

새로운 질소-산소(N_3O_2)계 다섯 자리 리간드의 합성과 중금속(Ⅱ) 이온들의 촉물 안정도상수에 대한 치환기효과

김선덕^{*} · 이혜원 · 설종민

대구대학교 자연과학대학 화학 · 응용화학과

(2010년 3월 11일 접수; 2010년 5월 10일 수정; 2010년 5월 24일 채택)

Synthesis of New Nitrogen-Oxygen(N_3O_2) Pentadentate Ligands and the Substituent Effect on the Stability Constants of the Heavy(Ⅱ) Metal Complexes

Sun Deuk Kim^{*}, Hye Won Lee, Jong Min Seol

Department of Chemistry and Applied Chemistry, Deagu University, Gyeongsan 712-714, Korea

(Manuscript received 11 March, 2010; revised 10 May, 2010; accepted 24 May, 2010)

Abstract

A new N_3O_2 pentadentate ligand, N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)-ethylenetriamine(H-BHET · 3HCl) was synthesized. The hydrochloric acid salts of Br-BHET · 3HCl, Cl-BHET · 3HCl, CH₃O-BHET · 3HCl and CH₃-BHET · 3HCl containing Br-, Cl-, H-, CH₃O- and CH₃- groups at the para-site of the phenol group of the H-BHEP were synthesized. The structures of the ligands were confirmed by C. H. N. atomic analysis and ¹H NMR, ¹³C NMR, UV-visible and mass spectra. The calculated stepwise protonation constants($\log K_n^H$) of the synthesized N_3O_2 ligands showed six steps of the proton dissociation. The orders of the overall protonation constants($\log \beta_p$) of the ligands were Br-BHET < Cl-BHET < H-BHET < CH₃O-BHET < CH₃-BHET. The orders agreed well with that of *para* Hammett substituent constants(δ_p). The calculated stability constants($\log K_{ML}$) between the ligands and heavy metal ions (Co(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Cu(Ⅱ), Zn(Ⅱ), Cd(Ⅱ) and Pb(Ⅱ)) agreed well with the order of the overall proton dissociation constants of the ligands but they showed a reverse order in *para* Hammett substituent constants(δ_p). The order of the stability constants between the heavy metal ions with the synthesized ligands were Co(Ⅱ) < Ni(Ⅱ) < Cu(Ⅱ) > Zn(Ⅱ) > Cd(Ⅱ) > Pb(Ⅱ).

Key Words : N_3O_2 Pentadentate ligand, Dissociation constants, Stability constants, Heavy metal ions

1. 서 론

우리 주변에 자연수 또는 폐수는 산업 발달과 다양한 생활환경의 변화로 여러 가지 산업 폐기물 및 유해

금속을 포함하고 있다. 특히 오염된 이를 유해 금속들은 먹이사슬경로 등에 의해 자연생태계를 파괴 및 훼손되고 있어 사람에게 섭취, 흡수될 수 있는 가능성을 제공하고, 직접적으로 인체에 흡수되는 경우 독성을 나타낸다. 따라서 산업폐수로부터 유해금속을 제거하기 위한 많은 연구들이 수행되고 있는데 지금까지 실용화 연구방법으로 이온교환법(Lee와 Choi, 2008; Choi, 1988), 활성탄 흡착 법(Lee 등, 1988), 침전법

*Corresponding Author : Sun Deuk Kim, Department of Chemistry and Applied Chemistry, Deagu University, Gyeongsan 712-714, Korea
Phone: +82-053-850-6444
E-mail: sdk@daegu.ac.kr

(Tchobanoglous, 1998) 및 킬레이트 흡착법(Choi 등, 1991)이 이용되고 있다. 특히 킬레이트 흡착법은 클로로메틸폴리스티렌 고분자 지지체에 킬레이트 작용기를 도입시켜 화학적인 성질은 유지되면서 여러 가지 금속 성분을 선택적으로 분리할 수 있는 장점이 있다 (Lee 등, 2004; Suzuki와 Yokoyama, 1984; Kim 등, 2006). 또한 지지체로 사용된 고분자의 구조는 합성방법에 따라 여러 형태로 합성되어질 수 있다. 일반적으로 고분자 지지체의 작용기와 금속이온들이 화학결합을 형성할 때 금속이온에 대한 선택성은 이온의 크기 하전량의 물리적 성질보다 리간드의 작용기의 화학적 성질에 더 의존성이 있다(Egawa와 Takahara, 1973; Parrish, 1977).

리간드 작용기의 한 예로 다섯 자리 질소-산소(N_3O_2)계 시프염기 리간드의 경우 주개원자 산소는 폐놀성 수산기 형태이고, 질소는 이민기와 일차 및 이차 아민기로 존재하고, 치환기들은 폐놀성 수산기에 대하여 오소, 메타 및 파라위치에 전자를 밀어주는 그룹(NO_2^- , Br^- , Cl^-)과 전자를 당기는 그룹(H-, CH_3O^- , CH_3-)을 가지는 다양한 형태들의 시프염기 리간드들로 합성되어 진다(Boggess 등, 1980 ; Coleman 등, 1979). 이들 시프염기 리간드는 여러 장점을 가지고 있지만 분자 중에 이민기(-C=N-)를 가지기 있기 때문에 수용액 중에서 이민기가 가수분해가 일어나기 쉽고, 강산성에서는 이민기의 해리가 일어나 양성자 첨가가 어려워지기 때문에 수용액에서 전위차 적정방법으로 리간드의 양성자 해리상수와 전이계열의 금속(II) 이온들과 착화합물의 안정도상수 값 결정에 관한 연구에 어려움이 있다. 따라서 리간드의 주개원자 수 및 화학구조에 큰 변화가 없고, 강산성 수용액에서도 사용할 수 있는 안정된 새로운 여러 자리 질소-산소 계거대 고리 리간드 합성은 시프염기 리간드를 알코올 용매에 녹여 환원제를 사용하여 이민기를 이차 아민기로 환원시켜 합성한다. 이때 합성된 리간드 분자내의 이차 아민기에는 양성자 첨가가 용이하여져 전위차 적정 법으로 양성자 해리상수 및 전이계열 금속(II) 이온들과의 착화합물 안정도상수 측정 실험에 적용할 수 있고, 특히 강산성 수용액에서 안정하게 사용할 수 있는 큰 장점을 가지게 된다.

최근에는 여러 자리 거대 고리 질소-산소(N_xO_y)계

리간드를 합성하여 전이금속(II) 이온의 착물에 대한 안정도상수에 관한 연구는 최근에는 활발하게 보고되고 있다(Kim과 Jin, 2006; Kim 등, 2000). 그러나 다섯 자리 질소-산소(N_3O_2)계 리간드를 이용한 전이금속(II) 계열의 중금속 이온의 착물에 대한 안정도상수에 관한 연구는 거의 없다.

본 연구에서는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 리간드 분자 중에 세 개의 이차 아민기와 두 개의 폐놀 수산기를 가진 다섯 자리 질소-산소(N_3O_2)계 리간드 N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)-ethylenetriamine(H-BHET · 3HCl)를 합성하였다. 또한 H-BHET · 3HCl의 폐놀의 5-위치에 치환기로 염소, 브롬, 메톡시 및 메틸기를 가진 리간드인 N,N'-Bis(5-bromo-2-hydroxybenzyl)-ethylenetriamine(Br-BHET) · 3HCl, N,N'-Bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)-ethylenetriamine(Cl-BHET) · 3HCl, N,N'-Bis(5-methoxy-2-hydroxybenzyl)-ethylenetriamine (CH₃O-BHET) · 3HCl 및 N,N'-Bis(5-methyl-2-hydroxybenzyl)-ethylenetriamine(CH₃-BHET) · 3HCl도 합성하였다.

