

세자리 폴리아민리간드의 합성과 양성자 해리상수 및 전이금속과의 착물 안정도상수의 결정

김선덕* · 김준광 · 고문수
대구대학교 자연과학대학 화학과
(2002. 2. 1 접수)

Synthesis of Tridentate Poly-amine Ligands and Determination of Stability Constants of Transition Metal Complexes

Sun-Deuk Kim*, Jun-Kwang Kim and Moon-Soo Ko
Department of Chemistry, Taegu University, Kyongsan 712-714, Korea
(Received Feb. 1, 2002)

요 약 : 새로운 세자리 폴리아민 리간드 *N,N*-Bis(2-amino-ethyl)-methylamine · 2HBr(BAMA · 2HBr), *N,N*-Bis(2-amino-ethyl)-ethylamine · 2HBr (BAEA · 2HBr), *N,N*-Bis(2-amino-ethyl)-propylamine · 2HBr (BAPA · 2HBr), *N,N*-Bis(2-amino-ethyl)-butylamine · 2HBr (BABA · 2HBr)을 두 개의 브롬산염으로 합성하여 원소분석, 적외선 분광법, 핵자기공명법 및 질량스펙트럼으로 합성을 확인하였다. 리간드들의 양성자 해리상수와 전이금속(II) 착물의 안정도상수를 수용액에서 전위차 적정법으로 측정하여 diethylenetriamine의 값과 비교하였다. 리간드별 전이금속(II)과 안정도상수의 크기는 BAMA < BAEA < BAPA > BABA순으로 증가하였다. BAPA가 BABA보다 안정도상수가 큰 이유는 BABA 내 부피가 큰 butyl 기에 의해 분자내의 입체장애를 증가시킨 것이다.

Abstract : The new tridentate poly-amine ligands, *N,N*-Bis(2-amino-ethyl)-methyl amine · 2HBr (BAMA · 2HBr), *N,N*-Bis(2-amino-ethyl)-ethylamine · 2HBr (BAEA · 2HBr), *N,N*-Bis(2-amino-ethyl)-propylamine · 2HBr (BAPA · 2HBr) and *N,N*-Bis(2-amino-ethyl)-butylamine · 2HBr (BABA · 2HBr) were synthesized as their dihydrobromic-salt and characterized by EA, IR, NMR and Mass spectroscopy. The protonation constants of the ligands and stability constants of transition metal(II) complexes were determined in aqueous solutions by potentiometry and compared with diethylenetriamine. Stability constants for transition metal complexes of ligands are in the order of BAMA < BAEA < BAPA > BABA. The larger value of stability constants of BAPA compared to these BABA, may be attributed to the more distorted structure of the complex due to the increased steric crowding caused by the presence of the bulky *N*-butyl group.

Key words : protonation constants, stability constants, potentiometry

1. 서 론

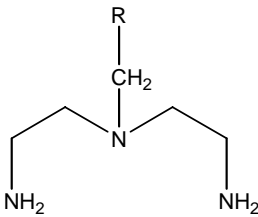
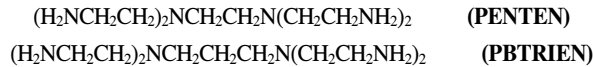
세자리 리간드인 diethylenetriamine(dien)과

dipropylenetriamine(dpen)은 구리(II) 이온과는 1 : 1 (ML) 착물을 형성하지만 니켈(II), 코발트(II), 및 아연(II)이온과는 1 : 2 (ML₂) 착물을 생성한다.^{1,3} 이런 dien을 기본으로 Chiu Yuen 등은⁴ 두 개의 dien 분자의 이차 아민 자리에 *para*- 및 *meta*-xylene를 연결한 1,4-bis(bis(2-aminoethyl)amino methyl)benzene (PXBDE)

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)53-850-6444, Fax : +82+(0)53-850-6449

E-mail : sdk@taegu.ac.kr



N,N-Bis(2-amino-ethyl)-methylamine(BAMA)	R= H
N,N-Bis(2-amino-ethyl)-ethylamine(BAEA)	R=CH ₃
N,N-Bis(2-amino-ethyl)-propylamine(BAPA)	R=CH ₂ CH ₃
N,N-Bis(2-amino-ethyl)-butylamine(BABA)	R=CH ₂ CH ₂ CH ₃

