

치환기를 가진 질소-산소(N_2O_2)계 네 자리 리간드의 합성과 중금속(II)이온 착화합물의 안정도상수 결정

김선덕* · 설종민

대구대학교 화학·응용화학과

(2011년 11월 30일 접수; 2012년 1월 17일 수정; 2012년 2월 20일 채택)

Syntheses of Tetradentate Nitrogen-Oxygen(N_2O_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 30 November, 2011; revised 17 January, 2012; accepted 20 February, 2012)

Abstract

Novel N_2O_2 tetradentate ligands, H-3BPD and H-2BPD were synthesized. Hydrochloric acid salts of Br-3BPD, Cl-3BPD, Br-2BPD and Cl-2BPD having Br and Cl substituents at the *para* position of the phenol hydroxyl group, were synthesized. The ligands were characterized by C, H, N atomic analysis, 1H NMR, ^{13}C NMR, UV-visible, and mass spectra. The proton dissociation constants ($\log K_n^H$) of the phenol hydroxyl group and secondary amine of the synthesized N_2O_2 ligands were shown by four step wise values. The orders of the calculated overall proton dissociation constants ($\log \beta_p$) were Br-3BPD < Cl-3BPD < H-3BPD in case of 3BPD and Br-2BPD < Cl-2BPD < H-2BPD in case of 2BPD respectively. The order agreed well with that of *para* Hammett substituent constants (δ_p). The stability constants ($\log K_{ML}$) of the complexes between the synthesized ligands and transition metal(II) ions agreed with the order of $\log \beta_p$ of the ligands. The order of the $\log K_{ML}$ value of the each transition metal (II) ion was Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II), which agreed well with that of Irving-Williams series.

Key Words : N_2O_2 pentadentate ligands, Overall proton dissociation constants, Stability constants

1. 서론

질소-산소(N_2O_2)계 네 자리 시프염기 리간드는 분자 중에 작용기로 이민기와 페놀성 히드록실기($p-OH^+$)를 각각 두개씩 가지고 있다. 따라서 질소-산

소(N_2O_2)계 리간드들 중에서 에틸렌기를 가진 salen (N,N'-bis(salicylidene)-ethylenediimine)의 경우 분자 내의 페놀성 히드록실기는 전이금속(II, III)이온들과 이온결합을 생성하고, 이민기의 질소는 배위결합을 이룬다. 이들 화합물들은 전기화학적(Chjo 등, 1991; Soleymanpour 등, 2008) 및 분광학적 특성(Joseph 등, 1985; Rabie 등, 2008)을 가지고 있기 때문에 반응촉매(Katsuki, 1994; Canail과 Dherrington, 1998) 및 추출제(Lee 등, 2005) 등으로 응용되어 왔다.

*Corresponding author : Sun-Deuk Kim, Department of Chemistry and Applied Chemistry, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea
Phone: +82-53-850-6444
E-mail: sdk@daegu.ac.kr

또한 salen 분자의 탄소사슬의 길이 및 사슬가지 형태 변화를 주거나 페놀기의 *ortho*, *meta* 및 *para* 위치에 치환된 NO₂-, Cl-, Br-, CH₃-, CH₃O-, C₂H₅-의 화학종들도 합성되어져 보고된 바가 있다(Yearwood 등, 2002; Gupta 와 Sutar, 2008). 프로필기를 가진 시프염기 salpn(N,N'- bis(salicylidene)propylenediamine)와 탄소사슬의 고리에 메틸기 가지를 가진 salen - Me(N,N'-bis(2-hydroxyacetophenone-1,2-propanediamine) 경우는 Cu(II) 및 Ni(II) 착화합물에 대한 전기화학적 및 분광학적 특성(Chjo 등, 1997)와 Cu(II) 이온 추출제로 이용 연구 등이 보고되고 있다(Fathi 등, 2008).

시프염기 형태의 리간드는 전이금속(II)들과 착화합물을 잘 생성하기 때문에 다양한 분야에 응용성을 가지고 있지만 강산성 수용액에서 이민기(-C=N-)가 해리되는 단점을 가지고 있어 산성 수용액에서 전이금속(II)이온들과 착화합물 생성 연구에 어려움이 따른다. 그러나 만약 환원제를 사용하여 시프염기 리간드의 이민기를 이차 아민기로 환원시키면 강산성 수용액에서도 리간드가 안정하게 되어 산성 수용액에 혼합물로 존재하는 각종 중금속(II) 이온들과의 안정도 상수결정, 추출 및 분리연구 등에 활용 범위가 넓어질 것이다.

최근에는 다양한 치환기 Cl-, Br-, CH₃-, 및 CH₃O-를 가진 시프염기 salen의 이민기를 환원시켜 수용액 중의 각종 전이금속(II) 이온들과의 안정도 상수결정

에 대한 연구도 보고되었다(Kim과 Jin, 2006). 또한 치환기를 가지지 않은 salpn의 경우는 이민기를 환원시켜 Re(V) 착화합물의 X-선 연구(Pillai 등, 1994) 및 각종 전이금속(II)이온들과의 안정도 상수결정 연구는 있으나 salpn의 페놀기에 치환기를 가진 화합물의 착화합물의 합성에 대한 연구 결과는 보고된 바 없다(Kim 등, 1998). salen-Me 경우도 이민기를 환원시켜 수용액 중에서 Fe(III)이온 분석에 관한 연구는 있으나 전이금속(II)이온들과의 안정도 상수결정 및 치환기 효과에 관한 연구는 보고된 예가 아직 없다(Kara와 Alkan, 2001).

본 연구에서는 리간드 분자 중에 탄소사슬로 n-프로필기를 가진 salpn의 이민기를 환원시켜 3BPD계열의 리간드 N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-1,3-propanediamine(H-3BPD)를 합성하고, 페놀기의 5-위치에 치환기로 Br- 및 Cl-기를 가진 리간드 N,N'-bis(5-bromo-2-hydroxybenzyl)-1,3-propanediamine(Br-3BPD) 및 N,N'-bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)-1,3-propanediamine(Cl-3BPD)을 합성하였다. 또한 탄소사슬이 가지형의 프로필기를 가진 salen-Me 리간드의 이민기를 환원시켜 2BPD 계열의 N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-1,2-propanediamine(H-2BPD)를 합성하고, 3BPD계열과 같이 페놀의 5-위치에 치환기로 Br- 및 Cl-기를 가진 리간드인 N,N'-bis(5-bromo-2-hydroxybenzyl)-1,3-propanediamine(Br-2BPD) 및 N,N'-(5-chloro-2-hydroxybenzyl)-1,3-propanediamine(Cl-2BPD)도 합성하였

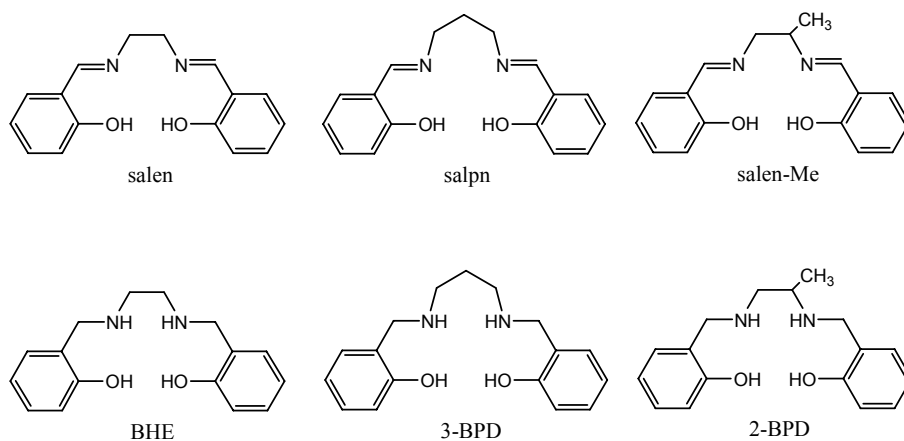


Fig. 1. The chemical structure of N₂O₂ ligands used in this study.