합성된 다섯 자리 질소-산소(N_3O_2)계 리간드 H-BHET · 3HCl, Br-BHET · 3HCl, Cl-BHET · 3HCl, CH₃O-BHET · 3HCl 및 CH₃-BHET · 3HCl의 양성자 단계해리상수($\log K_n^H$)와 전이금속 계열의 중금속인 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) 및 Cd(II) 이온과의 착물의 안정도상수($\log K_{ML}$) 값은 전위차 적정법으로 적정하여 적정 중에 변화되는 pH값을 이용하여 계산하였다. 계산된 리간드들의 단계 양성자 해리상수 값과 각 금속(II) 이온들의 착화합물의 안정도상수 값은 전자를 밀어주는 그룹의 치환기 -Br 및 -Cl와 전자를 당기는 그룹의 치환기 -H, -OCH₃ 및 -CH₃의 종류에 따라 나타나는 상관관계를 서로 비교 검토하여 폐수 같은 수용액 혼합물에 존재하는 금속(II)이온들을 분리 및 농축 등의 응용에 이용하는 데 목적을 두고 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기기

실험에 사용한 메틸알코올 및 에틸알코올 등 유기 용매는 Fluka제품을 사용하였고, 리간드 합성에서 사용되는 diethylenetriamine와 5-chloro-salicylaldehyde

는 Acros Organics제 시약을 사용하였으며, 5-methyl-salicylaldehyde, 5-bromo-salicyl-aldehyde, 2-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyde, salicyaldehyde와 sodium tetrahydroborate($NaBH_4$)는 Aldrich제 시약을 사용하였다.

합성된 각 리간드의 화학적 특성 실험에서 사용된 UV-visible 스펙트럼은 Molton Roy 사의 Genesys II UV-visible 분광광도계를 사용하였으며, 적외선 흡수 스펙트럼은 Bruker 사의 ALPHA FT-IR 분광광도계를 이용하였다. 1H -NMR 및 ^{13}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, 중류수는 초 순수 중류수제조기 Millipore 사의 Milli-Q plus를 사용하여 제조하였다. 그리고 전위차 적정은 Metrohm 776 Dosimat 자동적정기와 Metrohm 692 pH 메타를 사용하였다. 적정시의 온도 조절은 Metrohm제 항온 셀과 Jeio Tech Co. Rc-10V 항온조를 사용하여 $25\pm0.1^\circ\text{C}$ 로 고정시키고 적정실험을 시행하였다.

2.2. 다섯 자리 질소-산소(N_3O_2) 계 리간드의 합성

각 리간드들의 합성방법은 다섯 개의 반응 플라스크(200 mL)에 메틸알코올 용액(100 mL)을 각각 분취하여 넣고, 각각 diethylenetriamine(1.12 mL, 10 mmol)를 가하고 60°C 를 유지시키면서, 치환기가 각각 서로 다른 salicylaldehyde(2.16 mL, 20 mmol), 5-bromo-salicylaldehyde(4 g, 20 mmol), 5-chloro-salicylaldehyde(3.13 g, 20 mmol), 2-hydroxy-5-methoxy-benzaldehyde(1.28 ml, 20 mmol) 및 5-methylsalicylaldehyde(2.72 g, 20 mmol)를 가하여 24시간 동안 환류 교반시키면 노란색의 시프염기 리간드가 침전물 형태로 합성된다. 합성된 노란색의 시프염기 리간드의 환원은 메틸알코올 용액에 녹이고, 냉각교반기를 이용하여 4°C 이하의 상태를 유지하면서 환원제인 $NaBH_4$ 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 에틸알코올 20 mL를 가한 후에 진한 HCl 용액을 첨가하여 냉장고에 하루 동안 보관하면 흰색의 H-BHET · 3HCl, Br-BHET · 3HCl, Cl-BHET · 3HCl, CH_3O -BHET · 3HCl 및 CH_3 -BHET · 3HCl가 염산염 형태의 침전물로 얻어진다. 이 흰색 침전물을 30% 메틸알코올/70%에틸알코올 혼합용매를 사용하여 재결정을 한 후 진공데시케이터에서 건조 보관하여 사용하였다.

2.2.1. N,N' -Bis(2-hydroxybenzyl)-ethylenetriamine (H-BHET) · 3HCl의 합성

Yield: 53%. **Calc.** for $C_{18}H_{25}N_3O_2 \cdot 3HCl$: C, 50.89; H, 6.64; Cl, 25.04; N, 9.89; O, 7.53. **Anal.** Found: C, 50.82; H, 6.71; N, 9.91%.

2.2.2. NN' -Bis(5-bromo-2-hydroxybenzyl)-ethylenetriamine (Br-BHET) · 3HCl의 합성

Yield: 56%. **Calc.** for $C_{18}H_{23}Br_2N_3O_2 \cdot 3HCl$: C, 37.11; H, 4.50; Br, 27.43; Cl, 18.26; N, 7.21; O, 5.49. **Anal.** Found: C, 37.05; H, 4.61; N, 7.19%.

2.2.3. N,N' -Bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)-ethylenetriamine(Cl-BHET) · 3HCl의 합성

Yield: 42%. **Calc.** for $C_{18}H_{23}Cl_2N_3O_2 \cdot 3HCl$: C, 43.79; H, 5.31; Cl, 35.91; N, 8.51; O, 6.48. **Anal.** Found: C, 43.81; H, 5.40; N, 8.41%.

2.2.4. N,N' -Bis(5-methoxy-2-hydroxybenzyl)-ethylenetriamine(CH_3O -BHET) · 3HCl의 합성

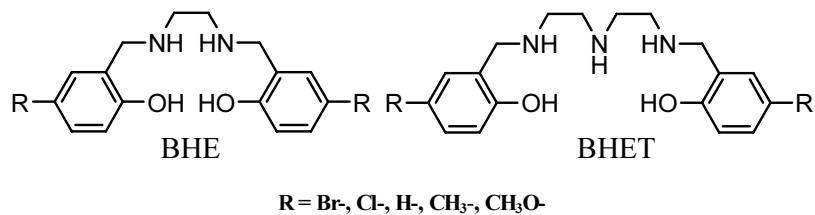
Yield: 49%. **Calc.** for $C_{20}H_{29}N_3O_4 \cdot 3HCl$: C, 49.54; H, 6.65; Cl, 21.94; N, 8.67; O, 13.20. **Anal.** Found: C, 49.48; H, 6.76; N, 8.65%.

2.2.5. N,N' -Bis(5-methyl-2-hydroxybenzyl)-ethylenetriamine(CH_3 -BHET) · 3HCl의 합성

Yield: 47%. **Calc.** for $C_{20}H_{29}N_3O_2 \cdot 3HCl$: C, 53.05; H, 7.12; Cl, 23.49; N, 9.28; O, 7.07. **Anal.** Found: C, 53.11; H, 7.20; N, 9.26%.