Scheme

리간드를 합성하고 전이금속(II)과의 2 : 1 (M_2L)의 착물을 이루는 이 핵성 착물의 안정도 특성을 보고하는 데, dien을 연결시켜주는 xylene 고리의 견고성 때문에 전이금속이온과는 2 : 1 (M_2L) 착물만 형성할 수 있다고 하였다. 한편 Keypour와 Asadi 등이⁵ 합성한 두 개의 dien의 다리역할을 하는 xylene 대신 ethane으로 연결된 (ethylenedinitrilo)tetrakis(2-ethylamine) (PENTEN) 및 propane으로 연결된 (trimethylenedinitrilo)tetrakis(2-ethylamine) (PBTRIEN)은 선형 탄소 고리들로 인한 PXBDE 리간드 보다 훨씬 더 큰 유연성 때문에 금속이온과는 1 : 1 (ML) 착물을 이루고 있다. 또한 dien을 이어주는 탄소고리가 길어 질수록 리간드의 입체적인 장애 때문에 전이금속착물의 안정도값이 작아진다. 따라서 두 개의 dien 이차 아민을 연결하는 고리종류들의 유연성에 따라 착물의 조성비와 금속착물에 대한 안정도의 차이를 보이고 있다.

본 연구에서는 리간드 분자 중 일차 아민기 두 개와 삼차 아민기 한 개씩을 포함하고 있는 PENTEN와 PXBDE의 단일체 형태인 세자리 폴리아민리간드 *N,N*-Bis(2-amino-ethyl)-methylamine · 2HBr (BAMA · 2HBr), *N,N*-Bis(2-amino-ethyl)-ethylamine · 2HBr (BAEA · 2HBr), *N,N*-Bis(2-amino-ethyl)-propylamine · 2HBr (BAPA · 2HBr), 및 *N,N*-Bis(2-amino-ethyl)-butylamine · 2HBr (BABA · 2HBr)을 합성하여 삼차 아민의 형태로 인한 양성자 해리상수 특징과 탄소고리 길이가 전이금속(II)에 미치는 착물의 안정도($\log K_{ML_2}$) 특성을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

리간드의 합성에 사용한 methylamine, ethylamine,

propylamine, butylamine 및 diethylenetriamine은 Fluka제 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였고, 실험에 사용된 용매 및 금속이온시약은 동성화학제품을 사용하였다. 각종 유기용매와 *p*-toluenesulfonylchloride, 브롬산 및 2-aminoethanol은 Junsei제를 사용하였다.

합성에 사용된 교반기는 Matsushita Electric Industrial Co의 SC-VS 75W를 사용하였고 전자 흡수 스펙트럼은 Shimadzu UV-160A 분광광도계로 측정하였으며 적외선 흡수 스펙트럼은 Shimadzu IR-470 분광광도계를 이용하였다. 그리고 ¹H-NMR, ¹³C-NMR은 Varian Mercury 300 NMR 분광기를 이용하였고 원소분석은 Carlo Erba사의 instrument 1106을 이용하였고 착물의 전도도는 Oyster 전도도미터를 이용하여 측정하였다. 그리고 질량스펙트럼은 JEOL사의 JMS 700 High Resolution Mass 분광기를 사용하였고 전위차 적정은 Metrohm 665 Dosimat 자동적정기와 Metrohm 605 pH 미터를 사용하였다. 적정시의 온도 조절은 Metrohm제 항온셀과 Jeio Tech Co. RC-10V 항온조를 사용하여 25±0.1℃로 고정시키고 실험을 행하였다.

