ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 10, No. 4, 1997
Printed in the Republic of Korea

여러 자리 산소-질소계 시프염기 리간드 니켈(Ⅱ)착물의 전기화학적 특성

김선덕† · 김준광 · 노수균
대구대학교 화학과
(1997. 2. 24. 접수)

Electrochemical Properties of Nickel(Ⅱ) Complexes with Multidentate N, O-Schiff Base Ligands

Sun-Deuk Kim†, Jun-Kwang Kim, and Soo-Gyun Roh
Department of Chemistry, Taegu University, Kyungsan 713-714, Korea
(Received Feb. 24, 1997)

요약 : 산소-질소계를 포함하는 여러 자리 시프염기 리간드인 비스-살리실알데히드-에틸렌디아민(SED), 비스-살리실알데히드-프로필렌디아민(SPD), 비스-살리실알데히드-디에틸렌트리아민(SDT) 및 비스-살리실알데히드-트리에틸렌테트라아민(STT)들과 니켈(Ⅱ) 착물을 합성하여 원소분석법, 적외선분광법, 자외-가시흡광분광법 및 질량분석법을 이용하여 확인하였다. 이들 리간드를 70% 디옥산-30% 물 혼합 용매 및 에탄올 용매에서 전위차법으로 니켈(Ⅱ)-시프염기 착물들의 안정도상수값을 각각 구하였다. 안정도상수값의 크기는 Ni(Ⅱ)-SPD<Ni(Ⅱ)-SED<Ni(Ⅱ)-SDT<Ni(Ⅱ)-STT의 순서로 주개 원자수에 따라 증가하였다. 순환 전압-전류법에서 얻은 착물들의 환원전위값은 Ni(Ⅱ)-SPD<Ni(Ⅱ)-SED<Ni(Ⅱ)-SDT<Ni(Ⅱ)-STT 순서로 증가하며, 이 때 Ni(Ⅱ)-시프염기 착물의 산화-환원반응은 일전자반응이다.

Abstract : A series of Ni(Ⅱ) complexes with multidentate N, O-Schiff base ligands; ie [bis-(salicylaldehyde) ethylenediamine(SED), bis-(salicylaldehyde) propylenediamine(SPD), bis-(salicylaldehyde) dietrylenetriamine(SDT), and bis-(salicylaldehyde) triethylenetetraamine (STT)] and Ni(Ⅱ) complexes were synthesized. The Ni(Ⅱ) complexes were characterized by elemental analysis, IR, UV-Vis and mass spectrometry. The stability constants of each nickel (Ⅱ) complexes were determined by potentiometry in 70% dioxane-30% H_2O and ethanol. The stability constants of Nickel(Ⅱ) complexs increased in the order of Ni(Ⅱ)-SPD <Ni(Ⅱ)-SED<Ni(Ⅱ)-SDT <Ni(Ⅱ)-STT and with increasing the number of donor atoms employed. Reduction potentials obtained from cyclovoltalogram increased in the order of Ni(Ⅱ)-SPD< Ni(Ⅱ)-SED <Ni(Ⅱ)-SDT <Ni(Ⅱ)-STT. Oxidation-reduction of the Ni(Ⅱ) complexes was dominated by one-electron reaction.

Key words : schiff base, stability constants, reduction potentials

1. 서 론

여러 자리 질소-산소계 시프염기 리간드는 전이금속(Ⅱ) 이온들과 고리를 형성하며 착물을 생성할 때 분자 중의 페놀성 수산기와는 이온결합을 형성하고, 이민기의 질소 및 2차 아민기와는 배위결합을 통해 착물을 생성하므로 주개원자의 성질과 주개원자의 수에 따라 착물의 안정도에 영향을 미친다는 사실이 보고[1~3]되었으며, 또한 여러 형태의 네자리 시프염기 리간드들이 합성되어 구리(Ⅱ) 이온의 추출시약으로 이용한 연구가 보고된 바 있다.[4~6] 특히 전이금속(Ⅱ) 이온들 중에서 니켈(Ⅱ) 이온은 네 자리 이상의 여러 자리 질소-산소계 시프염기 리간드와 착물을 만들 때 이민기 이외에 2차 아민기와도 배위결합을 하여 5배위 이상의 착물도 형성할 수 있는 특성을 가지고 있다. 따라서 니켈(Ⅱ)-시프염기 착물들의 특성은 많은 연구자들에 의해 여러 가지 형태의 착물을 합성하여 분광학적[7,8], 전기화학적[9~11] 및 착물의 화학구조에 관한 연구[12~15]가 보고되었으나, 주개원자 수의 증가로 인한 니켈(Ⅱ) 착물의 고리길이효과에 미치는 안정도상수값 및 전기화학적 성질에 대한 연구는 별로 없다.

시프염기 리간드의 이민기는 수용액에서 산에 매우 약하여 해리가 일어나고 염기성 용액에서도 가수분해가 일어날 수 있는 여지가 있기 때문에 전위차 적정법으로 시프염기 리간드의 양성자 해리상수와 전이금속(Ⅱ) 이온과의 착물 안정도상수를 결정하는 데 물을 용매로 사용할 때에는 문제점이 있다. 따라서 물 아닌 용매 및 물-유기용매 혼합물을 이용하고 있다. 그 예들을 보면 Köseoğlu 등[16]은 살리실리덴아닐린 리간드의 양성자 해리상수를 에탄올-물 혼합용매에서 구하였고, Shanbhag 등[17]은 피리독살-5-포스페이트와 5-비옥살피리독살을 이용하여 망간(Ⅱ), 코발트(Ⅱ), 니켈(Ⅱ), 구리(Ⅱ) 및 아연(Ⅱ) 금속착물의 안정도상수의 특징을 연구하였고, 또한 Motekaitis 등[18]은 네 자리 시프염기 리간드인 비스(살리실리덴이미네이트)-에틸렌디이민(Salen) 및 비스(살리실리덴)-4-벤질디에틸렌트리아민(bzdien) 외에 자릿수는 같으나 이민기가 없는 비스(2-하이드록시벤질)-4-벤질디에틸렌트리아민 등의 여러 리간드를 합성하여 70% 디옥산-30% 물 혼합용매내에서 산해리상수 및 코발트(Ⅱ) 착물의 안정도상수값을 구하였다. 그리고 최근에는 시프염기 리간드의 이민기의 이중결합을 단일결합으로 환원시켜 산성에 약한 단점을 보완하여 주개원자의 자리 수는 같으나, 시프염기가 아닌 질소-산소계 여러 자리 리간드들을 합성하여 산성 수용액에서 전이금속 이온들과의 착물 안정도상수 및 전기화학적 연구가 활발하게 이루어지고 있다.[19~23]