2.3. 전위차적정 법에 의한 리간드의 양성자 단계해리상수 측정

전위차적정 법에 사용한 각 리간드들인 Br-BHET · 3HCl, Cl-BHET · 3HCl, H-BHET · 3HCl, CH_3O -BHET · 3HCl 및 CH_3 -BHET · 3HCl의 농도는 $1.0\times10^{-3}\text{M}$

**Fig. 1.** The chemical structures of N₂O₂ (BHE) and N₃O₂ (BHET) ligands used in this study.

이 되도록 수용액에 녹여 사용하였다. 또한 KOH 염기 용액은 0.1M 농도 표준화하여 사용하였다. 양성자 단계 해리상수($\log K_n^H$)는 전위차적정 중에 변화되는 수소이온농도 [H^+]를 측정하여 계산하였다. 적정용액의 이온세기(μ)는 0.1M KNO₃로 0.1이 되도록 조절하였고, 적정용액의 내부에 존재하는 O₂와 CO₂의 영향을 줄이기 위해 질소기류를 통과시켜 적정하였다. 각 리간드들의 양성자 단계해리상수 값의 계산은 적정 중에 측정된 pH 값을 Fortran77로 만들어진 PKAS 프로그램을 사용하여 계산하였다(Motekaitis와 Martell, 1992). 이때 리간드의 양성자 단계해리상수 값의 계산에 필요한 물의 이온 곱(K_w)은 10^{-13.78} 값을 사용하여 계산하였다(Martell과 Motekaitis, 1992). 그리고 앞으로 합성된 각 리간드의 염산염 표시는 생략하기로 한다.

2.4. 전위차적정 법에 의한 중금속(II) 이온과의 안정도 상수 측정

전위차적정 법에 의한 중금속(II) 이온과의 안정도 상수 측정은 BEST 프로그램을 이용하여 착물 안정도 상수 값을 계산한다. 안정도상수 값 계산에 기본 값으로는 리간드 농도(mol), KOH의 농도(M)와 부피(mL), 용액의 초기부피(mL), 양성자 해리단계 수, 용매의 pK_w 값, CO₂의 퍼센트 및 적가 된 염기의 부피(mL)에 따른 pH의 변화 값이 필요하며, 이를 값을 대입하여 σ_{fi} 값이 0.01 이하의 계산 값을 얻어 질 때 까지 계산한다. 그리고 컴퓨터 연산자는 적정곡선으로부터 얻은 평형 값을 입력하여 logK_{MLH} 및 logK_{ML} 값을 10×10⁻³ 씩 반복하여 증가시키면서 σ_{fi} 값을 보정하여 BEST 프로그램에 의해 계산된 착물의 안정도 상수(logK_{ML}) 값을 얻었다.(Motekaitis와 Martell, 1992), (Martell과 Motekaitis, 1992)

Table 1. UV-visible, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, GC/Mass and IR spectral data of BHET ligand compounds

Compound	UV-visible $\lambda_{H_2O}^{max}$ nm(ε)	¹ H-NMR $\delta^{D_2O}_{TMS}$ ppm	¹³ C-NMR $\delta^{D_2O}_{TMS}$ ppm	GC/Mass M/z	IR ν_{KBr}^{max} cm ⁻¹
Br-BHET	229(15,100), 287(3,900)	3.24(s, 4H), 4.05(s, 2H), 6.67(d, 2H, J=9), 7.27(d, 1H, J=9).	42.51, 43.53, 47.06, 111.46, 117.48, 118.89, 134.14 134.39, 154.62.	473(M ⁺), 73(base.)	3114, 1550(δN-H), 3214(υO-H), 1590, 1491(υC=C), 580-610(υC-Br)
Cl-BHET	229(14,100), 287(4,200)	3.27(s, 4H), 4.05(s, 2H), 6.71(d, 1H, J=9), 7.13(d, 2H, J=9).	42.53, 43.61, 47.12, 117.04, 118.21, 124.31, 131.20 131.40, 154.03.	384(M ⁺), 73(base.)	3144, 1557(δN-H), 3206(υO-H), 1595 , 1454(υC=C), 580-610(υC-Cl)
H-BHET	215(10,000), 276(4,000)	3.26(s, 4H), 4.21(s, 2H), 6.76(m, 2H), 7.14(m, 2H).	42.39, 43.63, 47.60, 115.69, 116.69, 120.71, 131.89 131.96, 155.14.	314(M ⁺), 73(base.)	3138, 1596(δN-H), 3270(υO-H), 1596, 1456(υC=C)
CH ₃ O-BHE T	226(10,300), 295(5,700)	3.34(m, 4H), 3.57(s, 3H), 4.08(s, 2H), 6.74(m, 2H), 6.77(m, 1H).	42.38, 43.58, 47.54, 56.08, 116.76, 117.04, 117.22, 117.51, 149.26, 152.44.	375(M ⁺), 44(base.)	3118, 1587(δN-H), 3299(υO-H), 1603, 1447(υC=C)
CH ₃ -BHET	219(9,800), 283(4,400)	2.05(s, 3H), 3.26(m, 4H), 4.08(s, 2H), 6.68(d, 2H, J=8.4), 6.99(m, 1H)	19.56, 42.31, 43.64, 47.61, 115.58, 116.41, 130.40, 132.16 132.20, 152.71.	342(M ⁺), 73(base.)	3112, 1557(δN-H), 3425(υO-H), 1609, 1460(υC=C)

3. 결과 및 고찰

3.1. 다섯 자리 N_3O_2 계 리간드의 합성

여러 치환기를 가진 일곱 자리 N_4O_3 계 리간드 Br-BHET, Cl-BHET, H-BHET, CH_3O -BHET 및 CH_3 -BHET 염산염을 합성하였다. N_3O_2 계 리간드의 C, H, N 원소분석 결과는 실험값과 계산 값이 잘 일치하였다. 그리고 1H -NMR 및 ^{13}C -NMR 분광법, 적외선 분광법 및 질량분석법의 결과는 Table 1에 수록하였다.

Table 1에서와 같이 합성 리간드들의 자외선 흡수스펙트럼 결과는 폐놀 때문에 극대 흡수 봉우리(λ_{max})가 215~229와 276~295 nm 범위에서 두 개의 봉우리가 나타났다. 이 결과는 폐놀 수산기와 아민기의 $n - \pi^*$ 전자전이 와 벤젠의 방향족 이중결합에 의한 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전자 전이에 의한 흡수 때문에 나타나는 봉우리이다(Kim과 Jin, 2009).

적외선 흡수스펙트럼의 결과에서는 시프염기의 아민기(-C=N-)가 모두 환원되어 1650 cm^{-1} 근처에서 나타나던 흡수봉우리가 나타나지 않으므로 아민기의 삼차아민이 이차 아민기로 환원되었다는 것을 알 수 있었다. N_3O_2 계 리간드의 N-H 신축진동은 $3106\text{--}3118\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 폭넓게 나타났고, N-H 굽힘 진동은 $1596\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 나타났다. O-H 신축진동은 $3425\text{--}3445\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 넓은 봉우리가 나타났고, 방향족의 C=C 이중결합의 신축진동은 $1609\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ 와 $1460\text{--}1447\text{ cm}^{-1}$ 범위의 두 곳에서 흡수 봉우리가 나타났다. 치환기를 가진 Br-BHET와 Cl-BHET의 경우 C-Br과 C-Cl의 흡수봉우리는 $580\text{--}610\text{ cm}^{-1}$ 과 $580\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 넓게 나타났다.