다. 합성된 3BPD 및 2BPD 계열의 각 리간드들의 양성자 해리상수(logK_n^H)와 각 리간드들과 전이금속(II) 계열의 중금속 이온들인 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) 및 Cd(II)들의 착화합물 안정도상수(logK_{ML}) 값은 산-염기 적정 법으로 적정하여 변화되는 pH값을 이용하여 계산하였다. 계산된 3BPD 및 2BPD 계열의 단계 양성자 해리상수 값과 중금속 이온들 간의 착화합물 안정도상수 값들이 분자 중에 탄소사슬로 직쇄상의 에틸기를 가진 BHE계열과 탄소사슬 길이 및 형태 그리고 치환기 종류에 따라 서로 어떤 상관관계를 나타내는가를 비교 검토하였다. 따라서 본 연구에서 얻은 결과는 질소-산소(N₂O₂)계 리간드를 이용하여 수용액에 혼합물로 존재하는 각종 전이중금속(II)이온의 추출 및 분리 등에 응용할 수 있다. Fig. 1에는 본연구와 관련된 리간드들의 화학구조식을 나타내었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기기

실험에 사용한 메탄올 및 에탄올 등 유기용매는 Fluka(Buchs, Switzerland, purum grade)제품을 사용하였고, 리간드 합성에서 사용되는 1,3-diaminopropane, 1,2-diaminopropane 및 5-chloro-salicylaldehyde는 Acros Organics(Japan, purum grade)제 시약을 사용하였으며, 5-bromo-salicylaldehyde 및 salicylaldehyde는 Aldrich(USA, purum grade)제와 sodium

tetrahydroborate(NaBH₄)는 Fluka(Buchs, Switzerland, purum grade)제 시약을 사용하였다.

합성된 각 리간드의 화학적 특성실험에 사용된 각종 기기에서 전자흡수 스펙트럼은 Molton Roy(USA)사의 Genesys II UV-visible 분광광도계를 사용하였으며, 적외선 흡수 스펙트럼은 Bruker(USA)사의 ALPHA FT-IR 분광광도계를 이용하였다. ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼은 Varian(USA)사의 Mercury 300 NMR 분광기를 이용하였고, 질량스펙트럼은 Shimadzu(Japan)사의 GCMS-QP2010을 이용하였다. 그리고 C.H.N 원소분석은 Elementar(Germany)사의 Vario EL을 이용하여 분석 하였다. 합성에 사용된 냉각각반기는 Aldrich(USA)사의 SK-12D를 사용하였으며, 증류수는 초 순수 증류수제조기 Millipore(USA)사의 Milli-Q plus를 사용하여 제조하였다. 그리고 산-염기 적정은 Metrohm(Switzerland)사의 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 적정실험을 시행하였다.

2.2. 리간드 합성

각 리간드의 합성은 1,3-diaminopropane 및 1,2-diaminopropane에 salicylaldehyde, 5-bromo-salicylaldehyde 및 5-chloro-salicylaldehyde를 사용하였다. H-3BPD, Br-3BPD 및 Cl-3BPD의 합성과정은 Fig. 2에 나타내었고, H-2BPD, Br-2BPD 및 Cl-2BPD

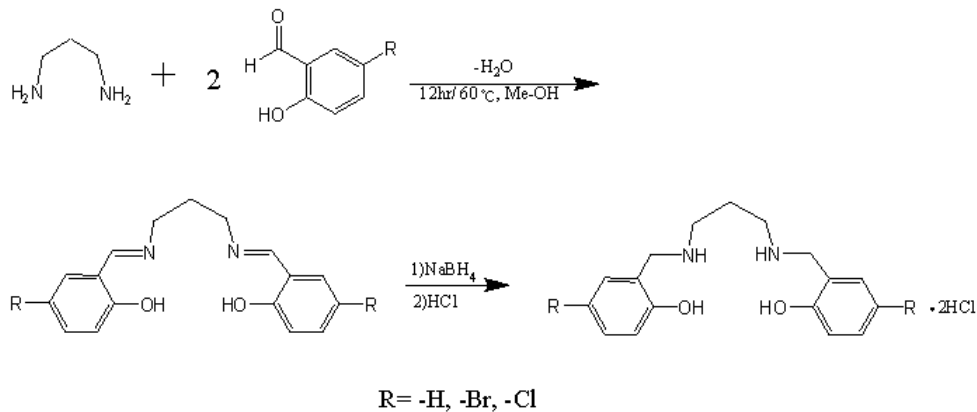


Fig. 2. Syntheses of H-3BPD, Br-3BPD and Cl-3BPD.

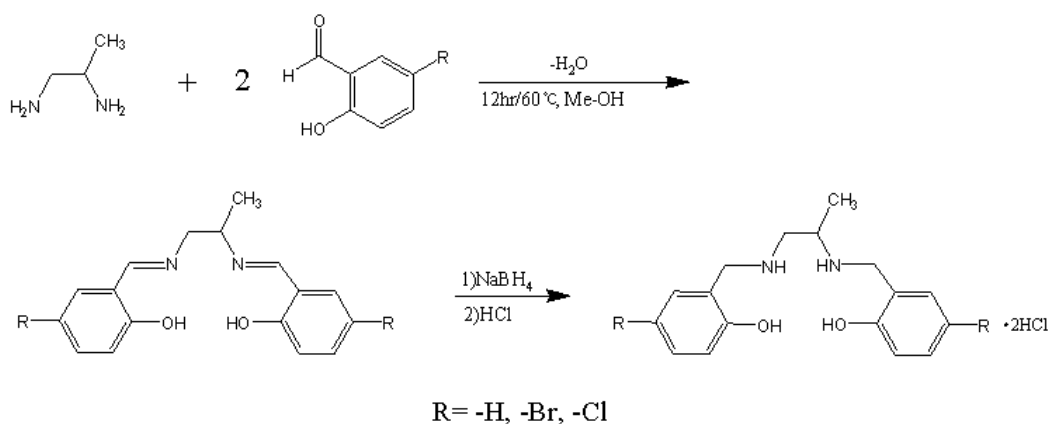


Fig. 3. Syntheses of H-2BPD, Br-2BPD and Cl-2BPD.

의 합성과정은 Fig. 3에 나타내었다.

N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-1,3-propanediamine(H-3BPD) · 2HCl 합성

Yield : 45% Anal. Calc. for $C_{17}H_{24}Cl_2N_2O_2 \cdot 2HCl$: C, 56.83; H, 6.73; N, 7.80; Cl, 18.89; O, 8.91. Found: C, 56.68; H, 6.82; N, 7.88%.

N,N'-bis(5-bromo-2-hydroxybenzyl)-1,3-propanediamine(Br-3BPD) · 2HCl 합성

Yield : 47% Anal. Calc. for $C_{17}H_{22}Br_2Cl_2N_2O_2 \cdot 2HCl$: C, 39.49; H, 4.29; N, 5.42; Br, 30.91; Cl, 13.71; O, 6.19. Found: C, 39.34; H, 5.01; N, 5.50%.

N,N'-bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)-1,3-propanediamine(Cl-3BPD) · 2HCl 합성

Yield : 47% Anal. Calc. for $C_{17}H_{22}Cl_4N_2O_2 \cdot 2HCl$: C, 47.69; H, 5.18; N, 6.54; Cl, 33.12; O, 7.47. Found: C, 47.71; H, 5.20; N, 6.46%.

N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-1,3-propanediamine(H-2BPD) · 2HCl 합성

Yield: 45% Anal. Calc. for $C_{17}H_{24}Cl_2N_2O_2 \cdot 2HCl$: C, 56.83; H, 6.73; N, 7.80; Cl, 19.73; O, 8.91. Found: C, 56.80; H, 6.83; N, 7.84%.

N,N'-bis(5-bromo-2-hydroxybenzyl)-1,2-propanediamine(Br-2BPD) · 2HCl 합성

Yield : 47% Anal. Calc. for $C_{17}H_{22}Br_2Cl_2N_2O_2 \cdot 2HCl$: C, 39.49; H, 4.29; N, 5.42; Br, 30.91.

N,N'-bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)-1,2-propanediamine(Cl-2BPD) · 2HCl 합성

Yield: 46% Anal. Calc. for $C_{17}H_{22}Cl_4N_2O_2 \cdot 2HCl$: C, 47.69; H, 5.18; N, 6.54; Cl, 33.12; O, 7.47. Found: C, 47.71; H, 5.20; N, 6.45%.

2.3. 리간드의 양성자 단계해리상수 결정

합성한 H-3BPD · 2HCl와 H-2BPD · 2HCl 이외에 페놀의 *para* 위치에 Br과 Cl를 가진 Br-3BPD · 2HCl, Cl-3BPD · 2HCl, Br-2BPD · 2HCl 및 Cl-2BPD · 2HCl 리간드들과의 양성자 단계해리상수($\log K_n^H$)는 각 리간드를 수용액에 녹여 최종농도가 1.0×10^{-3} M 이 되도록 하였다. KOH 표준염기용액은 0.1M 농도를 사용하여 적정 중에 변화되는 수소이온농도($[H^+]$)를 각각 전위차 적정을 하여 계산하였다. 적정액 시료의 이온세기(μ)는 0.1M KNO_3 로 0.1이 되도록 조절하였고, 적정용액의 내부에 존재하는 O_2 와 CO_2 의 영향을 줄이기 위해 질소기류를 통과시키면서 적정하였다. 각 리간드들의 양성자 단계해리상수 값의 계산은 적정 중에 측정된 pH 값을 Fortran77로 만들어진 PKAS 프로그램을 사용하여 계산하였다(Martell과 Motekaitis, 1992). 이때 리간드의 양성자 단계해리상수 값의 계산에 필요한 물의 이온 곱(K_w)은 $10^{-13.78}$ 값을 사용하여 계산하였다(Motekaitis와 Martell, 1992).

2.4. 중금속(II) 이온과의 안정도 상수 결정

적정 법에 의한 합성된 질소-산소(N_2O_2)계 네 자리

염산염 리간드와 전이금속(II) 이온들과의 안정도 상수 측정은 양성자 단계해리상수 실험과 같이 적정 중에 변화되는 수소이온농도 값을 이용하여 BEST 프로그램으로 착화합물 안정도상수 값을 계산하였다. 착화합물 안정도상수 값을 계산할 때 사용되는 기본 값으로 리간드 농도, KOH의 농도와 부피, 용액의 초기 부피, 양성자 해리단계 수, 용매의 pK_w 값, CO₂의 퍼센트 및 적각 된 염기의 부피에 따른 pH의 변화 값을 대입하여 α_{H^+} 값이 0.01 이하의 값을 얻어낸다. 그리고 컴퓨터 연산자는 적정곡선으로부터 얻은 평형 값을 입력하여 K_{ML} 값을 10×10^{-3} 씩 반복하여 증가시키면서 α_{H^+} 값을 보정하고, BEST 프로그램을 사용하여 계산하여 착화합물의 안정도상수 값을 얻었다(Martell과 Motekaitis, 1992). 그리고 앞으로 합성된 각 리간드의 염산염 표시는 생략하기로 한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 질소-산소 계 네 자리 리간드의 합성

질소-산소(N₂O₂)계 네 자리 리간드인 H-3BPD와

H-2BPD 염산염을 합성하고, 페놀의 *para* 위치에 치환기 Br-과 Cl-를 가진 Br-3BPD, Cl-3BPD Br-2BPD 및 Cl-2BPD 염산염도 합성하였다. 합성한 각 리간드들의 C, H, N 원소분석 실험값과 계산 값은 재료 및 방법의 리간드합성 부분에 수록하였고, 전자 및 적외선 흡수 스펙트럼, ¹H NMR, ¹³C NMR 및 질량 스펙트럼의 결과는 Table 1에 수록하였다.

합성한 리간드의 C, H, N 원소분석 결과는 원소분석 실험값(Found)과 계산값(Calc.)이 서로 잘 일치하였다. Table 1의 결과에서 합성한 전자 흡수 스펙트럼 결과를 보면 페놀기 때문에 극대 흡수 봉우리(λ_{max})는 Br-3BPD, Cl-3BPD 및 H-3BPD의 경우 218~229 nm 와 274~288 nm 범위에서 두 개의 봉우리가 나타났고, Br-2BPD, Cl-2BPD 및 H-2BPD 경우는 페놀기 때문에 극대 흡수봉우리(λ_{max})가 217~225nm 와 276~288nm 범위에서 두 개의 봉우리가 나타났다. 이들 두 개의 흡수봉우리는 페놀성 히드록실기와 아민기의 $n \rightarrow \pi^*$ 전자전이와 벤젠의 방향족 이중결합에 의한 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전자 전이에 때문에 나타나는 봉우리이다

Table 1. UV-visible, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, GC/Mass and IR spectral data of Br-3BPD, Cl-3BPD, H-3BPD, Br-2BPD, Cl-2BPD and H-2BPD ligand compounds

Compound	UV-visible	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	GC/Mass	IR
	λ $^{H_2O}_{max}$ nm(ϵ)				
Br-3BPD	227(17,500), 288(5,100)	1.99(s, 1H), 2.98(s, 2H), 4.04(s, 2H), 6.71(d, 1H), 7.29(m, 2H)	22.34, 43.92, 46.46, 111.47, 117.52, 119.34, 134.15, 134.24, 154.62	442(M ⁺), 185(base)	3142(ν N-H), 1562(δ N-H), 3295(ν O-H), 1591, 1457(ν C=C), 580-650(ν C-Br)
Cl-3BPD	229(12,300), 287(4,800)	1.99(m, 1H), 2.97(m, 2H), 4.05(s, 2H), 6.76(d, 1H), 7.16(m, 2H)	22.38, 43.96, 46.55, 117.08, 118.12, 118.84, 124.43, 131.28, 154.11	354(M ⁺), 141(base.)	3144(ν N-H), 1560(δ N-H), 3301(ν O-H), 1602, 1456(ν C=C), 580-650(ν C-Cl)
H-3BPD	218(15,200), 274(5,700)	1.98(s, 1H), 2.96(m, 2H), 4.06(s, 2H), 6.81(q, 2H), 7.18(q, 2H).	22.41, 43.88, 47.00, 115.71, 117.23, 120.74, 131.75, 131.93, 155.18	286(M ⁺), 107(base)	3140(ν N-H), 1556(δ N-H), 3310(ν O-H) 1598, 1454(ν C=C)
Br-2BPD	225(15,800), 286(5,900)	1.37(s, 3H), 3.22(m, 1H), 3.32(s, 1H), 4.08(q, 2H), 6.72(d, 1H), 7.18(m, 2H).	11.49, 44.62, 47.41, 47.83, 56.36, 116.98, 117.13, 124.59, 130.46, 132.02, 154.04	442(M ⁺), 185(base)	3185(ν N-H), 1568(δ N-H), 3305(ν O-H), 1594, 1458(ν C=C), 580-650(ν C-Br)
Cl-2BPD	224(11,800), 288(5,200)	1.38(s, 3H), 3.21(m, 2H), 3.32(s, 1H), 4.09(q, 2H), 6.76(d, 1H), 7.15(m, 2H)	11.58, 44.66, 47.35, 47.90, 50.74, 117.08, 118.03, 124.39, 130.99, 131.58, 154.13	354(M ⁺), 184(base)	3138(ν N-H), 1563(δ N-H), 3312(ν O-H), 1598, 1461(ν C=C), 580-650(ν C-Cl)
H-2BPD	217(17,600) 276(5,800)	1.32(s, 3H), 3.22(m, 1H), 3.33(s, 1H), 4.08(q, 2H), 6.73(d, 2H), 7.14(m, 2H).	14.48, 45.08, 47.78, 50.42, 115.70, 116.75, 120.78, 122.18, 131.01, 131.95, 155.09	286(M ⁺), 107(base)	3134(ν N-H), 1566(δ N-H), 3318(ν O-H), 1602, 1463(ν C=C)

(Lambert 등, 1987).

적외선 흡수스펙트럼의 결과에서는 시프염기의 이민기(-C=N-)가 모두 환원되어 1640~1670 cm^{-1} 근처에서 나타나던 흡수 봉우리가 나타나지 않은 것으로 보아 이민기가 아민기로 환원되었음을 알 수 있었다. Br-3BPD, Cl-3BPD 및 H-3BPD의 경우 N-H 신축진동은 3140~3144 cm^{-1} 범위에서 폭넓게 나타났고, N-H 굽힘 진동은 1556~1562 cm^{-1} 범위에서 나타났다. O-H 신축진동은 3295~3310 cm^{-1} 범위에서 넓은 봉우리가 나타났고, 방향족의 C=C 이중결합의 신축진동은 1454~1457 cm^{-1} 와 1591~1602 cm^{-1} 범위의 두 곳에서 흡수 봉우리가 나타났다. 또한 Br-2BPD, Cl-2BPD 및 H-2BPD 경우는 N-H 신축진동은 3134~3185 cm^{-1} 범위에서 폭넓게 나타났고, N-H 굽힘 진동은 1563~1568 cm^{-1} 범위에서 나타났다. O-H 신축진동은 3305~3318 cm^{-1} 범위에서 넓은 봉우리가 나타났고, 방향족의 C=C 이중결합의 신축진동은 1458~1463 cm^{-1} 와 1594~1602 cm^{-1} 범위의 두 곳에서 흡수봉우리가 나타났다. 치환기를 가진 Br-3BPD, Cl-3BPD, Br-2BPD와 Cl-3BPD의 경우 C-Br과 C-Cl의 흡수봉우리는 580~650 cm^{-1} 범위에서 넓게 나타났다(Kim과 Jin, 2006; Kim과 Seol, 2011).