본 연구에서는 전보[23,24]와 같이 질소-산소계 시프염기 리간드로서 네 자리인 bis-(salicylaldehyde) -ethylenediamine(SED) 및 bis-(salicylaldehyde) propylenediamine(SPD), 다섯 자리인 bis-(salicylaldehyde) dietrylenetriamine(SDT) 및 여섯 자리 bis-(salicylaldehide) triethylenetetraamine(STT) 등을 합성하여 각 리간드들의 양성자 해리상수와 니켈(Ⅱ)-시프염기 착물의 안정도상수값을 에탄올과 70% 디옥산-30% 물 혼합용매내에서 전위차적정법으로 구하였다. 또한, 각 리간드들의 니켈(Ⅱ)-시프염기 착물도 합성하여 순환전압-전류법과 시차펄스 전압-전류법으로 산화-환원 특성을 조사하여 합성된 리간드들의 분자 중 질소 주개 원자수의 증가에 따른 고리길이효과가 니켈(Ⅱ)-시프염기리간드착물들의 안정도상수값과 산화-환원 전위값에 상호 이러한 연관 관계를 밝혀 보고, 합성된 리간드들이 전이금속(Ⅱ) 이온의 추출시약으로 이용함에 있어 기초 자료를 얻는데 목적을 두고 있다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 기기

리간드의 합성에 사용한 1,4-디아미노프로판, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸펜타아민 및 살리실알데히드는 Fluka제 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 염기인 테트라메틸암모늄하이드록사이드[$(CH_3)_4NOH$]는 Merck제를 사용하였고, 여러 가지 금속염 용액과 지지전해질 및 완충용액을 만드는 데 사용된 시약은 Junsei제 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

적외선 스펙트럼은 Schimadzu사의 IR 440 적외선 분광광도계를 이용하여 KBr법으로 얻었으며, C. H. N 원소분석은 Carlo Erba사의 Strument 1106을 이용하였고, 염산염 리간드의 염소분석은 리간드들을 황산으로 분해시킨 후 질산은적정법으로 정량하였다. 질량스펙트럼은 Kratos사의 25-RFA GC-Mass Spectrometer를 사용하여 얻었다. 착물의 안정도상수는 Metrohm 665 Dosimat와 Metrohm 605 pH meter를

사용하였는데, 이 때 Metrohm 항온셀과 Jeio Tech Co. RC-10V 항온조를 사용하여 측정용액의 온도를 25±0.1℃로 고정시켜 사용하였으며 산 해리상수와 착물의 안정도상수값의 계산은 BEST와 PKAS 프로그램을 이용하여 구하였다.[23]

2.2. 시프염기 리간드의 합성

시프염기 리간드는 전보[23,24]와 같이 SED, SPD, SDT · HCl, STT · 2HCl을 합성하여 사용하였다. 합성된 각 리간드의 화학구조도 전보에 수록하였다.

시프염기 리간드의 양성자해리상수 : 질산칼륨을 이용하여 적정액의 이온세기 (μ)는 0.10M이 되도록 하였으며, 이 때 용매는 에탄올과 70% 디옥산-30% 물 혼합용매를 사용하였다. 70% 디옥산-30% 물 혼합용매의 이온곱(KS)은 $10^{-16.00}$을, 에탄올의 이온곱은 $10^{-19.10}$ 값을 계산에 이용하였다. 적정에 사용된 염기는 $(CH_3)_4NOH$를 사용하였다. 적정 도중에 pH에 영향을 주는 용액내의 산소와 이산화탄소를 줄이기 위하여 질소기류하에서 실험을 행하였다. 모든 실험에서 리간드의 농도는 2.5×10^{-3}M로 만들어 묽혀서 사용하였으며, 염기용액은 0.05mL씩 적가하면서 변화되는 pH값을 측정하였다. 양성자 해리상수값의 계산은 PKAS 프로그램을 이용하여 얻었다.[25]

니켈(Ⅱ)-시프염기 착물의 안정도상수 : 니켈(Ⅱ)-시프염기 착물의 안정도상수값은 70% 디옥산-30% 물 혼합 용매와 에탄올 용매내에서 니켈(Ⅱ)와 시프염기 리간드 혼합물 시료를 $(CH_3)_4NOH$ 표준용액으로 적정하여 얻은 용액의 pH 변화값을 컴퓨터에 입력하여 BEST 프로그램에 의해 계산하였다.[25] 적정액의 이온세기는 질산칼륨으로 이온의 세기(μ)는 0.1이 되도록 하였다.

2.3. 니켈(Ⅱ)-시프염기착물의 합성

Ni(Ⅱ)-SPD 착물의 합성 : 100mL의 메탄올에 질산니켈육수화물 2.90g(0.1mol)을 넣어 저어주면서 녹이고 SPD 2.82g(0.1mol)을 함께 넣은 후 수산화칼륨으로 용액의 pH을 6.7~7.5 정도로 조절하고 60℃에서 6시간 동안 환류시키면서 반응시킨다. 반응이 완료된 브라운색의 현탁액을 냉장고에 24시간 방치하여 얻은 벽돌색의 침전을 거른 후, 메탄올에 녹여 재결정한 다음 건조시켜 시료로 사용하였다. 얻은 침전물은 3.07g으로 Ni(Ⅱ)-SPD · H_2O(Mw.356.71)을 근거로 계산된 수율은 86.2%였다. 원소분석 실험값(이론값) C% 58.05(57.19), H% 4.87(5.04), N% 7.53(7.85): IR(KBr) ν_{N-H} 3430(w), $\nu_{C=N}$ 1620(s), ν_{C-N} 1190(s), ν_{C-O} 1345(m), $\nu_{C=C}$ 1588(m), ν_{Ni-N} 740(m), ν_{Ni-O} 465(m): UV-Visible(DMSO), $\lambda_{max}(\varepsilon)$ 312(6482), 375(3297), 418(217): Λ_m(DMSO)23: Mass, M^+ m/e 339.