1H -NMR 스펙트럼 결과는 각 리간드들의 지방족 탄소 사슬에서 수소는 $3.24\text{--}3.34\text{ ppm}$ 범위에서, 벤젠과 연결되는 지방족 탄소의 수소는 $4.05\text{--}4.21\text{ ppm}$ 에서 나타났다. 벤젠의 두 개의 수소는 $6.67\text{--}6.76\text{ ppm}$ 범위에서 나타났고, 한 개의 수소는 $6.77\text{--}7.27\text{ ppm}$ 범위에서 나타났다. 그리고 CH_3 -BHET와 CH_3O -BHET 메틸기의 세 개의 수소는 각각 2.05 ppm 및 3.57 ppm 에서 봉우리가 나타났다.

^{13}C -NMR 스펙트럼 결과는 지방족 탄소 사슬의 탄소가 $42.31\text{--}47.64\text{ ppm}$ 에서 3개의 봉우리가 나타났고, 벤젠의 흡수 봉우리는 $111.46\text{--}154.62\text{ ppm}$ 에서 6

개로 모두 여덟 개의 봉우리가 나타났다. 또한 CH_3 -BHET와 CH_3O -BHET의 메틸기와 메톡시기의 탄소는 19.56 과 56.08 ppm 에서 나타났다.

질량스펙트럼의 결과는 Br-BHET, Cl-BHET, H-BHET, CH_3O -BHET 및 CH_3 -BHET의 경우 분자이온 (M^+) 봉우리가 전하 대 질량비(m/e) 값이 분자량에 해당하는 $473, 384, 314, 375$ 및 342 에서 각각 나타났고, 기준 봉우리는 CH_3O -BHET를 제외한 리간드의 전하 대 질량비(m/e) 값이 모두 73 에서 나타났고, CH_3O -BHET는 44 에서 나타났다. 이들 73 의 기준봉우리는 diethylentriamine 분자에서 분열된 $NH_2CH_2CH_2NHCH_2^+$ 의 지방족 탄소사슬의 봉우리이고, CH_3O -BHET의 경우 44 의 기준봉우리는 $NH_2CH_2CH_2^+$ 이다.

위에서 고찰한 C, H, N 원소분석, 1H -NMR 및 ^{13}C -NMR 분광법, 적외선 분광법 및 질량분석법의 결과로부터 다섯 자리 N_3O_2 계 리간드 Br-BHET, Cl-BHET, H-BHET, CH_3O -BHET 및 CH_3 -BHET의 합성을 확인 할 수 있었다.(Kim과 Jin, 2006), (Kim 등, 2000), (Kim 등, 2009), (Wong 등, 1995).

Table 2에는 Br-BHET, Cl-BHET, H-BHET, CH_3O -BHET 및 CH_3 -BHET 리간드의 폐놀성 수산기 탄소의 ^{13}C -NMR 화학적 이동(δ_{C-O})값과 방향족 화합물의 *para* Hammett 치환기상수(δ_p) 값을 함께 나타내었다(Jerry, 1968; Jaffe, 1953; Hoefnagel 등, 1978) Table 2의 결과에서 δ_p 값의 크기순서와 다르게 H-BHET의 δ_{C-O} (ppm)값은 큰 값을 나타내고, CH_3O -BHET는 작은 값을 나타내고 있다. 그러나 전체적으로(δ_{C-O})값의 크기순서는 δ_p 값의 크기순서 경향과 같은 결과를 얻었다. 일반적으로 방향족 화합물의 치환기 효과는 치환기 종류 및 위치에 따라 IR, 1H -NMR 및 ^{13}C -NMR 화학적 이동 값에 영향을 주기 때문에 δ_p 값과의 상관관계에 대한 연구들이 많이 보고되고 있다(Coleman과 Taylor, 1980, 1981; Coleman, 1981).

Table 2. Pertinent data on *para* Hammatt substituents σ values(δ_p) and ^{13}C -NMR chemical shifts(δ_{C-O})

Ligand · 4HCl	δ_p	δ_{C-O} (ppm)
Br-BHET	0.27	154.60
Cl-BHET	0.24	154.34
H-BHET	0.00	154.58
CH_3O -BHET	-0.11	149.26
CH_3 -BHET	-0.13	152.73

3.2. 전위차적정 법에 의한 리간드의 양성자 해리상수 값 결정

Fig. 2은 KOH 표준용액으로 Cl-BHET 리간드를 전위차 적정할 때 생성되는 양성자 해리 적정 곡선 및 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온과의 착물 적정곡선을 대표로 나타내었다. 결과와 같이 Cl-BHET 양성자 해리는 중화도(a) 값이 a= 5에서 해리가 완료되는 것을 알 수 있다. 그리고 금속(II) 이

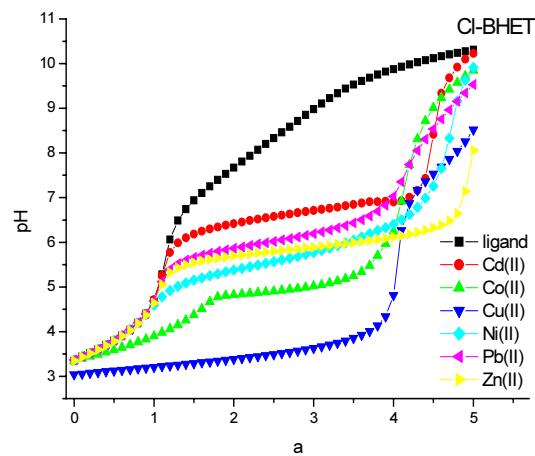


Fig. 2. Potentiometric equilibrium curves of Cl-BHET and 1:1 complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) in water, $T_L = T_M = 1.0 \times 10^{-3}$ M; ionic strength $\mu = 0.1$ (KNO_3); $T = 298 \pm 0.1$ K; KOH = 0.1M.

온들의 착물 적정곡선에서 Cu(II)의 경우 ML 착물은 $a= 4.0$ 정도에서 한 단계로 착물이 생성됨을 알 수 있었고, Cu(II) 이외의 Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 이온의 ML 착물은 $a= 1.0 \sim 1.5$ ($pH= 4 \sim 6$) 와 $a= 3.5 \sim 4.0$ ($pH= 5.5 \sim 9.0$) 범위에서 두 단계를 거쳐서 생성됨을 알 수 있다. 따라서 전위차 적정 중에 적정용액에 염기농도가 증가하면 용액의 pH가 증가함에 따라 수소이온농도($[H^+]$)가 감소함으로 금속이온(M^{2+})과 리간드가 착물을 생성할 때 양성자보다 금속이온이 경쟁반응에서 유리하게 되어 착물 생성이 쉬워짐을 알 수 있다(Lin 등, 2002).

합성된 각 리간드의 양성자 단계해리반응은 적정과정에서 적정이 진행됨에 따라 먼저 이차 아민기에 염산염 형태로 첨가되었던 세 개의 양성자가 낮은 pH에서 세 단계로 해리되고, 다음으로 pH 9 이상의 높은 pH에서 페놀 수산기의 양성자 두 개의 해리가 일어나는 다섯 단계해리반응이다. 이때 페놀 수산기의 양성자 해리반응이 pH 9 이상의 높은 pH에서 양성자 해리가 일어나는 이유는 페놀 수산기의 해리평형상수(pK_a) 값이 큰 염기도 값을 가지기 때문이다(Parsons 와 Rochester, 1975).

