

치환기를 가진 다섯 자리 질소-산소(N_2O_3)계 리간드의 합성 및 전이금속(II) 이온과의 착물 안정도상수 결정

김선덕 · 이해원 · 진경록

대구대학교 자연과학대학 화학-응용화학과

(2009년 3월 10일 접수; 2009년 5월 13일 수정; 2009년 6월 30일 채택)

Synthesis of Pentadentate Nitrogen-Oxygen(N_2O_3) Ligands with Substituting Groups and Determination of Stability Constants of Their Transition Metal(II) Complexes

Sun Deuk Kim, Hye Won Lee and Gyoung Rok Jin

Department of Chemistry and Applied Chemistry, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea

(Manuscript received 10 March, 2009; revised 13 May, 2009; accepted 30 June, 2009)

Abstract

Hydrochloric acid salt of a new N_2O_3 pentadentate ligand, N,N'-Bis(2-Hydroxybenzyl)-1,3-diamino-2-propanol(H-BHDP · 2HCl) was synthesized. Br-BHDP · 2HCl, Cl-BHDP · 2HCl, CH_3 -BHDP · 2HCl and CH_3O -BHDP · 2HCl having Br, Cl, CH_3 and CH_3O substituents at 5-position of the phenol group of H-BHDP · 2HCl were also synthesized. The potentiometry study in aqueous solution revealed that the proton dissociations of the synthesized ligands occurred in four steps and their order of the calculated overall proton dissociation constants($\log\beta_p$) was Br-BHDP < Cl-BHDP < H-BHDP < CH_3O -BHDP < CH_3 -BHDP. The order showed a similar trend to that of Hammett substituent constants(δ_p). The order of the stability constants($\log K_{ML}$) was Co(II) < Ni(II) < Cu(II) < Zn(II) < Cd(II) < Pb(II). The order in their stability constants ($\log K_{ML}$) of each transition metal complex agreed with that of the overall proton dissociation constants ($\log\beta_p$).

Key Words : N_2O_3 Pentadentate ligand, Dissociation constants, Stability constants

1. 서 론

폐수 같은 수용액 중에서 혼합물로 존재하는 중금속 이온들은 독성을 가지므로 이들 공해물질을 분리제거하고, 농축하는 처리기술들이 급속히 발전되어 왔다. 특히 혼합물 중에서 특정 중금속 이온의

선택적인 분리 및 농축기술은 공해물질의 처리 목적 이외에 특정물질의 선택적 회수를 통하여 경제성을 높이기 때문에 매우 중요하게 취급되는 기술이다. 수용액 혼합물중의 특정물질의 선택적 회수가 목적일 때 사용되는 킬레이트제인 질소-산소(N_xO_y)계 거대 고리 리간드는 직접 추출시약으로 이용하거나, 실리카겔 및 다공성 XAD 수지 같은 지지체에 리간드를 도입시켜 특정 금속이온의 선택적 흡착, 분리 및 농축방법 등에 관한 많은 연구들이 발표되고 있다^{1~5)}.

Corresponding Author: Sun Deuk Kim, Department of Chemistry and Applied Chemistry, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea
Phone: +82-053-850-6444
E-mail: sdk@daegu.ac.kr

질소-산소계 거대 고리 리간드의 특징으로 주개 원자로 산소는 알코올 및 페놀 수산(-OH)기 형태이고, 주개원자 질소는 이민기(-C=N-)와 일차와 이차 이민기(-NH₂, -NH-) 형태로 존재하므로 이온결합 및 배위결합을 통해 전이금속(II) 이온들과 다양한 착물을 생성하는 특성을 가진다. 이와 같은 특성 때문에 많은 질소-산소계 리간드가 고리 길이 및 치환기 종류에 따라 이민기를 가진 다양한 형태의 시프염기 리간드들이 합성되었다. 합성된 이들 리간드는 수용액 중의 Ni(II), Co(II) 및 Cu(II) 이온의 분석 시약⁶⁾으로 이용되고, 이외에 전이금속(II) 이온들의 착물들은 분광학적^{7,8)} 및 화학구조의 특성연구⁹⁻¹²⁾ 및 반응 촉매 등¹³⁻¹⁷⁾의 여러 분야에 응용되고 있다. 그러나 시프염기 형태의 리간드의 특징인 이민기는 수용액 중에서 가수분해가 일어나기 쉽고, 강산성에서는 이민기의 해리가 일어나는 단점이 있다. 따라서 리간드의 주개원자 수 및 화학구조에 큰 변화가 없고, 강산성 수용액에서도 사용할 수 있는 안정된 새로운 여러 자리 질소-산소 계 거대 고리 리간드 합성은 시프염기 리간드를 알콜 용매에 녹여 환원제를 사용하여 이민기를 이차 이민기로 환원시켜 합성한다. 이때 합성된 리간드 분자내의 이차 이민기에는 양성자 첨가가 용이하여져 강산성 수용액에서 안정하게 전위차 적정 법으로 양성자 해리상수 및 전이금속(II) 이온들과의 착화합물 안정도상수 측정 실험에 적용할 수 있다. 따라서 최근에는 여러 자리 거대 고리 질소-산소(N_xO_y)계 리간드를 합성하여 전이금속(II) 이온의 착물에 대한 안정도상수에 관한 연구는 최근에는 활발하게 보고되고 있다¹⁸⁻²⁰⁾.

본 연구에서는 리간드 분자 중에 두 개의 이차 이민기, 한 개의 알코올 수산기 그리고 두 개의 페놀 수산기를 가진 다섯 자리 질소-산소(N₂O₃)계 리간드 N,N'-Bis(2-(2-hydroxybenzyl)-1,3-diamino-2-propanol 염산염(H-BHDP · 2HCl)를 합성하였다. 또한 H-BHDP · 2HCl의 페놀의 5-위치에 치환기로 염소, 브롬, 메톡시 및 메틸기를 가진 리간드인 N,N'-Bis(2-(2-hydroxy-5-chlorobenzyl)1,3-diamino-2-propanol(Cl-BHDP · 2HCl), N,N'-Bis(2-hydroxy-5-bromobenzyl)-1,3-diamino-2-propanol(Br-BHDP · 2HCl), N,N'-Bis(2-hydroxy-5-Methoxybenzyl)-1,3-diamino-2-propanol (MeO-BHDP · 2HCl) 및 N,N'-Bis(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-1,3-diamino-2-propanol(Me-

BHDP · 2HCl)도 합성하였다.

합성된 다섯 자리 질소-산소(N₂O₃)계 리간드 H-BHDP · 2HCl, Br-BHDP · 2HCl, Cl-BHDP · 2HCl, Me-BHDP · 2HCl 및 MeO-BHDP · 2HCl의 단계 양성자 해리상수(logK_n^H)와 전이금속(II)인 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) 및 Cd(II) 이온과의 착물의 안정도상수(logK_{ML}) 값은 전위차 적정 법으로 적정하여 적정 중에 변화되는 pH값을 이용하여 계산하였다. 치환기 종류에 따라 계산된 리간드들의 단계 양성자 해리상수 값과 전이금속(II) 이온들의 착화합물의 안정도상수 값의 상관관계를 서로 비교 검토하여 페수 같은 수용액 혼합물에 존재하는 전이금속(II)이온을 분리 및 농축 등의 응용에 이용하는데 목적을 두고 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기기

실험에 사용한 메틸알코올 및 에틸알코올 등 기용매는 Fluka제품을 사용하였고, 리간드 합성에서 사용되는 1,3-diamino-2-propanol와 5-chloro-salicylaldehyde는 Acros Organics제 시약을 사용하였으며, 5-methyl-salicylaldehyde, 5-bromo-salicylaldehyde, 2-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyde, salicylaldehyde와 sodium tetrahydroborate(NaBH₄)는 Aldrich제 시약을 사용하였다.

