

## 치환기를 가진 질소-산소( $N_3-O_2$ )계 리간드 합성과 중금속(II)이온 착물의 안정도상수 결정

김선덕\* · 설종민

대구대학교 자연과학대학 화학·응용화학과  
(2011년 2월 9일 접수; 2011년 4월 6일 수정; 2011년 4월 20일 채택)

## Synthesis of Pentadentate Nitrogen-Oxygen( $N_3-O_2$ ) Ligands with Substituents and the Determination of Stability Constants of Their Heavy(II) Metal Complexes

Sun Deuk Kim\*, Jong Min Seol

Department of Chemistry and Applied Chemistry, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea  
(Manuscript received 9 February, 2011; revised 6 April, 2011; accepted 20 April, 2011)

### Abstract

A new  $N_3-O_2$  pentadentate ligand, H-BHPT, was synthesized. Hydrochloric acid salts of Br-BHPT, Cl-BHPT,  $CH_3O$ -BHPT and  $CH_3$ -BHPT, having Br-, Cl-,  $CH_3$ - and  $CH_3O$ - substituents at the para position of the phenol hydroxyl group of H-BHPT were synthesized. Hydrochloric acid salts of 3OH-BHPT and 4OH-BHPT, having different position of the phenol hydroxyl group of H-BHPT were also synthesized. The synthesis of each ligand was confirmed by C. H. N. atomic analysis and  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, UV-visible, and mass spectra. The calculated proton dissociation constants ( $\log K_n^H$ ) of the phenol hydroxyl group and secondary amine group of the synthesized  $N_3-O_2$  ligands showed five steps of the proton dissociations. The order of the overall proton dissociation constants ( $\log \beta_p$ ) of the ligands was Br-BHPT < Cl-BHPT < H-BHPT <  $CH_3O$ -BHPT <  $CH_3$ -BHPT. The order agreed with that of Hammett substituent constants ( $\delta_p$ ). However, dissociation steps of 3OH-BHPT were four and that of 4OH-BHPT was three. The calculated stability constants ( $\log K_{ML}$ ) between the ligands and transition metal ions agreed with the order of  $\log \beta_p$  values of the ligands. The order of the stability constants between the transition metal ions with the synthesized ligands was  $Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II)$ . The order agreed well with that of the Irving-Williams.

**Key Words** : New  $N_3-O_2$  pentadentate ligand, Overall proton dissociation constants, Stability constants

### 1. 서론

현대 산업사회는 생산 및 소비활동을 통하여 다양

한 산업 폐기물이 발생시키고 있다. 산업 폐기물중에서 특히 산업 및 생활폐수는 독성을 가진 여러 중금속 이온을 함유하고 있다. 폐수 중에서 혼합물로 존재하는 중금속 이온들은 독성을 가지므로 이들 공해물질을 분리제거하고, 농축하는 처리기술들이 급속히 발전되어 왔다. 따라서 폐수 중에서 특정 중금속 이온의 선택적인 분리 및 농축기술은 공해물질의 처리 목적 이외에 특정물질의 선택적 회수를 통하여 경제성을

\*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

높이기 때문에 매우 중요하게 취급되는 기술이다. 현재 산업폐수에서 유해 중금속을 제거 및 농축하는 방법은 이온교환 수지를 이용하는 이온교환법(Choi, 1988; Lee와 Choi, 2008), 활성탄 흡착법(Lee 등, 1988), 화학적 침전법(Tchobanoglous, 1998) 및 킬레이트 수지 흡착법(Chang 등, 2004; Choi 등, 1991) 등이 이용되어 왔다.

최근에는 이들 방법 중에서 킬레이트 수지 흡착법에 사용되는 다양한 기능을 가진 많은 킬레이트 시약들이 합성되어져 수용액 혼합물중의 특정물질의 선택적 회수가 목적일 때 이용되고 있다.(Chen 등, 2005; Masahiko와 Takeo, 1999; Goswami와 Singh, 2002) 그 예로 전이계열의 중금속(II)이온들과 착화합물을 잘 생성하는 킬레이트제로 질소-산소( $N_xO_y$ )계의 여러 자리 리간드는 직접 추출시약으로 이용하거나(Kara와 Alkan, 2001; Kim 등, 2006), 실리카겔 및 다공성 XAD 수지 같은 지지체에 리간드를 도입시켜 특정 금속이온의 선택적 흡착, 분리 및 농축방법 등에 관한 많은 연구들이 보고되고 있다(Kim 등, 2006; Kim 등, 2005).

특히 킬레이트제인 질소-산소( $N_3O_2$ )계 다섯 자리 시프염기 리간드로 탄소고리를 프로필기를 가진 N,N'-Bis(2-salicylaldehyde)dipropylenetriamine(saldipn)리간드는 페놀성 히드록시기 두 개를 가지고 있고 또한 이민기를 두 개, 이차 아민기 한 개를 가지고 있기 때문에 여러 전이계열의 중금속(II) 이온들과 다양한 착화합물들이 합성되어져 안정도상수 결정(Kim 등, 2004), 분광학적(Duer와 Gerloch, 1989; Kolis 등, 1979), 화학 구조의 특성연구(Coleman와 Taylor, 1978; Furtsch와 Taylor, 1982) 및 반응 촉매 등(Coleman와 Taylor, 1980; Coleman와 Taylor, 1977)의 여러 분야에 대한 응용연구들이 오래전부터 활발하게 발표되었다. 그러나 시프염기 형태의 리간드는 강산성 수용액에서 이민기가 해리되는 단점을 가지고 있기 때문에 이민기를 환원제로 사용하여 이차 아민기로 환원시키면 강산성 수용액에서도 안정하게 사용할 수 있게 된다. 따라서 이민기를 환원시킨 여러 자리 질소-산소계 리간드들은 산성의 수용액에서 혼합물로 존재하는 각종 중금속(II) 이온들과의 안정도 상수결정, 추출 및 분리연구에 응용할 수 있

다. 전보에는 탄소고리를 에틸기를 가진 질소-산소( $N_3O_2$ )계 시프염기 리간드의 이민기를 환원시킨 N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)-ethylenetriamine(H-BHET)와 각종 중금속(II) 이온들과의 안정도상수에 대한 연구(Kim 등, 2010)을 보고 하였다. 따라서 탄소 고리로 프로필기를 가진 질소-산소( $N_3O_2$ )계 다섯 자리 리간드와 중금속(II) 이온들과의 안정도상수에 대한 연구를 하고자 한다.

본 연구에서는 리간드 분자 중에 세 개의 이차 아민기와 두 개의 페놀성 히드록시기를 포함하고, 탄소 고리는 프로필기를 가진 삼 염산염 형태의 새로운 다섯 자리 질소-산소( $N_3O_2$ )계 리간드 N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)-propylenetriamine(H-BHPT)를 합성하고, 페놀의 5-위치에 치환기로 브롬, 염소, 메톡시 및 메틸기를 각각 가진 리간드인 N,N'-Bis(5-bromo-2-hydroxybenzyl)-propylenetriamine(Br-BHPT), N,N'-Bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)-propylenetriamine(Cl-BHPT), N,N'-Bis(5-methoxy-2-hydroxybenzyl)-propylenetriamine( $CH_3O$ -BHPT) 및 N,N'-Bis(5-methyl-2-hydroxybenzyl)-propylenetriamine( $CH_3$ -BHPT)도 합성하였다. 또한 H-BHPT 리간드의 페놀의 3와 4위치에 히드록시기를 가진 N,N'-Bis(3-hydroxybenzyl)-propylenetriamine(3OH-BHPT)와 N,N'-Bis(4-hydroxybenzyl)-propylenetriamine(4OH-BHPT)도 합성하였다.

합성된 각 리간드들의 양성자 해리상수( $\log K_n^H$ )와 각 리간드들과 전이금속(II)계열의 중금속 이온들인 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) 및 Cd(II)들의 착물 안정도상수( $\log K_{ML}$ ) 값은 산-염기 적정 법으로 적정 중에 변화되는 pH값을 이용하여 계산하였다. 각 리간드들의 계산된 단계 양성자 해리상수 값과 중금속 이온들 간의 착화합물 안정도상수 값은 치환기 종류 및 히드록시기 위치에 따라 어떤 영향을 주는가를 고찰하고, 지금까지 발표된 여러 자리 질소-산소계 리간드의 주개원자 수 및 탄소 고리 길이에 따른 상관관계도 함께 비교하였다. 이와 같은 착화합물의 안정도상수 값의 변화를 연구를 통하여 수용액 등에 혼합물로 존재하는 중금속(II)이온의 추출 및 농축 등에 응용할 때 최적의 수율을 제공할 수 있는 리간드의 선택 및 새로운 킬레이트제의 합성 등에 기초자료로 제공하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시약 및 기기

실험에 사용한 메탄올 및 에탄올 등 유기용매는 Fluka제품을 사용하였고, 리간드 합성에서 사용되는 propylenetriamine, 5-chloro-salicylaldehyde는 Acros Organics제 시약을 사용하였으며, 5-methyl-salicylaldehyde, 5-bromo-salicylaldehyde, 5-chloro-salicylaldehyde, salicylaldehyde, 3-hydroxy-benzaldehyde, 4-hydroxy-benzaldehyde 와 sodium tetrahydroborate(NaBH<sub>4</sub>)는 Aldrich제 시약을 사용하였다.