Ni(Ⅱ)-SED 착물의 합성 : 100mL의 메탄올에 질산니켈 육수화물 2.90g(0.1mol)을 넣어 저어 주면서 녹이고 SED 3.08g(0.1mol)을 함께 넣은 후 Ni(Ⅱ)-SPD 착물의 합성과 같은 방법으로 실험하여 시료를 얻었다. 얻은 벽돌색의 침전물은 2.93g으로 Ni(Ⅱ)-SPD · H_2O (Mw. 342.58)을 근거로 계산된 수율은 85.5%였다. 원소분석 실험값(이론값) C% 55.53(56.02), H% 4.89(4.67), N% 8.78(8.17): IR(KBr) ν_{N-H} 3435(w), $\nu_{C=N}$ 1622(s), ν_{C-N} 1151(s), ν_{C-O} 1290(m), $\nu_{C=C}$ 1599(m), ν_{Ni-N} 735(m), ν_{Ni-O} 460(m): UV-Visible (DMSO) $\lambda_{max}(\varepsilon)$ 305(6452), 396(3240), 415(81): Λ_m (DMSO)19: Mass, M^+ m/e 325.

Ni(Ⅱ)-SDT 착물의 합성 : 100mL의 메탄올에 질산니켈 육수화물 2.90g(0.1mol)을 넣어 저어 주면서 녹이고 SDT · HCl 3.5g(0.1mol)을 함께 넣은 후 Ni(Ⅱ)-SPD 착물의 합성과 같은 방법으로 실험하여 시료를 얻었다. 얻은 엷은 벽돌색의 침전물은 2.93g으로 Ni(Ⅱ)-SPD · H_2O(Mw.385.74)을 근거로 계산된 수율은 76.0%였다. 원소분석실험값(이론값) C% 55.48(56.00), H% 4.95(5.44), N% 11.56(10.89): IR(KBr) ν_{N-H} 3420(w), $\nu_{C=N}$ 1615(s), ν_{C-N} 1153(s), ν_{C-O} 1325(m), $\nu_{C=C}$ 1603(m), ν_{Ni-N} 752(m), ν_{Ni-O} 462(m): UV-Visible(DMSO) $\lambda_{max}(\varepsilon)$ 303(5310), 397(2820), 415(15): Λ_m(DMSO)22: Mass, M^+ m/e 368.

Ni(Ⅱ)-STT 착물의 합성 : 100mL의 메탄올에 질산니켈 육수화물 2.90g(0.1mol)을 넣어 저어 주면서 녹이고 STT · 2HCl 4.3g(0.1mol)을 함께 넣은 후 Ni(Ⅱ)-SPD 착물의 합성과 같은 방법으로 실험하여 시료를 얻었다. 얻은 벽돌색의 침전물은 2.79g으로 Ni(Ⅱ)-STT · $2H_2O$(Mw. 446.92)을 근거로 계산된 수율은 62.4%였다. 원소분석실험값(이론값) C% 51.91(53.73), H% 6.34(6.27), N% 12.34(12.54): IR(KBr) ν_{N-H} 3400(w), $\nu_{C=N}$ 1613(s), ν_{C-N} 1198(s), ν_{C-O} 1340(m), $\nu_{C=C}$ 1595(m), ν_{Ni-N} 745(m), ν_{Ni-O} 465(m): UV-Visible(DMSO) $\lambda_{max}(\varepsilon)$ 303(3696), 390(2050),

421(21): Λ_m(DMSO)18: Mass, M^+ m/e 411

2.4. 니켈(Ⅱ)-시프염기 착물의 전기화학적 특성

니켈(Ⅱ)-시프염기 착물의 전기화학적 특성에 대한 연구에서 순환 전압-전류법(CV)과 시차펄스 전압-전류법(DPV)의 연구는 Bas사의 CV-50W Voltammetric/Polarographic analyzer와 C2 cell stand를 사용하였고, Hewlett Packard HP Laserjet 4L Printer를 Gateway 2000 computer에 연결하여 순환 전압-전류 그램과 시차펄스 전압-전류그램을 얻었다. 착물 시료는 DMSO 용액에서 용해시키고, 이 때 사용된 전극은 3전극 방식으로 IR 강하를 자동 보상하였고, 지시 전극은 백금선 전극으로 사용하였다. 기준 전극은 0.1M TEAP와 0.01M $AgNO_3$를 함유한 DMSO 용액을 채운 $Ag/AgNO_3$ 전극을 사용하였고, 작업전극은 유리질탄소전극(BAS사, 직경 6mm)으로 사용하기 전에 매번 0.1㎛ 알루미나 가루로 연마하고 초음파 세척기에서 5분간 처리한 후 3차 증류수로 씻고 건조시켜 사용하였다. 시료 측정시 온도는 Aldrich사의 J-KEM 9900 온도조절기로 30℃로 유지하였고, 시료 용액 속에 존재하는 산소를 완전히 제거하기 위해 질소를 충분히 포화시킨 후 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 니켈(Ⅱ)-시프염기 착물의 분광학적 특성