합성된 각 리간드의 화학적 특성 실험에서 사용된 UV-visible 스펙트럼은 Molton Roy 사의 Genesys II UV-visible 분광광도계를 사용하였으며, 적외선 흡수 스펙트럼은 Bruker 사의 ALPHA FT-IR 분광광도계를 이용하였다. ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼은 Varian Mercury 300 NMR 분광기를 이용하였고, 질량스펙트럼은 shimadzu사의 GCMS-QP2010을 이용하였다. 그리고 C.H.N 원소분석은 Elementar사의 Vario EL을 이용하여 분석 하였다. 합성에 사용된 냉각교반기는 Aldrich사의 SK-12D를 사용하였으며, 증류수는 초 순수 증류수제조기 Millipore 사의 Milli-Q plus 를 사용하여 제조하였다. 그리고 전위차 적정은 Metrohm 776 Dosimat 자동적정기와 Metrohm 692 pH 메타를 사용하였다. 적정시의 온도 조절은 Metrohm제 항온 셀과 Jeio Tech Co. Rc-10V 항온조를 사용하여 25±0.1 °C로 고정시키고 적정실험을 시행하였다.

2.2. 다섯 자리 질소-산소(N₂O₃) 계 리간드의 합성

다섯 자리 질소-산소(N₂O₃) 계 각 리간드들의 합성은 반응 플라스크(200 mL)에 메틸알코올 용액(100 mL)을 각각 분취하여 넣고, 각각 1,3-diamino-2-propanol(0.09 g, 10 mmol)를 가하고 60℃를 유지시키면서, 치환기가 각각 서로 다른 salicylaldehyde(2.16 mL, 20 mmol), 5-bromo-salicylaldehyde(4 g, 20 mmol), 5-chloro-salicylaldehyde(3.13 g, 20 mmol), 2-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyde(1.28 ml, 20 mmol) 및 5-methyl-salicylaldehyde(2.72 g, 20 mmol)를 가하여 24시간 동안 환류 교반시키면 노란색의 시프염기 리간드가 침전된다. 합성된 시프염기 리간드의 환원은 메틸알코올 용액에 녹이고 냉각교반기를 이용하여 4℃이하의 상태를 유지하면서 환원제인 NaBH₄를 조금씩 가하여 노란색이 모두 무색이 될 때까지 반응 시킨다. 무색의 반응물은 HCl을 가해 pH 6.0 정도로 중화시키면 흰색 침전물이 생성된다. 생성된 흰색 침전물은 여과과정을 통하여 제거하고, 여액을 5 mL이하가 되도록 감압증류한 후에 에틸알코올 20 mL를 가하고 여기에 진한 HCl 용액을 첨가하여 냉장고에 보관하면 흰색 침전물이 H-BHDP · 2HCl, Br-BHDP · 2HCl, Cl-BHDP · 2HCl, MeO-BHDP · 2HCl 및 Me-BHDP · 2HCl가 염산염 형태로 얻어진다. 이 흰색 침전물을 30%메틸알코올/70%에틸알코올 혼합용매를 사용하여 재결정을 한 후 진공데시케이터에서 건조 보관하여 사용하였다.

2.2.1. N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,3-diamino-2-propanol · 2HCl(H-BHDP · 2HCl)

Yield: 0.53 g(41%), Anal. Calc. for C₁₇H₂₄Cl₂N₂O₃ · 2HCl: C, 54.41; H, 6.45; Cl, 18.89; N, 7.46; O, 12.79. Found: C, 14.50; H, 1.71; N, 1.98%.

2.2.2. N,N'-Bis(2-hydroxy-5-methoxybenzyl)-1,3-diamino-2-propanol(MeO-BHDP · 2HCl)

Yield : 0.36 g(44%), Anal. Calc. for C₁₉H₂₈Cl₂N₂O₅ · 2HCl: C, 52.42; H, 6.48; Cl, 16.29; N, 6.43; O, 18.38. Found: C, 12.04; H, 1.49; N, 1.48%.

2.2.3. N,N'-Bis(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-1,3-diamino-2-propanol(Me-BHDP · 2HCl).

Yield: 0.59 g(43%), Anal. Calc. for C₁₉H₂₈Cl₂N₂O₃ · 2HCl: C, 56.58; H, 7.00; Cl, 17.58; N, 6.95; O,

11.90. Found: C, 14.03; H, 1.74; N, 1.72%.

2.2.4. N,N'-Bis(2-hydroxy-5-chlorobenzyl)-1,3-diamino-2-propanol(Cl-BHDP · 2HCl).

Yield: 0.75g(47%), Anal. Calc. for C₁₇H₂₂Cl₄N₂O₃ · 2HCl: C, 45.97; H, 4.99; Cl, 31.93; N, 6.31; O, 10.81. Found: C, 10.34; H, 1.12; N, 1.42%.

2.2.5. N,N'-Bis(2-hydroxy-5-bromobenzyl)-1,3-diamino-2-propanol(Br-BHDP · 2HCl).

Yield: 0.95 g(47%), Anal. Calc. for C₁₇H₂₂Br₂Cl₂N₂O₃ · 2HCl: C, 38.30; H, 4.16; Br, 29.98; Cl, 13.30; N, 5.26; O, 9.00. Found: C, 7.18; H, 0.78; N, 0.98%.

2.3. 전위차적정 법에 의한 리간드의 양성자 단계해리상수 측정

질소-산소(N₂O₃)계 리간드 Br-BHDP · 2HCl, Cl-BHDP · 2HCl, H-BHDP · 2HCl, MeO-BHDP · 2HCl 및 Me-BHDP · 2HCl염의 양성자 단계해리상수(logK_a^H)는 각 염산염 리간드를 수용액에 녹여 1.0×10⁻³ M이 되도록 하였다. KOH 표준염기용액은 0.1 M 농도를 사용하여 전위차법으로 적정하여 이 때 변화되는 수소이온농도[H⁺]를 측정하였다. 적정액의 이온세기(μ)는 0.1 M KNO₃로 0.1이 되도록 조절하였고, 적정 용액의 내부에 존재하는 O₂와 CO₂의 영향을 줄이기 위해 질소기류를 통과시켜 적정하였다. 각 리간드들의 양성자 단계해리상수 값의 계산은 적정 중에 측정된 pH 값을 Fortran77로 만들어진 PKAS 프로그램을 사용하여 계산하였다²¹⁾. 이때 리간드의 양성자 단계해리상수 값의 계산에 필요한 물의 이온 곱(K_w)은 10^{-13.78} 값을 사용하여 계산하였다²²⁾.