2.2. 세자리 폴리아민 리간드의 합성

N-(*p*-toluenesulfonyl)aziridine (Ts-aziridine)의 합성^{6,7} : 피리딘 80 ml에 *p*-toluene sulfonylchloride (80.3 g, 0.42 mole)을 넣어 반응시킨 현탁액을 드라이아이스를 이용하여 -40℃ 이하로 반응 온도를 유지시키면서 알코올 증탕을 한다. 위 현탁액에 피리딘 30 ml와 2-aminoethanol (12.2 g, 0.2 mole)를 섞어 만든 용액을 0℃ 이하로 냉각시킨 후 약 한 시간동안 서서히 적가한다. 적가가 완료되면 0℃를 유지하면서 한 시간 동안 교반 시킨 후, 증류수로 만든 잘게 부순 얼음을 가하고 현탁액과 함께 필터 하여 증류수로 씻고 클로

로포름용액에 녹여 유기층을 물로 세 번 씻는다. 유기층에 무수 Na_2SO_4 를 가하여 탈수 후 농축시키고 뜨거운 사염화탄소 150 ml에 녹여 재결정하여 2-(tosylamino)ethyl-*p*-toluenesulfonate를 얻는다. (55 g, 75%) 2-(tosylamino)ethyl-*p*-toluenesulfonate (228 g, 0.61 mole)을 톨루엔 2 L에 현탁시켜 강하게 교반 시키면서 KOH (156 g, 2.8 mole)을 증류수 800 ml에 녹인 용액을 한 시간동안 서서히 가하고 2시간동안 교반시킨다. 물층을 제거하고 유기층을 증류수로 세 번 씻는다. 유기층에 무수 Na_2SO_4 를 가하여 탈수시킨 후 농축하여 흰색침전인 Ts-aziridine을 얻는다. Yield: 98%. Anal. Calcd. for $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$: C, 54.80; H, 5.62; N, 7.10. Found: C, 54.70; H, 5.66; N, 7.08%.

N,N-Bis(2-amino-ethyl)-methylamine · 2HBr

(BAMA · 2HBr)의 합성 : 에탄올 30 ml에 methylamine (1.55 g, 0.05 mole)과 Ts-aziridine (23.64 g, 0.12 mole)을 가하여 2시간동안 교반시킨 후 50 ml의 에탄올을 더 첨가하여 하루동안 더 교반 시켜 생긴 침전을 에탄올과 에테르를 이용하여 씻는다. 이 침전을 아세트산/브롬산 (70:30 v/v)과 페놀 3 ml를 가하여 90 °C에서 하루동안 교반하고, 생긴 침전을 무수 에탄올로 씻어 진공 드라이 오븐에서 말려 데시케이터에 보관 사용하였다. Yield: 91%. Anal. Calcd. for $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{N}_3$: C, 21.52; H, 6.14; N, 15.06. Found: C, 21.55; H, 6.12; N, 15.12%. IR: 1675cm^{-1} (δ , N-H). UV: 209.3nm($\epsilon=1.8$). $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$: 2.89(3H), 3.37(4H), 3.48(4H). $^{13}\text{C-NMR}(\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO-d}_6)$: 35.48, 45.25, 54.41ppm. Mass: m/e = 117(M^+).

N,N-Bis(2-amino-ethyl)-ethylamine · 2HBr

(BAEA · 2HBr)의 합성 : 에탄올 30 ml에 ethylamine (2.25 g, 0.05 mole)과 Ts-aziridine (23.64 g, 0.12 mole)을 가하여 BAMA와 같은 방법으로 합성 확인하였다. Yield: 87%. Anal. Calcd. for $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{N}_3$: C, 24.59; H, 6.54; N, 14.34. Found: C, 24.61; H, 6.53; N, 14.36%. IR: 1674cm^{-1} (δ , N-H). UV: 209.2 nm ($\epsilon=1.6$). $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$: 1.28(3H), 3.34(2H), 3.46(4H), 3.54(4H). $^{13}\text{C-NMR}(\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO-d}_6)$: 10.02, 35.44, 50.60, 51.64 ppm. Mass: m/e = 131(M^+).