합성된 Ni(Ⅱ)-SPD, Ni(Ⅱ)-SED, Ni(Ⅱ)-SDT 및 Ni(Ⅱ)-STT 착물들의 원소분석값은 실험치와 이론치가 잘 일치하고 있다. 적외선 스펙트럼의 결과를 보면, SPD, SED 및 SDT 시프염기 리간드의 이민기 봉우리의 신축진동은 1623cm^{-1}(s)에서 나타났고, STT 시프염기 리간드는 1632cm^{-1}(s)에서 나타나던 것이 배위결합으로 인해 1613~1622cm^{-1}(s)로 39cm^{-1}(s) 정도의 낮은 파수쪽으로 이동되어 나타났고, 3430cm^{-1} 근처에 나타난 봉우리는 N-H의 신축진동 봉우리이다. 리간드의 아조메틴기의 질소와 니켈(Ⅱ) 금속이온 착물의 Ni(Ⅱ)-N 신축진동 봉우리는 650~800cm^{-1}에서 나타났고,[26,27] 페놀기의 산소와 니켈(Ⅱ) 금속이온 착물의 Ni(Ⅱ)-O의 봉우리는 400~500cm^{-1}에서 나타났다.[28,29] 이와 같은 결과는 지금까지 발표된 시프염기 리간드와 니켈(Ⅱ) 금속이온 착물의 적외선 흡수 스펙트럼의 문헌값[25~28]들과 잘 일치하였다. 니켈(Ⅱ)-시프염기 착물은 물에는 잘 녹지 않으나, DMSO 용매에는 잘 녹으므로 DMSO 용매에 녹여 자외 및 가시광선 스펙트라와 전기전도도를 측정하였다. 니켈(Ⅱ)-시프염기 착물들의 자외선-가시광선 흡수의 특징을 보면 시프염기 리간드의 화학구조 특징으로 인해 리간드의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이의 흡수는 303~312nm 범위에서 나타났고, $n \rightarrow \pi^*$의 전이로 인한 흡수는 375~397nm에서 나타났다. 또한 니켈(Ⅱ)-시프염기 착물로 인한 $d \rightarrow \pi^*$ 전이 흡수는 415~421nm에서 극대 흡수 봉우리를 나타냈다.[10,12] 니켈(Ⅱ) 착물의 전기전도도값은 페놀기의 산소와 이온결합으로 착물이 반대 음전하를 띠지 않아 모두 50 이하의 작은 값을 나타내었다.[29] 이와 같은 결과로 보아 페놀기의 산소와 니켈(Ⅱ) 금속이 이온결합을 형성하였음을 간접적으로 알 수 있다. 니켈(Ⅱ)-시프염기 착물 모든 시료에 포함되었던 수화물의 질량은 질량스펙트럼에 나타나지 않았다. 따라서 Ni(Ⅱ)-SED 착물에서는 분자이온(M^+) 봉우리값이 분자량에 해당하는 325에서 전하 대 질량비값이 나타났고, Ni(Ⅱ)-SPD 착물은 339에서, Ni(Ⅱ)-SDT 착물은 368에서, Ni(Ⅱ)-STT 착물은 411에서 각 착물의 무수물 분자량에 해당하는 봉우리를 확인할 수 있었다.[30] Aggett[5] 등의 연구에 따르면 MIBK 용매내에서 여러 형태의 네 자리 시프염기 리간드를 이용하여 구리(Ⅱ) 이온을 추출할 때 구리(Ⅱ)-시프염기 착물들의 가시선 흡수 특징은 544~560nm 범위에서 극대 흡수 봉우리를 나타낸다. 따라서 본 연구에서 이용된 시프염기 리간드들도 구리(Ⅱ) 이온을 추출할 때 니켈(Ⅱ) 이온이 방해 이온으로 작용하지 않음을 알 수 있다.

전위차법에 의한 시프염기 리간드의 양성자 해리상수 결정 : 네 자리 시프염기인 SED 및 SPD는 2차 아민기를 가지고 있지 않으므로 수용액에서 용해되지 않으나 SDT 및 STT는 분자 중 2차 아민기를 가지고 있어 수용액에 용해된다. 그러나 시프염기 리간드의 이민기는 강산성 수용액에서 이민기의 해리가 일어나고 염기성 용액에서도 가수분해가 일어날 수 있는 여지가 있기 때문에 전보[24]와 같은 조건하에서 모든 시프염기 리간드의 양성자 해리상수 측정은 용매의 자체 양성자 이전상수(pKs)값이 잘 알려진 70% 디옥산-30% 물 혼합용매와 순수 에탄올 용매을 선택하였으며, 질산칼륨으로 이온의 세기를 일정하게 하고 테트라메틸암모

늄하이드록시드 표준용액을 사용하여 전위차법으로 적정하여 변화되는 pH값으로부터 PKAS 프로그램을 이용하여 계산하였다.[25] 계산된 양성자 해리상수값은 전보의 값을 이용하였다.[23]

용매가 다르면 서로 다른 자체 양성자 이전상수(pKs)값을 가지므로 전위차법에 의해 측정된 리간드의 양성자 해리상수값도 사용 용매에 따라 다르게 나타난다. 본 연구에서 사용된 용매 중 70% 디옥산-30% 물 혼합용매보다 순수 에탄올 용매가 더 큰 양성자해리상수값을 나타낸다. 즉 용매-용매 자체양성자이전상수값이 커짐에 따라 양성자 해리상수값도 커지기 때문이다.[25] 70% 디옥산-30% 물 혼합 용매의 양성자 이전상수값은 이미 잘 알려져 있고 전위차법 적정에 수산화칼륨 같은 강염기를 사용할 수 있는 장점이 있기 때문이다.

시프염기 리간드의 양성자 해리 단계로 Motekaitis 등[18]은 SED의 양성자 해리 단계를 페놀성 수산기의 해리만 고려하여 두 단계를 두었다. 본 연구에서도 SED(N_2O_2) 및 SPD(N_2O_2)은 두 단계, SDT · HCl(N_3O_2)와 STT · 2HCl(N_4O_2)은 분자 중 2차 아민기의 해리를 생각하여 세 단계 및 네 단계를 두었다. 시프염기 리간드의 이민기의 질소는 양성자 첨가반응이 일어나지 않기 때문에 주개 원자수보다 리간드의 양성자 해리단계가 두 단계 적은 것이다. 또한 용액의 pH값이 낮으면 이민기가 가수분해되므로 너무 낮은 양성자 해리상수값을 계산할 수 없고 금속이온과도 착물을 생성할 수 없다.

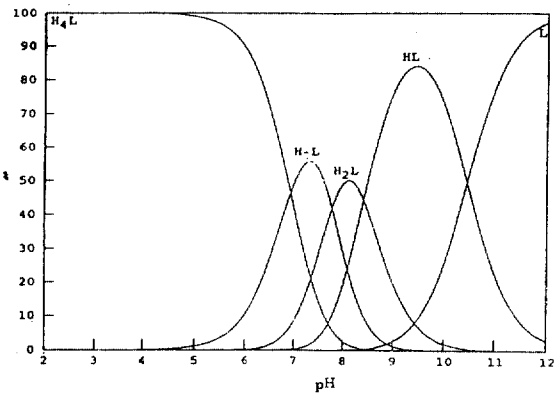

Fig. 1. Relative concentrations of STT species formed as a function of pH in a mixture solvent of 70% dioxane 30% H_2O.

