈피 변화의 음의 값이 증가하는 결과를 얻었으며 이는 안정도 상수 값의 순서와도 일치되고 있다. 또한 Cu(II)이온과 리간드들이 가장 안정한 착물을 이루고 있음을 알 수 있다.

엔트로피 변화( $\Delta S$ )는 착물이 생성될 때 리간드

Table 5. Stability constants (log K) of transition metal ions with H-saldipn at various temperature in DMSO

Temp, °C	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)
25	24.66	12.73	10.89
30	24.01	12.21	10.21
35	23.24	11.64	9.74
40	22.34	10.82	8.98
45	21.83	10.02	8.38

Table 6. Enthalpy changes ( $-\Delta H$ , kJ · mol<sup>-1</sup>) for complexes of the transition metal ions with schiff base

Metal ion/ligand	H-saldipn	Br-saldipn	Cl-saldipn	NO <sub>2</sub> -saldipn	OCH <sub>3</sub> -saldipn
Cu(II)	264.55	247.17	229.46	200.78	293.06
Ni(II)	245.68	243.27	237.28	183.49	275.77
Zn(II)	228.14	217.08	188.14	174.67	248.75

Table 7. Entropy changes ( $\Delta S$ , kJ · mol<sup>-1</sup>) for complexes of the transition metal ions with schiff base

Metal ion/ligand	H-saldipn	Br-saldipn	Cl-saldipn	NO <sub>2</sub> -saldipn	OCH <sub>3</sub> -saldipn
Cu(II)	98.02	94.52	93.15	84.96	102.45
Ni(II)	69.77	67.51	66.71	63.89	75.64
Zn(II)	64.02	61.32	59.75	55.17	68.82

분자의 기하학적 구조의 변화 및 금속이온과 리간드의 탈 용매화 현상에 의해 결정된다.



용매화된 금속이온이 시프염기 리간드의 아민기와 배위결합을 하고 페놀성 수산기와는 이온결합을 생성하여 배위하면서 중성의 금속착물이 형성된다. 식 (5)에서 전이금속 이온( $M^{n+}$ )은 리간드와 착물을 생성하여 용매 분자를 방출하게 된다. 이때 용매 분자는 자유도가 증가하게 되고 무질서가 증가하게 된다. 따라서 엔트로피 변화( $\Delta S$ )는 양의 값을 가지게 된다.

#### 4. 결 론

서로 다른 치환기가 결합된 다섯 자리 산소-질소계 시프염기 염산염 리간드 H-saldipn, Br-saldipn, Cl-saldipn,  $NO_2$ -saldipn 및  $OCH_3$ -saldipn를 합성하였다. 합성된 이들 리간드들은 원소분석, 적외선 분광법,  $^1H$ -NMR 및  $^{13}C$ -NMR 분광법 및 질량분석을 통하여 각 리간드의 화학구조를 결정하였다. 합성된 리간드를 70% dioxane/30% water 용매에서 전위차 적정법으로 적정하여 양성자의 3 단계 해리상수( $\log K_n^H$ )를 구하였다. 이때 총괄 해리상수값( $\log \beta$ )은  $OCH_3$ -saldipn 33.42, H-saldipn 30.96, Br-saldipn 30.84, Cl-saldipn 30.18 및  $NO_2$ -saldipn 28.67의 순서로 감소하여 나타났다. 합성된 각 리간드와  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$  및  $Zn(II)$  금속이온의 착물 안정도상수는 DMSO 용매에서 폴라로그래피법을 이용하여 구하고 열역학상수인  $\Delta H$  및  $\Delta S$ 값도 구하였다. 금속이온에 따른 착물의 안정도상수값( $\log K_{ML}$ )의 크기는  $Cu(II) > Ni(II) > Zn(II)$ 의 순서였고, 각 리간드의  $\log K_{ML}$ 값은  $OCH_3^- > H^- > Br^- > Cl^- > NO_2$ -saldipn의 순서로 크기가 감소하였다. 이 순서는 리간드의 총괄 양성자 해리상수값( $\log \beta$ )의 순서와도 서로 잘 일치하는 결과를 얻었으며  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$  및  $Zn(II)$  금속 이온은 리간드와 모두 1:1 착물을 생성함을 알았다.