N,N-Bis(2-amino-ethyl)-propylamine · 2HBr (BAP

A · 2HBr)의 합성 : 에탄올 30 ml에 propylamine (2.9 g, 0.05 mole)과 Ts-aziridine (23.64 g, 0.12 mole)을 가하여 BAMA와 같은 방법으로 합성 확인하였다. Yield: 85%. Anal. Calcd. for $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{N}_3$: C, 27.38; H, 6.89;

N, 13.68. Found: C, 27.42; H, 6.84; N, 13.72%. IR: 1680cm^{-1} (δ , N-H). UV: 209.2 nm($\epsilon=1.5$). $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$: 0.80(3H), 1.61(2H), 3.12(2H), 3.36(4H), 3.46(4H). $^{13}\text{C-NMR}(\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO-d}_6)$: 11.57, 18.39, 35.20, 50.98, 56.98 ppm. Mass: m/e = 145(M^+).

***N,N*-Bis(2-amino-ethyl)-butylamine · 2HBr (BABA · 2HBr)의 합성** : 에탄올 30 ml에 butylamine (3.65 g, 0.05 mole)과 Ts-aziridine (23.64 g, 0.12 mole)을 가하여 BAMA와 같은 방법으로 합성 확인하였다. Yield: 89%. Anal. Calcd. for $\text{C}_8\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{N}_3$: C, 29.92; H, 7.22; N, 13.09. Found: C, 29.98; H, 7.18; N, 13.12%. IR: 1680cm^{-1} (δ , N-H). UV: 209.2 nm($\epsilon=2.0$). $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$: 0.80(3H), 1.24(2H), 1.58(2H), 3.19(2H), 3.38(4H), 3.48(4H). $^{13}\text{C-NMR}(\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO-d}_6)$: 11.72, 16.57, 30.26, 35.38, 52.32, 58.19 ppm. Mass: m/e = 159(M^+).

2.3. 양성자 해리상수 및 착물 안정도상수 측정

양성자 해리상수는 BAMA · 2HBr, BAEA · 2HBr, BAPA · 2HBr, BABA · 2HBr 리간드를 수용액에 녹여 2.5×10^{-3} M이 되도록 만들고 9.7×10^{-3} M KOH 표준 용액으로 적정하여 수소이온농도를 측정하였다. 이때 적정액의 이온세기(μ)는 KNO_3 로 0.1이 되게 하였다. 적정용액의 내부에 존재하는 O_2 와 CO_2 의 영향을 줄이기 위해 질소기류를 통과시켜 적정하였고 물의 이온적 (K_s)은 $10^{-13.78}$ 값을 사용하여 계산하였다. 측정된 pH 값으로부터 각 리간드의 양성자 해리상수값은 Martell 이 개발한 Fortran 77로 만들어진 PKAS 프로그램을 사용하여 계산하였으며, 금속착물의 안정도상수는 리간드 농도 (mmole), KOH의 염기농도 (mole), 용액의 초기 부피 (ml), 해리 단계 수, 용매의 pK_w 값, CO_2 의 퍼센트 및 적가된 염기의 부피 (ml)에 따른 pH의 변화값을 대입하여 σ_{fit} 값이 0.03 이하의 값을 얻어낸다. 그리고 컴퓨터 연산자는 적정곡선으로부터 얻은 평형값을 입력하여 K_{ML} 값과 K_{ML_2} 값을 1×10^{-3} 씩 반복하여 증가시키면서 σ_{fit} 값을 보정하여 BEST 프로그램에 의해 계산된 착물 안정도상수 값을 얻었다.⁸

3. 결과 및 고찰

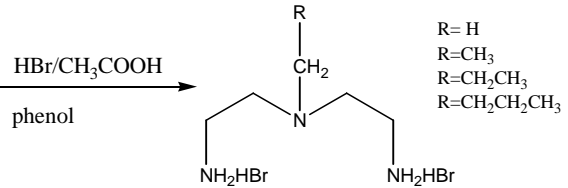
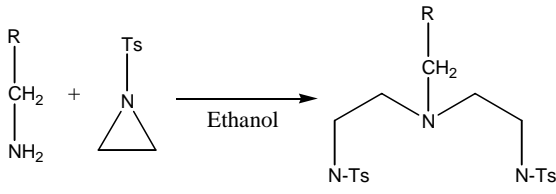
3.1 세자리 폴리아민리간드의 합성