^1H NMR 스펙트럼 결과는 Br-3BPD, Cl-3BPD 및 H-3BPD의 경우 각 리간드의 지방족 프로필기 중에서 중간부분 탄소의 수소 두개는 1.98~1.99 ppm에서, 양쪽 탄소의 수소 네 개는 2.96~2.98 ppm에서, 이민기가 환원된 이차 아민기의 수소는 4.04~4.06 ppm 범위에서 나타났다. 그리고 벤젠의 두 개의 수소의 경우는 6.71~6.81과 7.16~7.29 ppm 범위의 두 곳에서 나타났다. Br-2BPD, Cl-2BPD 및 H-2BPD 경우는 각 리간드들의 지방족 프로필기 중에서 메틸기는 1.32~1.38 ppm에서 단일피크로, 중간부분에서 메틸기가 붙은 탄소의 수소는 3.21~3.22 ppm 범위에서 두 개의 봉우리로, 메틸기가 없는 탄소 두개의 수소는 3.32~3.33 ppm에서 한 개의 봉우리로 나타났다. 또한 이민기가 환원된 이차 아민기의 수소는 4.08~4.09 ppm 범위에서 나타났다. 그리고 벤젠의 두 개의 수소의 경우 6.72~6.76과 7.14~7.18 ppm 범위의 두 곳에서 나타났다.

^{13}C NMR 스펙트럼 결과는 Br-3BPD, Cl-3BPD 및

H-3BPD의 경우 지방족 탄소 사슬의 탄소는 22.34~43.92 ppm 범위에서 두 개의 봉우리로 나타났고, 이민기가 환원된 탄소의 한 개 봉우리는 46.46~47.00 ppm에서, 벤젠의 탄소 봉우리는 111.47~155.18 ppm에서 여섯 개의 봉우리가 나타나어 모두 아홉 개의 봉우리들이 나타났다. Br-2BPD, Cl-2BPD 및 H-3BPD의 경우는 지방족 탄소 사슬의 탄소는 11.49~47.90 ppm 범위에서 네 개의 봉우리로 나타났고, 이민기가 환원된 탄소의 한 개 봉우리는 50.36~50.74 ppm에서, 벤젠의 탄소 봉우리는 115.70~155.09 ppm에서 여섯 개로 나타나므로 모두 열한개의 봉우리들을 나타내었다.

질량 스펙트럼의 결과 Br-3BPD의 경우는 분자이온(M^+) 봉우리가 전하 대 질량비(m/z) 값이 분자량에 해당하는 442에서 나타났고, 기준 봉우리는 4-bromo-2-methylphenol이 185에서 나타났다. Cl-3BPD의 경우는 분자이온(M^+) 봉우리가 전하 대 질량비(m/z) 값이 분자량에 해당하는 354에서 나타났고, 기준 봉우리는 4-chloro-2-methylphenol로 141에서 나타났다. H-3BPD 경우는 분자이온(M^+) 봉우리가 전하 대 질량비(m/z) 값이 분자량에 해당하는 286에서 나타났고, 기준 봉우리는 o-cresol에서 양성자 하나가 떨어져 나간 107에서 나타났다. Br-2BPD의 경우는 분자이온(M^+) 봉우리가 전하 대 질량비(m/z) 값이 분자량에 해당하는 442에서 나타났고, 기준 봉우리는 Br-3BPD와 같은 185에서 나타났다. Cl-2BPD의 경우는 분자이온(M^+) 봉우리가 전하 대 질량비(m/z) 값이 분자량에 해당하는 354에서 나타났고, 기준 봉우리는 N'-(3-chlorobenzyl)ethane-1,2-diamine로 184에서 나타났다. H-2BPD의 경우는 분자이온(M^+) 봉우리가 전하 대 질량비(m/z) 값이 분자량에 해당하는 286에서 나타났고, 기준 봉우리는 H-3BPD와 같은 107에서 나타났다.

위에서 고찰한 C, H, N 원소분석, ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR 분광법, 적외선 분광법 및 질량분석법의 결과로부터 네자리 N_2O_2 계 리간드 Br-3BPD, Cl-3BPD, H-3BPD, Br-2BPD, Cl-2BPD 및 H-2BPD의 합성을 확인할 수 있었다.

Table 2에는 Br-3BPD, Cl-3BPD 및 H-3BPD 경우와 Br-2BPD, Cl-2BPD 및 H-2BPD 리간드들의 페놀

성 히드록실기 탄소의 ¹³C-NMR 화학적 이동(δ C-O) 값과 방향족 화합물의 *para* Hammett 치환기상수(δ_p) 값의 크기를 함께 나타내었다(Coleman, 1981; Jerry, 1968). Table 2의 결과에서 δ C-O의 화학적 이동 값의 크기순서는 H-2BPD > Cl-2BPD > Br-2BPD로 *para* Hammett 치환기상수(δ_p) 값 크기순서의 역순으로 잘 일치하여 나타났으나, H-3BPD > Br-3BPD > Cl-3BPD로 계열은 Br-3BPD와 Cl-3BPD의 순서가 바뀌어 나타났다.

Table 2. Pertinent data on *para* Hammett substituents δ values(δ_p) and ¹³C-NMR chemical shifts(δ C-O)

Ligand	δ_p	δ C-O(ppm)
Br-3BPD · 2HCl	0.27	154.62
Br-2BPD · 2HCl		154.04
Cl-3BPD · 2HCl	0.24	154.11
Cl-2BPD · 2HCl		154.13
H-3BPD · 2HCl	0.00	155.18
H-2BPD · 2HCl		155.09

3.2. 전위차 적정법에 의한 리간드의 양성자 해리상수 결정

합성된 리간드들의 양성자 해리상수 값은 KOH 표준용액으로 전위차 적정할 때 리간드에 첨가된 양성자의 해리반응 때문에 변화되는 수소이온농도[H⁺] 값으로부터 계산된다.

Fig. 4와 5는 Br-3BPD, Cl-3BPD와 H-3BPD 염산염과 Br-2BPD, Cl-2BPD와 H-2BPD 염산염을 KOH 염기 표준용액으로 적정할 때 용액의 pH가 증가함에 따라 리간드의 양성자가 해리될 때 생성되는 각종 화학종의 분포를 곡선이다.

Fig. 4와 5의 결과에서 나타나는 봉우리들은 3BPD와 2BPD의 페놀성 수산기와 이차 아민기에 첨가된 각각 두개의 양성자들이 해리될 때 단계별로 생성되는 각종 H₄L, H₃L, H₂L, HL 및 L 화학종들을 나타내었다. Fig. 4의 Br-3BPD, Cl-3BPD와 H-3BPD의 양성자 해리 봉우리 특징을 서로 비교하여 보면 H₄L 해리 봉우리는 pH 4.0 이하에서 나타났고, H₃L 해리 봉우리는 pH 4.8~5.5 범위에서, H₂L 해리 봉우리는 pH

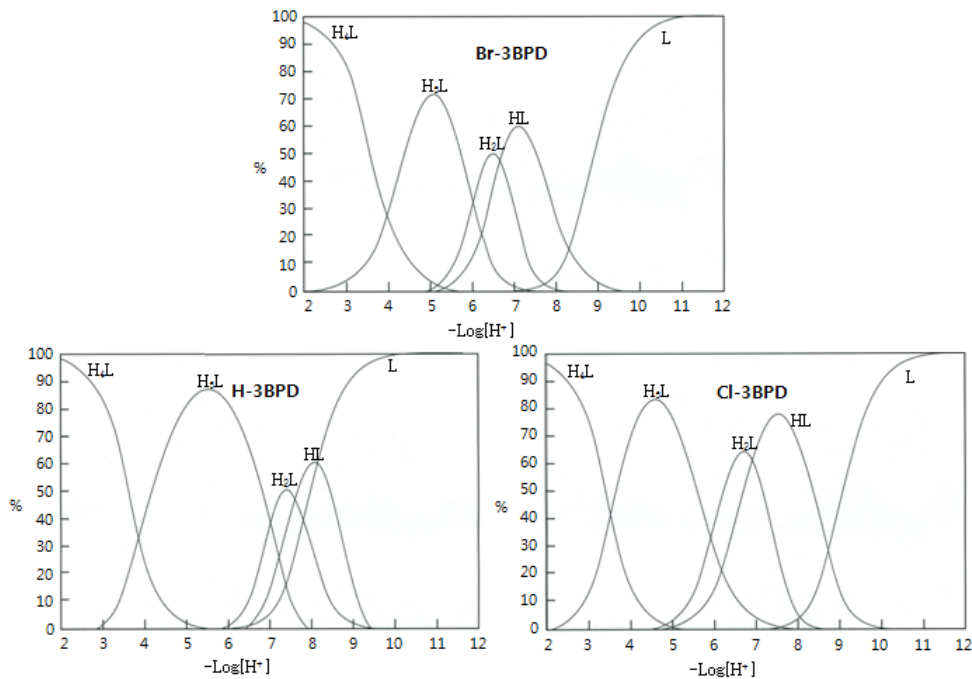


Fig. 4. Relative concentrations of Br-3BPD, Cl-3BPD and H-3BPD ligands species formed as a function of $-\log[H^+]$ in water.