2.4. 전위차적정 법에 의한 전이금속 이온과의 안정도 상수 측정

전위차적정 법에 의한 전이금속 이온과의 안정도 상수 측정은 BEST 프로그램을 이용하여 착물 안정도상수 값을 계산할 때 사용되는 기본 값으로 리간드 농도(mol), KOH의 농도(M)와 부피(mL), 용액의 초기부피(mL), 양성자 해리단계 수, 용매의 pK_w 값, CO₂의 퍼센트 및 적가 된 염기의 부피(mL)에 따른 pH의 변화 값을 대입하여 α_n 값이 0.01 이하의 값을 얻어낸다. 그리고 컴퓨터 연산자는 적정곡선으로부터 얻은 평형 값을 입력하여 K_{MLH} 및 K_{ML} 값을 10×10⁻³씩 반복하여 증가시키면서 α_n 값을 보정하여

BEST 프로그램에 의해 계산된 착물의 안정도 상수 값을 얻었다²¹⁾. 그리고 앞으로 합성된 각 리간드의 염산염 표시는 생략하기로 한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 리간드의 합성

다섯 자리 질소-산소(N₂O₃)계 리간드 Br-BHDP, Cl-BHDP, H-BHDP, MeO-BHDP 및 Me-BHDP를 합성하였다. Table 1에는 자외선 및 적외선 흡수 스펙트럼의 결과와 ¹H-NMR, ¹³C NMR 및 질량 스펙트럼의 결과를 수록하였다.

리간드들의 자외선 흡수 스펙트럼 결과, 두 개의 극대 흡수 봉우리(λ_{max})가 215~229 nm와 276~295 nm 범위에서 나타났다. 또 pH 3.0에서 측정된 Cl-BHDP의 자외선 흡수 스펙트럼에서는 204 nm 근처에서 benzene의 E₂띠가 나타났고, 페놀 기에 의한 흡수 띠는 229 nm($\epsilon=12,200$)와 287 nm($\epsilon=3,700$)에서 나타났다. 그리고 pH 10.0의 강 염기성에서는 229 nm($\epsilon=12,200$)와 287 nm($\epsilon=3,700$)에서 나타났던 극대 흡수 봉우리(λ_{max})가 247 nm($\epsilon=15,100$)과 303 nm($\epsilon=5,100$)로 장파장 이동이 관찰 되었다. 그 이유는 페놀 수산기의 양성자가 강염기성에서 해리되었기

때문이다¹⁹⁾.

다섯 자리 리간드의 적외선 흡수 스펙트럼에서는 시프염기의 이민기에 해당하는 흡수 봉우리가 나타나지 않았다. N₂O₃계 리간드의 N-H 신축진동은 3290-3374 cm⁻¹ 범위에서 폭넓게 나타났고, N-H 굽힘 진동은 1548~1560 cm⁻¹ 범위에서 나타났다. O-H 신축진동은 3141~3374 cm⁻¹ 범위에서 넓은 봉우리가 나타났고, 방향족의 C=C 이중결합의 신축진동은 1472~1489 cm⁻¹ 와 1585~1593cm⁻¹ 범위의 두 곳에서 흡수 봉우리가 나타났다. 치환기를 가진 Br-BHDP 와 Cl-BHDP 의 경우 C-Br과 C-Cl의 봉우리는 580~610 cm⁻¹과 580~650 cm⁻¹ 범위에서 넓게 나타났다.

리간드들의 ¹H-NMR 스펙트럼 결과는 각 리간드들의 지방족 탄소 사슬에서 알코올 -OH기에 붙어있는 탄소의 수소는 4.14~4.19 ppm범위에서, 지방족 탄소의 수소는 2.92~2.97 ppm에서 나타났고, 벤젠의 1개 수소는 6.68~6.73 ppm 범위에서 나타났고, 2개 수소는 6.99~7.26 ppm범위에서 나타났다. 그러나 MeO-BAP의 경우에는 6.77에서 하나로 중첩되어 나타났다. 그리고 Me-BHDP와 MeO-BHDP의 메틸기의 3개 수소는 각각 2.07 ppm 및 3.00 ppm에서 피크가 나타났다.

¹³C NMR 스펙트럼 결과는 지방족 탄소 사슬의

Table 1. UV-visible, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, GC/Mass and IR spectral data of BHDP ligand compounds

| Compound | UV-visible $\lambda_{max}^{H_2O}$ nm(ϵ) | ¹ H-NMR $\delta_{TMS}^{D_2O}$ ppm | ¹³ C-NMR $\delta_{TMS}^{D_2O}$ ppm | GC/Mass M/z | IR ν_{max}^{KBr} cm ⁻¹ |
|----------|--|---|---|--|--|
| Br-BHDP | 229(23,300), 287(6,400) | 2.96(m, 4H), 4.09(s, 4H), 4.14(m, 1H), 6.68(d, 2H, J=9.0), 7.26(m, 4H). | 46.65, 49.17, 62.54, 111.46, 117.44, 119.04, 134.15, 134.21, 154.60. | 458(M ⁺), 185, 214, 241(frag.), 77(base.) | 3141, 1550(δ N-H), 3290(ν O-H), 1592, 1486(ν C=C), 580-610(ν C-Br) |
| Cl-BHDP | 229(12,200), 287(3,700) | 2.97(m, 4H), 4.07(s, 4H), 4.15(m, 1H), 6.73(m, 2H), 7.14(m, 4H). | 46.77, 49.20, 62.61, 117.04, 118.43, 124.34, 131.22, 131.26, 154.34. | 370(M ⁺), 141, 170, 196(frag.), 77(base.) | 3142, 1548(δ N-H), 3295(ν O-H), 1604, 1489(ν C=C), 580-610(ν C-Cl) |
| H-BHDP | 215(14,300), 276(5,900) | 2.96(m, 4H), 4.09(s, 4H), 4.19(m, 1H), 6.71(d, 4H, J=9.0), 7.17(m, 4H). | 46.67, 49.16, 62.56, 111.46, 117.44, 118.96, 134.19, 154.58. | 302(M ⁺), 136, 162(frag.), 107(base.) | 3143, 1557(δ N-H), 3292(ν O-H), 1585, 1486(ν C=C) |
| MeO-BHDP | 219(10,300), 284(4,700) | 2.95(m, 4H), 3.00(s, 6H), 4.09(m, 4H), 4.18(m, 1H), 6.77(m, 6H). | 47.12, 49.03, 55.98, 62.59, 116.67, 117.04, 117.67, 149.21, 152.42. | 362(M ⁺), 166, 191(frag.), 137(base.) | 3374, 1560(δ N-H), 3374(ν O-H), 1591, 1472(ν C=C) |
| Me-BHDP | 219(10,300), 284(4,700) | 2.07(s, 6H), 2.92(m, 4H), 4.07(s, 4H), 4.17(m, 1H), 6.70(d, 2H, J=8.4), 6.99(m, 4H) | 19.40, 47.16, 48.95, 62.54, 115.54, 116.67, 130.43, 131.99, 132.13, 152.73. | 330(M ⁺), 91, 150, 176(frag.), 121(base.) | 3256, 1554(δ N-H), 3364(ν O-H), 1593, 1479(ν C=C) |

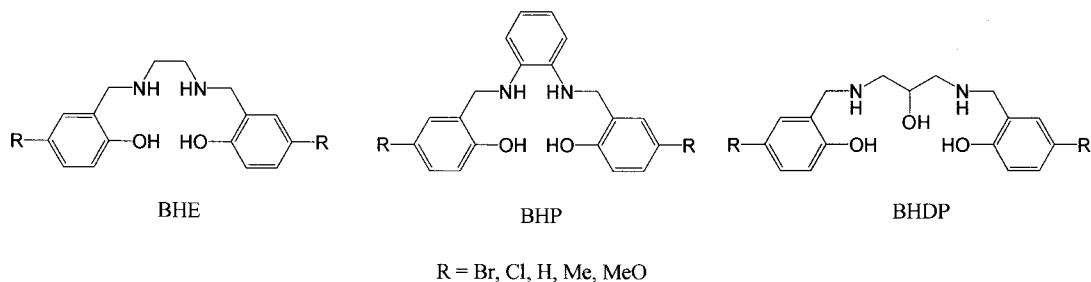


Fig. 1. The chemical structures of N₂O₂ (BHE and BHP) and N₂O₃ (BHDP) ligands used in this study.