Dendrimer를 합성할 때 *N*-alkylation의 원료가 되는 Ts-aziridine을 합성한 $^1\text{H-NMR}$ 의 결과를 보면 문헌값과 같이 $^1\text{H-NMR}$ 의 양성자 봉우리가 2.36(s, 4H),

2.46(s, 3H), 7.4, 7.9(m, 4H) ppm에서 나타남을 보아 합성되었음을 알 수 있었다.^{6,7}

BAMA · 2HBr, BAEA · 2HBr, BAPA · 2HBr 및 BABA · 2HBr 리간드는 methylamine, ethylamine, propylamine, 및 buthylamine과 Ts-aziridine의 N-alkylation을 통하여 합성하였고 합성경로는 다음과 같다.

합성된 리간드들의 ¹H-NMR 핵자기공명분광법의 결



과는 모두 dien분자를 가지고 알킬기가 각각 다르므로 알킬기의 수소봉우리 수는 탄소의 수와 같다. 따라서 BAMA의 경우 메틸기의 수소가 2.89 ppm에서, BAEA의 경우 에틸기의 수소가 1.28과 3.34 ppm에서, Fig. 1에서 볼 수 있듯이 BAPA의 경우는 프로필기의 수소가 0.80, 1.61 및 3.12 ppm에서, BABA의 경우 부틸기의 수소가 0.80, 1.24, 1.58 및 3.19 ppm에서 나타나고, 공통으로 포함하는 아민기 사이의 에틸기는 대칭이므로 3.26~3.54 ppm 범위에서 두 개의 봉우리로 나타났다.

¹³C-NMR의 결과도 ¹H-NMR의 결과와 마찬가지로 BAMA의 경우 메틸기의 탄소가 35.48 ppm에서, BAEA의 경우 에틸기의 탄소가 10.02와 35.44 ppm에서, Fig.

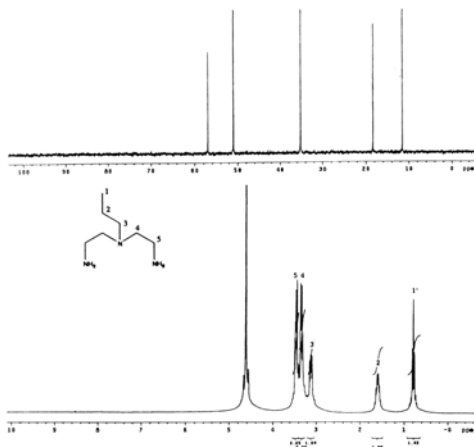


Fig. 1. ¹³C-NMR and ¹H-NMR spectra of BAPA(D₂O). 1에서와 같이 BAPA의 경우 프로필기의 탄소는 11.57,

18.39 및 35.20 ppm에서, BABA의 경우 부틸기의 탄소는 11.72, 16.57, 30.26 및 35.38 ppm에서 나타나고, 공통으로 포함하는 아민기 사이의 에틸기 탄소는 42.25~56.98 ppm 범위에서 두 개의 봉우리가 나타났다.

원소 분석 결과는 실험치와 계산치가 잘 일치하였고 질량스펙트럼의 결과는 두 개의 브롬산염이 검출되지 않은 리간드 질량이다. HBr은 80에서 나타나서

HBr 염을 확인할 수 있다.

3.2 양성자 해리상수 및 착물 안정도상수 결정

각 리간드들은 적정 중 표준염기 적가로 변화되는 pH에 따라 리간드의 양성자 해리가 일어난다. 대표적으로 이 때 생성되는 BAPA 리간드의 pH별 각종 화학 종 분포곡선은 Fig. 2와 같다. pH=7~10 범위에서 H₂L, HL 및 L 세 화학종이 동시에 존재함을 알 수 있고, pH 9.5에서 H₂L 종이 25%, HL 종이 50%, BAPA 리간드내 양성자가 모두 해리된 L 종이 25%를 차지하고 있다. 적정액의 pH 값으로부터 PKAS 프로그램을 사용하여 각 리간드들의 양성자 해리상수값을 계산하여 Table 1에 수록하였다. 결과를 보면 삼차아민에 치환된 알킬기의 탄소수가 증가할수록 총괄 양성자해리상수값(logβ)이 조금씩 증가하는 경향을 보였다.