합성된 STT · 2HCl 리간드를 염기로 적정할 때 적정 용액의 pH 변화에 따른 각종 화학종의 존재 비율을 퍼센트로 나타낸 그림은 *Fig.* 1과 같다. 이 결과에서 70% 디옥산-30% 물 혼합용매와 에탄올 용매의 경우 적정액의 pH가 증가함에 따라 STT · 2HCl은 페놀성 수산기를 두 개, 2차 아민기의 염산으로 인한 양성자 2개를 가지므로 그 화학종의 형태는 $[L(OH)_2H_2]^{2+}$, $[L(OH)_2H]^{+}$, $[L(OH)_2]^{0}$, $[L(O_2H)]^{-}$ 및 $[L(O_2)]^{2-}$이다. 화학종의 형태를 좀더 간단히 표현하면 H_4L, H_3L, H_2L, HL 및 L로 나타낼 수 있다. 적정 전의 $[H_4L]$는 해리단계가 아니므로 네 단계로 해리가 일어남을을 알 수 있다. 측정된 해리상수값을 보면 70% 디옥산-30% 물 혼합용매 및 에탄올 용매내에서 각 시프염기 리간드의 양성자 해리는 단계적으로 양성자 해리는 용액의 pH값이 증가함에 따라 단계적으로 양성자 해리가 일어나 적정 용액의 pH가 12 이상 되었을 때 완전 해리가 일어남을 알 수 있다. *Fig.* 1의 결과에서 보면 시료인 STT · 2HCl 시프염기 리간드의 2차 아민기의 양성자 해리는 중성 및 약염기성인 pH 7.0~8.0 범위에서 H_3L 및 H_2L형의 화학종은 작은 분포곡선을 나타냈고, 두 개의 페놀성 수산기의 양성자 해리로 생성되는 HL 및 L 형태의 화학종은 약산성을 나타내는 페놀(pKs=9.99)의 해리상수값과 같이 pH 9.9 좌우 범위에서 해리가 넓은 범위에서 분포곡선을 나타낸다. 이 때 HL형의 분포곡선이 크게 나타나는 것은 약산성인 페놀성 수산기의 해리가 느리게 일어나기 때문이다. 또한 리간드의 주개 원자수가 같고 리간드 분자 중 알킬기 길이 및 대칭 화학구조가 다른 리간드들을 적정할 때 나타나는 각종 화학종의 분포곡선은 다르게 나타난다.[31] 대칭구조를 가지는 STP의 경우 H_4L과 HL 화학종의 분포곡선[23]이 대칭적으로 나타났으나 비대칭 구조인 STT의 경우(*Fig.* 1)는 HL의 화학종만 큰 분포곡선을 나타낸다.

니켈(Ⅱ)-시프염기 착물의 안정도상수값 결정 : 시프염기 리간드인 SED, SPD, SDT 및 STT와 니켈(Ⅱ) 이온간의 착물 안정도상수값은 70% 디옥산-30% 물 혼합용매내에서 염기를 테트라메틸 암모늄하이드록사이드로 사용하여 전위차적정법으로 적정하였고, 물 아닌 용매인 에탄올 용매에서도 염기를 테트라메틸암모늄하이드록사이드를 이용하여 적정하여 얻은 pH 변화값을 BEST 프로그램에 의해 계산하였다. 니켈(Ⅱ) 착물의 안정도상수값은 *Table* 1에 수록하였다. STT 리간

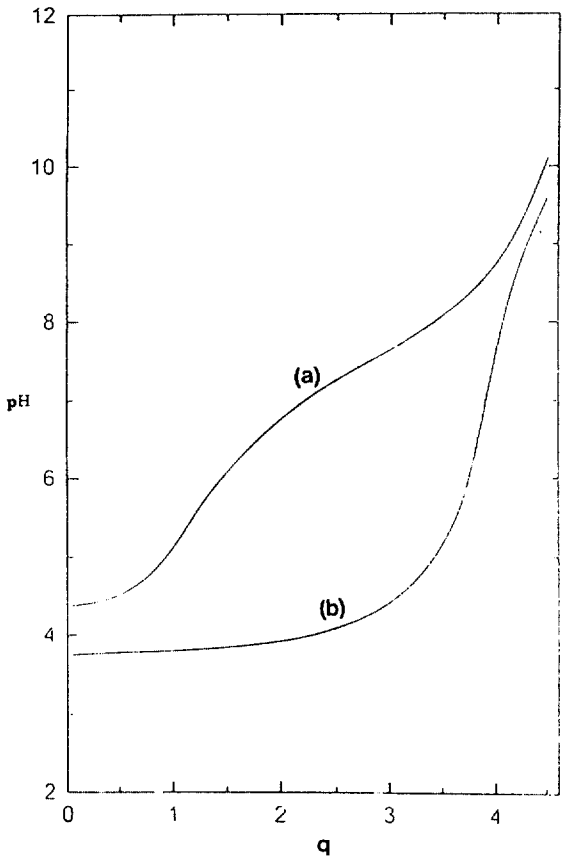

Fig. 2. Potentionmetric titration curves for (a) ligand, (b) 1:1 ratio of ligand to Ni^{2+} in a mixture of 70% dioxane 30% H_2O.

q=moles of base$(CH_3)_4NOH$ added/ mole of ligand present.