합성된 각 리간드의 화학적 특성 실험에서 사용된 전자흡수 스펙트럼은 Molton Roy 사의 Genesys II UV-visible 분광광도계를 사용하였으며, 적외선 흡수 스펙트럼은 Bruker 사의 ALPHA FT-IR 분광광도계를 이용하였다. <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼은 Varian Mercury 300 NMR 분광기를 이용하였고, 질량 스펙트럼은 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 plus를 사용하여 제조하였다. 그리고 산-염기 적정은 Metrohm 776 Dosimat 자동적정기와 Metrohm 692 pH 메타를 사용하였다. 적정시의 온도 조절은 Metrohm제 항온셀과 Jeio Tech Co. Rc-10V 항온조를 사용하여 25 ± 0.1 °C로 고정시키고 적정실험을 시행하였다.

### 2.2. 다섯 자리 질소-산소 계 리간드 BHPT의 합성

각 리간드의 합성은 반응플라스크(200 mL)에 메탄올(100 ml)을 각각 분취하여 넣고, 각각의 반응 플라스크에 N-(3-aminopropyl)propane-1,3-diamine(0.73 mL, 50 mmol)를 가하여 60 °C를 유지시키면서, 서로 각각 다른 치환기를 가진 salicylaldehyde(1.08 mL, 100 mmol), 3-hydroxy-benzaldehyde, (1.22 g, 100 mmol) 및 4-hydroxy-benzaldehyde(1.22 g, 100 mmol), 5-bromo-salicylaldehyde(2.01 g, 100 mmol), 5-methyl-salicylaldehyde(1.36 g, 100 mmol), 5-chloro-salicylaldehyde(1.56 g, 100 mmol), 2-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyde(1.27 ml, 100 mmol)를 가하여 24시간

동안 환류 교반시키면 노란색의 시프염기 리간드가 침전물 형태로 얻어진다. 합성된 노란색의 시프염기 리간드의 환원은 합성된 각 리간드들을 메탄올 용액에 녹이고, 냉각교반기를 이용하여 4 °C이하의 상태를 유지하면서 환원제인 NaBH<sub>4</sub>를 조금씩 가하여 노란색 시프염기 용액이 모두 무색이 될 때까지 반응 시킨다. 무색의 반응물은 묽은 HCl을 가해 pH 6.0 정도로 중화시키면 흰색 침전물이 생성된다. 생성된 흰색 침전물은 여과과정을 통하여 제거하고, 여액은 5 mL이하가 되도록 감압증류한 후에 에탄올 20 mL를 가하여 녹인 용액에 진한 HCl 용액을 첨가하여 냉장고에 하루 동안 보관하면 흰색의 3OH-BHPT·3HCl, 4OH-BHP·T·3HCl, H-BHPT·3HCl, Br-BHPT·3HCl, Cl-BHPT·3HCl, CH<sub>3</sub>O-BHPT·3HCl 및 CH<sub>3</sub>-BHPT·3HCl가 염산염 형태의 침전물로 얻어진다. 이 흰색 침전물을 30%메탄올/70%에탄올 혼합용매를 사용하여 재결정을 한 후 진공데시케이터에서 건조 보관하여 사용하였다. 합성된 각 리간드의 합성 수율과 C, H, N 원소 분석 값은 다음과 같다.

N,N'-Bis(3-hydroxybenzyl)-propylenetriamine(3OH-BHPT)·3HCl의 합성

Yield: 45%. Anal. Calc. for C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·3HCl: C, 53.05; H, 7.12; Cl, 23.49; N, 9.29; O, 7.07. Anal. Found: C, 53.01; H, 7.20; N, 9.24%.

N,N'-Bis(4-hydroxybenzyl)-propylenetriamine(4OH-BHPT)·3HCl의 합성

Yield: 41%. Anal. Calc. for C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·3HCl: C, 53.05; H, 7.12; Cl, 23.49; N, 9.29; O, 7.07. Anal. Found: C, 52.99; H, 7.15; N, 9.32%.

N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)-propylenetriamine (H-BHPT)·3HCl의 합성

Yield: 49%. Anal. Calc. for C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·3HCl: C, 53.05; H, 7.12; Cl, 23.49; N, 9.29; O, 7.07. Anal. Found: C, 52.99; H, 7.15; N, 9.31%.

N,N'-Bis(5-bromo-2-hydroxybenzyl)-propylenetriamine(Br-BHPT)·3HCl의 합성

Yield: 45%. Anal. Calc. for  $C_{20}H_{30}Br_2Cl_3N_3O_2 \cdot 3HCl$ :  
C, 39.34; H, 4.95; Br, 26.17;

Cl, 17.42; N, 6.88; O, 5.24. Anal. Found: C,  
39.29; H, 4.94; N, 6.91%.

$N,N'$ -Bis(5-methyl-2-hydroxybenzyl)-propylenetriamine( $CH_3$ -BHPT) $\cdot 3HCl$ 의 합성

Yield : 50%. Anal. Calc. for  $C_{22}H_{36}Cl_3N_3O_2 \cdot 3HCl$ : C,  
54.95; H, 7.55; Cl, 22.12;

N, 8.74; O, 6.65. Anal. Found: C, 54.89; H,  
7.60; N, 8.72%.

$N,N'$ -Bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)-propylenetriamine( $Cl$ -BHPT) $\cdot 3HCl$ 의 합성

Yield : 45%. Anal. Calc. for  $C_{20}H_{30}Cl_5N_3O_2 \cdot 3HCl$ : C,  
46.04; H, 5.80; Cl, 33.98;

N, 8.05; O, 6.13. Anal. Found: C, 46.10; H,  
5.92; N, 8.01%.

$N,N'$ -Bis(5-methoxy-2-hydroxybenzyl)-propylenetriamine( $CH_3O$ -BHPT) $\cdot 3HCl$ 의 합성

Yield: 48% Anal. Calc. for  $C_{22}H_{36}Cl_3N_3O_4 \cdot 3HCl$ : C,  
51.52; H, 7.07; Cl, 20.74;

N, 8.19; O, 12.48. Anal. Found: C, 51.49; H,  
7.05; N, 8.21%.

### 2.3. 리간드의 양성자 단계해리상수 결정

질소-산소( $N_3-O_2$ )계 다섯 자리 리간드 H-BHPT $\cdot 3HCl$ 에서 페놀성 히드록시의 위치가 다른 3OH-BHPT $\cdot 3HCl$  및 4OH-BHPT $\cdot 3HCl$ 와 파라위치에 각각 다른 치환기를 가진 Br-BHPT $\cdot 3HCl$ , Cl-BHPT $\cdot 3HCl$ ,  $CH_3O$ -BHPT $\cdot 3HCl$  및  $CH_3$ -BHPT $\cdot 3HCl$ 염 리간드들

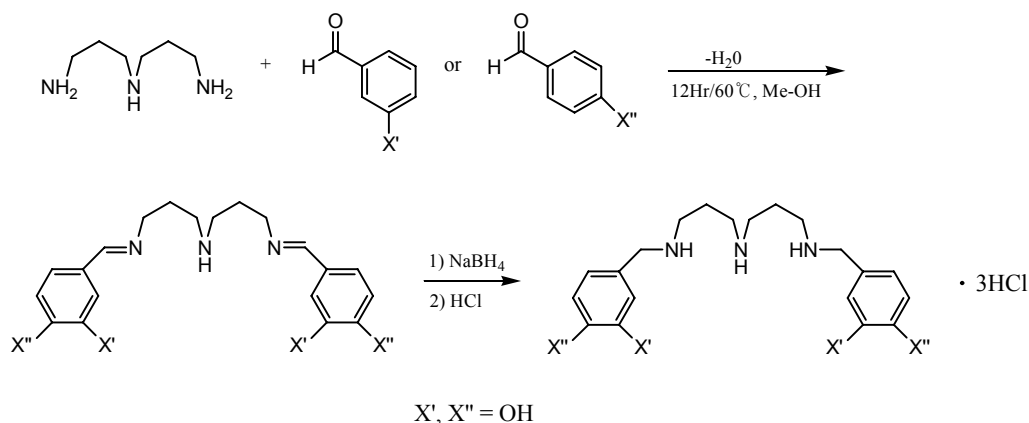


Fig. 1. Synthesis of 3OH-BHPT and 4OH-BHPT.