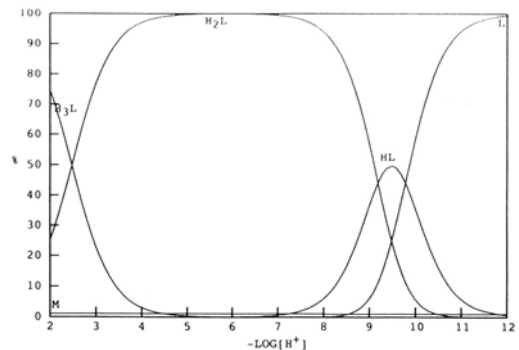


Fig. 2. Relative concentrations of BAPA species formed as a function of $-\log[H^+]$ in water.

Dien분자에서 첫번째로 해리되는 이차아민 자리의 양성자 해리상수값 $\log K_3^H$ 을 기준으로 합성된 전체적 리간드들은 $\log 2$ 정도 작은 값을 보이고 있다. 이는 리간드들의 첫 번째로 해리 되는 삼차 아민 자리의 양성자 영향이다. 일반적으로 리간드내 삼차아민의 알킬기는 전자를 밀어주는 역할을 하여 dien 분자 보다 합성된 리간드들의 $\log K_3^H$ 상수값을 낮추고 있음을 알 수 있다. 합성된 리간드들간의 알킬기의 길이에 대한 양성자 해리관계를 보면, 알킬기는 일반적으로, 전기적으로 음성인 원소에 전자를 주므로 리간드내 질소, 산소, 황 원자의 염기도를 증가시킨다. 따라서 알킬기를 포함하는 삼차 아민의 질소 염기도 특성상 질소의 양성자 이탈이 알킬기가 길어짐으로 삼차아민의 전자밀도가 증가되어 조금씩 어렵게 됨을 알 수 있다.^{9,10}

리간드내 삼차아민에 결합된 알킬기의 길이에 대해서는 길이가 길어질수록 전자를 당겨주는 경향이 있어 삼차아민의 양성자 이탈이 조금씩 어렵게됨을 알 수 있다. 따라서 알킬기의 길이가 증가함에 따라 삼차아민의 전자밀도가 증가하게 되는데 이는 리간드의 염기도를 조금씩 증가시킨다.^{11~13}

Table 1. Proton dissociation constants for ligands in water at 25 °C and $\mu=0.1$ (KNO₃)

Ligand	$\log K_1^H$	$\log K_2^H$	$\log K_3^H$	$\log \beta$
dien	9.94	9.23	4.78	23.95
BAMA · HBr	9.79	9.20	2.48	21.47
BAEA · HBr	10.15	9.27	2.65	22.07
BAPA · HBr	10.18	9.28	2.71	22.17
BABA · HBr	10.31	9.43	2.79	22.53

* Calculated by Fortran program PUKAS¹⁴

BAPA · 2HBr를 KOH로 적정할 때 양성자 해리적 적정곡선과 Co(II), Ni(II), Cu(II) 및 Zn(II) 이온들의 착물 안정도상수 결정을 위한 전위차 적정곡선을 Fig. 3에 같이 나타내었다.

Fig. 3의 결과와 같이 리간드와 금속이온 시료의 전위차 적정곡선에서 Cu(II)의 경우를 보면 중화도가 a=3 일 때 pH 점프가 하나가 크게 생기고 Ni(II), Co(II) 및 Zn(II)의 경우에는 pH 점프가 a=1.5~2.0 에서 그리고 a=4.0~4.5 정도에서 하나가 생성됨을 알 수 있다. 여기

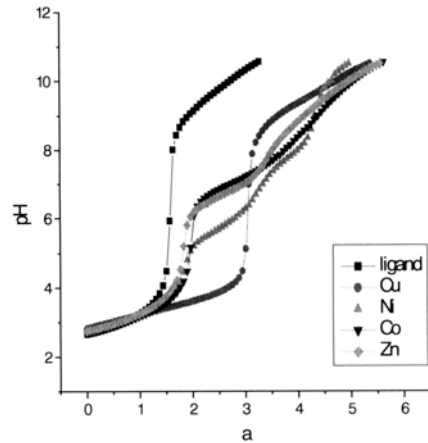


Fig. 3. Potentiometric equilibrium curves of BAPA and 2:1 complexes of Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺ in water.