탄소가 46.67~49.60 ppm에서 2개의 피크가 나타났고, 벤젠의 흡수 피크는 111.46~155.34 ppm에서 6개로 나타났으며, 프로판올의 수산기가 있는 탄소는 62.23~64.28 ppm에서 1개의 피크가 나타나 모두 9개의 피크가 나타났다. 또한 Me-BAP와 MeO-BAP의 메틸기와 메톡시기의 탄소는 19.40과 49.03 ppm에서 나타났다.

질량스펙트럼의 결과는 Br-BHDP, Cl-BHDP, H-BHDP, MeO-BHDP와 Me-BHDP의 경우 분자이온(M⁺) 피크가 전하 대 질량비(m/e)가 분자량에 해당하는 458, 370, 302, 362 및 330에서 각각 나타났고, 기준 피크는 전하 대 질량비(m/e)값이 Br-BHDP와 Cl-BHDP는 m/z=77에서, H-BHDP는 m/z=107, MeO-BHDP는 m/z=137, Me-BHDP는 m/z=121에서 나타났다. Br-BHDP와 Cl-BHDP의 기준 피크(m/z=77)는 벤젠의 C₆H₅⁺ 피크이고, H-BHDP, MeO-BHDP와 Me-BHDP의 m/z=121과 m/z=137 피크는 페놀 수산기와 치환기가 포함된 C₆H₅O⁺ 형태의 피크이다. Br-BHDP의 경우 나타난 m/z=185의 분절피크는 페놀 O-H기가 포함된 C₇H₆BrO⁺ 피크이고, m/z=214 피크는 4-bromo-2-((2-hydroxyethylamino)-methyl)phenol에서 지방족 탄소사슬의 알코올 수산기가 제거된 형태이다. 그리고 Cl-BHDP에서 나타난 m/z=141의 분절피크 또한 페놀 수산기가 포함되어있는 C₇H₆ClO⁺ 피크이다. 또한 리간드들의 C, H, N 원소분석 결과는 계산 값과 일치하였다.

위에서 고찰한 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 분광법, 자외선, 적외선 분광법 및 질량분석법의 결과로부터 다섯 자리 질소-산소(N₂O₃)계 리간드 Br-BHDP, Cl-BHDP, H-BHDP, MeO-BHDP 및 Me-BHDP의 합성을 확인할 수 있었다.^{19,20)}

본 연구에서 사용된 치환기를 가진 다섯 자리 질소-산소(N₂O₃)계 와 네 자리 N₂O₂ (BHE 및 BHP)계 리간드의 화학 구조식은 Fig. 1.과 같다.

3.2. 전위차적정 법에 의한 리간드의 양성자 해리상수 결정

각 리간드의 양성자 단계 해리상수 값(logK_a^H)은 1.0×10⁻³M의 각 리간드용액을 0.1M KOH 염기 표준용액으로 적정할 때 변화되는 수소이온농도 값을 이용하여 PKAS 프로그램으로 계산하여 Table 2에 수록하였다.

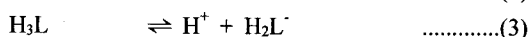
Table 2의 결과와 같이 여러 치환기를 가진 다섯 자리 질소-산소(N₂O₃)계 리간드 Br-BHDP, Cl-BHDP, H-BHDP, MeO-BHDP 및 Me-BHDP 경우는 분자 중에 이차 아민기를 두 개, 알코올 수산기 한 개와 페놀 수산기 두 개를 포함하고 있다. 이들 리간드를 0.1 M KOH 표준용액으로 전위차 적정을 할 경우 알코올 수산기의 양성자는 수용액에서 해리반응이 일어나지 않기 때문에 양성자 해리단계는 다음과 같이 네 단계로 양성자 단계해리반응이 일어난다. 즉 적정이 진행됨에 따라 리간드의 양성자 단계해리반응은 이차 아민 기에 첨가되었던 두개의 양성자가 먼저 낮은 pH에서부터 두 단계에 걸쳐 해리되고, 다음으로 pH 9.0 이상의 높은 pH에서 페놀 수산기의 양성자 두개의 해리가 일어나는 반응이다. 이때 페놀 수산기의 양성자 해리반응이 pH 9.0 이상의 높은 pH에서 양성자 해리가 일어나는 것은 페놀 수산기의 해리평형상수(pK_a) 값이 큰 염기도 값을 가지기 때문이다.^{23~25)}

다음 반응식은 여러 치환기를 가진 다섯 자리 질소-산소(N₂O₃)계 리간드의 4단계 양성자 단계해리반응을 표시한 것이다.

Table 2. Proton dissociation constants($\log K_n^H$) of Br-BHDP, Cl-BHDP, H-BHDP, MeO-BHDP, Me-BHDP ligands in water at 25°C and $\mu = 0.1(\text{KNO}_3)$.

| Ligand · 2HCl | $\log K_n^H$ | $\log K_1^H$ | $\log K_2^H$ | $\log K_3^H$ | $\log K_4^H$ | $\log \beta_p$ |
|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|
| Br-BHDP | | 5.59 | 6.41 | 7.38 | 9.38 | 28.76 |
| Br-BHP* | | 3.71 | 4.15 | 9.78 | 10.07 | 19.85 |
| Br-BHE** | | 2.81 | 3.57 | 8.98 | 9.87 | 25.23 |
| Cl-BHDP | | 4.46 | 7.27 | 8.24 | 10.44 | 30.41 |
| Cl-BHP* | | 4.15 | 4.77 | 10.00 | 10.52 | 20.52 |
| Cl-BHE** | | 3.20 | 3.80 | 9.14 | 10.17 | 26.31 |
| H-BHDP | | 6.39 | 8.01 | 9.57 | 9.86 | 33.83 |
| H-BHP* | | 4.77 | 5.15 | 10.13 | 10.75 | 20.88 |
| H-BHE** | | 3.56 | 4.35 | 9.52 | 10.33 | 27.76 |
| MeO-BHDP | | 6.68 | 8.24 | 9.79 | 9.89 | 34.60 |
| MeO-BHP* | (4.99) | | (5.77) | 10.57 | 10.84 | 21.41 |
| MeO-BHE** | (3.78) | | (4.65) | 10.27 | 11.04 | 29.74 |
| Me-BHDP | | 6.60 | 8.30 | 9.99 | 10.86 | 35.75 |
| Me-BHP* | | 5.01 | 5.98 | 10.75 | 10.99 | 21.74 |
| Me-BHE** | | 3.77 | 4.63 | 10.21 | 11.00 | 29.61 |

*Ref. 21, **Ref.19



위 반응식에서 리간드를 L로 표기할 때 약자 $\text{H}_3\text{LH}_2^{2+}$ 는 이차 아민에 첨가된 두개의 양성자를 LH_2^{2+} 로 표기하고, 페놀 수산기의 두개 양성자 및 알콜 수산기의 양성자는 H_3L 약자로 표기할 때 식 (4)의 HL^{2-} 은 알콜을 수산기를 나타낸다.

Table 2의 결과에서 다섯 자리 질소-산소(N_2O_3)계 리간드의 양성자 단계해리상수 값($\log K_n^H$)을 보면 첫째 단계 해리상수($\log K_1^H$) 값은 4.46~6.68 범위에서, 둘째 단계 해리상수($\log K_2^H$) 값은 6.41~8.30 범위에서, 셋째 단계 해리상수($\log K_3^H$) 값은 7.38~9.99범위에서, 넷째 단계 해리상수($\log K_4^H$) 값은 9.38~10.86 범위에서 나타났다. 이때 각 리간드의 양성자 총괄 해리상수($\log \beta_p$) 값은 Br-BHDP < Cl-BHDP < H-BHDP < MeO-BHDP < Me-BHDP의 순서로 증가하였다. 이 순서는 페놀의 5-위치의 치환기 중에 전자를 밀어주는 그룹(Me-, MeO- 및 H-)이 전자를 당기는 그룹(Br- 및 Cl-)보다 큰 값을 나타내는 경향을 보여준다. 이와 같은 결과는 방향족 화

합물의 치환기 효과를 정량적으로 나타내는 Hammett 치환기 상수(σ_p)값을 이용하여 설명할 수 있다. 예로 방향족 계의 치환기가 파라위치에 치환되어 있을 때 σ_p 값의 크기는 Me- < MeO- < H- < Cl- < Br-의 순서로 증가한다²⁶⁾. 또한 네 자리 질소-산소(N_2O_2)계 리간드 BHP와 BHE의 경우를 서로 비교하여보면 Table 2의 결과에서 $\log K_4^H$ 값과 $\log \beta_p$ 값은 BHDP > BHP > BHE의 순서로 나타났고, 각 치환기에 따른 상수 값은 BHDP와 같은 경향성을 나타내었다^{19,21)}.

Fig. 2은 다섯 자리 질소-산소(N_2O_3)계 리간드 Br-BHDP, Cl-BHDP, H-BHDP, MeO-BHDP 및 Me-BHDP를 0.1M KOH 표준염기용액으로 전위차 측정할 때 리간드의 양성자가 해리되어 생성되는 각종 화학종의 분포율 곡선이다. 결과를 보면 각종 화학종의 분포율곡선은 염기가 적가 되어 용액의 pH가 증가함에 따라 생성되는 H_3LH^+ , H_3L , H_2L^- , 및 HL^{2-} 같은 각종 화학종들의 봉우리가 나타났다.

이 때 생성된 각종 화학종들의 봉우리의 특징은 $\log \beta_p$ 값의 순서와 동일하게 Br-BHDP 가장 왼쪽에 나타났고, Me-BHDP는 보다 오른쪽으로 이동되어 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 전자를 당기는 Br을 치환기로 가진 Br-BHDP는 5-위치의 Br치환기로 인해 페놀 수산기의 산소(C-OH)에 부분적인 δ^+

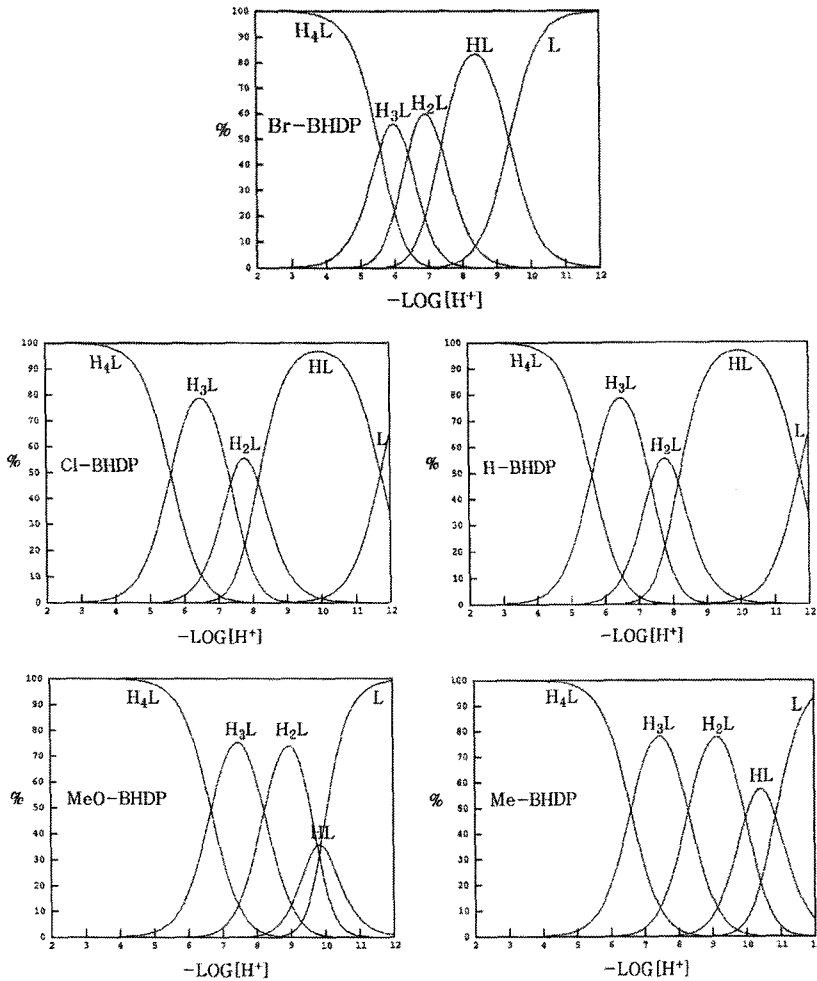


Fig. 2. Relative concentrations of Br-BHDP, Cl-BHDP, H-BHDP, MeO-BHDP and Me-BHDP species as a function of $-\text{LOG}[\text{H}^+]$ in water.

의 증가로 염기도가 감소하여 낮은 pH에서 양성자 해리가 일어나기 때문이고, Me-BHDP는 상대적으로 높은 pH쪽으로 많은 이동이 일어났다²⁴⁾.

3.3. 전위차적정 법에 의한 리간드와 전이금속과의 착물 안정도상수 결정

Fig. 3는 KOH로 Cl-BHDP 리간드를 전위차 적정할 때 생성되는 양성자 해리 적정 곡선 및 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온과 Cl-BHDP간의 착물 적정곡선이다. Fig. 3의 결과와 같이 Cl-BHDP의 양성자 해리는 중화도(a) 값이 5.0 정도에서 거의 해리가 완료되는 것을 알 수 있다.

Fig. 3에서 중화도(a)가 5인 것은 Cl-BHDP 용액에 일 당량의 HCl를 첨가하여 주었기 때문이다.