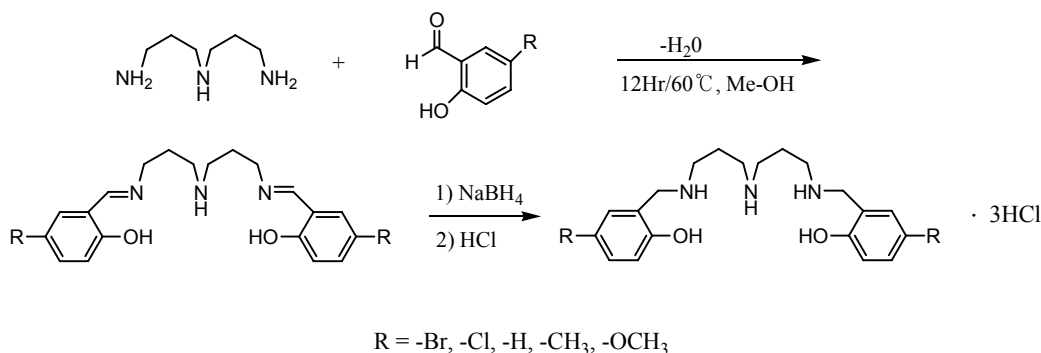


Fig. 2. Syntheses of Br-BHPT, Cl-BHPT, H-BHPT,  $CH_3O$ -BHPT and  $CH_3$ -BHPT.

의 양성자 단계해리상수(logK<sub>n</sub><sup>H</sup>)는 각 염산염 리간드를 수용액에 녹여 최종농도가 1.0 × 10<sup>-3</sup> M이 되도록 하였다. KOH 표준염기용액은 0.1M 농도를 사용하여 산-염기 적정 법으로 적정하여 변화되는 수소이온농도[H<sup>+</sup>]를 각각 측정하여 계산하였다. 적정액 시료의 이온세기(α)는 0.1M KNO<sub>3</sub>로 0.1이 되도록 조절하였고, 적정용액의 내부에 존재하는 O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 영향을 줄이기 위해 질소기류를 통과시키면서 적정하였다. 각 리간드들의 양성자 단계해리상수 값의 계산은 적정 중에 측정된 pH 값을 Fortran77로 만들어진 PKAS 프로그램을 사용하여 계산하였다(Martell 와 Motekaitis, 1992). 이때 리간드의 양성자 단계해리상수 값의 계산에 필요한 물의 이온 곱(K<sub>w</sub>)은 10<sup>-13.78</sup> 값을 사용하여 계산하였다(Motekaitis 와 Martell, 1992).

2.4. 중금속(II) 이온과의 안정도 상수 결정

적정 법에 의한 전이금속 이온과의 안정도 상수 측정은 염의 양성자 단계해리상수 실험과 같이 적정 중에 변화되는 수소이온농도[H<sup>+</sup>] 값을 이용하여 BEST 프로그램으로 착물 안정도상수 값을 계산하였다. 착물 안정도상수 값을 계산할 때 사용되는 기본 값으로 리간드 농도, KOH의 농도와 부피, 용액의 초기부피, 양성자 해리단계 수, 용매의 pK<sub>w</sub> 값, CO<sub>2</sub>의 퍼센트 및 적가 된 염기의 부피에 따른 pH의 변화 값을 대입하여 σ<sub>fit</sub> 값이 0.01 이하의 값을 얻어낸다. 그리고 컴퓨터 연산자는 적정곡선으로부터 얻은 평형 값을 입력

하여 K<sub>MLH</sub> 및 K<sub>ML</sub> 값을 10×10<sup>-3</sup>씩 반복하여 증가시키면서 σ<sub>fit</sub> 값을 보정하여 BEST 프로그램에 의해 계산된 착물의 안정도 상수 값을 얻었다(Martell 와 Motekaitis, 1992). 그리고 앞으로 합성된 각 리간드의 염산염 표시는 생략하기로 한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다섯 자리 질소-산소 계 리간드 BHPT의 합성

질소-산소(N<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>)계 다섯 자리 리간드인 H-BHPT에서 페놀성 히드록시기의 위치가 다른 3OH-BHPT 및 4OH-BHPT 염산염을 합성하고, 서로 다른 치환기를 가진 Br-BHPT, Cl-BHPT, CH<sub>3</sub>O-BHPT 및 CH<sub>3</sub>-BHPT 염산염도 합성하였다. N<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>계 리간드의 C, H, N 원소분석 결과는 실험값과 계산 값이 잘 일치하였다. Table 1에는 합성한 Br-BHPT, Cl-BHPT, H-BHPT, CH<sub>3</sub>O-BHPT, CH<sub>3</sub>-BHPT, 3OH-BHPT 및 4OH-BHPT 리간드들의 전자 및 적외선 흡수 스펙트럼, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 및 질량 스펙트럼의 결과를 수록하였다. Table 1에서 리간드들의 전자 흡수 스펙트럼 결과는 페놀기 때문에 극대 흡수 봉우리(λ<sub>max</sub>)가 215~229와 276~296 nm 범위에서 두 개의 봉우리가 나타났다. 이 결과는 페놀 히드록시기와 아민기의 n→π\* 전자전이와 벤젠의 방향족 이중결합에 의한 π→π\* 전자전이에 의한 흡수 때문에 나타나는 봉우리이다.

적외선 흡수스펙트럼의 결과에서는 시프염기의 이민기(-C=N-)가 모두 환원되어 1640~1670 cm<sup>-1</sup> 근처

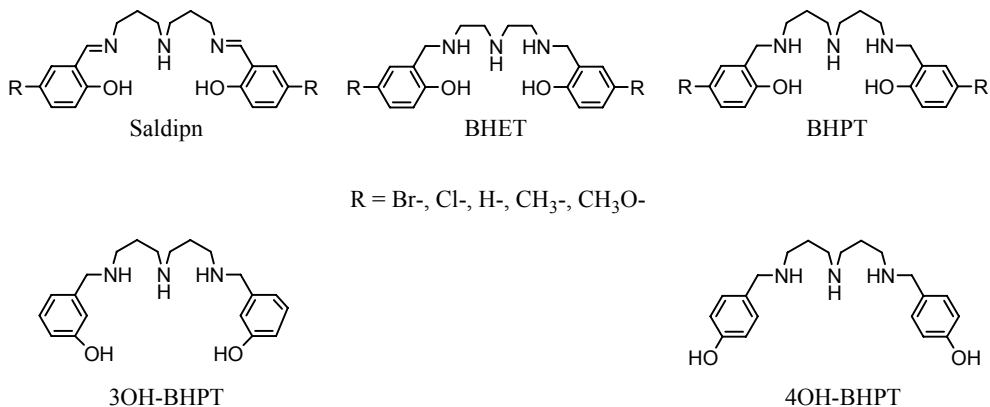


Fig. 3. The chemical structures of Saldipn, BHET, BHPT, 3OH-BHPT and 4OH-BHPT ligands used in this study.

**Table 1.** UV-visible, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, GC/Mass and IR spectral data of H-BHPT, Br-BHPT, Cl-BHPT, CH<sub>3</sub>O-BHPT, CH<sub>3</sub>-BHPT, 3OH-BHPT and 4OH-BHPT ligand compounds