서 중화도 a값은 염기를 적가하였을 때 양성자가 중화되는 염기의 당량을 나타낸다. 전위차 적정에서 염기가 적가됨에 따라 용액의 수소이온농도가 감소하게 되어 착물 생성 반응에서 전이금속(II)이온이 양성자와 경쟁 반응에서 유리하게 됨을 의미한다. Fig. 4는 BAPA 리간드와 Cu(II) 이온 및 Co(II) 이온과 적정중 pH 변화에 따라 생성되는 각종 화학종 분포율곡선이다. Cu(II)-BAPA의 경우 pH 3에서 ML 화학종은 서서히 착물을 형성하여 pH=4.0~7.0 까지 넓은 범위에 높은 분포율을 나타내고 pH=9.0 이상에서는 ML₂ 화학종이 분포한다. Co(II)-BAPA 경우는 ML 화학종은 pH=7.0 부근에서 좁은 범위에서 낮은 비율로 조금 분포하다가 pH=8.0 이상에서 ML₂의 화학종이 주로 분포함을 알 수 있다. 따라서 Cu(II)-BAPA의 경우는 pH=7.0 이하에서는 ML 착물을 주로 생성하고, pH=9.0 이상부터 ML₂의 화학종이 생성된다. Co(II)-BAPA 경우는 ML 화학종은 거의 생성되지 않고 pH=8.5 이상부터 ML₂ 착물이 주로 생성함을 알 수 있다.

적정중 변화되는 pH 값을 얻어 BEST 프로그램을 이용하여 각각의 리간드와 금속이온간의 착물 안정도 상수값을 계산하여 Table 2에 나타냈다. Cu(II)이온과 각 리간드들의 착물 총괄안정도상수값(logβ)은 Cu(II)-BAMA < Cu(II)-BAEA < Cu(II)-BAPA > Cu(II)-BABA의 순서였다. 착물의 안정도상수값은 일반적으로 리간드의 양성자 해리상수값에 큰 영향을 받는다.^{11,12,15} 즉 Table 1의 각 리간드들의 양성자 해리상수 값은 이차 아민기에 치환된 탄소길이 크기에 따라

Table 2. Stability constants for ligands in water at 25 °C and $\mu=0.1$ (KNO₃)

Ligand	Cu(II)			Ni(II)			Co(II)			Zn(II)		
	ML	ML ₂	log β	ML	ML ₂	log β	ML	ML ₂	log β	ML	ML ₂	log β
BAMA · HBr	14.69	3.45	18.14	10.35	6.17	16.52	8.59	5.47	14.06	8.70	4.70	13.4
BAEA · HBr	15.18	5.06	20.24	10.80	6.60	17.4	8.49	6.23	14.72	9.12	6.23	15.35
BAPA · HBr	14.90	6.56	21.46	11.07	7.79	18.86	8.97	6.86	15.83	9.17	6.61	15.78
BABA · HBr	15.12	4.03	19.15	10.90	5.89	16.79	8.58	6.53	15.11	9.28	6.54	15.82

