Journal of the Korean Chemical Society
2010, *Vol. 54, No. 5*
Printed in the Republic of Korea
DOI 10.5012/jkcs.2010.54.5.541

치환기를 가진 일곱 자리 질소-산소(N_4O_3)계 리간드 합성과 전이금속(II) 이온 착물의 안정도상수 결정

김선덕* · 이도협 · 설종민
대구대학교 자연과학대학 화학 · 응용화학과
(접수 2010. 3. 22; 수정 2010. 5. 15; 게재확정 2010. 8. 23)

Synthesis of Heptadentate Nitrogen-Oxygen Ligands (N_4O_3) with Substituting Groups and Determination of Stability Constants of Their Transition Metal(II) Complexes

Sun Deuk Kim*, Do Hyub Lee, and Jong Min Seol
Department of Chemistry and Applied Chemistry, Deagu University, Kyongsan 712-714, Korea
(Received March 22, 2010; Revised May 15, 2010; Accepted August 23, 2010)

요약. 새로운 일곱 자리 질소-산소(N_4O_3)계 리간드 N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,3-bis[(2-aminoethyl)amino]-2-propanol (H-BAP·4HCl)를 합성하였다. H-BAP·4HCl의 페놀 수산기의 *para*위치에 브롬, 염소, 메톡 시기 및 메틸기를 가진 Br-BAP·4HCl, Cl-BAP·4HCl, CH_3O-BAP·4HCl 및 CH_3-BAP·4HCl 염산염을 합성 하였다. 각 리간드의 화학구조는 C, H, N 원소분석법, ^{1}H-NMR 및 ^{13}C-NMR 분광법, 적외선 분광법 및 질량분석법을 통하여 확인하였다. 합성된 N_4O_3계 리간드의 전위차 적정 법을 이용하여 계산된 양성자 단계 해리상수는 여섯 단계의 해리상수($\log K_n^H$)값을 나타내었고, 각 리간드의 양성자 총괄 해리상수 ($\log\beta_P$) 값은 Br-BAP < Cl-BAP < H-BAP < CH_3O-BAP < CH_3-BAP의 순서로 *para* Hammett 치환기상수(σ_p) 값의 순서와 역순으로 잘 일치하였다. 각 리간드들과 전이금속(II) 이온들의 착물 안정도상수($\log K_{ML}$) 값의 크기순서는 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II)로 나타났다. 이때 각 리간드들과 전이금속(II) 이온들의 착물 안정도상수 값은 리간드의 총괄 해리상수 값의 크기순서와 같은 경향을 나타내었다.

주제어: 질소-산소(N_4O_3)계 리간드, 양성자 단계 해리상수, 착물 안정도상수

ABSTRACT. A new N_4O_3 heptadentate ligand, N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,3-bis[(2-aminoethyl)amino]-2-propanol(H-BAP·4HCl)was synthesized. The hydrochloric acid salts of Br-BAP·4HCl, Cl-BAP·4HCl, CH_3O-BAP·4HCl and CH_3-BAP·4HCl containing Br-, Cl-, H-, CH_3O- and CH_3- groups at the para-site of the phenol group of the H-BAP were synthesized. The structures of the ligands were confirmed by C. H. N. atomic analysis and ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, UV-visible and mass spectra. The elemental stepwise protonation constants($\log K_n^H$) of the synthesized N_4O_3 ligands showed six steps of the proton dissociation. The orders of the overall dissociation constants($\log\beta_p$) of the ligands were Br-BAP < Cl-BAP < H-BAP < CH_3O-BAP < CH_3-BAP. The orders agreed well with that of Hammett substituent constants(σ_p). The calculated stability constants($\log K_{ML}$) between the ligands and transition metal ions agreed well with the order of the overall proton dissociation constants of the ligands but they showed a reverse order in Hammestt substituent constants(σ_p). The order of the stability constants between the transition metal ions with the ligands were Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II).

Keywords: N_4O_3 heptadentate ligand, Stepwise dissociation constants, Stability constants

서론

여러 자리 질소-산소(N_xO_y)계 리간드는 전이금속(II)이온에 대해 주개원자로 질소는 일차, 이차, 삼차 아민기 형태이고, 산소는 페놀성 및 알코올성 수산기 등의 작용기로 존재한다. 이때 페놀의 *ortho*, *meta* 및 *para* 위치에 치환기 (NO_2-, Cl-, Br-, CH_3-, CH_3O-, C_2H_5- etc)를 가지는 리간드들은 치환기의 종류 및 위치 따라 여러 형태의 화학종들이 합성되었다. 합성된 리간드의 페놀성 수산기는 이온결합을 생성하고, 아민 및 피리딘기의 질소는 배위결합을 생성하여 다양한 형태의 전이금속(II) 착물 들이 합성되어 화학구조의 특성 연구, 반응 촉매 및 착물 안정도상수 등 다양한 분야에 응용되고 있다.[1-7]

특히 이들 다양한 형태의 여러 자리 시프 염기 리간드들 중에서 여섯 자리 질소-산소(N_4O_2)계 리간드는 전이금속(II)이온과 1:1(ML)의 단핵 착물을 주로 생성한다. 그러나 여섯 자리 이상의 일곱 및 여덟 자리 질소-산소(N_4O_3 및 N_4O_4)계 리간드는 주개원자의 작용기의 형태에 따라

2:1(M_2L)의 이핵 착물의 생성도 가능하다.[8,9] 이와 같이 리간드의 주개원자 수와 작용기 형태는 착물의 특징에 크게 영향을 미치므로 다양한 형태의 여러 자리 리간드들이 합성되어 지고 있다. 지금까지 N_4O_2계의 리간드들의 경우는 주로 시프 염기 리간드 형태로 합성되어져 전이금속(II) 및 란탄계열 금속이온의 착물에 관한 많은 연구가 활발하게 진행되어왔다.[10-13]

최근에는 N_4O_3계 일곱 자리 시프 염기 리간드와 전이 및 란탄계열의 금속이온의 단핵 착물에 대한 화학구조 및 전자 전이에 관한 연구도 보고되고 있다. 그 예로 란탄계열 금속의 착물 연구의 경우 Essig 등[14]은 Ln(Ln = Sm, Nd)의 착물을 합성하여 X-선 분광법으로 착물의 화학구조를 규명하였고, Yang등[15] 은 트리에틸렌테트라아민에 살리실알데히드를 반응시켜 시프 염기 리간드를 합성하여 Gd(III), La(III) 및 Yb(III) 금속 착물을 합성하여 화학구조를 연구하였다. 그리고 전이계열 금속의 착물 연구의 경우를 보면 Bera등[16]은 페놀 수산기 세 개와 삼차 아민기 네 개를 포함하는 시프 염기 N_4O_3계 리간드의 Mn(III) 착물 MnN_4O_2를 합성하여 화학구조 및 전자전이 성질을 연구하였고, Hassan 등[17]도 N_4O_3계 시프 염기 리간드와 Ni(II) 및 Cu(II) 착물의 구조특성을 연구하였다.

앞의 예에서 시프 염기 리간드들은 전이금속(II)이온들과 착물을 잘 생성하지만 시프 염기 리간드의 이민기(-C=N-) 이중결합은 가수분해 및 해리가 일어나기 쉽고, 양성자 첨가가 어렵기 때문에 수용액 및 산성 용액에서 사용할 수 없는 단점을 가지고 있다. 따라서 $NaBH_4$ 같은 환원제를 사용하여 시프 염기의 이민기 이중결합을 단일 결합으로 환원시키면 수용액 및 산성 용액에서도 안정하게 이용할 수 있는 장점을 가지게 된다. 따라서 최근에는 N_4O_3계 시프 염기의 이민기를 환원시켜 전이금속(II)이온과의 착물을 연구한 예로 Xie 등[18]은 리간드 분자 중에 두 개의 피리딘, 네 개의 이차 아민 및 한 개의 알코올 수산기를 포함하는 N,N'-Bis-(2-hydroxybenzyl)-1,3-bis[(2-aminoethyl)amino]-2-propanol와 Co(II) 및 Cu(II) 이온과의 착물을 합성하여 화학구조를 연구하였고, Wong 등[19] 은 N_4O_3와 N_4O_2계 리간드의 Ga(III)과 In(III) 착물을 합성하여 X-선 분광법으로 착물의 화학구조를 연구한 예가 보고되고 있다. 이와 같이 N_4O_3계 리간드의 전이금속(II) 착물의 구조에 대한 연구는 다소 있으나, 이들 각 리간드들의 양성자 단계 해리상수 및 착물 안정도상수 값은 각종 치환기의 종류 및 위치에 따라 치환기 효과에 따라 어떤 특징을 나타내는 가에 대한 연구는 거의 없다.