Compound	UV-visible $\lambda_{\text{max}}^{H_2O}$ nm( $\epsilon$ )	<sup>1</sup> H-NMR $\delta^{D_2O}_{TMS}$ ppm	<sup>13</sup> C-NMR $\delta^{D_2O}_{TMS}$ ppm	GC/Mass m/z	IR $\nu_{\text{max}}^{KBr}$ cm <sup>-1</sup>
Br-BHPT	229(15,500), 288(4,200)	1.94(2H), 2.95(s, 4H), 4.05(s, 2H), 6.67(d, 1H), 7.26(m, 2H)	22.68, 43.86, 44.838, 47.05, 115.72, 117.19, 120.73, 131.88, 132.01, 155.18	501(M <sup>+</sup> ), 44(base)	2997( $\nu$ N-H), 1567( $\delta$ N-H), 3386( $\nu$ O-H), 1604, 1450( $\nu$ C=C), 550-600( $\nu$ C-Br)
Cl-BHPT	228(11,300), 287(4,300)	1.95(m, 2H), 2.97(m, 4H), 4.01(s, 2H), 6.72(d, 1H), 7.12(m, 2H)	22.61, 43.91, 44.75 46.57, 117.03, 118.76 124.37, 131.23, 131.24 154.07	412(M <sup>+</sup> ), 44(base.)	2936( $\nu$ N-H), 1558( $\delta$ N-H), 3381( $\nu$ O-H), 1609, 1426( $\nu$ C=C), 580-610( $\nu$ C-Cl)
H-BHPT	215(11,300), 276(4,600)	1.97(m, 2H), 2.97(m, 4H), 4.02(s, 2H), 6.78(q, 2H), 7.16(q, 2H).	22.68, 43.87, 44.83, 47.06, 115.72, 117.19, 120.73, 131.76, 132.01, 155.18	343(M <sup>+</sup> ), 107(base)	2950( $\nu$ N-H), 1585( $\delta$ N-H), 3425( $\nu$ O-H) 1600, 1447( $\nu$ C=C)
CH <sub>3</sub> O-BHPT	227(9,800), 296(5,800)	1.93(m, 2H), 2.95(m, 4H), 3.56(s, 3H), 4.01(s, 2H), 6.73(m, 3H).	22.59, 43.78, 44.73 46.96, 56.03, 116.68 116.40, 117.04, 117.96, 149.21, 155.41	403(M <sup>+</sup> ), 44(base)	2957( $\nu$ N-H), 1557( $\delta$ N-H), 3379( $\nu$ O-H), 1600, 1447( $\nu$ C=C)
CH <sub>3</sub> -BHPT	219(10,400), 284(4,900)	1.96(m, 2H), 2.04(s, 3H), 2.94(m, 4H), 3.99(s, 2H), 6.66(d, 1H), 6.94(d, 2H)	19.48, 22.60, 43.69 44.75, 47.00, 115.55 116.89, 130.36, 131.96, 132.13, 152.70	371(M <sup>+</sup> ), 121(base)	2949( $\nu$ N-H), 1550( $\delta$ N-H), 3396( $\nu$ O-H), 1591, 1456( $\nu$ C=C)
3OH-BHPT	221(11000) 290(5100)	1.83(m, 2H), 2.89(m, 4H), 3.92(s, 2H), 6.72(q, 2H), 7.08(q, 2H).	22.64, 43.75, 44.56, 50.96, 116.52, 121.70, 122.45, 130.69, 132.01, 155.96	343(M <sup>+</sup> ), 107(base)	2954( $\nu$ N-H), 1589( $\delta$ N-H), 3403( $\nu$ O-H) 1616, 1460( $\nu$ C=C)
4OH-BHPT	218(10700) 283(5200)	1.81(m, 2H), 2.87(m, 4H), 3.89(s, 2H), 6.60(q, 2H), 7.09(q, 2H).	22.76, 43.54, 44.65, 50.76, 115.87, 121.04, 122.04, 131.75, 132.12, 156.64	343(M <sup>+</sup> ), 107(base)	2953( $\nu$ N-H), 1587( $\delta$ N-H), 3357( $\nu$ O-H) 1617, 1462( $\nu$ C=C)

에서 나타나던 흡수봉우리가 나타나지 않으므로 이민기의 삼차아민이 이차 아민기로 환원되었다는 것을 알 수 있었다. N<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>계 리간드의 N-H 신축진동은 2949~2997cm<sup>-1</sup> 범위에서 폭넓게 나타났고, N-H 굽힘 진동은 1550~1558 cm<sup>-1</sup> 범위에서 나타났다. O-H 신축진동은 3379~3425cm<sup>-1</sup> 범위에서 넓은 봉우리가 나타났고, 방향족의 C=C 이중결합의 신축진동은 1426~11471cm<sup>-1</sup> 와 1600~1606 cm<sup>-1</sup> 범위의 두 곳에서 흡수봉우리가 나타났다. 치환기를 가진 Br-BHPT와 Cl-BHPT의 경우 C-Br과 C-Cl의 흡수봉우리는 550~610cm<sup>-1</sup> 범위에서 넓게 나타났다(Kim 등, 2004, Kim 등, 2010).

<sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 결과는 각 리간드들의 지방족 프로틸기 중에서 중간부분 탄소의 수소 두개는 1.93~1.97 ppm에서, 양쪽 탄소의 수소 네 개는 2.94~2.97 ppm에서 나타났고, 이민기가 환원된 이차 아민기의 수소는 3.99~4.05 ppm 범위에서 나타났다. 그리고 벤젠의 두 개의 수소의 경우 CH<sub>3</sub>O-BHPT는 6.73 ppm에서 한 개의 봉우리로 나타났으나, 다른 리간드들은 6.66~6.78과 6.94~7.26 ppm범위의 두 곳에서 나타났다. 그리고 CH<sub>3</sub>-BHPT와 CH<sub>3</sub>O-BHPT의 메틸기의 세 개의 수소는 각각 4.01 과 3.99 ppm에서 봉우리가 나타났다.

<sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼 결과는 지방족 탄소 사슬의 탄소가 19.48~47.06 ppm 범위에서 세 개의 봉우리로 나타났고, 이민기가 환원된 탄소의 한 개 봉우리는 46.57~47.06 ppm에서, 벤젠의 탄소 봉우리는 115.55~155.41 ppm에서 여섯 개로 나타났다, 또한 CH<sub>3</sub>-BHPT와 CH<sub>3</sub>O-BHPT의 메틸기와 메톡시기의 탄소는 47.00과 56.03 ppm에서 나타났다.

질량스펙트럼의 결과는 Br-BHPT, Cl-BHPT, CH<sub>3</sub>O-BHPT, CH<sub>3</sub>-BHPT는 분자이온(M<sup>+</sup>) 봉우리가 전하 대 질량비(m/z) 값이 분자량에 해당하는 501, 412, 403 및 371 및 343에서 각각 나타났고, H-BHPT, 3OH-BHPT 및 4OH-BHPT 경우는 분자이온(M<sup>+</sup>) 봉우리가 모두 343에서 각각 나타났다. 이때 Br-BHPT, Cl-BHPT 및 CH<sub>3</sub>O-BHPT의 기준 봉우리는 전하 대 질량비(m/z)값이 44에 나타났다. 이 44의 기준봉우리는 dipropylenetriamine에서 분열된 NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>의 봉우리이다. H-BHPT, 3OH-BHPT 및 4OH-BHPT의 경우

107의봉우리는 페놀에 메틸기를 가진 2-methylphenol이고, CH<sub>3</sub>-BHPT에서 121의 봉우리는 메틸기를 하나 더 가진 2,4-dimethylphenol에서 수소 한 개가 제거된 양이온이다.

위에서 고찰한 C, H, N 원소분석, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 분광법, 적외선 분광법 및 질량분석법의 결과로부터 다섯 자리 N<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>계 리간드 Br-BHPT, Cl-BHPT, H-BHPT, CH<sub>3</sub>O-BHPT 및 CH<sub>3</sub>-BHPT의 합성을 확인할 수 있었다. 또한 Table 2에서 Br-BHPT, Cl-BHPT, H-BHPT, CH<sub>3</sub>O-BHPT 및 CH<sub>3</sub>-BHPT 리간드들의 페놀성 히드록시기 탄소의 <sup>13</sup>C-NMR 화학적 이동( $\delta$ C-O)값과 방향족 화합물의 *para* Hammett 치환기상수( $\delta_p$ ) 값의 크기를 함께 나타내었다(Coleman, 1981; Jerry, 1968). 파라 위치에 치환기가 없는 3OH-BHPT 및 4OH-BHPT의  $\delta_p$ 값은 수록하지 않았다.

**Table 2.** Pertinent data on *para* Hammett substituents  $\delta$  values( $\delta_p$ ) and <sup>13</sup>C-NMR chemical shifts( $\delta$ C-O)

Ligand · 4HCl	$\delta_p$	$\delta$ C-O(ppm)
Br-BHET	0.27	155.18
Cl-BHET	0.24	154.09
H-BHET	0.00	155.18
CH <sub>3</sub> O-BHET	-0.11	149.21
CH <sub>3</sub> -BHET	-0.13	152.70
3OH-BHET		155.96
4OH-BHET		156.64

Table 1에서 측정된 각 리간드의 <sup>13</sup>C-NMR 화학적 이동( $\delta$ C-O)값의 결과 Br-BHPT, Cl-BHPT, H-BHPT 및 CH<sub>3</sub>-BHPT의 화학적 이동 값은 비교적  $\delta_p$ 값의 같은 순서로 나타내었으나, CH<sub>3</sub>O-BHPT 와 H-BHPT 리간드는  $\delta_p$  값의 순서와 일치하지 않았다(Kim 등, 2010). 일반적으로 방향족 화합물의 치환기 효과는 치환기 종류 및 위치에 따라 IR, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 화학적 이동 값에 영향을 주기 때문에  $\delta_p$  값과의 관계에 관한 연구가 보고되고 있다(Coleman, 1981).