* Calculated by Fortran program BEST¹⁴

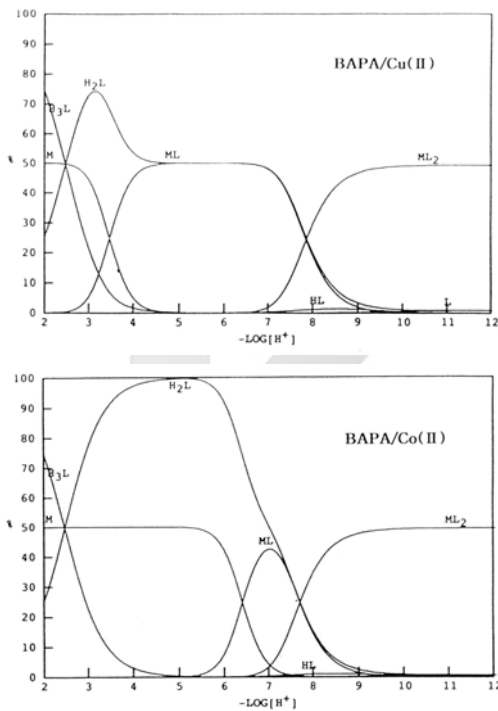


Fig. 4. Species concentrations relative to TBAPA in water solution having a 2:1 molar ratio of BAPA/Cu(II) and BAPA/Co(II) as function of $-\log[H^+]$.

BABA가 가장 크게 나타났다. 따라서 전이금속(II)이온과의 착물 형성에 대한 안정도상수값도 염기도가 가장 큰 BABA의 경우가 가장 클것으로 예상된다. 그러나 Table 2의 결과는 BABA착물의 안정도상수값이 가장 작게 나타났다. 이는 리간드 내 알킬기가 아주 크면 아민의 결합각이 강제로 열려져 결합에는 혼성화의 s-성질이 더 많고 고립쌍에는 p-성질이 더 많아져 전자쌍이 금속에 제공하기 어렵게 된다. 따라서 삼차아

민 탄소의 길이가 길어짐에 따라 분자의 구조적인 B-스트레인의 입체장애가 커지기 때문에 오히려 착물 안정도상수값이 BAPA보다 BABA가 작게 나타남을 알 수 있다.¹⁶

Lamb와 Martell¹⁷은 안정도상수의 크기는 금속이온의 전하밀도가 클수록, 그리고 금속이온의 크기가 작을수록 증가하며 이는 금속이온의 제2이온화 에너지의 순서이다. 전이금속 (II)별로 각 리간드들에 대한 안정도 상수값의 크기는 금속의 제 2 이온화에너지 크기 순서와 일치한다. Table 2의 결과에서 전이금속별 착물의 안정도 상수값의 크기 순서를 비교하여 보면 d-궤도의 전자수의 증가순서와 같이 $Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II)$ 의 순이었다. 이와 같은 결과는 Irving-Williams 계열과 잘 일치하고 있다.^{16,19} 각 리간드에 대한 Cu(II)이온의 $\log K_{ML_2}$ 값은 모든 금속보다 작게 나타났다. 이는 Jahn-Teller-distorsion의 영향으로 볼 수 있다.²⁰ 각 리간드들에 따라 착물 안정도상수값의 크기를 비교하면 $BAMA < BAEA < BAPA > BABA$ 의 순서로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 대구대학교 교내연구비 지원에 의해서 수행되었으며, 이에 대해 감사드립니다.

참고 문헌

1. S. D. Kim, K. H. Jang and M. Y. Park, *Analytical Science*. 1(1), 46(1998).
2. J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th Ed., 8.37~8.42(1992).
3. A. Vacca, D. Arenare and P. Aaoletti, *Inorg. Chem.*,

- 5(8), 1384(1966).
4. C. Y. NG, R. J. Motekaitis and A. E. Martell, *Inorg. Chem.*, **18**(11), 2982(1979).
5. H. Keypour, B Sedighi and A. Asadi, *Tran. Met. Chem.*, **23**, 7(1998).
6. D. A. Tomalia., U. S. Patent 4,631,337.
7. S. H. Lee and D. Kim, *J. Bull. Kor. Chem. Soc.*, **19**, 11(1998).
8. Y. S. Motekaitis, A. E. Martell and M. J. Welch, *Inorg. Chem.*, **30**, 2738(1991).
9. G. Costa, G. Mestroni, A Puxeddu and E. Reisenhofer, *J. Chem. Soc. (A)*, 2870(1970).
10. J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry, 4th Ed.* 329(1990).
11. Y. M. Wang, C. S. