

## PC5) 새로운 N,N,O계 세 자리 리간드의 합성과 전위차적정 법에 의한전이금속 착물의 안정도상수의 결정

김선덕, 이도협\*

대구대학교 화학·응용화학과

### 1. 서 론

N,N,O 또는 O,N,O계 세 자리 리간드 분자는 한편에 페놀 및 알코올성 수산기를 가지고 있고, 또 다른 한편에는 피리딘, 이민기나 아민기의 형태의 질소원자로 이루어진 시프염기 형태의 리간드들이 주로 합성되었다. 이때 시프염기 리간드 수산기의 산소원자는 전이금속 이온들과 이온결합을 하고, 질소원자는 배위결합을 형성하여 주로 1:2( $ML_2$  또는  $MLL'$ ) 착화합물을 생성한다.<sup>1,2)</sup> 이때 시프염기 리간드의 전이금속 착화합물의 특성은 주개원자가 모두 질소인 경우와 산소-질소로 혼합형태일 때 다르게 나타나고, 리간드의 형태나 리간드내의 치환기 종류 및 위치에 따라서도 크게 영향을 받는다.<sup>3-6)</sup> 위의 연구경향과 같이 시프염기 리간드는 전이금속 이온들과 착물을 잘 생성하는 장점을 가지고 있으나 리간드의 이민기는 수용액에서 가수분해가 일어날 수 있고, 강산성 용액에서는 해리가 일어나기 때문에 수용액에서 착물의 특성을 연구하는데 많은 제약이 따른다.

본 연구에서는 페놀과 이차 아민기 두개를 포함하는 세 자리 N,N,O계 리간드 2-[(2-Methylamino-ethylamino)-methyl]-phenol(H-MMP)를 합성하고, H-MMP의 파라 위치에 치환기로 브롬, 염소, 메틸기 및 메톡시기를 가지는 5-Bromo-2-[(2-Methylamino-ethylamino)-methyl]-phenol(Br-MMP), 5-Chloro-2-[(2-Methylamino-ethylamino)-methyl]-phenol(Cl-MMP), 5-Methyl-2-[(2-Methylamino-ethylamino)-methyl]-phenol(Me-MMP) 및 5-Methoxy-2-[(2-Methylamino-ethylamino)-methyl]-phenol(MeO-MMP)을 합성하고, 페놀기 대신에 naphthalen-2-ol을 가진 1-[(2-Methylamino-ethylamino)-methyl]-naphthalen-2-ol(Nap-MMP)도 합성하였다. 합성된 각 리간드의 양성자 단계해리상수와 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II)이온과의 착물 안정도상수는 전위차 법으로 적정하여 변화되는 pH값을 이용하여 계산하였다. 계산된 각 리간드의 양성자 단계해리상수와 전이금속 이온과의 착물 안정도상수 값을 치환기 종류에 따라 비교 검토하였다.

### 2. 재료 및 실험방법

#### 2.1. 세 자리 N,N,O계 리간드의 합성

세 자리 N,N,O계 리간드의 합성은 메탄올 100mL에 N-methylethane-1,2-diamine(0.2M, 1.7mL)를 녹이고 반응온도를 60°C로 유지하면서 salicylaldehyde (0.2M, 1.0mL)를 서서히 적은 량을 가하면 반응용액은 노란색을 띤다. 노란색 반응용액을 4시간 이상 교반 환류시킨

후 냉장고에 보관 방치하면 노란색의 시프염기가 합성된다. 5위치에 치환기를 가진 시프염기 리간드는 N-methylethane-1,2-diamine(0.2M, 1.7mL)에 5-chlorosalicylaldehyde(0.2M, 3.2g), 5-bromosalicylaldehyde(0.2M, 4.0g), 2-hydroxy-5-methyl-benzaldehyde(0.2M, 2.7g), 2-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyde(0.2M, 2.6mL) 및 2-hydroxy-1-naphthaldehyde(0.2M, 3.4g)를 각각 넣어 합성한다.

새로운 세 자리 N,N,O계 리간드의 합성은 합성된 시프염기들을 메탄올 50mL에 녹인 용액을 냉각교반기로 냉각 교반시키면서  $\text{NaBH}_4$ 를 조금씩 가하여 노란색이 모두 사라질 때까지 반응시킨 다음 무색의 용액에 HBr 산을 가해 pH 7정도로 중화시키면 흰색 침전물이 생성된다. 생성된 흰색 침전물은 여과과정을 통하여 제거하고, 여액을 5mL 이하가 되도록 감압증류하고, 다시 메탄올 20mL를 가하고 여기에 진한 HBr 용액을 가하여 냉장고에서 24시간 동안 방치하면 브롬산염인 Br-MMP·2HBr, Cl-MMP·2HBr, H-MMP·2HBr, Nap-MMP·2HBr, Me-MMP·2HBr 및 MeO-MMP·2HBr를 합성한다. 합성된 리간드들은 다시 30% 에탄올-70% 메탄올 혼합용매를 사용하여 재결정하여 사용하였다.

## 2.2. 전위차 법에 의한 양성자 해리상수 결정

합성된 세 자리 N,N,O계 리간드의 양성자 단계해리상수는 Br-MMP·2HBr, Cl-MMP·2HBr, H-MMP·2HBr, Nap-MMP·2HBr, Me-MMP·2HBr 및 MeO-MMP·2HBr를  $5.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 이 되도록 각각 수용액에 녹여 0.1M KOH 수용액으로 전위차 법으로 적정할 때 변화되는 pH 값을 측정한다. 각 리간드 적정용액의 이온세기( $\mu$ )는 0.1M  $\text{KNO}_3$ 로 0.1이 되게 하였고, 적정용액에 존재하는  $\text{O}_2$ 나  $\text{CO}_2$ 의 영향을 줄이기 위하여 질소기류를 통과시켜 적정하였다. 양성자 단계해리상수 값의 계산은 적정 중에 변화되는 pH값을 PKAS 프로그램을 이용하여 구하였다.<sup>7)</sup> 각 리간드 양성자 단계해리상수 값의 계산에 이용되는 물의 이온곱상수( $K_w$ ) 값은  $10^{-13.78}$ 을 사용하였다.<sup>8)</sup>

## 2.3. 전위차 법에 의한 전이금속 착물의 안정도상수 결정

합성된 각 리간드와 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II)염을 각각 수용액에 녹여  $5.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 이 되도록 만들어 0.1M KOH 수용액으로 전위차 법으로 적정할 때 변화되는 pH 값을 측정하였다. 각 전이금속 이온들과 리간드의 착물 안정도상수 값은 리간드의 몰 농도(mole)와 부피(mL), KOH의 몰농도(mole)와 소모 부피(mL), 용액의 초기 부피 및 양성자의 해리단계 수, 용매 물의  $pK_w$ 값, 적가 되는 KOH 부피에 따른 pH값을 기본 값으로 사용하여 BEST 프로그램으로 계산하였다.<sup>7)</sup>

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 전위차 법에 의한 양성자 해리상수 결정

합성된 N,N,O계 세 자리 리간드들은 해리될 수 있는 양성자를 페놀성 수산기와 두개의 이차 아민에 브롬산이 첨가되어 있는 형태이다.

합성된 리간드의 양성자가 단계적으로 해리될 때 얻어지는 양성자 단계해리상수( $\log K_n^H$ )

값은 수용액에 녹인 합성된 각 리간드를 염기표준액으로 전위차 적정할 때 변화되는 수소 이온농도[H<sup>+</sup>] 값을 측정하여 PKAS 프로그램을 이용하여 계산하고 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Proton dissociation constants for MeO-MMP, Me-MMP, Nap-MMP, H-MMP, Cl-MMP, Br-MMP in water at 25°C and  $\mu=0.1(\text{KNO}_3)$

Compound	$\log K_1^{\text{H}}$	$\log K_2^{\text{H}}$	$\log K_3^{\text{H}}$	$\log \beta$
Br-MMP	2.85	7.13	9.07	19.05
Cl-MMP	2.92	7.29	9.18	19.39
H-MMP	3.25	7.57	9.51	20.33
Nap-MMP	3.34	7.69	9.66	20.69
Me-MMP	3.61	8.16	10.01	21.78
MeO-MMP	3.65	8.23	10.10	21.98

### 3.2. 전위차 법에 의한 전이금속 착물 안정도상수 결정

Table 2. Stability constants for Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) complexes of MMP ligands in water at 25°C and  $\mu=0.1(\text{KNO}_3)$

Ligand Metal ion		Br-MMP	Cl-MMP	H-MMP	Nap-MMP	Me-MMP	MeO-MMP
Cu(II)	$\log K_{\text{ML}}$	5.39	6.35	7.30	8.28	8.37	8.48
	$\log K_{\text{ML}2}$	13.29	14.45	14.84	16.05	16.74	17.08
	$\log \beta_s$	5.39	6.35	7.3	8.28	8.37	8.48
Ni(II)	$\log K_{\text{ML}}$	4.73	5.29	6.87	7.33	7.96	8.21
	$\log K_{\text{ML}2}$	12.95	13.57	14.29	15.51	16.24	17.00
	$\log \beta_s$	10.12	11.64	14.17	15.61	16.33	16.69
Co(II)	$\log K_{\text{ML}}$	4.19	4.98	6.21	6.81	7.57	7.97
	$\log K_{\text{ML}2}$	12.55	12.87	14.01	14.73	15.62	16.30
	$\log \beta_s$	14.31	16.62	20.38	22.42	23.9	24.66
Zn(II)	$\log K_{\text{ML}}$	4.25	4.75	5.93	6.99	7.24	7.56
	$\log K_{\text{ML}2}$	12.37	13.08	14.58	14.81	15.31	16.07
	$\log \beta_s$	18.56	21.37	26.31	29.41	31.14	32.22
Pb(II)	$\log K_{\text{ML}}$	3.98	4.35	5.05	5.98	6.33	6.50
	$\log K_{\text{ML}2}$	12.03	12.67	13.42	13.77	14.48	14.76
	$\log \beta_s$	22.54	25.72	31.36	35.39	37.47	38.72
Cd(II)	$\log K_{\text{ML}}$	4.03	4.31	4.97	5.82	6.19	6.32
	$\log K_{\text{ML}2}$	11.98	12.58	13.33	13.69	14.21	14.66
	$\log \beta_s$	26.57	30.03	36.33	41.21	43.66	45.04