### 3.2. 리간드의 양성자 단계해리상수 값 결정

Fig. 4는 Br-BHPT, Cl-BHPT, H-BHPT, CH<sub>3</sub>O-BHPT, CH<sub>3</sub>-BHPT, 3OH-BHPT 및 4OH-BHPT 리간

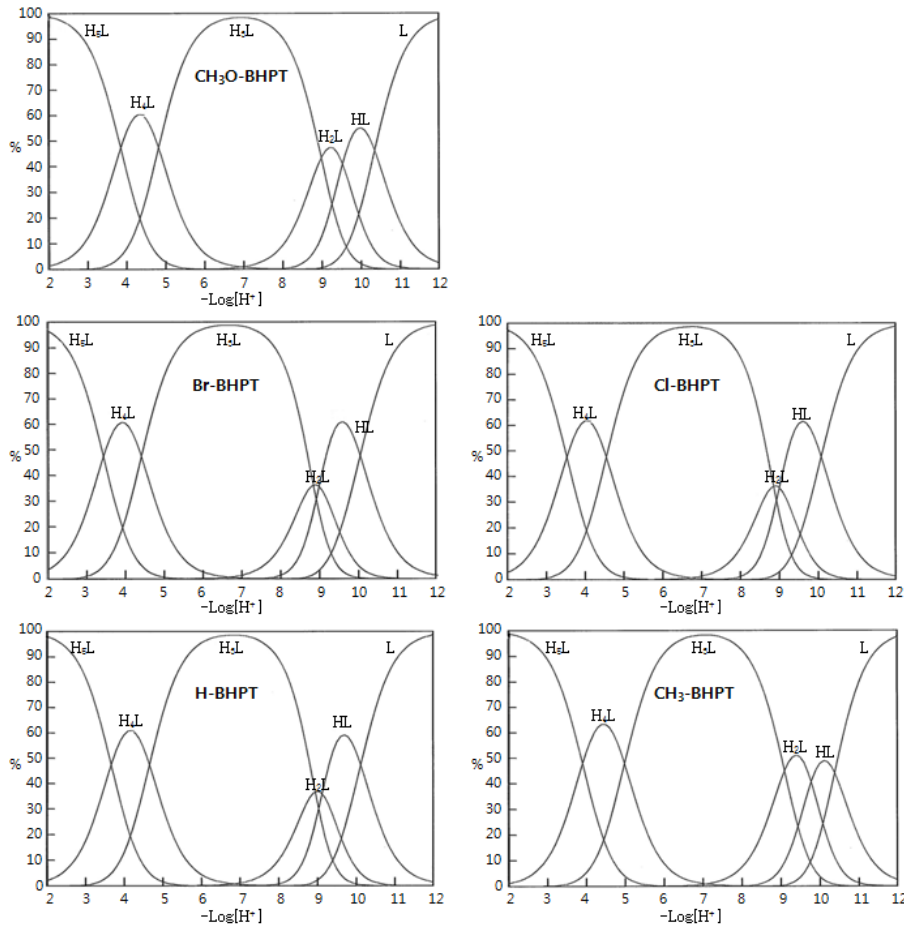


Fig. 4. Relative concentrations of Br-BHPT, Cl-BHPT, H-BHPT, CH<sub>3</sub>O-BHPT and CH<sub>3</sub>-BHPT species formed as a function of  $-\text{Log}[\text{H}^+]$  in water.

드를 염기 표준용액으로 산-염기 적정할 때 용액의 pH가 증가함에 따라 리간드의 양성자가 해리될 때 생성되는 각종 화학종의 분포를 곡선이다. Fig. 4의 결과에서 각 화학종의 봉우리들의 경우  $\text{H}_3\text{L} = \text{H}_3\text{L}(\text{OH})_2^{3+}$ ,  $\text{H}_4\text{L} = \text{H}_2\text{L}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{L} = \text{HL}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{H}_2\text{L} = \text{L}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HL} = \text{L}(\text{OHO})^-$  및  $\text{L} = \text{L}(\text{O}-\text{O})^{2-}$  같이 나타낼 수 있다. 이때  $\text{H}_3\text{L}(\text{OH})_2^{3+}$ 에서 L은 리간드이고, H<sub>3</sub>는 이차 아민기에 염산염 형태로 첨가된 3개의 양성자이며, (OH)<sub>2</sub>는 페놀의 히드록시기 두 개를 나타낸다. 이때 각 리간드의 양성자 단계해리반응은 적정이 진행됨에 따라 먼저 이차 아민기에 첨가되었던 세 개의 양성자가 낮은 pH에서 세 단계로 해리되고, 다음으로 pH 9

이상의 높은 pH에서 페놀성 히드록시기의 양성자 두 개의 해리가 일어나는 여섯 단계해리반응이다. 이때 페놀성 히드록시기의 양성자 해리반응이 pH 8.99 이상의 높은 pH에서 양성자 해리가 일어나는 이유는 페놀성 히드록시기의 해리평형상수(pKa) 값이 큰 염기도 값을 가지기 때문이다(Parsons와 Rochester, 1975).

Fig. 4.의 결과에서 Br-BHPT와 CH<sub>3</sub>-BHPT의 양성자 해리 봉우리 특징을 비교하여 보으면 H<sub>4</sub>L 해리 봉우리는 pH 4.0와 4.5에서 나타났고, H<sub>3</sub>L 해리 봉우리는 pH 9.5와 10.0에서 나타났다. 전체적으로 Br-BHPT 해리 봉우리는 logβ<sub>p</sub>값의 순서와 동일하게 pH가 낮은 왼쪽에 나타났고, CH<sub>3</sub>-BHPT의 해리 봉우



리는 pH가 높은 오른쪽으로 이동되어 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 즉 결과에서 CH<sub>3</sub>-BHPT의 양성자 해리 반응은 Br-BHPT 보다 양성자 해리가 더 어렵기 때문에 높은 pH에서 양성자 해리가 나타났다. 그 이유로 Br-BHPT는 전자를 당기는 파라 위치의 Br-치환기로 인해 페놀성 히드록시기의 산소(C-O)에 부분적인 δ<sup>+</sup>의 증가로 염기도가 감소하여 낮은 pH에서 양성자 해리가 일어나기 때문이고, CH<sub>3</sub>-BHPT는 반대 이유로 상대적으로 높은 pH쪽에서 양성자 해리가 일어나기 때문이다(Coleman, 1981).

Fig. 5. 는 3OH-BHPT 및 4OH-BHPT 리간드를 염기 표준용액으로 산-염기 적정할 때 용액의 pH가 증가함에 따라 리간드의 양성자가 해리에 따라 생성되는 각종 화학종의 분포를 곡선이다. Fig. 5의 결과에서 3OH-BHPT는 H<sub>3</sub>L(OH)<sub>2</sub><sup>3+</sup>에서 H<sub>4</sub>L= H<sub>3</sub>L(OH)<sub>2</sub><sup>3+</sup>,

H<sub>3</sub>L= H<sub>2</sub>L(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, HL= HL<sup>+</sup>(OH)<sub>2</sub> 및 L= L(OH)<sub>2</sub>의 네 단계의 해리가 일어났고, 4OH-BHPT는 = H<sub>3</sub>L(OH)<sub>2</sub><sup>3+</sup>에서 H<sub>3</sub>L= H<sub>3</sub>L(OH)<sub>2</sub><sup>3+</sup>, H<sub>2</sub>L= H<sub>2</sub>L(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> 및 HL= HL(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>의 세 단계 해리로 일어났다. 이 결과는 3OH-BHPT의 경우 두 개의 페놀의 히드록시기 중에서 한 개의 양성자 해리반응이 일어났고, 4OH-BHPT의 경우는 두 개의 페놀성 히드록시기가 모두 해리가 일어나지 않았기 때문이다. 이와 같은 결과는 3OH-BHPT 및 4OH-BHPT의 화학적 구조에 따른 영향으로 페놀성 히드록시기의 양성자해리는 히드록시기의 위치에 따라 해리반응 정도가 다르기 때문이다(Kohli 등, 1980).

Table 3에는 1.0×10<sup>-3</sup>M의 각 리간드용액을 염기 표준용액으로 적정할 때 변화되는 pH 값을 이용하여 양성자 단계 해리상수 값(logK<sub>n</sub><sup>H</sup>)을 PKAS 프로그램으

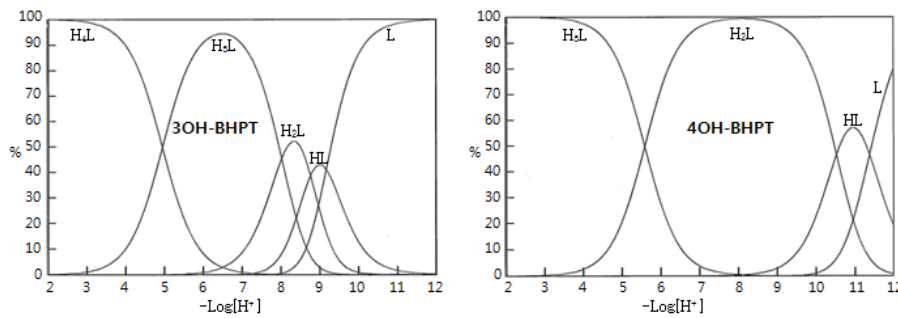


Fig. 5. Relative concentrations of 3OH-BHPT and 4OH-BHPT species formed as a function of -Log[H<sup>+</sup>] in water.

Table 3. Proton dissociation constants for Br-BHPT, Cl-BHPT, H-BHPT, CH<sub>3</sub>O-BHPT and CH<sub>3</sub>-BHPT ligand in water at 25 °C and μ= 0.1(KNO<sub>3</sub>)

Ligand · 3HCl (Ligand · 2HCl)	logK <sub>n</sub> <sup>H</sup>						logβ <sub>p</sub>
	logK <sub>1</sub> <sup>H</sup>	logK <sub>2</sub> <sup>H</sup>	logK <sub>3</sub> <sup>H</sup>	logK <sub>4</sub> <sup>H</sup>	logK <sub>5</sub> <sup>H</sup>		
Br-BHPT	3.44	4.42	8.85	8.99	10.05	35.75	
(Br-BHET)*	(3.48)	(6.93)	(6.98)	(8.70)	(10.73)	(36.82)	
Cl-BHPT	3.53	4.55	8.86	9.00	10.08	36.02	
(Cl-BHET)*	(3.50)	(6.97)	(8.35)	(9.75)	(9.80)	(38.37)	
H-BHPT	3.67	4.66	8.95	9.12	10.12	36.52	
(H-BHET)*	(3.52)	(7.15)	(8.49)	(9.57)	(9.71)	(38.44)	
CH <sub>3</sub> O-BHPT	3.85	4.82	8.99	9.53	10.35	37.54	
(CH <sub>3</sub> O-BHET)*	(3.52)	(7.74)	(9.04)	(10.03)	(10.29)	(40.62)	
CH <sub>3</sub> -BHPT	3.91	4.99	9.10	9.78	10.38	38.16	
(CH <sub>3</sub> -BHET)*	(3.55)	(7.78)	(9.08)	(10.09)	(10.39)	(40.89)	
3OH-BHPT	4.97	8.03	8.77	9.17		30.94	
4OH-BHPT	5.59	10.53	11.39			27.51	

\*Ref. (Kim et al., 2010)

로 계산하여 계산 값을 수록하였다. Table 3의 결과에서 리간드들의 각 단계해리상수 값을 보면 첫째( $\log K_1^H$ )와 둘째 단계 해리상수( $\log K_2^H$ ) 값은 3.44~4.99 범위의 산성에서 나타났고, 셋째( $\log K_3^H$ ), 넷째( $\log K_4^H$ ) 및 다섯째 단계해리상수( $\log K_5^H$ ) 값은 8.85~10.38 범위의 염기성에서 나타났다. 이때 각 리간드의 양성자 총괄 해리상수( $\log \beta_p$ ) 값은 Br-BHPT < Cl-BHPT < H-BHPT < CH<sub>3</sub>O-BHPT < CH<sub>3</sub>-BHPT의 순서로 증가하였다.

특히 Br-BHPT와 CH<sub>3</sub>-BHPT의  $\log \beta_p$  값은 35.75 및 38.16으로 차이를 나타내고 있다. 이순서의 특징은 페놀의 파라위치의 치환기 중에 전자를 밀어주는 그룹(CH<sub>3</sub>-, CH<sub>3</sub>O-, H-)이 전자를 당기는 그룹(Br-, Cl-)보다 큰 값을 나타내는 경향을 보여주고 있기 때문이다.(Kilic 등, 1994) 위의 결과와 같이 페놀성 히드록시기의 양성자 해리상수 값은 치환기의 종류에 따른 영향으로 서로 다른 값을 나타내었다. 그리고 페놀의 히드록시기 해리상수 값은 *ortho*, *meta* 및 *para* 위치에 따라서도 다른 값을 나타내는 연구등도 있다(Koseoglu 등, 1994, 1995). 그러나

3OH-BHPT는 두 개의 페놀의 히드록시기 중에서 한 개의 양성자 해리반응으로 양성자 단계 해리상수 값( $\log K_n^H$ )은 넷째 단계( $\log K_4^H$ ) 까지 나타났고, 4OH-BHPT의 경우는 두 개의 페놀의 히드록시기 모두 해리가 일어나지 않았기 때문에 셋째 단계( $\log K_3^H$ )까지 값만 수록하였다.

### 3.3. 중금속(II) 이온과의 착물 안정도상수 값 결정

Table 4의 결과는 합성된 리간드와 각 전이금속이온 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온 혼합물을 염기 표준용액으로 각각 산-염기 적정할 때 변화되는 pH값을 이용하여 BEST 프로그램으로 착화합물 안정도상수( $\log K_{ML}$ ) 값을 계산하여 수록하였다. Table 4의 결과와 같이 전이금속 이온들의  $\log K_{ML}$  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  $\log K_{ML}$  값들은 모두  $\delta_p$  값에 대하여 같은 크기순서가 전자를 밀어주는 그룹과 전자를 당기는 그룹에 따라 모두 같은 경향을 나타내었고, 대표로 Br-BHPT와 CH<sub>3</sub>-BHPT의  $\log K_{CuL}$  값은 20.89와 23.65로 2.76정도의 차이를 나타내었다. 일반적으로 전이금속(II) 착화합물의 안정도상수 값의 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 Irving-Williams 계열의 순서와 잘 일치하였다(Belaid 등, 2007).

치환기가 다른 N<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>계 리간드의 경우에 각 금속(M<sup>2+</sup>)이온의  $\log K_{ML}$  값은  $\log \beta_p$  값의 크기순서와 같이 Br-BHPT < Cl-BHPT < H-BHPT < CH<sub>3</sub>O-BHPT < CH<sub>3</sub>-BHPT로 나타났다. 그 이유는 음의  $\delta_p$  값을 나타내는 CH<sub>3</sub>O-BAP와 CH<sub>3</sub>-BAP의 메톡시기와 메틸기는 전자를 밀어 주어 페놀의 히드록시기 산소에 전자

**Table 4.** Stability constants( $\log K_{ML}$ ) for Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) complexes of BHET ligands in water at 25 °C and  $\mu=0.1$  (KNO<sub>3</sub>)

Ligand · 3HCl	Metal ion					
	$\log K_{ML}$					
	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)	Co(II)	Pb(II)	Cd(II)
Br-BHPT	20.89	18.87	18.52	18.11	16.85	17.15
(Br-BHET)*	21.11	19.01	18.55	18.11	17.51	17.24
Cl-BHPT	21.53	19.05	18.75	18.21	17.38	17.42
(Cl-BHET)*	21.57	19.11	18.77	18.25	17.81	17.33
H-BHPT	21.77	19.77	19.83	18.39	18.02	17.92
(H-BHET)*	20.55	18.35	18.16	18.33	18.18	18.16
CH <sub>3</sub> O-BHPT	22.02	20.24	19.84	18.69	18.61	18.26
(CH <sub>3</sub> O-BHET)*	21.35	18.77	18.22	18.32	18.90	18.88
CH <sub>3</sub> -BHPT	23.65	20.77	19.85	18.76	19.56	19.07
(CH <sub>3</sub> -BHET)*	22.33	18.79	18.60	18.55	19.20	19.00
3OH-BHPT	7.83	7.85	7.82	7.82	7.77	7.75

\*Ref. (Kim et al., 2010)

밀도가 증가하게 되어 염기도를 증가시켜 금속(II) 이온들과 착물을 잘 생성하기 때문으로 생각된다. 또한 Table 4에서 BHET와 BHPT의 경우 Cu(II)착물의 K<sub>ML</sub>값은 Cu(II)-BHET가 Cu(II)-BHPT 보다 큰 값을 나타내었다. 본 연구와 같이 탄소사슬을 에틸기와 프로필기를 가지는 리간드들의 K<sub>ML</sub>값에 대한 연구는 탄소사슬에서 에틸기와 프로필기의 수가 서로 다른 여러 형태의 폴리아민 리간드(N<sub>4</sub>)들과 Cu(II)착물의 K<sub>ML</sub>값에 미치는 영향에 대한 연구가 보고되었다(Cabiness와 Margerum, 1969). 이때 중금속(II)이온과 화학구조 모양이 다른 리간드가 착물의 K<sub>ML</sub>값은 착물이 생성될 때 착물 고리형성에 유연성이 에틸기와 프로필기가 서로 다르기 때문에 킬레이트 효과에 영향을 주기 때문에 다른 값을 나타내게 된다(Walkwiak

등, 1986; Ercorani 등, 1981). 그러나 Table 4에서 3OH-BHPT의 logK<sub>ML</sub>값은 금속(M<sup>2+</sup>)이온에 따라 7.75~7.82으로 H-BHPT에 비해 매우 작은 값들을 나타내었고, 4OH-BHPT 경우는 계산된 logK<sub>ML</sub>값이 너무 작은 값들을 나타내어 logK<sub>ML</sub>값으로 의미가 없어 생략하였다. 이때 3OH-BHPT와 4OH-BHPT의 logK<sub>ML</sub>값이 작은 것은 첫째, 리간드의 양성자 해리가 네 단계와 세 단계로 일어나기 때문에 금속(II)이온과 착화합물을 생성할 수 있는 리간드의 자릿수가 줄었고, 둘째, logK<sub>2</sub><sup>H</sup>값이 8.03과 10.53 이상에서 일어나기 때문에 금속(II)이온은 리간드와 착물을 생성하기보다 OH<sup>-</sup>와 반응하여 수산화물로 침전을 하기가 더 용이하기 때문이다(Gehm와 Bregman, 1976).

Fig. 6에서는 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd

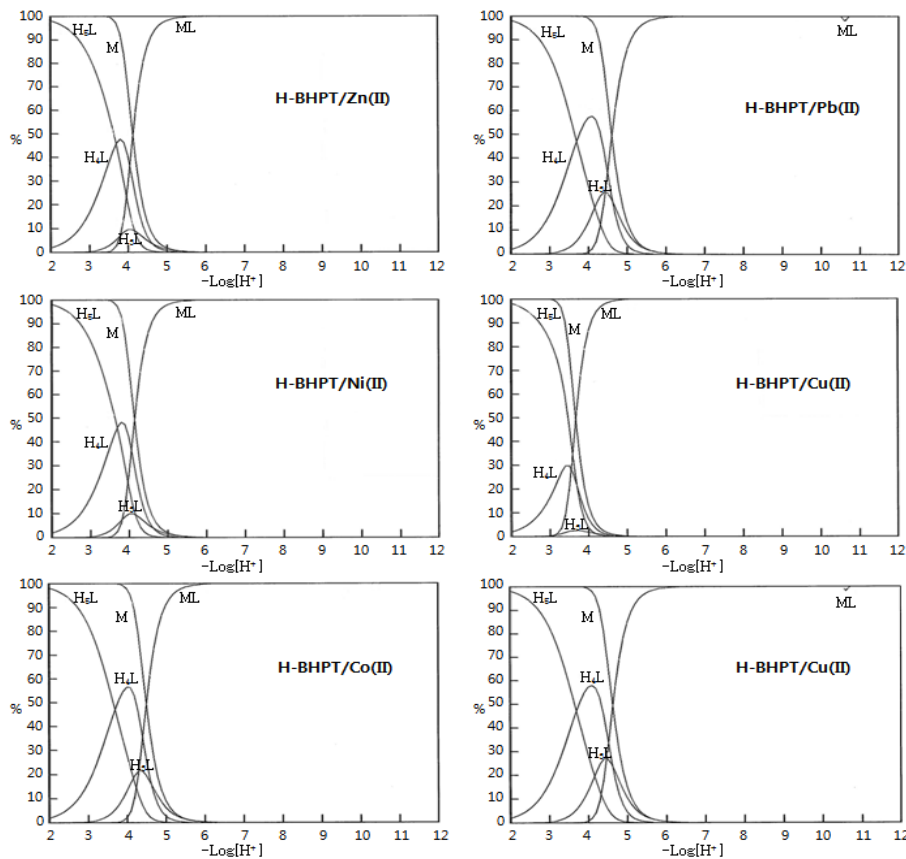
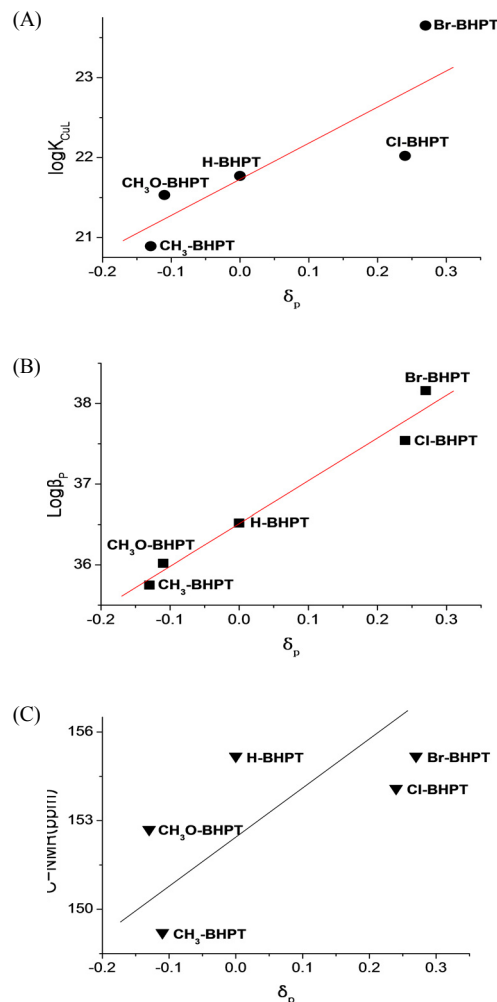


Fig. 6. Species molar concentration relative of H-BAP in water having a= 1:1 molar ratio of H-BHPT/Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) as function of -LOG[H<sup>+</sup>].

(II) 및 Pb(II) 금속이온과 H-BHPT 용액을 염기로 산-염기 적정을 할 때 생성되는 각종 화학종 분포 곡선을 대표로 나타내었다. 결과에서 보면 pH 3.0 이하의 산성 용액에서는 H-BHPT 리간드의 양성자 해리와 중금속(II)이온과 착물생성이 어렵기 때문에 H<sub>3</sub>L이 주 화학종으로 모든 시료에 존재하고 있다. 그러나 H<sub>4</sub>L은 Cu(II)이온과 H-BHPT 혼합물 경우 pH 3.3 정도에서 30% 정도로, H<sub>3</sub>L은 pH 3.5에서 아주 소량 분포하고, pH 3.8 이상에서는 ML 착물이 생성된다. 그러나 Co(II), Ni(II) 및 Zn(II)의 경우 H<sub>4</sub>L는 pH 3.8 근처에서 48~57% 정도의 분포율을 나타내고, H<sub>3</sub>L 화학종은 pH 4.0~4.4 사이에서 10~20% 범위로 소량 분포하고 있다. 이때 ML 착물은 pH 4.2~4.5 사이에서 생성된다. 또한 Cd(II)와 Pb(II)이온의 경우는 H<sub>4</sub>L 및 H<sub>3</sub>L가 pH 4.0~4.4 사이에 주로 분포함을 알 수 있고, ML 착물 생성은 pH 4.7 이상에서 만들어지는 것을 볼 수 있다. 결과적으로 착물 생성이 유리한 금속(II)이온은 낮은 pH에서 ML 착물을 생성하여 큰 logK<sub>ML</sub> 값을 나타내고, 양성자와 금속이온 사이에 경쟁반응 때문에 착물 생성이 불리한 금속(II)이온은 ML 착물을 높은 pH에서 생성하기 때문에 상대적으로 작은 logK<sub>ML</sub> 값을 나타낸다.(Lin 등, 2002)

Fig. 7의 (A)는 Table 2에서 페놀의 히드록시기 탄소의 화학적 이동( $\delta_{C-O}$ )값, (B)는 Table 3의 양성자 총괄해리상수( $\log \beta_p$ )값을, (C)는 Table 4의 착물 안정도상수( $\log K_{CuL}$ ) 값들 중에서 대표로 Cu(II)이온의 착물 안정도 상수( $\log K_{CuL}$ ) 값을 선택하여 *para* Hammett 치환기 상수( $\delta_p$ ) 값을 서로 비교 점사한 결과이다. Fig. 7의 결과에서  $\log \beta_p$  값과  $\log K_{CuL}$  값은  $\delta_p$  값에 대하여 반대순서로 크기순서가 나타났고,  $\delta_{C-O}$  값은 CH<sub>3</sub>O-BHPT와 H-BHPT를 제외하면  $\delta_p$  값에 대하여 같은 크기순서로 나타났다(Jerry, 1968). 이와 같은 순서 결과의 예로 페놀의 *ortho* 및 *para* 위치에 치환기(R= H-, Cl-, Br-, CH<sub>3</sub>-, CH<sub>3</sub>O-, NO<sub>2</sub>-)를 가진 다섯 자리 질소-산소 계 시프염기 리간드 SAL의 R-SAL-Mn(III) 착물들의 경우 Fig. 7의 결과와 같이  $\delta_p$  값에 대하여 R-SAL-Mn(III) 착물들의 환원전위( $E_p$ ) 값은  $\delta_p$  값에 대하여  $\log \beta_p$ 와  $\log K_{CuL}$  값과 같이 반대순서로 본 연구결과와 좋은 경향성을 나타내었다(Coleman, 1981).



**Fig. 7.** Plot of  $\delta_p$  values for Hammett substituents versus. (A) the stability constants( $\log K_{CuL}$ ) values of Cu(II) complexes of each ligand, (B) the overall protonation constants( $\log \beta_p$ ) values of each ligand, (C) <sup>13</sup>C-NMR chemical shifts( $\delta_{C-O}$  ppm) values of each ligand complexes of each ligand.