본 연구에서는 리간드 분자 중에 이차 아민 기를 네 개, 알코올 수산기 한 개 그리고 페놀 수산기 두 개를 가진 N_4O_3계 리간드 N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,3-bis[(2-aminoethyl)amino]-2-propanol(H-BAP·4HCl)를 합성하였고, H-BAP·4HCl 페놀성 수산기의 *para*위치에 전자를 당기는 치환기(Br-, Cl-)과 전자를 밀어내는 치환기(H-, CH_3O-, CH_3-)를 가진 N,N'-Bis(2-hydroxy-5-chlorobenzyl)-1,3-bis[(2-aminoethyl)amino]-2-propanol(Cl-BAP·4HCl), N,N'-Bis(2-hydroxy-5-bromobenzyl)-1,3-bis[(2-aminoethyl)-amino]-2-propanol(Br-BAP·4HCl), N,N'-Bis(2-hydroxy-5-Methoxybenzyl)-1,3-bis[(2-aminoethyl)amino]-2-propanol (CH_3O-BAP·4HCl) 및 N,N'-Bis(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-1,3-bis[(2-aminoethyl)amino]-2-propanol(CH_3-BAP·4HCl) 리간드들을 합성하였다. 합성된 N_4O_3계 리간드들의 양성자 단계 해리상수($\log K_n^H$) 값과 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) 및 Cd(II) 이온과의 착물 안정도 상수($\log K_{ML}$) 값은 전위차 적정 법으로 적정하여 적정 중에 변화되는 pH값을 이용하여 계산하였다. 합성된 N_4O_3계 각 리간드들의 계산된 $\log K_n^H$와 전이금속 이온과의 $\log K_{ML}$ 값이 치환기 종류에 따라 *para* Hammett 치환기상수(σ_p) 값과 어떤 상관관계를 나타내는 가를 서로 비교 검토하여 선택성이 있는 새로운 킬레이트 시약의 개발 등에 기초 자료를 얻고자 한다.

실 험

시약 및 기기.

리간드의 합성에 사용한 Epichlorohydrin, salicyaldehyde, 5-chloro-salicylaldehyde, 5-methyl-salicylaldehyde, 5-bromo-salicylaldehyde, 및 2-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyde 유기시약과 환원제로 사용한 $NaBH_4$는 Aldrich제 특급 시약을 사용하였다. 그리고 각종 금속염과 에탄올과 메탄올 등 유기용매는 Fluka제 HPLC급을 사용하였다.

합성된 각 리간드의 화학적 특성 실험에 사용된 적외선 흡수 스펙트럼은 Mattson Instrument 사의 GenesisII FT-IR 분광 광도계를 사용하였으며, 전자 흡수 스펙트럼은 Molton Roy사의 GenesysII UV-Visible 분광 광도계를 이용하였다. ^{1}H-NMR 및 ^{13}C-NMR 스펙트럼 Varian Mecury 300 NMR 분광기를 이용하였고, 질량스펙트럼은 Shimadzu 사의 GCMS-QP5050A를 사용하였고, 원소분석은 Elementar사의 Vario EL을 이용하였다. 합성에 사용된 냉각교반기는 Aldrich사의 SK-12D를 사용하였다. 그리고 전위차 적정은 Metrohm 776 Dosimat 자동 적정기와 Metrohm 692 pH 메타를 사용하였다. 적정시의 온도 조절은 Metrohm제 항온 셀과 Jeio Tech Co. Rc-10V 항온조를 사용하여 25 ± 0.1 °C로 고정시키고 실험을 행하였다.

일곱 자리 N_4O_3계 리간드 합성.

1,3-bis-[(2-aminoethyl)amino)]-2-propanol에 salicyaldehyde를 반응시키고, 또한 페놀의 파라 위치에 치환기로

염소, 브롬, 메틸기 및 메톡시기를 가진 5-chloro-salicylaldehyde, 5-bromo-salicylaldehyde, 5-methyl-salicylaldehyde 및 2-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyde를 각각 반응시켜 다음과 같이 합성하였다.

1,3-bis-[(2-aminoethyl)amino)]-2-propanol·4HCl (BAAP·4HCl)의 합성.

BAAP·4HCl 합성은 500 mL 플라스크에 ethylenediamine (200 mL, 3.0 mol)을 넣고 냉각 교반기를 사용하여 4 °C 이하로 차갑게 식힌 후 epichlorohydrin (23.2 mL, 0.3 mol)을 약 1시간 동안 천천히 적가 한다. 적가가 완료되면 실온에서 24시간 동안 교반시키고, 10시간 동안 환류 교반시키면 오렌지색의 오일을 얻는다. 이 오일을 실온까지 냉각한 다음 NaOH(14.2 g, 0.35 mol)을 첨가 후 1시간이 동안 교반시키고, 농축기를 사용하여 농축하면 진한 붉은색의 오렌지색을 띈 오일이 된다. 농축된 오일에 진한 HCl을 첨가하여 pH 4정도로 만들면 흰색 침전물이 생긴다. 생성된 흰색 침전물은 여과 과정을 통하여 여과하고, 여액에 다시 진한 HCl을 첨가하면 흰색의 침전물이 얻어지게 된다. 얻어진 침전을 에탄올 물 용매(90:10 (v:v))에서 재결정하여 1,3-Bis-(2-amino-ethylamino)-propanol·4HCl을 얻는다.

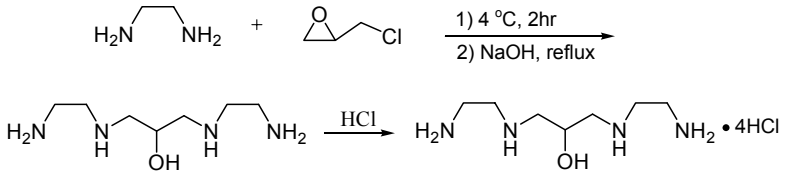
Yield: 77%. Calc. for $C_7H_{20}N_4O$·4HCl: C, 26.10; H, 7.51; N, 17.39. Anal. Found: C, 26.28; H, 7.47; N, 17.22(%). UV-vis(water), λ_{max}, nm(ε, $M^{-1}cm^{-1}$): 201(61), 288(13). IR(KBr, cm^{-1}): 3200(νO-H), 3245, 1584(δN-H).

^{1}H-NMR (D_2O, ppm): 3.24(m, 12H), 4.17(m, 1H). ^{13}C-NMR (D_2O, ppm): 35.43, 44.57, 50.43, 62.93. Mass(GC-mass), m/e: 177(M^+), 44(base), 56, 73(frag.).

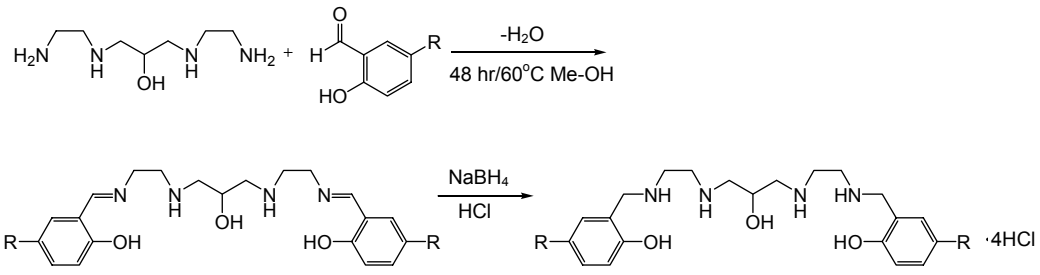
N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,3-bis[(2-aminoethyl)amino]-2-propanol·4HCl(H-BAP·4HCl)의 합성.