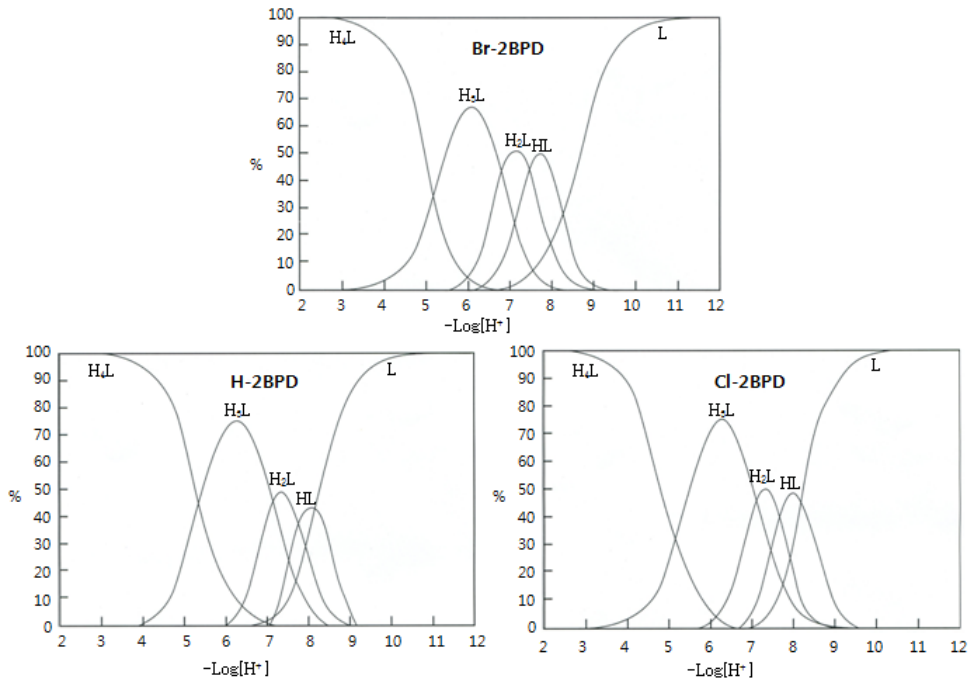


Fig. 5. Relative concentrations of Br-2BPD, Cl-2BPD and H-2BPD ligands species formed as a function of $-\log[H^+]$ in water.

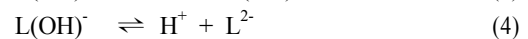
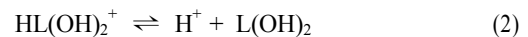
6.5~7.5 범위에서, HL 해리 붕우리는 pH 7.2~7.8 사이의 범위에서 나타났다. 양성자가 완전히 해리된 $L(L^{2-})$ 붕우리는 pH 10 이상에서에서 볼 수 있다.

Fig. 5의 Br-2BPD, Cl-2BPD와 H-2BPD의 양성자 해리붕우리 특징을 3BPD의 경우와 같이 H_4L 와 $L(L^{2-})$ 해리붕우리는 3BPD 경우와 같이 pH 4.0이하와 pH 10이상에서에서 나타났고, H_3L 해리붕우리는 pH 6.0~6.4 범위에서, H_2L 해리 붕우리는 pH 7.2~7.4 범위에서, HL 해리붕우리는 pH 7.8~8.0 범위에서 나타났다.

Fig. 4와 5의 결과에서 H_4L , H_3L , H_2L , HL 및 L 화학종들은 3BPD와 2BPD를 염기 표준용액으로 적정할 때 네 단계로 일어나는 양성자해리 과정에서 생성되는 화학종이므로 다음과 같이 표현된다. L은 3BPD와 2BPD 리간드이고, 첨가되어 있는 양성자는 H로 표현하였다. 따라서 적정 중에 생성되는 각종 화학종에서 H_4L 은 $H_2L(OH)_2^{2+}$, H_3L 은 $HL(OH)_2^+$, H_2L 은 $L(OH)_2$, HL은 $L(OH)^-$, L은 L^{2-} 로 표현할 수 있다. 여기서 H_2 의 하첨자 2는 이차 아민기에 HCl 염산염 형

태로 첨가된 두 개의 HCl염을 생략하고 두개의 양성자만을 표현하였고, $(OH)_2$ 의 하첨자 2는 페놀의 히드록실기 두 개를 나타낸다. 따라서 양성자 단계해리 반응식은 이차 아민기에 HCl염이 첨가되어 있는 상태이므로 첨가된 HCl염 표기를 생략하면 다음과 같이 네 단계로 나타낼 수 있다.

위의 양성자 단계해리 반응식은 적정이 진행됨에 따라 먼저 이차 아민기에 첨가되었던 두 개의 양성자가 낮은 pH에서 먼저 두 단계로 해리되고, 다음으로 pH 8.99 이상의 높은 pH에서 페놀성 히드록실기의 양성자 두개의 해리가 일어나는 다음과 같은 네 단계 해리반응을 나타낸 것이다.



이때 페놀성 히드록실기의 양성자 해리반응($p-O^- +$

H⁺)이 pH 8.99 이상의 높은 pH에서 양성자 해리가 일어나는 이유는 페놀성 히드록실기의 해리평형상수 (pKa) 값이 큰 염기도 값을 가지기 때문이다(Parsons 와 Rochester, 1975).

Table 3에는 3BPD와 2BPD 각 리간드용액을 염기 표준용액으로 적정할 때 변화되는 pH 값을 이용하여 양성자 단계 해리상수 값(logK_n^H)을 PKAS 프로그램으로 계산하여 계산 값을 수록하였다. Table 3의 결과에서 리간드들의 각 단계해리상수 값을 보면 3BHP의 경우는 첫째(log K₁^H)와 둘째 단계 해리상수(log K₂^H) 값은 3.56~7.02 범위에서, 셋째(log K₃^H) 및 넷째 단계 해리상수(log K₄^H) 값은 6.67~8.81 범위에서, 2BHP의 경우는 첫째(log K₁^H)와 둘째 단계 해리상수 (log K₂^H) 값은 5.21~7.13 범위에서, 셋째(log K₃^H) 및 넷째단계 해리상수(log K₄^H) 값은 7.41~8.10 범위에서 나타났다. 이때 각 리간드의 양성자 총괄 해리상수(logβ_p) 값은 3BPD의 경우 Br-3BPD < Cl-3BPD < H-2BPD이었고, 2BPD는 3BPD의 경우와 같이 Br-2BPD < Cl-2BPD < H-2BPD의 순서로 증가하였다. 즉 3BPD와 2BPD 계열의 logβ_p값은 페놀의 파라 위치의 치환기 중에 전자를 당기는 그룹(Br-, Cl-, H-)의 *para* Hammett 치환기 상수(δ_p) 값의 크기순서의 역순서로 나타내는 경향을 보여주고 있다(Koseglu 등, 1994). 위의 결과와 같이 페놀성 히드록실기의 양성자 해리상수 값은 치환기의 종류에 따른 영향으로 서로 다른 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 그리고 페놀의 히드록실기의 양성자 해리상수 값은 치환기가

ortho, *meta* 및 *para*의 치환 위치에 따라서도 다른 값을 나타낸다고 보고되었다(Koseoglu 등, 1994, Koseoglu 등, 1995).

Br-3BPD와 Br-2BPD의 양성자가 해리될 때 생성되는 각 중 화학종의 분포율 곡선 Fig. 4와 5의 결과와 Table 3의 양성자 총괄 해리상수(logβ_p) 값의 순서의 상관관계를 보면 Br-3BPD와 Br-2BPD의 봉우리는 동일하게 pH가 낮은 왼쪽에 나타났고, H-3BPD와 H-2BPD의 해리 봉우리는 pH가 높은 오른쪽으로 이동되어 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 즉 H-3BPD와 H-2BPD의 양성자해리 반응은 Br-3BPD와 Br-2BPD 보다 양성자 해리가 더 어렵기 때문에 높은 pH에서 양성자 해리가 나타났다. 그 이유로 Br-3BPD와 Br-2BPD는 전자를 당기는 파라 위치의 Br-치환기 때문에 페놀의 히드록실기 산소(C-O)에 부분적인 δ⁺의 증가로 염기도가 감소하여 낮은 pH에서 양성자 해리가 일어나기 때문이고, H-3BPD와 H-2BPD는 반대 이유로 상대적으로 높은 pH쪽에서 양성자 해리가 일어난다고 설명할 수 있다.