Fig. 3의 전이금속 이온들의 착물의 적정곡선에서 Cu(II)의 경우 ML 착물은 a= 3.0정도에서 한 단계로 생성됨을 알 수 있었고, Cu(II) 이외의 Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온의 ML 착물은 a= 0.5~1.0(pH= 6~7) 와 a= 4.0~5.0(pH= 8.5~10) 범위에서 두 단계로 생성됨을 알 수 있다. Fig. 3의 결과에서 전위차 적정 중에 적정용액에 염기가 증가하면 pH가 증가하므로 착물이 잘 생성하게 된다. 그 이유는 용액의 pH가 증가함에 따라 수소이온농도[H⁺]가 감소하여 금속이온(M²⁺)과 리간드가 착물

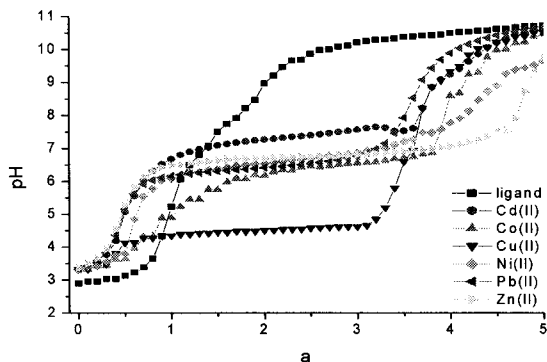


Fig. 3. Potentiometric equilibrium curves of Cl-BHDP and 1:1 complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) in water $T_L = T_M = 1.0 \times 10^{-3} M$; ionic strength $\mu = 0.1 (KNO_3)$; $T = 298 \pm 0.1 K$; $KOH = 0.1M$.

을 생성할 때 양성자보다 금속이온의 경쟁반응에서 금속이온이 유리하게 되어 착물 생성이 용이하기 때문이다.

Table 3은 수용액에서 합성된 각 리간드들과 전이금속인 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) 및 중금속 Cd(II) Pb(II)이온들과 착물 생성과정을 표준염기로 전위차 적정할 때 변화되는 pH값을 이용하여 BEST 프로그램으로 $\log K_{ML}$ 값을 계산하여 수록하였

다. Table 3의 결과와 같이 계산된 전이금속(II) 이온들의 $\log K_{ML}$ 값은 $Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II)$ 의 순서로 나타났다. 일반적으로 전이금속 착물의 안정도상수의 크기는 금속이온의 전하밀도가 클수록 또는 금속이온의 크기가 작을수록 커지므로 착물의 안정도상수 값은 Irving-Williams 계열의 순서와 잘 일치하였다. 이 때 합성된 각 리간드들과 여러 금속 이온의 $\log K_{ML}$ 값은 각 리간드의 치환기 $\log \beta_p$ 값의 크기순서와 같이 $Br-BHDP < Cl-BHDP < H-BHDP < MeO-BHDP < Me-BHDP$ 로 나타났다. 그 이유는 음의 σ_p 값을 타나내는 MeO-BHDP와 Me-BHDP의 메톡시기와 메틸기는 전자를 밀어 주어 페놀 수산기 산소에 전자밀도가 증가하게 되어 염기도를 증가시켜 전이금속 이온들과 착물을 잘 생성하기 때문에 큰 $\log K_{ML}$ 값을 가진다고 생각된다^{18~19,21,26}.

Table 3의 결과에서 N_2O_2 계 리간드인 BHP와 BHE의 경우, 전이금속(II) 이온들의 $\log K_{ML}$ 값의 크기순서는 각 리간드의 치환기 $\log \beta_p$ 값의 크기순서와 잘 일치하여 BHDP의 결과와 같은 경향성을 나타냈다. 또한 각 리간드들 간의 $\log K_{ML}$ 값의 크기순서는 $BHDP > BHP > BHE$ 이었다. 결과에서 탄소 사슬길이가 가장 큰 BHDP가 큰 값을 나타내는 것은

Table 3. Stability constants($\log K_{ML}$) of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) complexes of BHDP ligands in water at 25°C and $\mu = 0.1 (KNO_3)$.

| Ligand · 2HCl | Metal ion | | | | | |
|---------------|-----------|--------|--------|--------|---------|--------|
| | Cu(II) | Ni(II) | Zn(II) | Co(II) | Pb(II) | Cd(II) |
| Br-BHDP | 28.95 | 23.60 | 22.50 | 22.35 | 20.49 | 20.29 |
| Br-BHP* | 21.95 | 20.84 | 18.19 | 19.3 | 18.26 | 18.08 |
| Br-BHE** | 19.19 | 18.08 | 15.43 | 16.54 | 15.50 | 15.32 |
| Cl-BHDP | 29.44 | 25.33 | 23.66 | 23.25 | 22.31 | 21.83 |
| Cl-BHP* | 22.50 | 22.13 | 19.8 | 20.67 | 19.67 | 20.10 |
| Cl-BHE** | 19.74 | 19.37 | 17.04 | 17.94 | (16.91) | 17.34 |
| H-BHDP | 30.55 | 26.52 | 24.68 | 24.01 | 24.11 | 24.24 |
| H-BHP* | 26.20 | 23.46 | 22.11 | 22.26 | 21.70 | 21.96 |
| H-BHE** | 23.44 | 20.70 | 19.35 | 19.50 | 18.94 | 19.20 |
| MeO-BHDP | 32.06 | 27.32 | 25.64 | 24.94 | 25.31 | 24.97 |
| MeO-BHP* | 27.80 | 25.28 | 24.64 | 24.58 | 23.80 | 23.63 |
| MeO-BHE** | 25.17 | 22.91 | 23.34 | 23.00 | 22.24 | 22.21 |
| Me-BHDP | 32.86 | 27.86 | 25.99 | 25.12 | 25.54 | 25.40 |
| Me-BHP* | 27.93 | 25.67 | 26.1 | 25.76 | 25.00 | 24.97 |
| Me-BHE** | 25.04 | 22.52 | 21.88 | 21.82 | 21.04 | 20.87 |

*Ref. 21 **Ref. 19

주개원자 수에 따른 사슬고리길이 크기 및 모양에 따라 수용액에서 리간드와 금속이온이 착물을 생성할 때 유연성(Template 효과)이 증가하여 안정도상수 값이 커지기 때문이다²⁷⁻²⁹. 또한 고리크기나 모양에 따라서도 안정도상수 값의 차이를 나타낸다. 고리길이가 같은 BHP와 BHE의 경우 BHP는 BHE보다 모양이 경직되어 있어 착물을 생성할 때 킬레이트 효과가 잘 나타나도록 착물 생성에 입체장애가 작아지기 때문으로 생각된다³⁰.

Fig. 4는 Cu(II) 이온과 각 리간드의 계산된 logK_{ML}값을 σ_p값과 비교 점시한 결과이다. Fig. 3의 결과와 같이 Table 2의 모든 전이금속(II) 이온의 logK_{ML}값은 σ_p값의 크기순서와 비교적 잘 일치함을 알 수 있었다. 이와 같은 순서의 결과는 Coleman, W. M.등³¹이 다섯 자리 질소-산소 계 시프염기 리간드 H-SAL분자의 페놀에 *ortho* 및 *para* 위치에서 치환기(R = Br, Cl, Me, MeO)를 가진 리간드와 Mn(III) 착물을 합성하고, 합성 착물인 R-SAL-Mn(III)의 환원전위(E_p) 값을 연구한 결과 logK_{ML}값의 순서와도 잘 일치하였다. 페놀의 *meta*와 *para* 위치의 각종 치환기의 환원전위(E_p) 값을 연구한 예도 보고되어 있다³².