\* Calculated by Fortran program BEST

KOH로 H-MMP를 적정할 때 pH 변화에 따른 중화도(a) 값과의 관계를 나타내는 것으로 H-MMP의 양성자 해리 전위차 적정곡선과 H-MMP와 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) 및 Cd(II) 이온의 착물 생성 전위차 적정곡선을 얻는다. 여기서 중화도 a값은 KOH염기를 적가할 때 양성자를 중화하는 염기의 당량을 나타내므로 염기를 적가하면서 적정을 진행하면 적정용액의 수소이온농도[H<sup>+</sup>]는 감소하게 되고, 금속이온은 리간드분자와 착물을 생성하는데 양성자와의 경쟁반응에서 유리하게 되어 착물 생성이 용이하게 된다.

Table 2에는 전위차 적정 중에 변화되는 pH값을 이용하여 BEST 프로그램으로 계산한 착물 안정도상수(logK<sub>ML</sub> 및 logK<sub>ML2</sub>) 값을 나타내었다. Table 2의 결과와 같이 계산된 착물 안정도상수(logK<sub>ML</sub> 및 logK<sub>ML2</sub>) 값은 리간드의 총괄 양성자 해리상수(logβ) 값과 같이 Br-MMP < Cl-MMP < H-MMP < Nap-MMP < Me-MMP < MeO-MMP 순서로 나타났다. Table 2의 결과와 같이 전이금속 이온들의 착물 안정도상수(logK<sub>ML2</sub>) 값의 크기 순서는 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Pb(II) > Cd(II) 순서로 Irving Williams 계열의 순서와 잘 일치함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

페놀을 포함하는 새로운 N, N, O계 세 자리 리간드 H-MMP · 2HBr, Br-MMP · 2HBr, Cl-MMP · 2HBr, Me-MMP · 2HBr, MeO-MMP · 2HBr 및 Nap-MMP · 2HBr의 브롬산염을 합성하였다. 합성된 각 리간드들의 해리단계는 3단계로 일어났으며, 계산된 총괄 양성자 해리상수(logβ<sub>p</sub>) 값과 착물 안정도상수(logK<sub>ML</sub>) 값의 크기는 Br-MMP · 2HBr < Cl-MMP · 2HBr < H-MMP · 2HBr < Nap-MMP · 2HBr < Me-MMP · 2HBr < MeO-MMP · 2HBr 순서로 Hammett 치환기상수(δ<sub>p</sub>) 값의 크기순서와 비슷한 경향을 나타낸다.

#### 참 고 문 헌

- O. Basgut, Z. Durmus, O. Atakol and E. Kilic, 2002, Liquid-membrane electrode sensitive to ammonia and aliphatic amines based on 1-[(2-oxyphenyl)iminomethyl]-2-oxybenzene-O,O',N-ammin-nickel(II) complex, *Talanta*, 57, 813-817.
- J. P. Costes and M. I. Fernandez-Garcia, 1995, Easy synthesis of 'half-units': their use as ligands or as precursors of non-symmetrical Schiff base complexes, *Inorg. Chim. Acta*, 237, 57-63.
- S. S. Tandon, S. Chander and L. K. Thompson, 2000, Ligating properties of tridentate Schiff base. 2-[[2-(pyridinylmethyl)imino]methyl]phenol (HSALIMP) and 2-[[[2-(2-pyridinyl)ethyl]-imino]methyl]phenol (HSALIEP) with zinc(II), cadmium(II), nickel(II) and manganese(III) ions. X-ray crystal structures of the [Zn(SALIEP)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] dimer [Mn(SALIEP)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>) and [Zn(AMP)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *Inorg. Chim. Acta*, 300(302), 683-692.
- Y. K. Choi, M. S. Song, C. P. Rim and K. H. Chjo, 1995, Synthesis of tridentate schiff base molybdenum(v) complexes and their electrochemical properties in aprotic

- solvents, *J. Kor. Chem. Soc.*, 39(1), 47-56.
- L. Sacconi, M. Ciampolini and G. P. Speroni, 1965, High-spin hexa-, penta-, and tetraordinated complexes of cobalt(II) with schiff base formed from salicylaldehydes and N,N-substituted ethylenediamines, *Inorg. Chem.*, 4(8), 1116-1119.
- H. Asada, M. Ozeki, M. Fujiwara and T. Matsushita, 2002, Structure of four types of novel high-valent manganese complexes obtained by the reaction of  $\text{KMnO}_4$  with tridentate schiff base ligands, *Polyhedron*, 21, 1139-1148.
- A. E. Martell and R. J. Motekaitis, 1992, "Determination and use of stability constant", 2nd Ed. VCH, N. Y., pp.7-128.
- R. J. Motekaitis and A. E. Martell, 1992, Stabilities of metal complexes of the meso and ss isomers of oxyisuccinic acid, *Inorg. Chem.*, 31, pp.11-15.