3.3. 전위차 적정법에 의한 리간드와 전이금속과의 착화합물 안정도상수 결정

Table 4의 결과는 합성된 3BPD와 2BPD 리간드들과 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(logK_{ML})

Table 3. Proton dissociation constants for ligand in water at 25 °C and μ=0.1 (KNO₃)

Ligand	logK _n ^H	logK ₁ ^H	logK ₂ ^H	logK ₃ ^H	logK ₄ ^H	logβ _p
Br-3BPD · 2HCl		3.96	6.07	6.67	8.30	25.00
Br-2BPD · 2HCl		5.24	6.98	7.41	8.01	27.64
Br-BHE · 2HCl*		2.81	3.57	8.98	9.87	25.23
Cl-3BPD · 2HCl		3.56	5.99	6.88	8.81	25.24
Cl-2BPD · 2HCl		5.21	7.07	7.68	8.08	27.97
Cl-BHE · 2HCl*		3.20	3.80	9.14	10.17	26.31
H-3BPD · 2HCl		3.85	7.02	7.53	8.04	26.44
H-2BPD · 2HCl		5.37	7.13	7.85	8.10	28.45
H-BHE · 2HCl*		3.56	4.35	9.52	10.33	27.76

Table 4. Stability constants($\log K_{ML}$) for Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) complexes of 3BPD and 2BPD ligands in water at 25 °C and $\mu = 0.1$ (KNO₃)

Ligand	Metal ion					
	$\log K_{ML}$					
	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)	Co(II)	Pb(II)	Cd(II)
Br-3BPD · 2HCl	17.94	17.69	15.91	16.26	15.43	15.27
Br-2BPD · 2HC	21.25	20.39	18.65	19.23	18.14	17.98
Br-BHE · 2HCl*	19.19	18.08	15.43	16.54	15.50	15.32
Cl-3BPD · 2HCl	19.64	18.43	17.41	17.67	16.94	17.14
Cl-2BPD · 2HCl	21.45	20.85	19.23	19.75	18.69	18.45
Cl-BHE · 2HCl*	19.74	19.37	17.04	17.94	16.91	17.34
H-3BPD · 2HCl	22.84	20.01	18.75	19.21	18.06	18.42
H-2BPD · 2HCl	24.76	21.54	20.78	21.02	20.01	19.84
H-BHE · 2HCl*	23.44	20.79	19.35	19.50	18.94	19.20

값을 계산한 결과이다. Table 3의 결과와 같이 전이중금속 이온들의 $\log K_{ML}$ 값은 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II)의 순서로 나타났다. 또한 이들 전이중금속 이온들의 $\log K_{ML}$ 값들은 모두 δ_p 값에 대하여 같은 크기순서와 모두 같은 경향을 나타내었다. 결과와 같이 전이중금속(II) 착화합물의 안정도상수 값의 크기 순서를 나타내는 이유는 금속이온의 전하 밀도가 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 일치하는 결과를 나타내었다(Belaid 등, 2007).

Table 3의 결과에서 치환기 Br, Cl 및 H에 따른 각 전이중금속(M^{2+}) 이온들의 $\log K_{ML}$ 값은 3BPD 및 2BPD 계열 모두 $\log \beta_p$ 값의 크기순서와 같이 Br-3BPD < Cl-3BPD < H-3BPD와 Br-2BPD < Cl-2BPD < H-2BPD를 나타내었다. 이와 같은 결과를 나타내는 이유는 치환기로 Br- 보다 H-일 때 δ_p 값이 감소하여 전자를 당기는 힘이 약화되어 페놀의 히드록실기 산소에 전자밀도가 증가하게 되어 염기도를 증가시켜 전이중금속(II) 이온들과 착화합물을 생성에 도움을 주기 때문이다(Kim과 Jin, 2006; Kim과 Seol, 2011). 또한 계산된 모든 금속(II)들의 $\log K_{ML}$ 값의 크기는 2BPD > 3BPD이었고, 탄소사슬을 에틸기를 가진 BHE를 함께 비교하면 2BPD > BHE > 3BPD 순서로 나타났다. 따라서 직쇄상의 탄소사슬이 프로필기 보다 에틸기일 때 착화합물 생성에 더 유리하다는 것을

알 수 있다.

본 연구와 같은 예로 탄소사슬이 에틸기와 프로필기의 수가 서로 다른 여러 형태의 폴리아민 리간드(N₄)인 3,3,3-tetrien 및 2,3,2-tet의 경우 Cu(II) 착화합물의 $\log K_{ML}$ 값에 미치는 영향에 대한 연구를 보면 3,3,3-tet < trien < 2,3,2-tet의 순서로 나타났다(Cabbiness와 Margerum, 1969). 따라서 전이중금속(II) 이온과 탄소사슬로 에틸기와 프로필기를 가진 리간드들의 $\log K_{ML}$ 값은 프로필기 보다는 에틸기가 다소 착화합물 생성에 더 유연성(Template 효과)을 가지기 때문으로 설명된다(Walkwiak 등, 1986). 그러나 탄소사슬로 에틸기와 프로필기를 가진 리간드인 en(NH₂(CH₂)₂NH₂)과 pn(NH₂(CH₂)₃NH₂)의 경우 Bjerrum 차이도시법으로 구한 en과 pn의 양성자 총괄 해리상수($\log \beta_p$) 값은 작은 차이로 en > pn 이었지만, Cu(II)-(en)₂와 Cu(II)-(pn)₂의 착화합물의 안정도상수($\log K_{ML2}$) 값은 아주 작은 차이이지만 반대로 Cu(II)-(en)₂ < Cu(II)-(pn)₂의 순서로 나타난 연구도 있다(Carlson 등, 1945).

Fig. 6와 7에서는 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 금속이온과 H-3BPD 및 H-2BPD 혼합물 용액을 각각 염기로 전위차 적정을 할 때 생성되는 각종 화학종 분포를 곡선을 대표로 나타내었다. 이때 Fig. 6의 H-3BPD와 Fig. 7의 H-2BPD 결과의 특징을 보면 H₄L 화학종은 pH 3.0 이하에서, H₃L 화학종은 pH 3.4~4.4 범위에서 모두 나타났고, H₂L 화학종

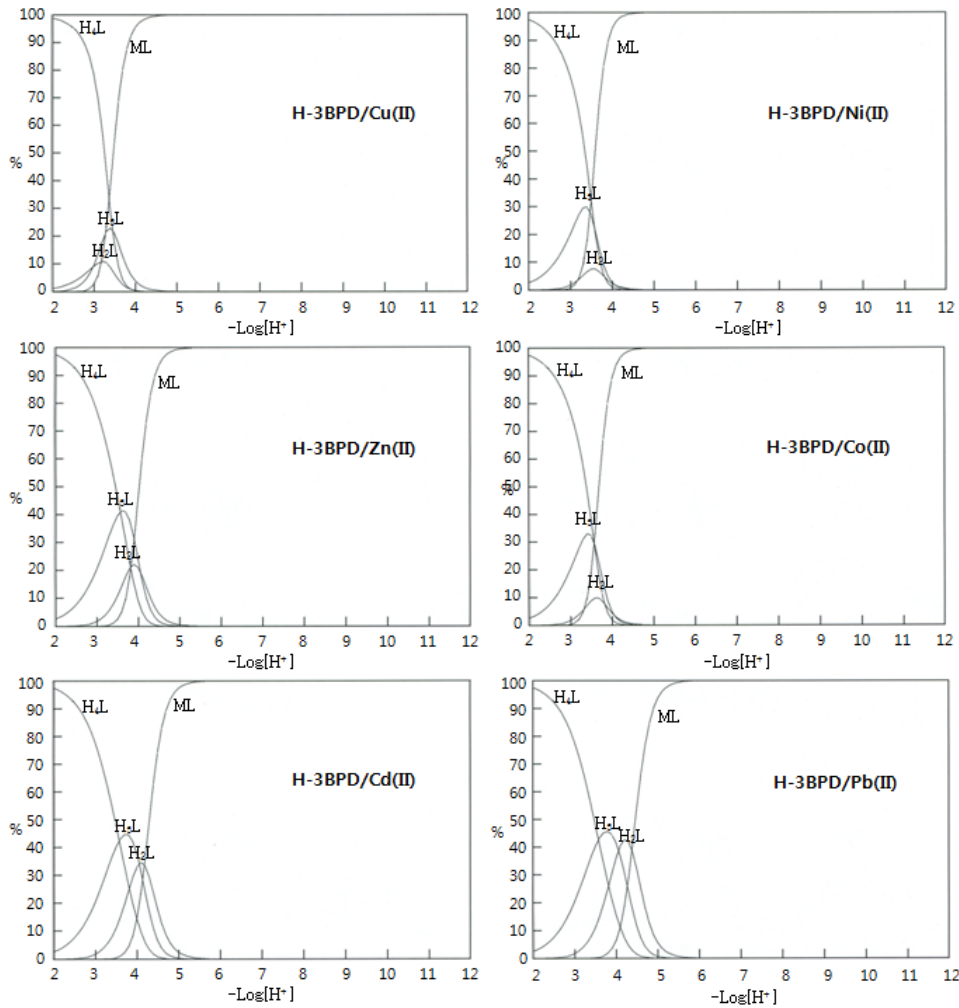


Fig. 6. Species concentrations relative to T_{H-3BPD} in water solution having a 1:1 molar ratio of H-3BPD/metal ion, as function of $-\log[H^+]$.