드와 니켈(Ⅱ) 금속이온 혼합물 시료를 염기로 적정한 결과는 *Fig.* 2와 같다. *Fig.* 2의 결과와 같이 중화도값이 q=1-4일 경우 염기를 1~4몰 적가되었을 때이므로 양성자가 중화되고 리간드의 전자주개와 금속 이온의 착물 반응이 생성됨을 의미한다. *Fig.* 2의 결과에서와 같이 적정을 통해 염기가 첨가되어 q=2에서 두 개의 양성자가 해리되어 니켈(Ⅱ) 이온과 착물이 생성되었을 때이므로 니켈(Ⅱ) 이온을 M으로 표시하면 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$M + H_4L \rightleftharpoons MH_2L + 2H^+$$

$$K^*_{MH_2L} = \frac{[MH_2L][H^+]^2}{[M][H_4L]} \qquad (1)$$

다시 2몰의 염기가 첨가되면 (2)와 (3)식과 같이 니켈(Ⅱ)-STT 착물이 이루어질 것이다.

$$MH_2L \rightleftharpoons MHL + H^+$$

$$K^{II}_{MH_2L} = \frac{[MH_2L]}{[MHL][H^+]} \qquad (2)$$

$$MHL \rightleftharpoons ML + H^+$$

$$K^{II}_{MHL} = \frac{[MHL]}{[ML][H^+]} \qquad (3)$$

또한 용액의 pH 변화에 따른 각종 착물화학종의 존재비율은 *Fig.* 3과 같다. 결과에서와 같이 니켈(Ⅱ)-STT 착물은 용액의 pH가 5 이하의 산성에서 착물이 형성되기 시작하여 pH 9 이상의 염기성이 될수록 안정됨을 알 수 있다. 즉 산성 용액에서 니켈(Ⅱ) 금속이온이 시프염기 리간드와 착물을 생성하려면, 리간드 한쪽의 페놀성 수산기가 해리되어 이온결합을 하고, 이민기의 질소와는 배위결합이 형성되어야 한다. 용액의 pH가 염기성으로 상승하면 고리 닫힘이 일어나 다른 한쪽의 수산기와 이민기와도 이온 및 배위결합이 일어나야 할 것이다. 그러나 pH가 5~6 정도의 산성에서는 리간드 분자의 고리길이가 길고, 다른 한쪽의 페놀성 수산기의 양성자도 해리되지 않았으므로 킬레이트효과를 기대하기 어려워 MHL의 화학종이 pH 4~6 범위의 산성에서 많은 분율값을 나타내는 것으로 생각된다.

착물의 안정도상수값 크기는 각각의 전이 금속이온

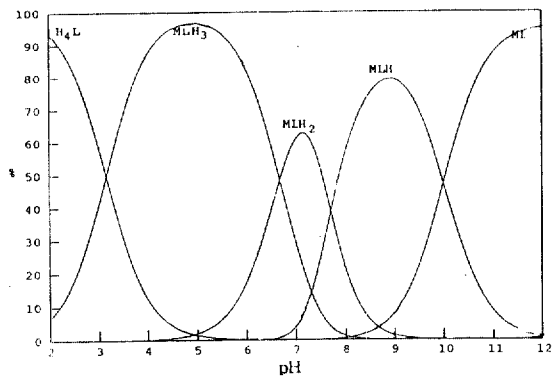

Fig. 3. Species concentration relative to TSTT in a mixture of 70% dioxane and 30% H_2O. Solution having a 1:1 molar ratio of STT/Ni(Ⅱ) as a function of pH.

μ=0.1(KNO_3) ; added $(CH_3)_4NOH$; t=25.0℃ ±0.1

Table 1. Stability constants[a] [Log K_{ML}] for nickel(Ⅱ) complexes

Ligand	SED	SPD	SDT	STT
Ni(Ⅱ)	12.0(10.4)	11.8(9.3)	14.1(12.8)	17.0(15.5)

* [a]Calculated by the Fortran program BEST. The values obtained in ethanol and in a mixture solvent(70% dioxane-30% H_2O) in parenthesis

의 경우 제2이온화 에너지값의 순서와 일치하고 한 가지 금속 이온에 다른 리간드들이 작용할 때는 주개 원자의 수가 증가할수록 안정도상수값이 증가한다.[26] 또한 각각의 금속 이온에 따라 착물의 안정도상수값을 비교하여 볼 때 Ahrland-Chatt-Davixs의 실험적 금속 이온의 분류에서 중간 부류에 속하는 금속 이온의 경우, 주어진 배위자와의 착물안정도는 거의 예외 없이 Irving-Williams[32] 계열의 순서인 망간(Ⅱ)<철(Ⅱ)<코발트(Ⅱ)<니켈(Ⅱ)<구리(Ⅱ)>아연(Ⅱ)의 순서로 증가하는 경향성을 나타낸다. 따라서 니켈(Ⅱ)-시프염기의 착물 안정도상수값이 구리(Ⅱ)-시프염기의 착물 안정도상수값보다 작은 이유가 설명된다.

본 연구 실험 결과에서 니켈(Ⅱ)-시프염기 착물들의 안정도상수값은 *Table* 1의 결과와 같이 SPD<SED<SDT<STT 순서로 주개 원자수의 증가와 고리길이가 커짐에 따라 안정도상수값의 크기가 증가하였다. SPD의 경우보다 SED 리간드가 니켈(Ⅱ) 이온과 착물 안정도상수값이 큰 것은 니켈(Ⅱ) 이온과 리간드가 착물을 생성하기 위해 리간드 분자가 휘어질 때 분자 중에 프로필기를 가진 SPD가 더 입체장해를 가지기 때문이며, 결과와 같이 주개원자의 자리 수 증가와 고리길이 증가에 따라 착물의 안정도상수값이 증가하는 경향은 문헌의 값들과 잘 일치하였다.[17,18] 본 연구에서 사용된 네 자리인 SED와 SPD 리간드는 니켈(Ⅱ) 이온과 착물을 형성할 때 결합에 참여하지 않는 아민기가 없으나, 다섯 자리인 SDT와 여섯 자리인 STT 리간드의 2차 아민기는 니켈(Ⅱ) 이온과 착물을 형성할 때 2차 아민기도 결합에 참여하여 5배위 또는 6배위 착물을 생성할 수도 있고, 2차 아민기가 결합에 참여하지 않아 4배위 착물만을 생성할 수도 있을 것으로 생각된다.