#### 참 고 문 헌

- Joseph, W. K., D. E. Hamilton and N. K. Kildahl, 1979, Nickel(II) and Copper(II) complexes of linear pentadentate ligands derived from substituted o-hydroxyaceto and o-hydroxybenzophenone, *Inorg. Chem.*, 18, 1826-1831.
- Chen, D. and A. E. Martell, 1987, Dioxygen affinities of synthetic cobalt schiff base complexes, *Inorg. Chem.*, 26, 1026-1030.
- Coleman, W. M. and L. T. Taylor, 1971, Pentadentate ligands nickel(II) complexes of the linear schiff base ligands derived from substituted salicylaldehydes and diethylenetriamine, *Inorg. Chem.*, 10, 2195-2198.
- Furtsch, T. A. and L. T. Taylor, 1982, An X-ray photoelectron spectroscopy study of a series of manganese complexes containing schiff base ligands, *Inorg. Chim. Acta*, 61, 211-215.
- Mckenzie, E. D. and S. J. Selvey, 1976, The molecular structure (x-ray analysis) of the copper(II) compound, *Inorg. Chim. Acta*, 18, L1-L2.
- 이신용, 송영대, 2000, 메타-치환 피리딘의 치환기 효과에 대한 이론적 연구, *대한화학회지*, 44(3), 184-189.
- 이익춘, 유근배, 이병춘, 1979, MO 이론에 의한 반응성의 결정, *대한화학회지*, 23(5), 277-285.
- Coleman, W. M., 1981, Relationships between ligands carbon-13 chemical shifts and reduction potentials of Mn(III) complexes, *Inorg. Chim. Acta*, 53, L191-L193.
- Boge, E. M., D. P. Freyberg, E. Kokot, G. M. Mockler and E. Sinn, 1977, *Inorg. Chem.*, 16(7), 1655-1661.
- Niswander, R. H. and A. E. Martell, 1978, Preparation and characterization of five-coordinate iron(II) chelates and their reaction with dioxygen, *Inorg. Chem.*, 17(6), 1511-1513.
- 김선덕, 신윤열, 박성우, 1998, 여러자리 질소-질소계 시프염기 리간드와 전이금속착물의 합성 및 특성, *한국분석과학회지*, 11(5), 366-373.
- 노윤정, 박동화, 김상봉, 조기영, 최용국, 1994, 메탄올 용매에서 산소 첨가된 다섯자리 시프염기  $Co(III)$  착물들의 활성 측매에 의한 hydrazobenzene의 산화반응, *대한화학회지*, 38(4), 302-308.
- Martell, A. E. and R. J. Motekaitis, 1992, VCH Publishers, Inc. New York U S A. Cambridge CB31 1HW, 1, 1-200.
- Calvin, M. and C. H. Barkelew, 1946, The oxygen-carrying synthetic chelate compounds, *Inorg. Chem.*, 68, 2267-2273.
- Motekaitis, R. J., A. E. Martell and D. A. Nelson, 1984, Formation and stability of  $Co(II)$  chelates of benzyl triamine schiff bases and their dioxygen complexes, *Inorg. Chem.*, 23, 275-283.
- Koseoglu, F., K. Esma. and U. Dilek, 1995,



- Protonation constants of some substituted 2-hydroxy-1-naphthalideneanilines in dioxan-water mixtures, *Talanta*, 42, 1875-1882.
- 17) Karl, H. and J. E. Michael, 1941, Investigation of complex metal ions by the polarographic method, *J. Chem. Rev.*, 29(1), 557-561.
- 18) Sawyer, D. T., W. P. Heineman and J. M. Beebe, 1960, *Chemistry experiments for instrumental methods*, 1, 125-130.
- 19) Melinda, J. D. and M. Gerloch, 1989, Ligand fields from misdirected valency, *Inorg. Chem.*, 28, 4260-4264.
- 20) 이익춘, 전용구, 1982, 분자궤도론에 의한 반응성 결정, *대한화학회지*, 26(1), 1-6.
- 21) 박병각, 이신용, 1986, Hammett 치환기 상수에 대한 분자궤도론적 해설(I), *대한화학회지*, 30(2), 172-180.
- 22) Kodama, M. and E. Kimura, 1978, Effects of cyclization and ring size on complex formation between penta-amine ligands and copper(II), *J. Chem. Soc., Dalton*, 1, 104-110.