Fig. 5에서는 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 금속이온과 Cl-BHDP 용액의 혼합물을 0.1M KOH 표준염기로 전위차 적정을 할 때 생성되는 각종 화학종 분포율 곡선을 대표로 나타내었다. Fig. 5의 결과에서 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 금속이온과 Cl-BHDP 혼합물은 pH 4.0-4.5 범위에서 ML 착물이 생성되기 시작한다. 또한 Cl-BHDP와 전이금속(II) 이온 혼합물에

0.1 M KOH 용액을 적가하여 적정액의 pH가 증가함에 따라 ML 착물이 생성될 때 나타나는 H₃L 화학종 분포율은 Cl-BHDP/Cu(II)의 경우 4% 정도이지만, Ni(II)의 경우는 12%이고, Co(II) 및 Zn(II) 경우는 20%이고, Cd(II) 및 Pb(II) 경우는 30% 정도로 크게 나타난다. Cl-BHDP/Cu(II) 혼합물의 경우 적정액의 pH가 4.5 정도일 때 H₃L 화학종의 분포율이 적은 결과는 용액의 화학종이 거의 ML 착물로 존재하는 것을 알려 주고 있다. 그러나 Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온의 경우에는 혼합물의 pH가 4.5 정도일 때 H₃L 화학종 분포율이 높은 것만큼 ML 착물 생성에 영향을 주게 되나 혼합물의 pH 5.0 이상으로 증가하면 ML 착물이 주 화학종으로 존재하게 된다. 즉 logK_{ML} 값이 클수록 ML 착물이 생성되기 직전 단계에서 생성되는 H₃L 분포율은 작은 값을 나타낸다. 따라서 전이금속(II) 이온과 리간드가 착물을 생성할 때 logK_{ML} 값이 크면 낮은 pH에서 ML 착물이 생성되고, logK_{ML} 값이 작으면 ML 착물이 보다 높은 pH에서 생성되는 것을 알 수 있다^{18-19,21}.

4. 결론

새로운 다섯 자리 질소-산소(N₂O₃)계 리간드 H-BHDP · 2HCl를 합성하였다. 수산기의 5-위치에 브롬, 염소, 메톡시기 및 메틸기가 치환된 Br-BHDP · 2HCl, Cl-BHDP · 2HCl, MeO-BHDP · 2HCl 및 Me-BHDP · 2HCl를 합성하였다. 각 리간드의 합성 결과는 원소분석, ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼, 적외선 흡수스펙트럼 및 질량분석을 통하여 확인하였다. 합성된 각 리간드의 페놀 수산기 및 이차 아민기의 양성자 단계해리상수(logK_a^H) 값은 네 단계로 해리상수 값을 나타내었다. 각 리간드의 양성자 총괄 해리상수(logβ_p) 값은 Br-BHDP < Cl-BHDP < H-BHDP < MeO-BHDP < Me-BHDP 순서로 Hammett 치환기상수(σ_p) 값의 순서와 잘 일치하였다. 이 때 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온과 합성된 리간드 사이의 logK_{ML} 값은 리간드의 logβ_p 값의 크기순서와 같았다. 이 때 각 전이금속(II) 이온들 간의 logK_{ML} 값의 크기순서는 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II)의 순서로 나타났다.

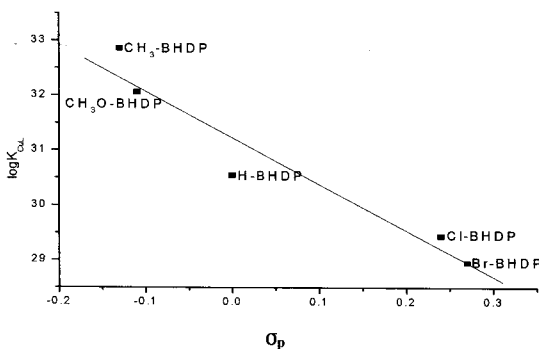


Fig. 4. Plot of σ_p values for Hammett subsistents versus stability constants(logK_{CuL}).

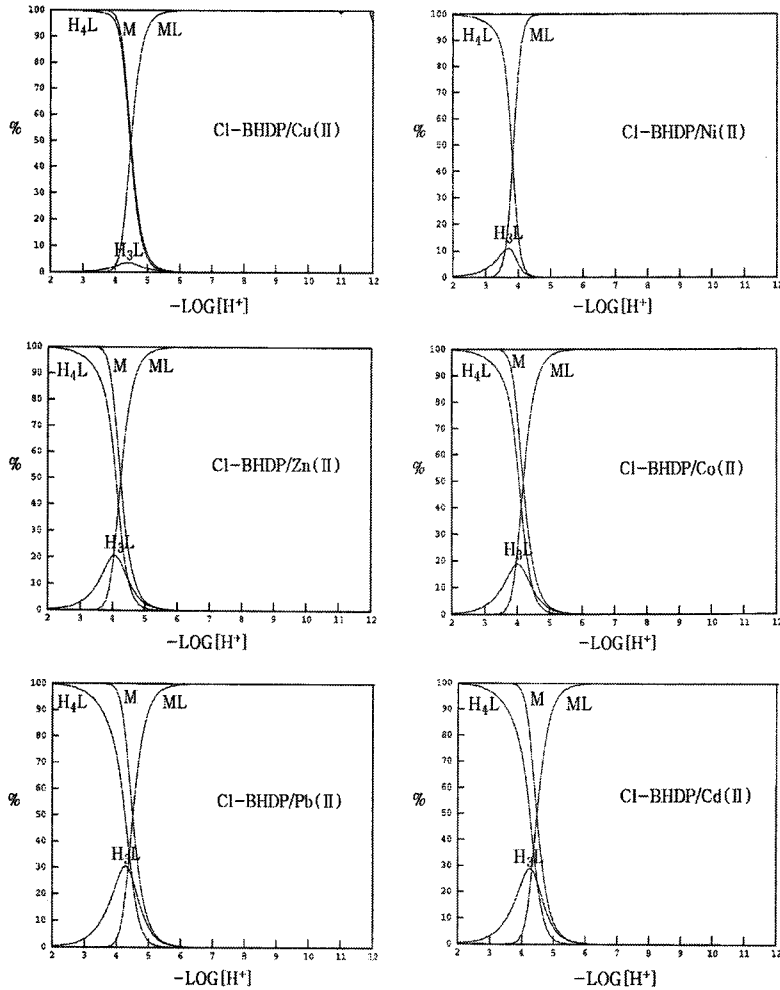


Fig. 5. Species concentration relative to Cl-BHDP in water solution having 1:1 molar ratio of Cl-BHDP/Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) metal ion as function of $-\text{LOG}[\text{H}^+]$.