3.2. 니켈(Ⅱ)-시프염기 착물의 전기화학적 특성

본 연구의 니켈(Ⅱ)-시프염기착물에 대한 순환 전압-전류법과 시차펄스 전압전류법에 대한 데이타는 *Table* 2에 나타내었고, 시차펄스 전압-전류그램과 순환 전압-전류그램은 *Fig.* 4와 *Fig.* 5에서 나타내었다. *Fig.* 4의 시차펄스 전압-전류그램의 결과에서 0.05M TEAP-DMSO 용액에서 얻은 순환 전압-전류그램은 두 쌍의 산화-환원파가 나타났으며, 제1환원 봉우리 전위값은 0.10~0.31V 범위에서 나타났고, 제2환원 봉우리 전위값은 −1.79~−2.13V 범위에서 나타났다. 또한 제1산화 봉우리 전위값은 0.25~0.51V 범위에서 나타났고, 제2산화 봉우리 전위값은 −1.68~−2.09V 범위에서 나타났다. 이러한 결과는 특이한 결과로, 즉 구리(Ⅱ)-시프염기 착물에서 한 쌍의 산화-환원파가 나타나던 것이 니켈(Ⅱ)-시프염기 착물에서는 두 쌍의 산화-환원파가 나타나는 특성을 가지고 있다.[23] *Fig.* 5의 순환 전류-전압그램은 주사속도를 증가시킴에 따라 $i_p/v^{1/2}$가 거의 일정한 값으로 주어짐에 따라 확산 지배적인 과정으로 일어난다. 니켈(Ⅱ)-시프염기 착물의 제2봉우리 환원 전위값으로 착물들의 환원 정도의 음전위값으로 착물의 안정도를 비교할 수 있다. 특히, 착물 중 Ni(Ⅱ)-SPD는 다른 착물보다 환원 전위값이 낮은 것을 볼 수 있으며, 이러한 결과는 착물이 생성될 때, 리간드의 휘어짐 및 킬레이트 효과 등으로 인해 착물이 불안정하므로 환원 전위값이 낮아진다고 생각할 수 있다.[33] 또한 배위자의 질소의 수가 증가함에 따라 안정도상수의 증가값처럼 뚜렷한 차이는 없으나 리간드고리의 휘어짐, 킬레이트 효과 및 입체적인 효과 등으로 인하여 제2환원파 전위값이 나타난 것으로 생각된다. 시차펄스 전압-전류그램에서 가역 일전자 반응에 해당되는 넓이의 값[34]($W_{1/2}$=3.52RT/nF=91.9mV/n(30℃))은 91.9mV이나, *Table* 2에서 나타난 값은 98~100mV이다. 이러한 값은 가역 일전자 반응과 유사한 값이며, 가역 일전자반응으로 진행되었다고 생각할 수 있다. 따라서 제1, 2 산화-환원파에 관련된 전자수는 각각 한 개이며, 아래와 같은 반응 과정으로 진행된다고 할 수 있다.

Table 2. Cyclic voltammetric and differential pulse voltammetric data of 0.5mM Ni(Ⅱ) complexes in DMSO containing 0.05M TEAP

Complexes	CV						DPV
	scan rate (mv/s)	E_{pc1} (V/sec)	$-E_{pc2}$ (V/sec)	E_{pa1} (V/sec)	E_{pa2} (V/sec)	$i_{pc2}/v^{1/2}$	$W_{1/2}$ (mv)
Ni(Ⅱ)-SED	20	0.31	2.01	0.44	1.92	0.26	98
	50	0.26	2.02	0.46	1.92	0.25	
	100	0.25	2.02	0.47	1.92	0.24	
	200	0.23	2.04	0.49	1.91	0.24	
	300	0.20	2.05	0.51	1.91	0.23	
Ni(Ⅱ)-SPD	20	0.22	1.79	0.31	1.71	0.92	99
	50	0.23	1.79	0.32	1.71	0.93	
	100	0.27	1.80	0.34	1.71	0.94	
	200	0.28	1.82	0.34	1.69	0.93	
	300	0.28	1.84	0.36	1.68	0.93	
Ni(Ⅱ)-SDT	20	0.25	2.10	0.34	2.00	0.36	99
	50	0.24	2.10	0.37	2.01	0.35	
	100	0.24	2.10	0.38	2.01	0.37	
	200	0.20	2.11	0.38	2.01	0.37	
	300	0.19	2.12	0.39	2.09	0.36	
Ni(II)-STT	20	0.36	2.10	0.25	1.99	0.69	100
	50	0.21	2.11	0.37	1.99	0.68	
	100	0.20	2.11	0.39	1.99	0.70	
	200	0.15	2.12	0.42	1.98	0.69	
	300	0.10	2.13	0.43	1.98	0.68	

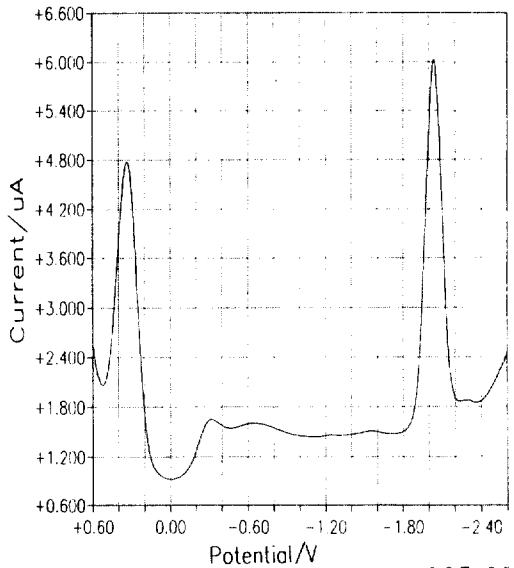

Fig. 4. Differential pulse voltammogram of 0.5mM Ni(Ⅱ)-STT complex in 0.05M TEAP-DMSO solution.