#### 4. 결론

새로운 다섯 자리 N<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>계 리간드 H-BHPT를 합성하고, 페놀성 히드록시기의 *para* 위치에 치환기로 브롬, 염소, 메톡시기 및 메틸기를 가진 Br-BHPT, Cl-BHPT, CH<sub>3</sub>O-BHPT 및 CH<sub>3</sub>-BHPT 염산염을 합

성하고, 페놀성 히드록시기의 위치가 다른 3OH-BHPT 및 4OH-BHPT 염산염도 합성하였다. 각 리간드의 합성은 C, H, N 원소분석법, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR 분광법, 적외선 분광법 및 질량분석법을 통하여 확인하였다. 합성된 N<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>계 리간드의 페놀성 히드록시기 및 이차 아민기의 양성자 단계해리상수 ( $\log K_n^H$ ) 값은 다섯 단계의 해리상수 값을 나타내었고, 계산된 각 리간드의 양성자 총괄 해리상수 ( $\log \beta_p$ ) 값은 Br-BHPT < Cl-BHPT < H-BHPT < CH<sub>3</sub>O-BHPT < CH<sub>3</sub>-BHPT 순서로 *para* Hammett 치환기상수 ( $\delta_p$ ) 값의 순서와 잘 일치하였다. 그러나 3OH-BHPT와 4OH-BHPT의 해리반응은 네 단계 및 세 단계로 나타났다. 합성한 각 리간드들과 중금속(II)이온들의 착화합물 안정도상수 ( $\log K_{ML}$ ) 값은 리간드의  $\log \beta_p$  값의 크기 순서와 같은 경향으로 나타났다. 그리고 각 전이금속(II) 이온들의  $\log K_{ML}$  값의 크기 순서는 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II)로 Irving-Williams 계열의 순서와 잘 일치하는 결과를 얻었다. 따라서 합성된 리간드들은 큰  $\log K_{ML}$  값을 가지므로 실리카겔 및 다공성 XAD 수지 같은 지지체에 리간드를 도입시켜 흡착법으로 수용액 중의 중금속(II) 이온들의 분리 및 농축 등에 이용하거나 직접 추출제로도 이용할 수 있다.

### 감사의 글

본 논문은 2010년도 대구대학교 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

- Belaid, S., Djebbar, S., Benali-Baitich, O., Khan, M., Bouet, G., 2007, Complex Formation between Manganese, Nickel, Copper and a Series of New Ligands Derived from N,N'-O-phenylenebis(salicylideneimine), *C. R. Chime*, 10, 568-572.
- Chang, B. D., Park, C. I., Kye, Y. H., Lee, I. M., 2004, Treatment of Wastewater from Plating of Copper Element Using Organic Solvent Eluent in Chelating Resin, *J. Korea Society of Waste Management*, 21(10), 913-916.
- Chen, J. H., Kao, Y. Y., Lin, C. H., Yang, F. R., 2005, Surface modification of Amberlite XAD-4 resin with D(2)EHPA by a two-step, solvent-nonsolvent procedure and the application on the separation of lead and copper ions, *Separation Science and Technology*, 39(9), 2067-2090.
- Cabbiness, D. K., Margerum, D. W., 1969, Macrocyclic Effect on the Stability of Copper(II) Tetramine Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 91(23), 6540-6541.
- Choi, K. S., 1988, Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater by Ion Exchange, *J. of Kor. Soc. Env. Eng.*, 10(1), 1-15.
- Choi, K. S., Lee, I. H., Kim, Y. N., 1991, A Study on Complex Formation of Heavy Metal Ions with N,N'-Oxalybis(salicylaldehyde hydrazone), *J. Korean Chemical Society*, 35(2), 135-139.
- Coleman, W. M., Taylor, L. T., 1978, Reversible  $\mu$ -Peroxo Complexes of Manganese(II), *Inorganica Chimica Acta*, 30, 291-293.
- Coleman, W. M., Taylor, L. T., 1980, Reactivity of Dioxxygen and Nitrogen Oxide with Manganese Complexes Containing Hexadentate Ligands, 42, 683-687.
- Coleman, W. M., Taylor, L. T., 1977, Oxygenation Studies of Manganese (II) Complexes Containing Linear Pentadentate Ligands, *Inorganic Chemistry*, 16(5), 1114-1119.
- Coleman, W. M., 1981, Relationships between Ligand Carbon-13 Chemical Shifts and Reduction Potentials of Mn(III) Complex, *Inorg. Chim. Acta.*, 53, 191-193.
- Duer, M. J., Gerloch, M., 1989, Ligand Fields from Misdirected Valency.5. Consequences for Spectral Intensity Distributions, *Inorganic Chemistry*, 28(23), 4260-4264.
- Furtsch, T. A., Taylor, L. T., 1982, An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of a Series of Manganese Complexes Containing Schiff Base Ligands, *Inorganica Chimica Acta*, 61, 211-215.
- Goswami, A., Singh, A. K., 2002, 1,8-Dihydroxy-anthraquinone anchored on silica gel: synthesis and application as solid phase extractant for lead(II), zinc(II) and cadmium(II) prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 58, 669-678.
- Gehm, H. W., Bregman, J. I., 1976, Water Resources and pollution Control, Van Nostrand Reinhold

- Company, New York, 84-131.
- Jerry, M., 1968, *Advanced Organic Chemistry: Reaction, Mechanisms and Structure*, McGraw Hill Book Company, New York, 238-245.
- Kara, D. M., Alkan, M., 2001, Selective preconcentration, separation and speciation of ferric iron in different samples using N,N'-bis(2-hydroxy-5-bromo-benzyl) 1,2-diaminopropane, *Talanta*, 55, 415-423.
- 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.
- Kim, Y. S., In, G., Choi, J. M., 2006, Solid Phase Extraction of Trace Cu (II), Mn(II), Pb(II) and Zn (II) in Water Samples with Pulverized Silika-salen(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 27(10), 1557-1561.
- Kim, Y. S., In, G., Han C. W., Choi, J. M., 2005, Studies on synthesis and application of XAD-4- salen resin for separation and determination of trace elements by solid phase extraction", *Microchemical Journal* 80, 151-157.
- Kilic, E., Koseoglu, F., Basgut, O., 1994, Protonation constants of some pyridine derivatives in ethanol-water mixtures, *Anal. Chim. Acta*, 294, 215-220.
- Kim, S. D., Lee, H. W., Seol, J. M., 2010, Synthesis of New Nitrogen-Oxygen(N<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>) Pentadentate Ligands and the Substituent Effect on the Stability Constants of the Heavy(II) Metal Complexes, *J. of the Environmental Science*, 19(7), 849-860.
- Kim, S. D., Song, C. I., Kim, J. K., Kim, J. S., 2004, Synthesis of Schiff-Base Ligands and Determination of Stability Constants of Their Transition Metal(II) Complexes, *J. of the Environmental Science*, 13(9), 835-843.
- Kolis, J. W., Hamilton, D. E., Kildahl, N. K., 1979, Nickel(II) and Copper(II) Complexes Linear Pentadentate Ligands Derived from Substituted o-Hydroxyaceto- and o-Hydroxybenzophenones, *Inorganic Chemistry*, 18(7), 1826-1660.
- Kohli, R. K., Gopalakrishnan, K., Bhattacharya, P. K., 1980, Study of  $\pi$  Interaction in Metal-Schiff Base Complexes, *J. inorg. nucl. Chem.*, 43,331-333.
- Koseoglu, F., Kilic, E., Canel, E., Yilmaz, N., 1994, Protonation constants of some substituted salicylideneanilines in ethanol-water mixtures, *Anal. Chim. Acta*, 293, 87-94.
- Koseoglu, F., Kilic, E., Uysal, D., 1995, Protonation constants of some substituted 2-hydroxy-1-naphthalideneanilines in dioxan-water mixtures, *Talanta*, 42, 1875-1882.
- Lee, J. S., Choi, B. S., 2008, A Study on the Separation and Determination of The Rare Earth Elements by the AG®50W-X8 Cation Exchange Resin, *Analytical Science & Technology*, 21(4), 272-278.
- Lee, J. J., Yu, Y. H., Cho, B. R., 1988, Removal of Heavy Metal Chelates by Granular Activated Carbon, *J. Kor. Soc. Env. Eng.*, 10(2), 25-30.
- Lin, H. K., Wang, X., Su, X., Zhu, S. R., Chen, Y. T., 2002, Synthesis and Thermodynamic properties of Novel Tripod Ligands and Their Cobalt(II), Nickel (II), Copper(II) and Zinc(II) Complex, *Trans. Metal. Chem.*, 27, 384-389.
- Martell, A. E., Motekaitis, R. J., 1992, *Determination and Use of Stability Constants*. 2nd Ed. VCH, N. Y., 7-24.
- Masahiko, M., Takeo, T., 1999, Novel sorbent extraction technique using a chelating agent impregnated porous PTFE filter tube: preconcentration of In(III) with a bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate (HDEHP) loaded porous PTFE filter tube, *Anal. Commun.*, 36, 185-188.
- Motekaitis, R. J., Martell, A. E., 1992, Stabilities of Metal Complexes of the Meso and SS Isomers of Oxydisuccinic Acid. *Inorganic Chemistry*, 31, 11-15.
- 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.
- Tchobanoglous, G., 1988, *Waste Engineering 2nd.*, McGraw-Hill, 201-215.