은 H-3BPD 경우 pH 3.2~4.3 범위에서 나타났지만, H-2BPD 경우에는 H₂L 화학종이 나타나지 않았다. 이와 같이 H₄L, H₃L 및 H₂L 화학종이 pH 3.2~4.3 범위에서 나타나는 것은 산성용액에서는 H-3BPD 및 H-2BPD 리간드의 양성자 해리가 어렵게 되기 때문이다. 그러나 용액 중에 pH가 증가하면 착화합물 생성할 때 양성자와 전이중금속(II)이온 사이의 경쟁반응에서 전이중금속(II)이온이 양성자 보다 유리하기 때문에 pH 3.5~5.0 범위 이상의 높은 pH에서는 ML 화학종이 나타났다. 또한 Fig. 6과 Fig. 7의 결과에서

Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 금속이온들의 화학종 분포를 곡선의 특징으로 H₃L, H₂L 및 ML 화학종은 Table 3의 전이중금속 이온들의 logK_{ML} 값의 크기순서와 같이 Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II)의 순서로 높은 pH 영역으로 이동하여 나타남을 알 수 있다. 위에서 고찰한 Fig. 6와 Fig. 7의 결과를 종합하여 보면 착화합물 잘 생성하는 금속(II)이온은 낮은 pH에서 ML 착화합물을 생성하여 큰 logK_{ML} 값을 나타내고, 양성자와 금속이온 사이에 경쟁반응 때문에 착물 생성이 불리한 금속(II)이

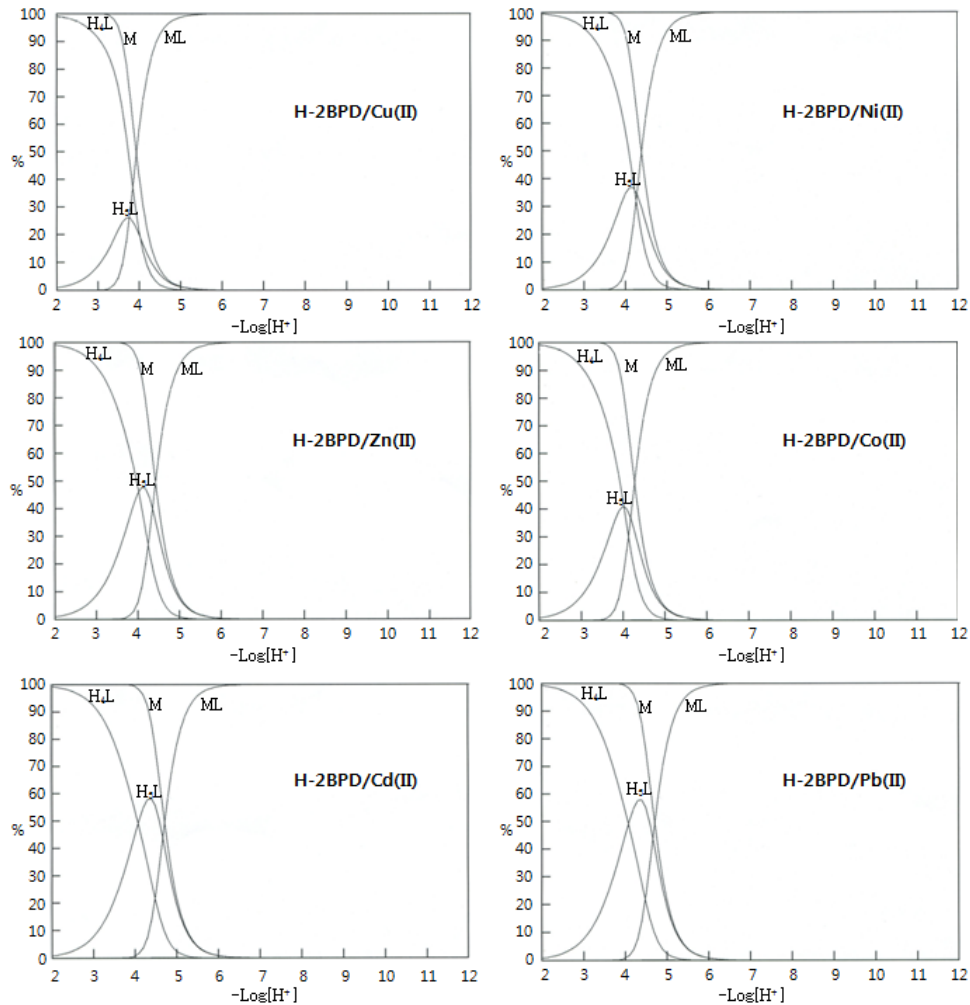


Fig. 7. Species concentrations relative to $T_{\text{H-2BPD}}$ in water solution having a 1:1 molar ratio of H-2BPD/metal ion, as function of $-\text{log}[\text{H}^+]$.

은은 ML 착화합물을 높은 pH에서 생성하기 때문에 상대적으로 작은 $\text{log}K_{\text{ML}}$ 값을 나타내는 것을 알 수 있다(Lin 등, 2002).

Fig. 7에서 (A)는 Table 1의 페놀성 히드록실기 탄소의 ^{13}C -NMR 화학적 이동($\delta\text{C-O}$) 값을, (B)는 Table 2의 양성자 총괄 해리상수($\text{log}\beta_p$) 값을, (C)는 Cu(II) 이온의 착화합물 안정도상수($\text{log}K_{\text{CuL}}$) 값을 *para* Hammett 치환기 상수(δ_p) 값에 대하여 비교 도시한 결과이다. Fig. 7의 결과에서 $\delta\text{C-O}$ (ppm) 값의 크기순서는 H-2BPD > Cl-2BPD > Br-2BPD로 *para* Hammett

치환기상수(δ_p) 값 크기순서의 역순으로 잘 일치하여 나타났으나(Jerry, 1968), 3BPD 계열의 경우는 Cl-3BPD와 H-3BPD의 순서가 2BPD 계열과 같은 크기순서와 다르게 나타났다. 그러나 (B)의 $\text{log}\beta_p$ 값과 (C)의 $\text{log}K_{\text{CuL}}$ 값은 δ_p 값에 대한 크기순서는 $\delta\text{C-O}$ 값과 같이 반대순서로 나타났다(Kim과 Seol, 2011). 본 연구와 같이 페놀의 *para* 치환기들과 상관관계에 대한 연구의 다른 한 예로 다섯 자리 질소-산소 계 시프 염기 리간드 SAL의 경우는 Fig. 7의 $\text{log}\beta_p$ 와 $\text{log}K_{\text{CuL}}$ 값의 결과와 같이 R-SAL-Mn(III) 착화합물들의 환원

전위(E_p)값도 δ_p 값에 대하여 반대순서의 결과를 나타 내었다고 보고하였다(Coleman, 1981).

4. 결론

새로운 네 자리 N₂O₂계 리간드 H-3BPD와 H-2BPD를 합성하고, 페놀성 -OH기의 *para* 위치에 치환 기로 Br- 및 Cl-기를 가진 Br-3BPD와 Cl-3BPD 염산 염을 합성하였고, 또한 Br-2BPD 및 Cl-2BPD 염산염 도 합성하였다. 합성된 N₂O₂계 리간드의 페놀성 히드 록실기 및 이차 아민기의 양성자 단계해리상수 (logK_n^H)는 네 단계의 해리상수 값을 나타내었다. 계 산된 각 리간드의 양성자 총괄 해리상수(log β_p) 값의 크기순서는 Br-3BPD < Cl-3BPD < H-3BPD 및 Br-2BPD < Cl-2BPD < H-2BPD 순서로 증가하였다. 이들 양성자 총괄 해리상수(log β_p)값은 *para* Hammett 치환기상수(δ_p) 값의 순서와 잘 일치하였다. 합성한 각 리간드들과 중금속(II)이온들의 착화합물 안정도 상수(logK_{ML})값은 리간드의 log β_p 값의 크기순서와 같 은 경향성으로 나타났다. 이때 계산된 logK_{ML}값을 리 간드에 따라 서로 비교한 결과 H-3BPD < H-BHE < H-2BPD의 순서를 나타내었다. 그리고 각 전이금속 (II) 이온들의 logK_{ML}값의 크기순서는 Co(II) < Ni (II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II)로 Irving-Williams 계열의 순서와 일치하는 결과를 얻었다.

감사의 글

본 논문은 2011년도 대구대학교 교내 연구비 지원 에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- Belaid, S., Djebbar, S., Benali-Baitich, O., Khan, M., G. 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.
- Cabbiness, D. K., Margerum, D. W., 1969, Macrocyclic effect on the stability of copper(II) tetramine complexes, J. Am. Chem. Soc., 91(5), 6540-6541
- Canail, L., Sherrington, D. C., 1998, Utilisation of homogeneous of supported chiral metal(salen) complexes in asymmetric catalysis, Chem. Soc. Rev., 28, 85-83.

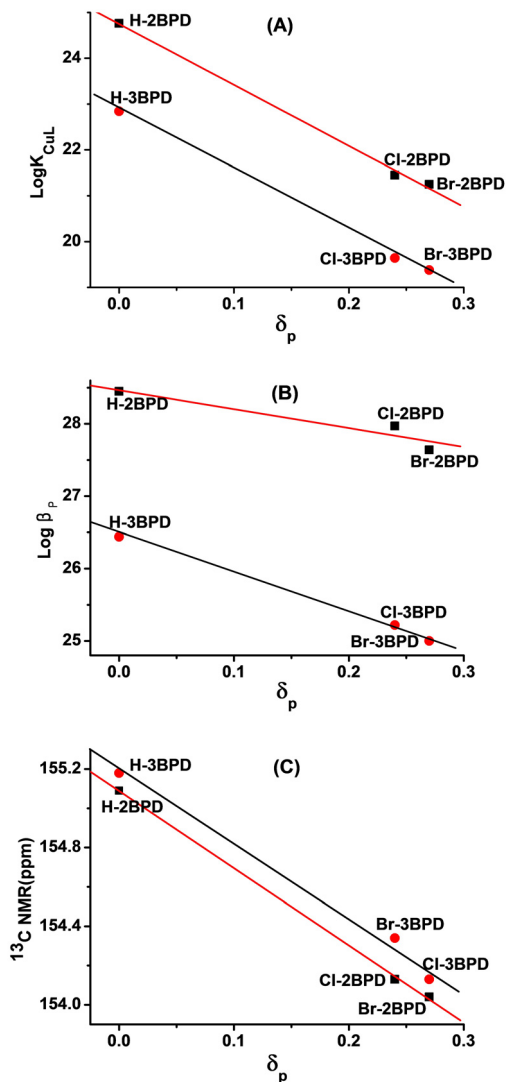


Fig. 8. Plot of σ_p values for Hammett substituents versus. (A) the stability constants(logK_{CuL}) values of Cu(II) complexes of each ligand, (B) the overall protonation constants(log β_p) values of each ligand, (C) ¹³C-NMR chemical shifts(δ_{C-O} ppm) values of each ligand complexes of each ligand.

- Carlson, G. A., McReynolds, J. P., Verhoek, F. H., 1945, Equilibrium constant for the formation of ammonia complexes with certain metallic, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1334-1339.
- Chjo, K. H., Chjo, Y. K., Seo, S. S., Lee, S. J., 1991, Electrochemical properties of binuclear nickel(II) and copper(II) complexes with tetradentate schiff base in aprotic solvents(I), *J. Kor. Chem. Soc.*, 35(1), 26-35.
- Chjo, K. H., Jeong, B. G., Kim, J. H., Jeon, S. W., Rim, C. P., Choi, Y. K., 1997, Synthesis and electrochemical Studies of Cu(II) and Ni(II) complexes with tetradentate schiff base ligands, *Bull. Kor. Chem Soc.*, 18(8), 840-856.
- Coleman, W. M., 1981, Relationships between ligand carbon-13 chemical shifts and reduction potentials of Mn(III) complex, *Inorg. Chim. Acta.*, 53, 191-193.
- Fathi, S. A. M., Parinejad, M., Yaftian, M. R., 2008, Multidentate nitrogen/oxygen donor ionophores; their use as selective extracting and mobile-carrier agents for copper(II) ions, *Separation and Purification Technology*, 64, 1-7.
- Gupta, K. C., Sutar, A. K., 2008, Catalytic of schiff base transition metal complexes, *Coor. Chem. Rev.*, 252, 1420-1450.
- Jerry, M., 1968, *Advanced organic chemistry: reaction, mechanisms and structure*, McGraw Hill Book Company, New York, 238-245.
- Joseph, A., Bonadies, J. C., Carrano, C., 1985, Vanadium phenolates as metals for vanadium in biological Systems. 1. Synthesis, spectroscopy, and electrochemistry of vanadium complex of ethylenebis [(o-hydroxyphenyl) glycine] and its derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 4088-4095.
- Katsuki, T., 1994, Catalytic asymmetric oxidations using optically active(aslen) manganese(III) complexes as catalysts, *Coor. Chem. Rev.*, 140, 189-214.
- Kara, M., Alkan, M., 2001, Selective preconcentration, separation and speciation of ferric iron in different sample using N,N'-bis(2-hydroxy-5-bromobenzyl)1,2 diaminopropane, *Talanta*, 55, 415-423.
- Kim, S. D., Jin, G. R., 2006, Syntheses of new N₂O₂ tetradentate ligands and the substituent effect on the stability constants of the transition metal complexes, *Analytical Science & Technokogy*, 19(2), 131-141.
- Kim, S. D., Jang, K. H., Kim, J. K., 1998, Syntheses of new nitrogen-oxygen ligands and their stability constants of transition metal(II) ions, *J. Kor. Chem. Soc.*, 42(5), 539-547
- Kim, S. D., Seol, J. M., 2011, Syntheses of pentadentate nitrogen-oxygen(N₃-O₂) ligands with substituents and the determination of stability constants of their heavy metal(II) ions, *J. Env. Sci.* 20(6), 687-700.
- 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.
- Lambert, J. B., Shurvell, H. F., Lighter, D. A., Cooks, R. G., 1987, *Introduction to organic spectroscopy*, Macmillan Publishing Company, New York, 247-311.
- Lee, N. H., Byun, J. B., Oh, T. H., 2005, Mn(III)-catalyzed oxidation of benzylic hydrocarbons using iodosobenzene as the oxidant, *Bull. Kor. Chem Soc.*, 26(3), 455-456.
- 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, New York, 7-24
- 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-substituted phenols in methanol+water mixtures, *J. Chem. Soc. Faraday*, 71, 1058-1068.
- Pillai, M. R. A., Barnes, C. L., Schlemper, E. O., 1994,

- Dinuclear complexes of rhenium(V) with amine-phenol ligands: syntheses, characterize and x-ray crystal structures, Elsevier Science Ltd, 701-708.
- Rabie, U. M., Assran, A. S. A., Abou-El-Wafa, M. H. M., 2008, Unsymmetrical schiff bases functionalize as bibasic tetradentate (ONNO) and monobasic tridentate (NNO) ligands on complexation with some transition metal ions, *J. Mole. Structure.*, 872, 113-122.
- Soleymanpour, A., Hanifi, A., Kyanfar, A. H., 2008, Polymeric membrane and solid contact electrodes based on schiff base complexes of Co(III) for potentiometric determination of perchlorate ions, *Bull. Kor. Chem Soc.*, 29(9), 1774-1780.
- Walkwiak, W., Stewart, L. E., Lee, H. K., Szech, B. P., Bartsch, R. A., 1986, Competitive solvent extraction of alkaline-earth cations into chloroform by lipophilic acyclic diionizable polyethers, *Anal. Chem.*, 58, 188-191.
- Yearwood, B., Parkin, S., Atwood, D. A., 2002, Synthesis and characterization of organotin schiff base chelates, *Inorg. Chim. Acta.*, 333, 124-131.