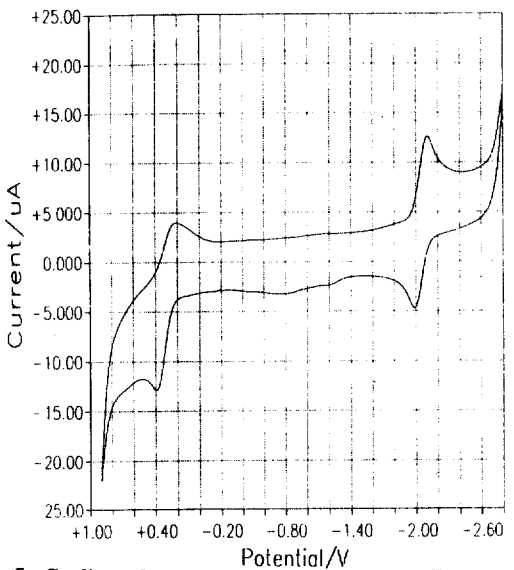

Fig. 5. Cyclic voltammogram of 0.5mM Ni(Ⅱ)-STT complex in 0.05M TEAP-DMSO solution : scan rate=100mV/sec.

$[Ni(\text{Ⅱ}I)(L)] - e^- - [Ni(\text{Ⅱ})(L)] + e^- \rightleftharpoons [Ni(I)(L)]$ (L = Ligand)

4. 결 론

70% 디옥산-30% 물 혼합용매와 에탄올 용매내에서 니켈(Ⅱ) 금속이온과 SPD, SED, SDT 및 STT 리간드와의 각각 니켈(Ⅱ)-시프염기 착물 안정도상수값을 구한 결과 Ni(Ⅱ)-SPD < Ni(Ⅱ)-SED < Ni(Ⅱ)-SDT < Ni(Ⅱ)-STT 크기의 순서로 주개 원자수와 리간드의 고리길이에 따라 증가하였다. 순환 전압-전류법과 시차펄스 전압-전류법에서 얻은 제2환원 전위값은 Ni(Ⅱ)-SPD < Ni(Ⅱ)-SED < Ni(Ⅱ)-SDT < Ni(Ⅱ)-STT의 순서로 착물의 안정도상수값과 잘 일치하였다. 이와 같은 결과는 리간드의 킬레이트 효과, 입체적인 효과 및 휘어짐 효과 등이 복합적으로 나타난 것임을 알 수 있다. 특히 산화-환원 봉우리는 두 개의 산화-환원 봉우리가 나타났으며, 각각 파에 관련된 전자수는 일전자반응으로 진행되었다.

감사의 글

이 논문은 1997학년도 대구대학교 학술연구비 지원에 의한 논문으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Giacomell, R. Rotunno and L. Senatore, *Inorg. Chem.*, **24**(9), 1303(1985).
2. J. W. Kolis, D. E. Hamilton and N. K. Kildahl, *Inorg. Chem.*, **18**(7), 1826(1979).
3. E. D. Boge, D. P. Freyberg, E. Kokot, G. M. Mockler and E. Shing, *Inorg. Chem.*, **16**(7), 1665 (1977).
4. K. Fukuda and A. Mizuike, *Anal. Chim. Acta.*, **51**, 528(1970).
5. J. Aggett and R. A. Richardson, *Anal. Chim. Acta.*, **50**, 269(1970).
6. J. Aggett, A. W. Khoo and R. H. Richardson, *Inorg. Chem.*, **4**(43), 1867(1981).
7. W. C. Hoyt and G. W. Everett, JR, *Inorg. Chem.*, **8**, 2013(1969).
8. B. C. Whitmore and R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **22**, 1(1983).
9. R. S. Downing and F. L. Urbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5861(1970).
10. L. Sacconi and I. Bertn. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5180 (1966).
11. W. M. Colemen and L. T. Taylor, *Inorg Chem.*, **10** (10), 2195(1971).
12. B. D. Sarma, K. R. Ray, R. E. Sivers and J. C. Bailar, JR, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 14(1964).
13. M. Seleborg, S. L. Holt and B. Post, *Inorg. Chem.*, **10**(7), 1501(1971).
14. M. J. Duer and M. Gerloch, *Inorg. Chem.*, **28**, 4260 (1989).
15. R. L. Lintvedt, G. Ranger and L. S. Kranger, *Inorg. Chem.*, **25**, 2635(1986).
16. F. Köseöglu, E. Kilic, E. Canel and N. Yilmaz, *Anal. Chem. Acta.*, **293**, 87(1994).
17. V. M. Shanbhag and A. E. Matell, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6479(1991).
18. R. S. Motekaitis, A. E. Matell and D. A. Nelson, *Inorg. Chem.*, **23**, 275(1984).
19. R. L. Lintvedt, G. Ranger and L. S. Kramer, *Inorg. Chem.*, **25**, 2635(1986).
20. B. G. Jeong, C. D. Rim, S. K. Kook, K. H. Chjo and Y. K. Choi, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **17**(2), 173(1996)
21. R. S. Drago. M. J. Desmond, B. B. Corden and K. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2287(1983)
22. R. C. Long and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1513(1983)
23. S. D. Kim, G. H. Jang, J. K. Kim, S. W. Lee and J. J. Joung, *Anal. Sci. & Tech.*, **9**(4), 345(1996).
24. S. D. Kim, Y. Y. Shin and G. H. Jang, *J. Kor. Chem. Soc.*, **38**, 319(1994).
25. A. E. Matell and R. J. Motekaitis, "*Determination and use of stability constants*", *VCH. New York.* 2nd add. p.129-172(1992).
26. K. Nakamoto and A. E. Martell, *J. Chem. Phys.*, **32**, 588(1960)
27. K. Nakamoto, P. J. Mc. Carthy, A. Rudy and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1066(1961)
28. D. G. Hill and A. F. Rosenberg, *J. Chem. Phys.*, **22**, 148(1954)
29. D. G. Hill and A. F. Rosenberg, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1354(1956)
30. J. M. Pernanidez, G. E. Cortes and J. G. Lara, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 1385(1975).
31. J. A. Aguilar, A. Bianchi, E. G. Espa a, S. V. Luis, J. M. Llinares, J. A. Ramirez and C. Soriano, *J. Chem. Dalton Trans.*, 637(1994)

32. C. H. Bell, "Metal Chelation", Clarendon Press, Oxford, 1977; H. K. J. Powell, *Chem. Brit.*, **14**, 220 (1978)
33. T. Osakai, S. Himeno and A. Saito, *Bunseki. Kagaku.*, **1**, 43(1944)
34. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical methodes", John Wiley & Sons, New York, 1980.