H-BAP·4HCl의 합성은 에탄올 30 mL에 합성한 BAAP·4HCl(3.2 g, 0.01 mol)과 salicylaldehyde(2.16 mL, 0.02 mol)을 가하여 48시간 동안 환류 교반시켜 합성하였다. 합성된 리간드는 메탄올 용매에 녹인 후 냉각 교반기를 사용하여 4 °C이하로 온도를 떨어뜨린 후 $NaBH_4$를 조금씩 가하여 노란색이 모두 사라지고 무색이 될 때까지 반응 시킨 다음 HCl을 가해 pH 6 정도로 중화시키면 흰색 침전물이 생성된다. 생성된 흰색 침전물은 여과 과정을 통하여 제거하고, 여액을 5 mL이하가 되도록 농축기로 감압 증류한 후에 메탄올 20 mL를 가하고 여기에 진한 HCl 용액을 첨가하여 냉장고에서 24시간 동안 방치하면 염산염인 N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,3-bis[(2-amino-ethyl)amino]-2-propanol·4HCl(H-BAP·4HCl)이 얻어진다.

Yield: 45%. Calc. for $C_{21}H_{32}N_4O_3$·4HCl: C, 47.20; H, 6.79; N, 10.49. Anal. Found: C, 46.70; H, 6.64; N, 10.37(%). UV-vis(water), λ_{max}, nm(ε, $M^{-1}cm^{-1}$): 222(736), 258(680). IR (KBr, cm^{-1}): 3200(υO-H), 3425, 1584(δN-H), 1614, 1492 (υC=C). ^{1}H-NMR (D_2O, ppm): 3.34(m, 12H), 4.14(m, 5H), 6.82(m, 2H), 7.19(m, 8H). ^{13}C-NMR (D_2O, ppm): 42.45, 43.50, 47.62, 50.44, 62.90, 115.72, 116.85, 120.75, 131.94, 131.97, 155.21. Mass(GC-mass), m/e : 388(M^+), 44(base), 129, 191(frag.).



***Scheme* 1**



***Scheme* 2**

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-bromobenzyl)-1,3-bis[(2-aminoethyl)-amino]-2-propanol·4HCl(Br-BAP·4HCl)의 합성.

Br-BAP·4HCl 합성은 에탄올 30 mL에 BAAP·4HCl(3.2 g, 0.01 mol)과 5-bromo-salicylaldehyde (4 g, 0.02 mol)을 가하여 H-BAP·4HCl과 같은 방법으로 합성하였다.

Yield: 50%. Calc. for $C_{21}H_{30}Br_2N_4O_3$·4HCl: C, 36.44; H, 4.95; N, 8.09. Anal. Found: C, 35.75; H, 5.01; N, 8.02(%). UV-vis(water), λ_{max}, nm(ε, $M^{-1}cm^{-1}$): 230(780), 277(680). IR(KBr, cm^{-1}): 3200(υO-H), 3420, 1540(δN-H), 1600, 1491(υC=C), 580-610(υC-Br). ^{1}H-NMR(D_2O, ppm): 3.21(m, 12H), 3.44(s, 1H) 4.15(s, 4H), 6.74(d, 2H, J = 9), 7.36(t, 4H, J = 4.5, 8.4). ^{13}C-NMR (D_2O, ppm): 42.71, 43.59, 44.71, 50.55, 63.00, 111.63, 117.76, 119.05, 134.26, 134.39, 154.68. Mass(GC-mass), m/e : 546(M^+), 44(base), 129, 159(frag.).

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-1,3-bis[(2-aminoethyl)amino]-2-propanol·4HCl(CH_3-BAP·4HCl)의 합성.

CH_3-BAP·4HCl 합성은 에탄올 30 mL에 BAAP·4HCl (3.2 g, 0.01 mol)과 5-Chloro-salicylaldehyde(2.72 g, 0.02 mol)을 가하여 H-BAP·4HCl과 같은 방법으로 합성하였다.

Yield: 47%. Calc. for $C_{23}H_{36}N_4O_3$·4HCl: C, 49.12; H, 7.17; N, 9.96. Anal. Found: C, 49.05; H, 7.25; N, 9.85(%). UV-vis(water), λ_{max}, nm(ε, $M^{-1}cm^{-1}$): 231(720), 265(690). IR(KBr, cm^{-1}): 3100(υO-H), 3400, 1540(δN-H), 1578, 1509(υC=C). ^{1}H-NMR (D_2O, ppm): 2.10(s, 6H), 3.20(m, 12H), 4.13(s, 4H), 4.23(s, 1H), 6.75(d, 2H, J = 9), 7.05(s, 4H). ^{13}C-NMR (D_2O, ppm) : 19.60, 42.46, 43.59, 47.65, 50.48, 62.94, 115.69, 116.58, 130.52, 132.24, 152.77. Mass (GC/mass), m/e : 416(M^+), 44(base), 121, 129(frag.).

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-chlorobenzyl)-1,3-bis[(2-aminoethyl)amino]-2-propanol·4HCl(Cl-BAP·4HCl)의 합성.

Cl-BAP·4HCl의 합성은 에탄올 30 mL에 BAAP·4HCl (3.2 g, 0.01 mol)과 5-methyl-salicylaldehyde(3.11 g, 0.02 mol)을 가하여 H-BAP·4HCl의 합성과 같은 방법으로 합성하였다.

Yield : 41%. Calc. for $C_{21}H_{30}Cl_2N_4O_3$·4HCl: C, 41.81; H, 5.68; N, 9.29. Anal. Found: C, 40.27; H, 5.48; N, 9.12(%). UV-vis(water), λ_{max}, nm(ε, $M^{-1}cm^{-1}$): 231(680), 275(608). IR(KBr, cm^{-1}): 3200(υO-H), 3420, 1550(δN-H), 1581, 1487(υC=C), 580-650(υC-Cl). ^{1}H-NMR (D_2O, ppm): 3.33(m, 12H), 4.13(s, 4H), 4.42(s, 1H), 6.98(d, 2H, J=8.4), 7.41(t, 4H, J = 8.4). ^{13}C-NMR (D_2O, ppm): 42.88, 43.78, 47.38, 50.67, 63.11, 117.40, 118.65, 124.63, 130.30, 131.56, 154.22. Mass(GC-mass), m/e: 457(M^+), 44(base), 129, 158(frag.).

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-Methoxybenzyl)-1,3-bis[(2-aminoethyl)amino]-2-propanol·4HCl(CH_3O-BAP·4HCl)의 합성.

CH_3O-BAP·4HCl 합성은 에탄올 30 mL에 합성한 BAAP·4HCl(3.2 g, 0.01 mol)과 2-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyde(1.28 mL, 0.02 mol)을 가하여 H-BAP·4HCl과 같은 방법으로 합성하였다.

Yield: 42%. Calc. for $C_{23}H_{36}N_4O_5$·4HCl: C, 46.47; H, 6.78; N, 9.43. Anal. Found: C, 45.25; H, 6.01; N, 9.73(%). UV-vis(water), λ_{max}, nm(ε, $M^{-1}cm^{-1}$): 233(820), 268(590). IR(KBr, cm^{-1}): 3100(υO-H), 3400, 1540(δN-H), 1578, 1509(υC=C). ^{1}H-NMR (D_2O, ppm): 2.11(s, 6H), 3.20(m, 12H), 4.13(s, 4H), 4.23(s, 1H), 6.75(d, 2H, J = 9), 7.05(s, 4H). ^{13}C-NMR (D_2O, ppm): 42.68, 47.71, 50.44, 56.34, 65.58, 63.04, 117.15, 117.15, 117.78, 149.35, 152.64, 152.72. Mass(GC-mass), m/e: 448(M^+), 44(base), 129, 221(frag.).