Table 3에서 리간드의 양성자 단계 해리상수 값($\log K_n^H$)과 양성자 총괄해리상수($\log \beta_p$) 값은 Fig. 2에서와 같이 1.0×10^{-3} M의 각 리간드용액을 0.1M KOH 염기 표준용액으로 적정할 때 변화되는 수소이온 농도($[H^+]$) 값을 이용하여 PKAS 프로그램으로 계산

Table 3. Proton dissociation constants for Br-BHET, Cl-BHET, H-BHET, CH_3O -BHET and CH_3 -BHET ligand in water at 25°C and $\mu = 0.1$ (KNO_3)

Ligand · 3HCl (Ligand · 2HCl)*	$\log K_n^H$	$\log K_1^H$	$\log K_2^H$	$\log K_3^H$	$\log K_4^H$	$\log K_5^H$	$\log \beta_p$
Br-BHET	3.48	6.93	6.98	8.70		10.73	36.82
(Br-BHE)*	(2.81)	(3.57)	(8.98)	(9.87)			(25.23)
Cl-BHET	3.50	6.97	8.35	9.75		9.80	38.37
(Cl-BHE)*	(3.20)	(3.80)	(9.14)	(10.17)			(26.31)
H-BHET	3.52	7.15	8.49	9.57		9.71	38.44
(H-BHE)*	(3.56)	(4.35)	(9.52)	(10.33)			(27.76)
CH_3O -BHET	3.52	7.74	9.04	10.03		10.29	40.62
(CH_3O -BHE)*	(3.78)	4.65()	(10.27)	(11.04)			(29.73)
CH_3 -BHET	3.55	7.78	9.08	10.09		10.39	40.89
(CH_3 -BHE)*	(3.77)	(4.63)	(10.21)	(11.00)			(29.61)

Calculated by Fortran program PKAS. Motekaitis and Martell(1992), Kim and Jin (2006)* .

하여 수록하였다(Motekaitis와 Martell, 1992). 또한 네 자리 N_2O_2 계 리간드의 양성자 단계 해리상수 값 ($\log K_n^H$)과 양성자 총괄해리상수($\log \beta_p$) 값도 함께 수록하였다.

Table 3의 결과에서 리간드들의 각 단계해리상수 값을 보면 첫째 단계 해리상수($\log K_1^H$) 값은 모두 3.48~3.55 범위의 산성에서 해리가 일어났고, 둘째단계 해리상수($\log K_2^H$) 값은 6.93~7.78 범위의 중성에서, 셋째 단계해리상수($\log K_3^H$), 넷째 단계해리상수 ($\log K_4^H$) 및 다섯째 단계해리상수($\log K_5^H$)값은 6.9~10.73 범위의 염기성을 나타냈다. 또한 각 리간드의 양성자 총괄 해리상수($\log \beta_p$) 값은 Br-BHET < Cl-BHET < H-BHET < CH_3O -BHET < CH_3 -BHET의 순서로 증가하였다. 이순서의 특징은 δ_p 값의 크기순서와 같이 폐놀의 *para*위치의 치환기 중에 전자를 밀어내는 그룹이 당기는 그룹보다 큰 $\log \beta_p$ 값을 나타내는 경향을 나타낸다(Koseoglu 등, 1995, 1994; Kilic 등, 1994). 따라서 Br-BHET 와 CH_3O -BHET의 $\log \beta_p$ 값

의 크기는 36.82 및 40.89로 많은 차이를 나타냈다. 그리고 Table 3의 결과에서 네 자리 질소-산소(N_2O_2)계 리간드 BHE의 경우 네 단계의 $\log K_4^H$ 값을 나타내기 때문에 $\log \beta_p$ 값은 주개 원자수와 지방족 탄소 사슬길이가 BHET 보다 작아 BHE < BHET 순서로 나타났고, 각 치환기에 따른 $\log \beta_p$ 값도 같은 경향성을 나타내었으나, CH_3O -BHE와 CH_3 -BHE 순서는 바뀌어 나타났다(Kim과 Jin, 2006).

Fig. 3은 Br-BHET, Cl-BHET, H-BHET, CH_3O -BHET 및 CH_3 -BHET 리간드를 KOH 표준용액으로 전위차 적정할 때 적정 용액의 $[H^+]$ 가 증가함에 따라 리간드의 양성자 해리반응으로 생성되는 각 종 화학종의 분포율 곡선이다.

Fig. 3의 각 종 화학종의 분포율 곡선은 합성한 N_3O_2 계 리간드들을 염기 표준용액으로 전위차 적정할 때 리간드 분자의 이차 아민기 세 개와 폐놀성 수산기 두 개를 포함하고 있기 때문에 해리단계에 따라 H_5L , H_4L , H_3L , H_2L , HL 및 L 다섯 개의 화학종이 생

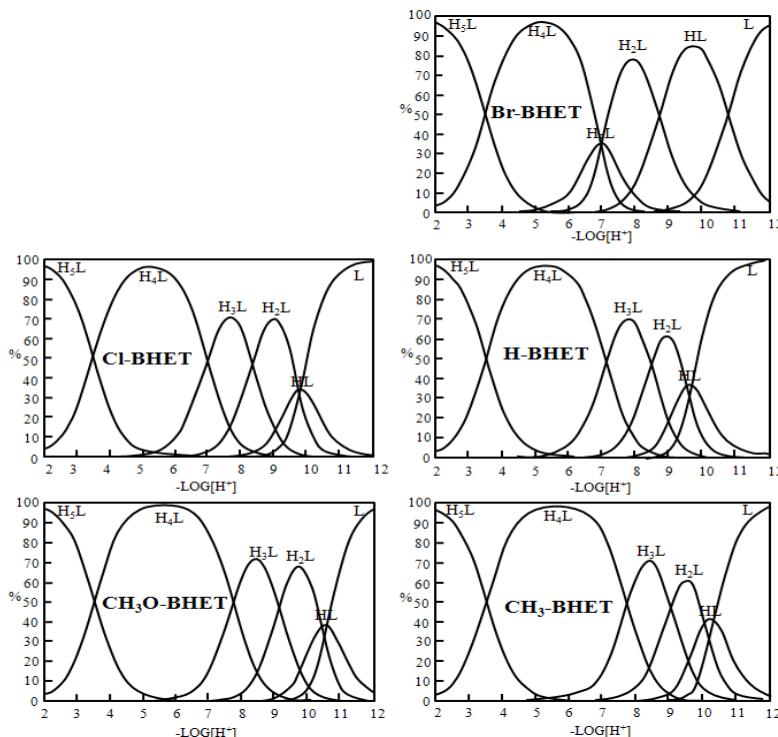
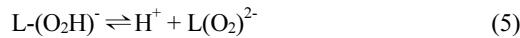
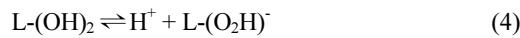
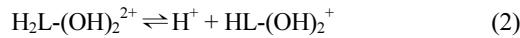
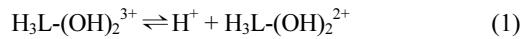


Fig. 3. Relative concentrations of Br-BHET, Cl-BHET, H-BHET, CH_3O -BHET and CH_3 -BHET species formed as a function of $-\log[H^+]$ in water.

성된다. 이때 단계별 양성자 해리 반응식은 다음과 같아 다섯 단계 양성자 해리반응으로 표현할 수 있다. 이 때 각 단계에 따라 생성되는 각종 화학종들은 다음과 같이 표현할 수 있다.