감사의 글

본 논문은 2007년도 대구대학교 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- Kim E. J., Kim Y. S., Choi J. M., 2008, Studies on Solvent Extraction Using Salphen for Separative Determination of Trace Fe(II) and Fe(III) in Water Sample, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 29(1), 99-103.
- (1) Agett J., Khoo A. W., 1981, Richardson R. A., Solvent Extraction of Cu(II) by Schiff Base-II, *J. Inorg. Chem.*, 43, 1867-1882.; (2) Agett J., Richardson R. A., 1970, Solvent Extraction of Cu(II) by Schiff Bases, *Analytical Chimica Acta*, 50, 269-273.
- 이대운, 이항, 유의경, 1979, 킬레이트 시약으로 처리한 음이온 교환수지에 의한 금속이온의 선택적 흡착에 관한 연구, *대한화학회지*, 23(3), 141-151.
- 지상현, 고석오, 2008, 킬레이트제를 이용한 토양에서의 중금속 용출제거 평가, *한국폐기물학회지*, 25(4), 287-294.
- 김영근, 김정래, 이우근, 2006, 산화-용매추출을 이용한 소각비산재로부터 Cu와 Zn의 회수, 23(7), 623-628.
- Kim Y. S., In G., Kim M. H., Choi J. M., 2006, Fundamental Study on Solvent Sublation Using

- Salphen and Its Application for Separative Determination of Trace Ni(II), Co(II) and Cu(II) in Water Samples, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 27(11), 1757-1762.
- 7) Joshaghani M., Gholivand M. B., Ahmadi F., 2008, Spectrophotometric and conductometric study of complexation of salphen and some transition metal ions in nonaqueous polar solvents, *Spec. Acta. Part A.*, 70, 1073-1078.
 - 8) Rabie U. M., Assran A. S. A., Abou-El-Wafa M. H. M., 2008, Unsymmetrical Schiff base functionalize as bibasic tetradentate(ONNO) and monobasic tridentate(NNO) ligands complexation with some transition metal ions, *J. Mole. stru.*, 872, 113-122.
 - 9) Tao R. J., Li F. A., Cheng Y. X., Zang S. Q., Wang Q. L., Niu J. Y., Liao D. Z., 2006, Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a chain coordination polymer $\{[Cu_4L_2(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$, *Inorg. Chim. Acta.*, 359, 2053-2058.
 - 10) Pradeep C. P., Zacharias P. S., Das S. K., 2006, Synthesis and structural characterization of a carboxylate bridged tetranuclear copper complex derived from reduced Schiff base asymmetric compartmental ligand containing an amino acid side arm, *Inorg. Chem. Com.*, 9, 1071-1074.
 - 11) Jancso A., Paksi Z., Mikkola S. A., Rockenbauer A., Gajda T., 2005, Iron(III) and copper(II) complexes of an asymmetric, pentadentate salen-like ligand bearing a pendant carboxylate group, *J. Inorg. Biochem.*, 99, 1480-1489.
 - 12) Biava H., Palopoli C., Shova S., Gaudio M. D., Daier V. M., Gonzalez-Sierra M., Tuchagues J. P., Signorella S., 2006, New dimanganese(III) complexes of pentadentate (N₂O₃) Schiff base ligands with the $[Mn_2(\mu-OAc)(\mu-OR)_2]^{3+}$ core: Synthesis, characterization and mechanistic studies of H₂O₂ disproportionation, *J. Inorg. Biochem.*, 100, 1660-1671.
 - 13) Plass W., 1996, Synthesis and characterization of a VO³⁺ complex of a pentadentate amine alcohol ligand: towards hydrolytically stable ligands forming medel complexes for vanadium-dependent haloperoxidases, *Inorg. Chim. Acta.*, 244, 221-229.
 - 14) Gupta K. C., Sutar A. K., 2008, Catalytic activity of polymer anchored N,N'-bis(o-hydroxyacetophenone) ethylene diamine Schiff base complexes of Fe(III), Cu(III) and Zn(III) ions in oxidation of phenol, *Rea & Fun. Poly.*, 68, 12-26.
 - 15) Gupta K. C., Sutar A. K., 2008, Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes, *Coor. Chem. Rev.*, 252, 1420-1450.
 - 16) Kureshy R. L., Khan N. H., Abdi S. H. R., Iyer P., 1997, Synthesis of catalytically active polymer-bound Mn(III) salen complexes for enantioselective epoxidation of styrene derivatives, *Rea. & Fun. Poly.*, 34, 153-160.
 - 17) Naeimi H., Salimi F. K., Rabiei K., 2006, Mild and convenient one pot synthesis of Schiff bases in the presence of P₂O₅/AlO₃ as new catalyst under solvent-free conditions, *J. Mole. Cata. A: Chem.*, 260, 100-104.
 - 18) 김선덕, 이도협, 2006, 새로운 N,N,O계 세 자리 리간드의 합성과 전위차적정 법에 의한 전이금속 착물의 안정도상수의 결정, *한국환경과학회지*, 15(8), 799-809.
 - 19) Kim S. D., Jin G. R., 2006, Synthesis of new N₂O₂ tetradentate ligands and the substituent effect on the stability constants of the transition metal complexes, *Analytical Science & Technology*, 19(2), 131-141.
 - 20) 김선덕, 김준광, 이경호, 2007, 중금속이온 분리를 위한 새로운 네 자리 N₂O₂계 리간드의 합성 및 착화합물의 안정도상수 결정, *한국환경과학회지*, 16(8), 913-920.
 - 21) Martell A. E., Motekaitis R. J., 1992, Determination and Use of Stability Constants. 2nd ed. VCH, N. Y.
 - 22) Motekaitis R. J., Martell A. E., 1992, Stabilities of Metal Complexes of the Meso and SS Isomers of Oxydisuccinic Acid. *Inorg. Chem.*, 31, 11-15.
 - 23) Parsons G. H., Rochester C. H., 1975, Acid Ionization Constants of 4-Substitutes Phenols in Methanol+ Water Mixtures. *J. Chem. Soc. Faraday*, 71, 1058-1068.
 - 24) Koseoglu F., Kilic E., Uysal D., 1995, Protonation constants of some substituted 2-hydroxy-1-naphthalideneanilines in dioxan-water mixtures, *Talanta*, 42, 1875-1882.
 - 25) Kilic F., Canel E., Yilmaz E., 1994, Protonation constants of some substituted salicylideneanilines in ethanol-water mixtures, *Analytica Chimica Acta.*, 293, 87-94.
 - 26) (1) Jaffe H. H., 1953, A Reexamination of the Hammett Equation, *Chem. Rev.*, 53, 191-261. (2) Hoefnagel A. J., Hoefnagel M. A., Wepster B. M., 1978, *J. Org. Chem.*, 43(25), 4720-4745.
 - 27) Walkwiak W., Stewart L. E., Lee H. K., Szech B. P., Bartsch R. A., *Anal. Cheme.*, 1986, Competitive Solvent Extraction of Alkaline-Earth Cations into Chloroform by Lipophilic Acyclic Dicationic Polyethers, *Anal. Chem.*, 58, 188-191.
 - 28) Kang S. I., Czech A., Czech B. P., Stewart L. E., Bartsch R. A., 1985, Competitive Solvent Extraction of Alkaline-Earth Cations into Chloroform by Lipophilic Acyclic Polyether Dicarboxylic Acids, *Anal. Chem.*, 57, 1713-1717.
 - 29) Ercorani, G., Mandolini, L., Masci, B., 1981, Template

- Effects. 3. The Quantitative Determination of the Catalytic of Alkali and Alkaline Earth Cations in the Formation of Benzo-18-crown-6 in Methanol Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2780.
- 30) Hall E. A., Amma E. L., 1969, Macrocyclic Effect on the Stability of Copper(II) Tetraamine Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 5, 6540-6541.
- 31) Coleman W. M., 1981, Relationships between Ligand Carbon-13 Chemical Shifts and Reduction Potentials of Mn(III) Complex, *Inorg. Chim. Acta.*, 53, 191-193.
- 32) Juan A. A., Antonio B., Enrique G. E., Santiago V. L., Jose M. L., Jose A. R., Conxa S., 1994, Synthesis, Protonation and Co-ordination Abilities of the Open-chain Polyamine 4,8,11,15-Tetraazaoctadecane-1,18-diamine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 637-634.