전위차적정 법에 의한 리간드의 양성자 단계해리상수 측정.

합성된 N_4O_3계 리간드 Br-BAP·4HCl, Cl-BAP·4HCl, H-BAP·4HCl, CH_3O-BAP·4HCl 및 CH_3-BAP·4HCl염의 양성자 단계 해리상수($logK_n^H$)는 각 염산염 리간드를 수용액에 녹여 5.0×10^{-3} M이 되도록 조제하여 0.1 M KOH 염기 표준 용액으로 전위차 적정할 때 적정액의 변화되는 pH값을 측정하였다. 적정액의 이온세기(μ)는 0.1 M KNO_3로 0.1이 되도록 조절하였고, 적정 용액의 내부에 존재하는 O_2와 CO_2의 영향을 줄이기 위해 질소기류를 통과시켜 적정하였다. 각 리간드들의 $logK_n^H$값의 계산은 적정 중에 측정된 pH 값을 Fortran77로 만들어진 PKAS 프로그램을 사용하여 계산하였다.[20] 이때 리간드의 $logK_n^H$값의 계산에 필요한 물의 이온곱(Kw)은 $10^{-13.78}$값을 사용하여 계산하였다.[21] 그리고 앞으로 합성된 각 리간드의 염산염 표시는 생략하기로 한다.

전위차적정 법에 의한 전이금속 이온과의 안정도 상수 측정.

각 염산염 리간드와 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) 및 Cd(II)염을 수용액에 녹여 5.0×10^{-3} M이 되도록 가하여 0.1 M KOH 염기 표준 용액으로 전위차 적정할 때 적정액의 변화되는 수소 이온농도 [H^+]를 측정하였다. 착물의 안정도 상수($logK_{ML}$) 값은 BEST 프로그램을 이용하여 계산하였다. 계산에 사용되는 기본 값들은 리간드 농도(mol), KOH의 농도(mole)와 부피(mL), 용액의 초기부피(mL), 해리단계 수, 용매의 pK_W값, CO_2의 퍼센트 및 적가 된 염기의 부피(mL)에 따른 pH의 변화 값을 기본 값으로 사용하여 BEST 프로그램에 의해 계산된 착물의 $logK_{ML}$ 값을 얻었다.[20]

결과 및 고찰

일곱 자리 N_4O_3 계 리간드의 합성.

여러 치환기를 가진 일곱 자리 N_4O_3계 리간드 Br-BAP, Cl-BAP, H-BAP, CH_3O-BAP 및 CH_3-BAP 염산염을 합성하였다. N_4O_3계 리간드의 C. H. N 원소분석 결과는 실험값과 계산 값이 잘 일치하였다. 리간드들의 자외선 흡수 스펙트럼 결과는 페놀기 때문에 극대 흡수 봉우리(λ_{max})가 222 - 233와 258 - 277 nm 범위에서 두 개의 봉우리가 나타났다. 이 결과는 페놀 수산기 와 아민기의 $n\rightarrow\pi^*$ 전자전이와 벤젠의 방향족 이중결합에 의한 $\pi\rightarrow\pi^*$ 전자 전이에 의한 흡수 때문에 나타나는 봉우리이다.[2,3]

적외선 흡수 스펙트럼의 결과에서는 시프 염기의 이민기(-C=N-)가 모두 환원되어 1650 cm^{-1} 근처에서 나타나던 흡수 봉우리가 나타나지 않으므로 이민기의 삼차 아민이 이차 아민기로 환원되었다는 것을 알 수 있었다. N_4O_3계 리간드의 N-H 신축진동은 3400 - 3425 cm^{-1} 범위에서 폭넓게 나타났고, N-H 굽힘 진동은 1540 - 1584 cm^{-1} 범위에서 나타났다. O-H 신축진동은 3100 - 3200 cm^{-1} 범위에서 넓은 봉우리가 나타났고, 방향족의 C=C 이중 결합의 신축진동은 1487 - 1509 cm^{-1} 와 1578 - 1614 cm^{-1} 범위의 두 곳에서 흡수 봉우리가 나타났다. 치환기를 가진 Br-BAP와 Cl-BAP 의 경우 C-Br과 C-Cl의 흡수봉우리는 580 - 610 cm^{-1} 과 580 - 650cm^{-1} 범위에서 넓게 나타났다.[22]

^{1}H-NMR 스펙트럼 결과는 각 리간드들의 지방족 탄소 사슬에서 알코올 수산기(-OH)에 붙어있는 탄소의 수소는 3.44 - 4.42 ppm범위에서, 지방족 탄소의 수소는 3.20 - 3.34 ppm에서 나타났다. 벤젠의 두 개의 수소는 6.74 - 6.98 ppm 범위에서 나타났고, 한 개의 수소는 7.36 - 7.41범위에서 나타났다. 그러나 H-BAP의 경우에는 7.19에서 하나로 중첩되어 나타났다. 그리고 CH_3-BAP와 CH_3O-BAP의 메틸기의 세 개의 수소는 각각 2.10 ppm, 2.21 ppm에서 봉우리가 나타났다.

^{13}C-NMR 스펙트럼 결과는 지방족 탄소 사슬의 탄소가 42.46 - 51.48 ppm에서 4개의 봉우리가 나타났고, 벤젠의 탄소 봉우리는 111.63 - 154.68 ppm에서 6개로 나타났으며, 프로판올의 수산기가 있는 탄소는 62.94 - 63.11 ppm에서 한 개의 봉우리가 나타나 모두 열한 개의 봉우리가 나타났다. 또한 CH_3-BAP와 CH_3O-BAP의 메틸기와 메톡시기의 탄소는 19.60과 55.60 ppm에서 나타났다.

질량 스펙트럼의 결과는 Br-BAP, Cl-BAP, H-BAP, CH_3-BAP 및 CH_3O-BAP의 경우 분자이온(M^+) 봉우리가 전하 대 질량비(m/e) 값이 분자량에 해당하는 544, 456, 388, 448 및 416에서 각각 나타났고, 기준 봉우리는 전하 대 질량비(m/e)값이 44에 나타났다. 이 기준 봉우리는 지방족 탄소 사슬 중 알코올성 -OH가 포함된 $-CH_2C^*HOH$ 봉우리이다. 그리고 Br-BAP, Cl-BAP, H-BAP, CH_3-BAP에서 나타난 129의 분절 봉우리는 1-(2-methylamino-ethylamino)-propan-2-ol에서 양쪽 메틸기의 수소 원자가 제거된 형태이고, 117의 분절봉우리는 2-(2-methylamino-ethyl-mino)ethanol에서 수소 원자 한 개가 제거된 형태이다. 위에서 고찰한 C, H, N 원소분석, ^{1}H-NMR 및 ^{13}C-NMR 분광법, 적외선 분광법 및 질량 분석법의 결과로부터 일곱 자리 N_4O_3계 리간드 Br-BAP, Cl-BAP, H-BAP, CH_3O-BAP 및 CH_3-BAP의 합성을 확인할 수 있었다.

***Table* 1.** Pertinent data on *para* Hammatt substituents σ values(σ_p) and ^{13}C-NMR chemical shifts($_\delta$C-O)

Ligand·4HCl	δ_p	$_\delta$C-O(ppm)
Br-BAP	0.27	154.68
Cl-BAP	0.24	154.22
H-BAP	0	155.21
CH_3O-BAP	-0.11	152.72
CH_3-BAP	-0.13	152.77

hammett 치환기 상수는 페놀 유도체에서 치환기가 수산기의 반응성에 영향을 주는 정도를 정량적으로 나타낸 값이며 페놀 수산기와 금속 착물의 평형 상수 값에 크게 영향을 준다. 따라서 *Table* 1에는 Br-BAP, Cl-BAP, H-BAP, CH_3O-BAP 및 CH_3-BAP 리간드들의 페놀성 수산기 탄소의 ^{13}C-NMR 화학적 이동($_\delta$C-O)값과 방향족 화합물의 *para* Hammett 치환기 상수(σ_p) 값의 크기를 함께 나타내었다. *Table* 1의 측정된 각 리간드의 ^{13}C-NMR 화학적 이동(δC-O)값의 결과는 H-BAP가 가장 큰 화학적 이동 값을 나타내었고, Br-BAP, Cl-BAP는 CH_3-BAP와 CH_3O-BAP보다 큰 화학적 이동 값을 나타내었다. *Table* 1의 결과에서 σ_p 값의 크기에 순서는 ($_\delta$C-O)값과 일치하지는 않았으나, 전체적으로는 비슷한 경향성을 나타내는 결과를 얻었다. 일반적으로 방향족 화합물의 치환기 효과는 치환기 종류 및 위치에 따라 IR, ^{1}H-NMR 및 ^{13}C-NMR 화학적 이동 값에 영향을 주기 때문에 σ_p 값과의 관계에 관한 연구들이 많이 보고되고 있다.[23-25]

전위차적정 법에 의한 리간드의 양성자 해리상수 값 결정.

양성자 단계 해리상수 값($\log K_n^H$)은 *Fig*. 1에서와 같이 5.0×10^{-3} M의 각 리간드 용액을 0.1 M KOH 염기 표준 용액으로 적정할 때 변화되는 pH 값을 이용하여 PKAS 프로그램으로 계산하여 계산 값을 *Table* 2에 수록하였다.

리간드 Br-BAP, Cl-BAP, H-BAP, CH_3O-BAP 및 CH_3-BAP는 분자 중에 이차 아민기를 네 개, 알코올 수산기 한 개와 페놀 수산기 두 개를 포함하고 있다. 이들 리간드를 0.1 M KOH 표준 용액으로 전위차 적정을 할 경우 알코올 수산기의 양성자는 수용액에서 해리반응이 일어나지 않기 때문에 양성자 해리단계는 다음과 같이 여섯 단계로 양

***Table* 2.** Proton dissociation constants for Br-BAP, Cl-BAP, H-BAP, CH_3O-BAP and CH_3-BAP ligand in water at 25 °C and $\mu = 0.1$ (KNO_3)

Ligand·4HCl \ $\log K_n^H$	$\log K_1^H$	$\log K_2^H$	$\log K_3^H$	$\log K_4^H$	$\log K_5^H$	$\log K_6^H$	$\log\beta_p$
Br-BAP	5.30	6.58	7.21	8.09	8.88	9.10	45.16
Cl-BAP	5.31	6.60	7.30	8.17	9.00	9.30	45.68
H-BAP	5.33	6.27	7.99	8.80	9.00	9.25	46.64
CH_3O-BAP	5.97	7.88	8.62	9.35	9.99	10.10	51.91
CH_3-BAP	6.07	7.98	8.77	9.50	10.09	10.12	52.53

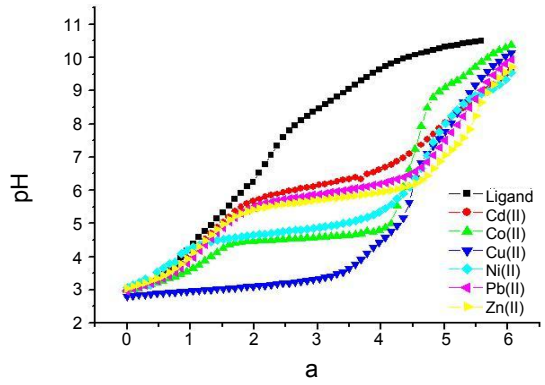


***Fig.* 1.** Potentiometric equilibrium curves of H-BAP and 1:1 complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) in water, $T_L = T_M = 1.0 \times 10^{-3}$ M; ionic strength $\mu = 0.1(KNO_3)$; T = 298 ± 0.1 K; KOH = 0.1 M

성자 단계 해리반응이 일어난다.

각 리간드의 양성자 단계 해리반응은 적정과정에서 적정이 진행됨에 따라 먼저 이차 아민기에 첨가되었던 네 개의 양성자가 낮은 pH에서 네 단계로 해리되고, 다음으로 pH 9 이상의 높은 pH에서 페놀 수산기의 양성자 두 개의 해리가 일어나는 여섯 단계 해리반응이다. 이때 페놀 수산기의 양성자 해리반응이 pH 9 이상의 높은 pH에서 양성자 해리가 일어나는 이유는 페놀 수산기의 해리 평형상수(pKa) 값이 큰 염기도 값을 가지기 때문이다.[21]

Table 2의 결과에서 리간드들의 각 단계 해리상수 값을 보면 첫째 단계 해리상수($\log K_1^H$) 값은 5.03 - 6.07 범위의 산성에서, 둘째 단계 해리상수($\log K_2^H$) 값은 6.58 - 7.98범위에서, 셋째 단계 해리상수($\log K_3^H$), 넷째 단계 해리상수($\log K_4^H$), 다섯째 단계 해리상수($\log K_5^H$) 및 여섯째 단계 해리상수($\log K_6^H$) 값은 7.21 - 10.12 범위의 염기성에서 나타났다. 이때 각 리간드의 양성자 총괄 해리상수($\log\beta_p$) 값은 리간드의 양성자 단계 해리상수 값의 합으로 Br-BAP < Cl-BAP < H-BAP < CH_3O-BAP < CH_3-BAP의 순서로 증가하였다.

특히 Br-BAP 와 CH_3-BAP의 $\log\beta_p$값은 45.16 및 52.53으로 많은 차이를 나타내고 있다. 이순서의 특징은 페놀의 파라위치의 치환기 중에 전자를 밀어주는 그룹(CH_3-, CH_3O-, H-)이 전자를 당기는 그룹(Br-, Cl-)보다 큰 값을 나타내는 경향을 보여주고 있다. 위의 결과와 같이 페놀성 수산기의 양성자 해리상수 값은 치환기의 종류에 따른 영향으로 서로 다른 값을 나타내었다. 그리고 페놀의 수산기 해리상수 값은 *ortho*, *meta* 및 *para* 위치에 따라서도 다른 값을 나타내는 연구등도 있다.[26]

합성한 N_4O_3계 리간드들을 염기 표준 용액으로 전위차 적정할 때 리간드의 단계별 양성자 해리 반응식은 다음과 같이 여섯 단계 양성자 해리반응으로 표현할 수 있다. 이때 각 단계에 따라 생성되는 각종 화학종들은 다음과 같다.

$$H_4LOH\text{-}(OH)_2^{4+} \rightleftharpoons H^+ + H_3LOH\text{-}(OH)_2^{3+} \quad (1)$$

$$H_3LOH\text{-}(OH)_2^{3+} \rightleftharpoons H^+ + H_2LOH\text{-}(OH)_2^{2+} \quad (2)$$

$$H_2LOH\text{-}(OH)_2^{2+} \rightleftharpoons H^+ + HLOH\text{-}(OH)_2^{+} \quad (3)$$

$$HLOH\text{-}(OH)_2^{+} \rightleftharpoons H^+ + LOH\text{-}(OH)_2 \quad (4)$$

$$LOH\text{-}(OH)_2 \rightleftharpoons H^+ + LOH\text{-}(O_2H)^- \quad (5)$$

$$LOH\text{-}(O_2H)^- \rightleftharpoons H^+ + LOH\text{-}(O_2)^{2-} \quad (6)$$

위 반응식에서 네 개의 HCl염 리간드를 약자로 $H_4LOH\text{-}(OH)_2^{4+}$로 표시할 때 LOH는 알코올 수산기를 나타내고, 괄호의 $(OH)_2$는 페놀성 수산기이다.

Fig. 1은 KOH 표준 용액으로 H-BAP리간드를 전위차 적정할 때 생성되는 양성자 해리 적정 곡선 및 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온과의 착물 적정 곡선이다. 결과와 같이 H-BAP의 양성자 해리는 중화도(a) 값이 a = 6에서 해리가 완료되는 것을 알 수 있다. 그리고 전이금속(II) 이온들의 착물의 적정 곡선에서 Cu(II)의 경우 ML 착물은 a = 4.5 정도에서 한 단계로 착물이 생성됨을 알 수 있었고, Cu(II) 이외의 Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온의 ML 착물은 a = 1 - 2 (pH = 3.5 - 6) 와 a = 4 - 5(pH = 4 - 9)범위에서 두 단계를 거쳐서 생성됨을 알 수 있다. 따라서 전위차 적정 중에 적정 용액에 염기 농도가 증가하면 용액의 pH가 증가함에 따라 수소 이온 농도[H^+]가 감소함으로 금속 이온(M^{2+})과 리간드가 착물을 생성할 때 양성자보다 금속이온이 경쟁반응에서 유리하게 되어 착물 생

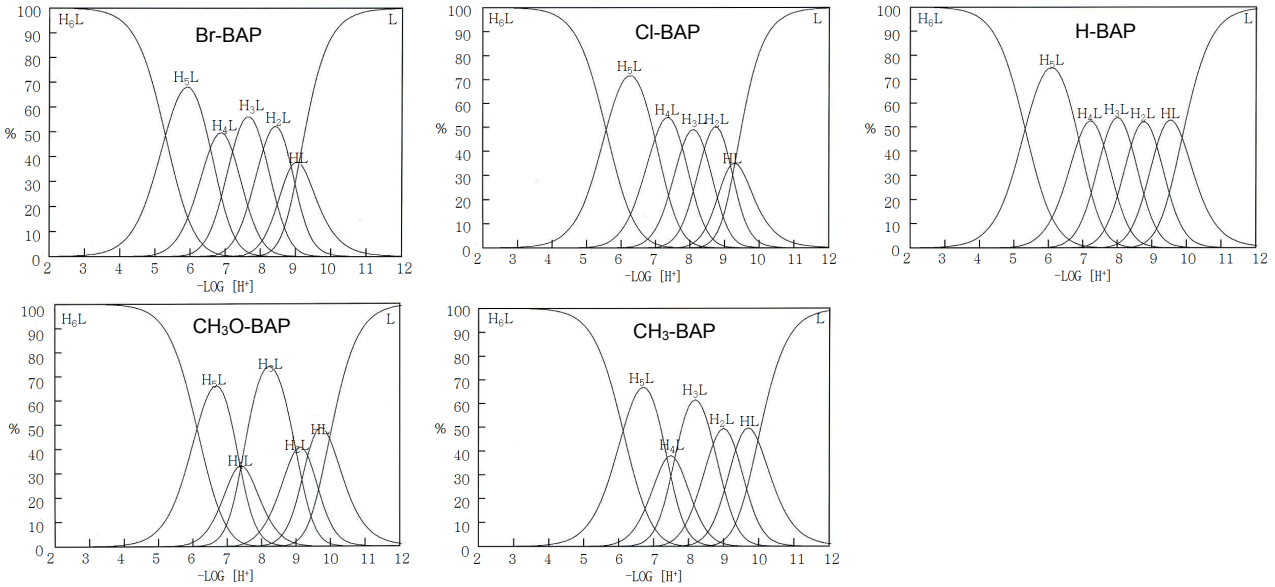


***Fig.* 2.** Relative concentrations of Br-BAP, Cl-BAP, H-BAP, CH_3O-BAP and CH_3-BAP species formed as a function of -Log[H^+] in water.

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

Matal ion / Ligand·4HCl	$logK_{ML}$					
	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)
Br-BAP	21.00	17.01	14.88	13.77	11.15	10.78
Cl-BAP	22.15	17.24	15.37	14.88	12.03	11.88
H-BAP	24.51	22.01	18.77	16.85	12.75	12.03
CH_3O-BAP	26.31	23.15	19.15	17.31	13.99	13.45
CH_3-BAP	27.22	23.00	19.17	18.07	14.25	14.00

성이 쉬워짐을 알 수 있다.[27,28]

Fig. 2은 Br-BAP, Cl-BAP, H-BAP, CH_3O-BAP 및 CH_3-BAP 리간드를 염기 표준용액으로 전위차 적정할 때 용액의 pH가 증가함에 따라 리간드의 양성자가 해리되어 생성되는 각 종 화학종의 분포율 곡선이다.

적정 도중에 생성되는 각 화학종의 봉우리들의 경우 $H_6L = (H_4LOH\text{-}(OH)_2^{4+}$, $H_5L = (H_3LOH\text{-}(OH)_2^{3+}$, $H_4L = (H_2LOH\text{-}(OH)_2^{2+}$, $H_3L = (HLOH\text{-}(OH)_2^{+}$, $H_2L = (HLOH\text{-}(OH)_2$, $HL = (LOH\text{-}(O_2H)^-$ 및 $L = (LOH\text{-}(O_2)^{2-}$ 같이 나타낼 수 있다.

이때 봉우리의 특징은 $log\beta_p$값의 순서와 동일하게 Br-BAP 가장 왼쪽에 나타났고, CH_3-BAP는 보다 오른쪽으로 이동되어 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이때 각 화학종 분포가 오른쪽으로 치우침이 생기는 CH_3-BAP의 경우는 생성된 화학종 분포들이 왼쪽으로 치우치는 Br-BAP 경우 보다 양성자 해리가 어렵기 때문에 높은 pH에서 안정하다. 그 이유로 Br-BAP는 전자를 당기는 파라 위치의 Br-치환기로 인해 페놀 수산기의 산소(C-O)에 부분적인 δ^+의 증가로 염기도가 감소하여 낮은 pH에서 양성자 해리가 일어나기 때문이고, CH_3-BAP는 반대 이유로 상대적으로 높은 pH쪽으로 많은 이동이 일어났다.[24,27]

전위차적정 법에 의한 리간드와 전이금속과의 착물 안정도상수 값 결정.

Table 3의 결과는 합성된 리간드와 각 전이금속이온 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온 혼합물을 염기로 전위차 적정할 때 변화되는 pH값을 이용하여 BEST 프로그램으로 착물 안정도상수($logK_{ML}$) 값을 계산하여 수록하였다. *Table* 3의 결과와 같이 전이금속 이온들의 $logK_{ML}$값은 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II)의 순서로 나타났다. 또한 *Table* 3의 결과에서 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) 및 Cd(II) 전이금속 이온들의 $logK_{ML}$ 값들은 모두 σ_p값에 대하여 같은 크기순서가 전자를 밀어주는 그룹 와 전자를 당기는 그룹에 따라 모두 같은 경향을 나타내었고, 대표로 Br-BHET와 CH_3-BHET의 $logK_{CuL}$값은 21.00과 27.32로 6정도의 큰 차이를 나타내었다. 일반

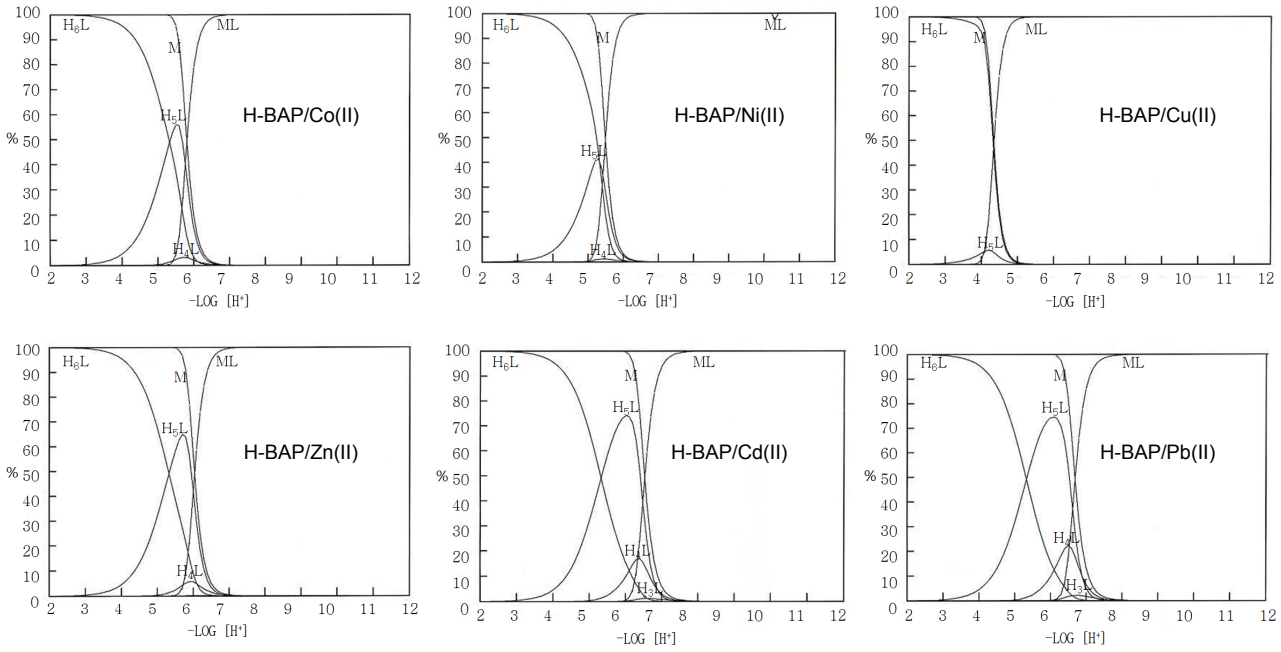


***Fig.* 3.** Species molar concentration relative of H-BAP in water having a = 1:1 molar ratio of H-BAP/Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) as function of -LOG[H^+].

적으로 전이금속(II) 착물의 안정도상수의 크기는 금속이온의 전하밀도가 클수록 또는 금속이온의 크기가 작을수록 커지므로 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온의 $\log K_{ML}$값은 Iriving-Williams 계열의 순서와 잘 일치하였다.[27,28]

N_4O_3계 리간드의 경우에 각 금속(M^{2+})이온의 $\log K_{ML}$ 값은 $\log\beta_p$값의 크기순서와 같이 Br-BAP < Cl-BAP < H-BAP < CH_3O-BAP < CH_3-BAP로 나타났다. 그 이유는 음의 σ_p값을 나타내는 CH_3O-BAP와 CH_3-BAP의 메톡 시기와 메틸기는 전자를 밀어 주어 페놀의 수산기 산소에 전자 밀도가 증가하게 되어 염기도를 증가시켜 전이금속(II) 이온들과 착물을 잘 생성하기 때문으로 생각된다. 또한 선행 연구[28]로 H-BAP와 화학구조는 비슷하지만 H-BAP 리간드의 알콜성 수산기가 없어 여섯 자리 N_4O_2계 리간드로 알킬기 사슬이 에틸기 및 프로필기를 서로 다르게 가진 여섯 자리 N_4O_2계 리간드 BHTT, BSTD 및 BSATED 경우는 Co(II), Ni(II), Cu(II) 및 Zn(II) 이온의 $\log K_{ML}$ 값 보다 작은 값을 나타내었다. 그 이유는 일반적으로 주개원자 수가 증가하면 $\log K_{ML}$ 값이 증가하지만 H-BAP 리간드의 알콜성 수산기는 착물 생성에 참여하지 않기 때문에 착물이 생성될 때 유연성(Template 효과)에 영향을 주어 작은 $\log K_{ML}$ 값을 나타내는 것으로 생각된다.[29] 또한 *Table* 3에서 $\log K_{CuL}$ 값이 주개원자로 질소를 여섯 개를 가진 penten의 경우보다도 큰 값을 나타내는 이유는 BAP의 페놀의 수산기가 금속이온과 이온결합을 형성하므로 아민기의 배위 결합보다는 착물 생성이 유리하기 때문으로 생각된다.[28]

Fig. 3에서는 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 금속이온과 H-BAP 용액을 염기로 전위차 적정을 할 때 생성되는 각종 화학종 분포율곡선을 대표로 나타내었다. 결과에서 보면 pH 4.0 이하의 산성 용액에서는 H-BAP 리간드의 양성자 해리가 일어나기 어려워 H_6L이 주 화학종으로 모든 시료에 존재하고 있다.

Cu(II)이온과 H-BAP 혼합물 경우는 H_5L 화학종의 분포율은 pH 4 정도에서 소량 분포하고 있고, pH 4.5 에서는 ML 착물이 생성된다. 그러나 Co(II), Ni(II) 및 Zn(II)의 경우 H_5L이 pH 4.0 - 5.0 사이에서 40 - 70%정도 분포하고, pH 5 - 7사이에서 H_4L 화학종도 소량 분포하고 있다. 이때 ML 착물은 pH 5.0 - 6.5사이에서 생성된다. 또한 Cd(II)와 Pb(II) 이온의 경우는 H_5L, H_4L 및 H_3L가 pH 3.0 - 7.5 사이에 분포함을 알 수 있고, ML 착물 생성은 pH 6.0 - 8.0 사이에서 만들어지는 것을 볼 수 있다. 결과적으로 착물 생성이 유리한 금속이온은 낮은 pH에서 ML 착물을 생성하여 큰 $\log K_{ML}$ 값을 나타내고, 양성자와 금속이온사이에 경쟁반응 때문에 착물 생성이 불리한 금속이온은 ML 착물을 높은 pH에서 생성하여 상대적으로 작은 $\log K_{ML}$ 값을 나타낸다.[30]

Fig. 4은 *Table* 1의 리간드들의 페놀성 수산기 탄소의 화학적 이동(δC-O) 값과 *Table* 2의 양성자 총괄 해리상수($\log\beta_p$)값 그리고 *Table* 3의 착물 안정도상수($\log K_{ML}$) 값들 중에서 대표로 Cu(II) 이온의 착물 안정도 상수($\log K_{CuL}$)

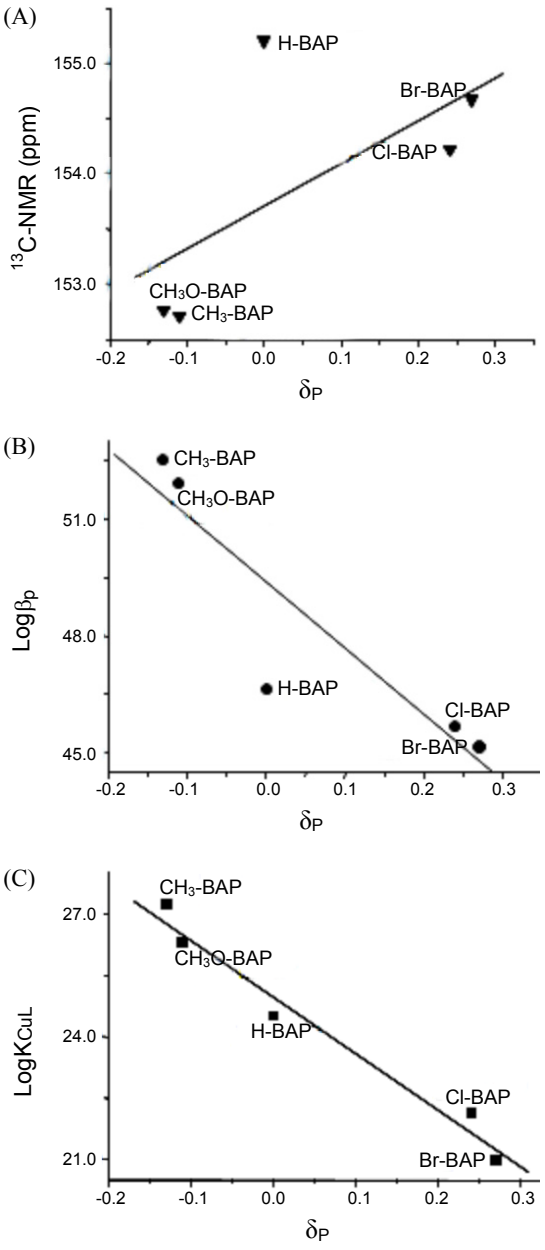


***Fig.* 4.** Plot of σ_p values for Hammett substituents versus. (A) ^{13}C NMR chemical shifts(δC-O ppm) values of each ligand (B) the overall protonation constants(log β_p) values of each ligand (C) the overall stability constants($logK_{CuL}$) values of Cu(II) complexes of each ligand.

값을 선택하여 *para* Hammett 치환기 상수(σ_p) 값을 비교 점시한 결과이다.[24-26]

Fig. 4의 결과에서 $log\beta_p$값 과 $logK_{CuL}$ 값은 σ_p값에 대하여 반대순서로 크기순서가 나타났고, δC-O값은 σ_p값에 대하여 같은 크기순서로 나타났다. 이와 같은 순서 결과의 예로 페놀의 *ortho* 및 *para*위치에 치환기(R = H-, Cl-, Br-, CH_3-, CH_3O-, NO_2-)를 가진 다섯 자리 질소-산소 계 시프 염기 리간드 SAL의 R-SAL-Mn(III) 착물들의 경우 *Fig*. 4의 결과와 같이 σ_p값에 대하여 δC-O값은 거의 같은 경향성을 나타내었고, R-SAL-Mn(III) 착물들의 환원전위(E_p) 값은 σ_p값에 대하여 $log\beta_p$ 와 $logK_{CuL}$값과 같이 반대순서로 본 연구결과와 좋은 경향성을 나타내었다.[24]

결 론

새로운 일곱 자리 N_4O_3계 리간드 H-BAP를 합성하고, 페놀 수산기의 *para*위치에 치환기로 브롬, 염소, 메톡 시기 및 메틸기를 가진 Br-BAP, Cl-BAP, CH_3O-BAP 및 CH_3-BAP 염산염을 합성하였다. 각 리간드의 합성은 C, H, N 원소분석법, ^1H-NMR 및 ^{13}C-NMR 분광법, 적외선 분광법 및 질량분석법을 통하여 확인하였다. 합성된 N_4O_3계 리간드의 페놀 수산기 및 이차 아민기의 양성자 단계해리상수($logK_n^H$)값은 여섯 단계의 해리상수 값을 나타내었고, 계산된 각 리간드의 양성자 총괄 해리상수($log\beta_p$) 값은 Br-BAP < Cl-BAP < H-BAP < CH_3O-BAP < CH_3-BAP 순서로 *para* Hammett 치환기상수(σ_p) 값의 순서와 잘 일치하였다. 또한 전이금속(II) 이온과 각 리간드들의 계산된 착물 안정도상수($logK_{ML}$) 값은 리간드의 $log\beta_p$값의 크기 순서와 같은 경향으로 나타났다. 그리고 각 전이금속(II) 이온들의 $logK_{ML}$값의 크기순서는 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II)로 Iriving-Williams 계열의 순서와 잘 일치하는 결과를 얻었다.

감사의 글. 본 논문은 2009년도 대구대학교 교내 연구비지원에 의하여 수행 되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Ivo, F. J.; Vankelecom.; Diedrik, T.; Rudy, F. P.; Valerie, V. V.; Pierre, A. *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*(12), 1346.
2. Maneiro, M.; Bermejo, M. R.; Sousa, A.; Fondo, M.; Gonzalez, A. M.; Sousa-Pedrares, A.; McAuliffe, C. *Polyhedron,* **2000**, *19*, 47.
3. Caroline, J.; Aminou, M.; Christian, G.; Stephane, B.; Alain, T.; Barbier, J. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans,* **2002**, *30*, 2660.
4. Brooker, S.; Iremonger, S. S.; Plieger, P. G. *Polyhedron,* **2003**, *22*, 665.
5. Jorge, M.; Ana, M. G.; Andres, V.; Andres, I. *Polyhedron,* **2007**, *26*, 115.
6. Molina, R. H.; Mederos, A.; Gili, P.; Dominguez, S. D.; Nuncz, P. *Polyhedron*, **1997**, *16*(24), 4191.
7. Rakesh, K.; Kohli, K.; Gopalakalishnan.; Bhattachacharya, P. K. *J. inorg. nucl. Chem*. **1981**, *43*, 331.
8. Bryan, C. W.; Richard, E. *Inorg. Chem*. **1983**, *22*(1), 1.
9. Reed, G. K.; Jorn, K.; Erich, N. J.; *J. Am. So*ar, G.; Ray, J. B.; Pradyot, B. *J. Inorg. Chem.* **2003**, 1540.
10. Anangamohan, P.; Nizamuddin, S.; Ray, J. B.; Pradyot, B. *Inorg.*

Chinica, Acta, **2003**, *351*, 27.
11. Mauro, C.; Faede, C.; Sandra, I.; Giancarlo, P.; Costantino, S. *Inorg. Chinica, Acta,* **2003**, *353*, 310.
12. Ghosh, R.; Rahaman, S. H.; Lin, C. N.; Lu, R. H.; Ghosh. B. K. *Polyhedron,* **2006**, *25*, 3104.
13. Kim, S. D.; Kim, J. K.; Lee, W. S. *J. of Korean Chem. Soc.* **2000**, *44*(6), 518.
14. Essig, M. W.; Webster, K.; Brian, L. S.; John, G. W. *Polyhedron*, **2001**, *20*, 373.
15. Yang, L. W.; Liu, S.; Wong, E.; Rettig, S. J.; Orvig, C. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2164.
16. Bera, M.; Biradha, K.; Ray, D. *Inorg. Chim. Acta,* **2004**, *357*, 3556.
17. Hassan, K.; Sadegh, S.; Parish, R. V. *Molecules,* **2002**, *7*, 140.
18. Xie, Y. S.; Liu, X. T.; Zhang, M.; Wei, K. J.; Liu, Q. L. *Polyhedron,* **2005**, *24*, 165.
19. Wong, E.; Liu, S.; Lugger, T.; Hahn, E.; Orvic, C. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 93.
20. Martell, A. E.; Motekaitis, R. J. *Determination and Use of Stability Constants*. 2nd Ed. VCH, New York, 1992.
21. Parsons, B. G. H.; Rochester, C. H. *J. Chem. Soc. Faraday,* **1975**, *71*, 1058.
22. Coleman, W. M.; Taylor, L. T. *J. inorg. nucl. Chem*. **1980**, *42*, 683.
23. Thirunarayanan, G.; Ananthakrishna Nadar, P. *J. of Korean Chem. Soc*. **2006**, *50*(3), 183.
24. Coleman, W. M.; Taylor, L. T. *Inorg. Chim. Acta,* **1981**, *53*, L191.
25. Jerry March.; *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. McGraw Hill Book Company, New York, pp 238 - 245, 1968.
26. (a) Koseoglu, F.; Kilic, E.; Uysal, D. *Talanta*, **1995**, *42*, 1875. (b) Koseoglu, F.; Kilic, E.; Canel, E., Yilmaz, N. *Anal. Chim. Acta.* **1994**, *293*, 87.
27. Kim, S. D.; Jin, G. R. *Analtical Science & Technology*, **2006**, *19*(2), 131.
28. Kim, S. D.; Jang, K. H.; Kim, J. K. *J. of Kor. Chem. Soc.* **1998**, *42*(5), 539.
29. Ercorani, G.; Mandolini, L.; Masci, B. *J. Am. Chem. Soc*. **1981**, *103*, 2780.
30. Lin, H. K.; Wang, X.; Su, X. C.; Zhu, S. R. Chen, Y. T. *Trans. Metal. Chem.* **2002**, *27*, 384.