위 반응식에서 네 개의 HCl염 리간드를 약자로 $\text{H}_3\text{L}-(\text{OH})_2^{3+}$ 로 표시할 때 L는 리간드를 나타내고, 팔호의 $(\text{OH})_2^-$ 는 폐놀성 수산기이다.

Fig. 3에서 적정 도중에 생성되는 각 화학종의 봉우리들의 경우 $\text{H}_5\text{L} = \text{H}_3\text{L}-(\text{OH})_2^{3+}$, $\text{H}_4\text{L} = \text{H}_2\text{L}-(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{H}_3\text{L} = \text{HL}-(\text{OH})_2^+$, $\text{H}_2\text{L} = \text{L}-(\text{OH})_2^-$, $\text{HL} = \text{L}-(\text{O}_2\text{H})^-$ 및 $\text{L} = \text{L}(\text{O}_2)^{2-}$ 같이 나타낼 수 있다.

이때 생성봉우리의 특징은 $\log\beta_p$ 값의 순서와 같아

Br-BHET의 H_3L 봉우리가 pH 7.0에서 나타나던 것이 점점 이동하여 $\text{CH}_3\text{O}-\text{BHET}$ 및 CH_3-BHET 에서는 pH 8.5 근처의 오른쪽으로 이동되어 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 이때 각 화학종봉우리 분포의 특징을 고찰하여보면 CH_3-BHET 의 경우는 Br-BHET 경우 보다 양성자 해리가 어렵기 때문에 높은 pH에서 양성자 해리봉우리가 나타났다. 그 이유는 Br-BHET의 경우 전자를 당기는 파라 위치의 Br-치환기 때문에 폐눌 수 산기의 산소(C-O)에 부분적인 δ^+ 의 증가로 염기도가 감소하여 낮은 pH에서 양성자 해리가 일어나기 때문이고, CH_3-BHET 는 반대 이유로 상대적으로 높은 pH 쪽으로 많은 이동하여 해리반응이 일어났다(Koseoglu 등, 1995, 1994; Kilic 등, 1994).

3.3. 전위차적정 법에 의한 리간드와 중금속(II) 이온과의 침출 안정도상수 값 결정

Table 4의 결과는 합성된 리간드와 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II) 금속이온 혼합물을

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 $\mu=0.1(\text{KNO}_3)$

Metal ion	Ligand · 3HCl (Ligand · 2HCl)*	Br-BHET (Br-BHE)*	Cl-BHET (Cl-BHE)*	H-BHET (H-BHE)*	$\text{CH}_3\text{O}-\text{BHET}$ ($\text{CH}_3\text{O}-\text{BHE}$)*	CH_3-BHET (CH_3-BHE)*
Cu(II)	\log_{MLH}	21.11 (6.98)*	21.57 (7.15)*	17.11 (9.23)*	17.60 (10.17)*	17.91 (10.07)*
	\log_{ML}	12.15 (12.21)*	12.51 (12.59)*	20.55 (14.21)*	21.35 (15.00)*	22.33 (14.97)*
	$\log\beta_s$	33.26 (19.19)*	34.08 (19.74)*	34.48 (23.44)*	34.77 (25.17)*	35.18 (25.04)*
Ni(II)	\log_{MLH}	19.01	19.11	17.01	17.25	17.26
	\log_{ML}	11.77	11.85	18.35	18.77	18.79
	$\log\beta_s$	30.78	30.96	35.36	36.02	36.05
Zn(II)	\log_{MLH}	18.55	18.77	16.32	16.55	16.58
	\log_{ML}	11.21	11.51	18.16	18.22	18.60
	$\log\beta_s$	29.76	30.28	34.44	34.67	35.55
Co(II)	\log_{MLH}	18.11	18.25	16.11	16.35	17.00
	\log_{ML}	11.24	11.27	18.33	18.32	18.55
	$\log\beta_s$	29.35	29.52	37.66	38.950	40.24
Pb(II)	\log_{MLH}	17.51	17.81	16.33	16.40	16.44
	\log_{ML}	10.23	10.55	18.18	18.90	19.20
	$\log\beta_s$	27.74	28.36	34.4	35.23	35.5
Cd(II)	\log_{MLH}	17.24	17.33	16.24	16.35	16.50
	\log_{ML}	10.10	10.16	18.16	18.88	19.00
	$\log\beta_s$	27.34	27.49	34.51	35.3.00	35.64

Calculated by Fortran program BEST. Motekaitis and Martell(1992), Kim and Jin(2006)*

염기 표준용액으로 전위차 적정할 때 변화되는 pH값을 이용하여 BEST 프로그램으로 착물 안정도상수($\log K_{ML}$) 값을 계산하여 수록하였다. Table 4의 결과와 같이 금속 이온들의 $\log K_{ML}$ 값은 $Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II)$ 의 순서로 나타났다. 또한 네 자리 N_2O_2 계 리간드와 $Cu(II)$ 이온의 $\log K_{ML}$ 값은 같은 결과를 나타내었다.

일반적으로 전이금속(II) 착물의 안정도상수의 크기는 금속이온의 전하밀도가 클수록 또는 금속이온의 크기가 작을수록 커지므로 $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ 및 $Pb(II)$ 이온의 $\log K_{ML}$ 값은 Irving-Williams 계열의 순서와 잘 일치하였다(Belaid 등, 2007).

N_3O_2 계 리간드의 경우에 각 금속(M^{2+})이온의 $\log K_{ML}$ 값은 $\log \beta_p$ 값의 크기순서와 같이 Br-BHET,

Cl-BHET, H-BHET, CH_3O -BHET 및 CH_3 -BHET로 나타났다. 그 이유는 음의 δ_p 값을 나타내는 CH_3O -BHET와 CH_3 -BHET의 CH_3O -기와 CH_3 -기는 전자를 밀어 주어 폐놀의 수산기 산소에 전자밀도가 증가하게 되여 염기도를 증가시켜 전이금속(II) 이온들과 착물을 잘 생성하기 때문이다. 또한 선행 연구(Kim and Jin, 2006; Kim 등, 2000)로 네 자리 N_2O_2 계 BHE와 여섯 자리 N_4O_2 계 리간드 BHTT의 $\log K_{ML}$ 값을 BHET의 $\log K_{ML}$ 값과 서로 비교할 때 $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ 및 $Zn(II)$ 이온의 $\log K_{ML}$ 값의 크기는 BHE < BHET < BHTT 순서로 나타났다. 그 이유는 리간드의 주개원자 수 및 고리길이의 증가로 착화합물의 생성에 유연성(Template 효과)을 증가시키기 때문에 $\log K_{ML}$ 값이 증가되는 것으로 설명할 수 있다(Walkwiak 등, 1986; Kang 등, 1985; Ercorani와 Mandolini, 1981).

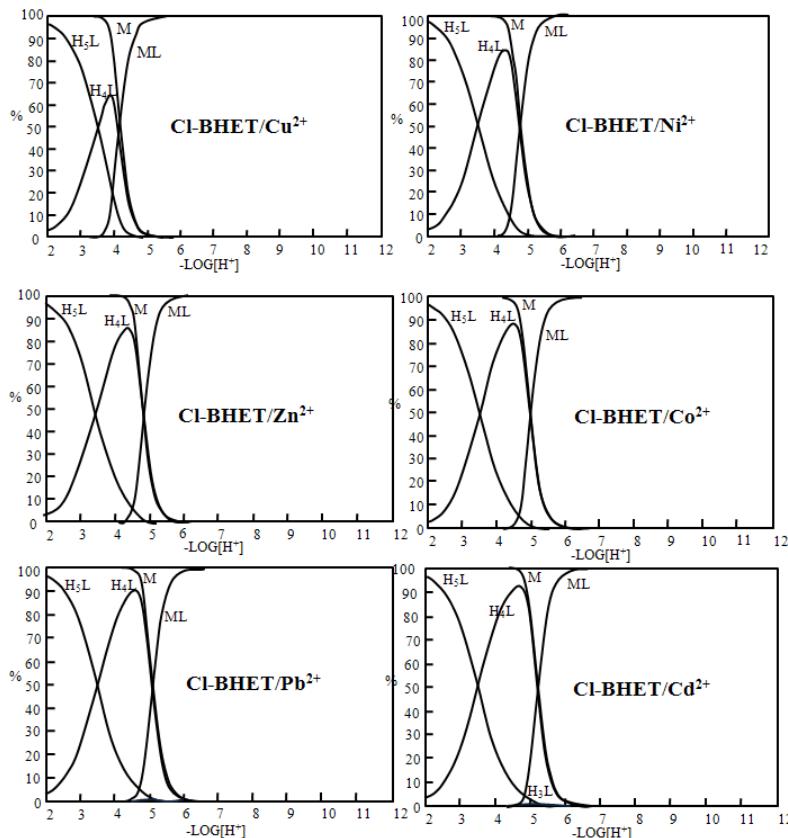


Fig. 4. Species molar concentration relative of Cl-BHET in water having a=1:1 molar ratio of Cl-BHET/ $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ and $Pb(II)$ as function of $-LOG[H^+]$.

Fig. 4에서는 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II)금속이온과 Cl-BHET 용액을 염기로 전위차 적정을 할 때 생성되는 각종 화학종분포율곡선을 대표로 나타내었다. 결과에서 보면 pH 3.0 이하의 산성 용액에서는 Cl-BHET 리간드의 양성자 해리가 일어나기 어려워 H₅L이 주 화학종으로 모든 시료에 존재하고 있다.

Cu(II)이온과 Cl-BHET 혼합물 경우는 H₅L 화학종의 분포율은 pH 4.0 정도에서 소량 분포하고 있으며 H₄L 화학종이 주 화학종이고, pH 4.5에서는 ML 착물이 생성된다. 그러나 Co(II), Ni(II) 및 Zn(II)의 경우 H₅L은 pH 4.8~5.4사이에서 40~70%정도 분포하고, H₄L 화학종도 소량 분포하고 있다. 그리고 ML 착물은 pH 5.5~6.0 사이에서 생성이 완료되었다. Cd(II) 와 Pb(II)이온의 경우는 H₅L, H₄L 및 H₃L가 pH 2.0~5.8 사이에 분포하고 있고, ML 착물은 pH 5.8~6.0 사이에서 생성이 완료된다. 결과적으로 H-BAP 리간드의 양성자와 금속이온과의 경쟁반응에서 유리한 금속은 ML 착물 생성이 낮은 pH에서 생성되고, 불리한 금속은 ML 착물 생성이 높은 pH에서 생성됨을 알 수 있다.

Fig. 4의 결과에서 Cl-BHET 리간드의 양성자와 금속이온과의 경쟁반응에서 유리한 금속이온은 ML 착물을 낮은 pH에서 생성하고, 경쟁이 불리한 금속은 ML 착물을 높은 pH에서 생성한다. 즉 낮은 pH에서 ML 착물을 생성하는 금속이온들은 큰 logK_{ML} 값을 나타내고, 높은 pH에서 ML 착물을 생성하는 금속이온들은 양성자와 금속이온사이에 경쟁반응으로 착물 생성이 어려워 상대적으로 작은 logK_{ML} 값을 나타낸다(Kim과 Jin, 2006), (Kim 등, 2000), (Martell와 Motekaitis, 1992), (Lin 등, 2002). 위의 결과에서 여러 자리 질소-산소(NxOy)계 리간드들은 치환기의 종류 및 위치에 따라서도 다양한 logK_{ML} 값을 나타내므로 리간드의 작용기 이외에 치환기의 종류 및 위치를 고려하여 다양한 기능성을 가진 새로운 키레이트 시약의 개발에 직접적으로 응용 가능함을 보여준다.

Fig. 5은 Table 1의 리간드들의 패놀성 수산기(δ C-O)의 화학적 이동 값과 Table 2의 양성자 총괄 해리 상수(log β_p)값 그리고 Table 3의 착물 안정도상수(logK_{ML})값들 중에서 대표로 Cu(II) 이온의 착물 안

정도 상수(logK_{CuL}) 값을 선택하여 *para* Hammett 치환기 상수(δ_p) 값을 비교 점시한 결과이다.

Fig. 5의 결과에서 log β_p 값과 logK_{CuL}값은 δ_p 값에 대하여 반대순서로 크기순서가 나타났고, δ C-O값은 δ_p 값에 대하여 같은 크기순서로 나타났다. 이와 같은 순서 결과를 나타내는 예로 페놀의 *ortho* 및 *para*위치에 치환기(R=H-, Cl-, Br-, CH₃-, CH₃O-, NO₂-)를 가진 다섯 자리 질소-산소계 시프염기 리간드 SAL의 R-SAL-Mn(III) 착물들의 경우 Fig. 5의 결과와 같이 δ_p 값에 대하여 δ C-O값은 거의 같은 경향성을 나타내었고, R-SAL-Mn(III) 착물들의 환원전위(E_p)값은 δ_p 값

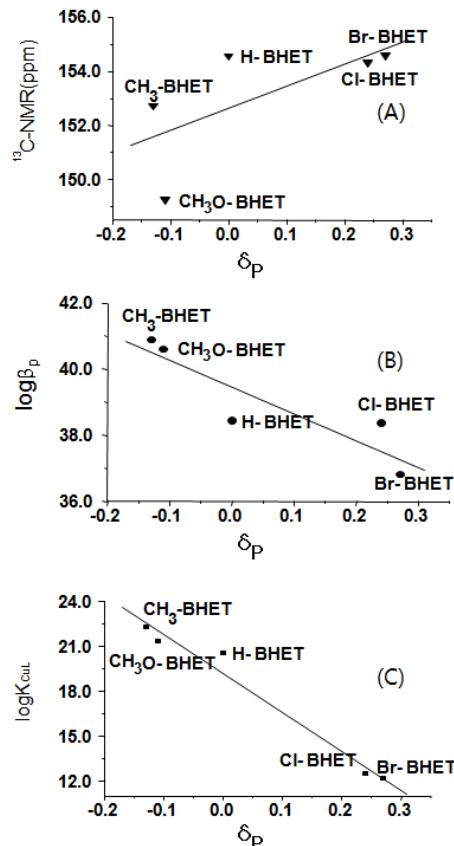


Fig. 5. Plot of δ_p values for Hammett substituents versus. (A) ¹³C NMR chemical shifts(δ C-O ppm) values of each ligand (B) the overall protonation constants ($\log \beta_p$) values of each ligand (C) the overall stability constants($\log K_{\text{CuL}}$) values of Cu(II) complexes of each ligand.

에 대하여 $\log\beta_p$ 와 $\log K_{CuL}$ 값과 같이 반대순서로 본 연구결과와 좋은 경향성을 나타내었다(Coleman과 Taylor, 1980, 1981; Coleman, 1981).

Table 4의 결과에서 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) 및 Cd(II) 금속 이온들의 $\log K_{ML}$ 값들은 모두 δ_p 값에 대하여 같은 크기순서가 전자를 밀어주는 그룹 와 전자를 당기는 그룹에 따라 모두 같은 경향을 나타내었다. 대표로 Br-BHET와 CH₃-BHET의 $\log K_{CuL}$ 값은 각각 12.15와 22.33으로 10정도의 큰 차이를 나타내었다.

이들 합성된 리간드들은 아민기를 이차아민기로 환원시켜 산성에서도 사용할 수 있고, 치환기 종류 및 위치에 따라 다양한 $\log K_{ML}$ 값을 나타내기 때문에 폐수 같은 수용액 혼합물에 존재하는 중금속(II)이온의 선택적인 분리 및 농축 등에 킬레이트 시약으로 이용할 수 있다.

4. 결 론

새로운 다섯 자리 N_3O_2 계 리간드 H-BHET를 합성하고, 페놀 수산기의 *para*위치에 치환기로 브롬, 염소, 메톡시기 및 메틸기를 가진 Br-BHET, Cl-BHET, CH₃O-BHET 및 CH₃-BHET 염산염을 합성하였다. 각 리간드의 합성은 C, H, N 원소분석법, ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 분광법, 적외선 분광법 및 질량분석법을 통하여 확인하였다. 합성된 N_3O_2 계 리간드의 페놀 수산기 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-BHET < Cl-BHET < H-BHET < CH₃O-BHET < CH₃-BHET 순서로 *para* Hammett 치환기상수(δ_p) 값의 순서와 잘 일치하였다. 또한 전이금속(II) 이온과 각 리간드들의 계산된 촉물 안정도상수($\log K_{ML}$) 값은 리간드의 $\log\beta_p$ 값과 같이 δ_p 값의 크기와 같은 경향을 나타내었다. 그리고 각 금속(II) 이온들의 $\log K_{ML}$ 값의 크기순서는 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II)로 Irving-Williams 계열의 순서와 잘 일치하는 결과를 얻었다. 합성된 리간드들은 금속(II)이온들과 큰 $\log K_{ML}$ 값을 가지므로 수용액 혼합물에 존재하는 전이금속계열의 중금속(II) 이온들을 분리 및 농축 등에

킬레이트 시약으로 이용할 수 있다.

감사의 글

본 논문은 2008년도 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.
- Boggess, R. K., Hughes, J. W., Coleman, W. M., Taylor, L. T., 1980, Preparation and Electrochemical Studies of Tetradentate Manganese(III) Schiff Base Complexes, Inorg. Chim. Acta., 38, 183-189.
- Choi, K. S., 1988, Removal of Heavy Metal Ions form Wastewater by Ion Exchange, J. 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. Kor. Chem. Soc., 35(2), 135-139.
- Coleman, W. M., 1981, Relationships between Ligand Carbon-13 Chemical Shifts and Reduction Potentials of Mn(III) Complex, Inorg. Chim. Acta., 53, 191-193.
- Coleman, W. M., Goehring, R. R., Taylor, L. T., Mason J. G., Boggess, R. K., 1979, Electrochemical Studies on a Series Manganese(III) Complexes Containing Symmetrical Pentadentate Ligands, J. Am. Chem. Soc., 101(9), 2311-2315.
- Coleman, W. M., Taylor, L. T., 1980, Reactivity of Dioxygen and Manganese Complexes Containing Hexadentate Ligands, J. inorg. nucl. Chem., 42, 683-687.
- Coleman, W. M., Taylor, L. T., 1981, ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Investigation of Alkyl Complexes of Co(SALEN) and Co(SALDPT), J. inorg. nucl. Chem., 41, 217-219.
- Egawa, H., Takahara, M., 1973, Preparation of Chelating Resins from Methyl Methacrylate-Divinylbenzene Copolymer and Absorptivity of Metal Ions, J. Chem. Soc. Jpn., 1786-1791.

- Ercorani, G., Mandolini, L., Masci, B., 1981, Template Effects. 3. The Quantitative Determination of the Catalytic of Alkali and Alkaline Earth Cations in the Formation of Benzo-18-crown-6 in Methanol Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2780.
- Hoefnagel, A. J., Hoefnagel, M. A., Wepster, B. M., 1978, Substituent effects. 6. Charged groups: a simple extension of the Hammett equation, *J. Org. Chem.*, 43(25), 4720-4745.
- Jaffe, H. H., 1953, A Reexamination of the Hammett Equation, *Chem. Rev.*, 53, 191-261.
- Jerry, M., 1968, Advanced Organic Chemistry : Reaction, Mechanisms and Structure, McGraw Hill Book Company, New York, 238-245.
- Kang, S. I., Czech, A., Czech, B. P., Stewart, L. E., Bartsch, R. A., 1985, Competitive Solvent Extraction of Alkaline-Earth Cations into Chloroform by Lipophilic Acyclic Polyether Dicarboxylic Acids, *Anal. Chem.*, 57, 1713-1717.
- 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., Jin, G. R., 2006, Synthesis of New N₂O₂ Tetradeinate Ligands and the Substituent Effect on the Stability Constants of the Transition Metal Complexes, *Analytical Science & Technology*, 19(2), 131-144.
- Kim, S. D., Kim, J. K., Lee, W. S., 2000, Potentiometric Study of Transition Metal Ions Complexes of Hexadentate(N₄O₂) Ligands, *J. Kor. Chem. Soc.*, 44(6), 518-525.
- Kim, S. D., Lee, H. W., Jin, G. R., 2009, Synthesis of Pentadentate Nitrogen-Oxygen Ligands with Substituting Groups and Determination of Stability Constants of Their Transition Metal(II) Complexes, *J. Env. Sci.*, 18(7), 735-746.
- Kim, Y. S., In, K., Choi, J. M., 2006, Solid Phase Extraction of Trace Cu(II), Mn(II), Pb(II) and Zn (II) in Water Samples with Pulverized Silica-salen(NEt₂)₂, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 27(10), 1557-1561.
- 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. 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.
- 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, W., Lee, C. Y., Kim, M. K., Kim, I. W., 2004, Studies on the Selective Separation and Preconcentration of Cr(VI) Ion by XAD-16-Chromotropic Acid Chelating Resin, *Analytical Science & Technology*, 17(3), 275-280.
- 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), Nikel (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.
- Motekaitis, R. J., Martell, A. E., 1992, Stabilities of Metal Complexes of the Meso and SS Isomers of Oxydisuccinic Acid. *Inorg. Chem.*, 31, 11-15.
- Parrish, J. R., 1977, Macroporous Resins as Supports for a Chelating Liquid Ion-exchanger in Extraction Chromatography, *Anal. Chem.*, 49(8), 1189-1192.
- 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.
- Suzuki, T. M., Yokoyama, T., 1984, Preparation and Complexation Properties of Polystyrene Resins Containing Diethylenetriamine Derivatives, *Polyhedron*, 9, 937-943.
- Tchobanoglous, G., 1988, Waste Engineering 2nd., McGraw-Hill, 201-215.
- 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.
- Wong, E., Liu, S., Rettig, S. J., Orvig, C., 1995, Gallium and Indium Complexes of Hexadentate Ligands Containing Pendant Pyridal and Phenolate Groups, *Inorg. Chem.*, 34(11), 3057-3064.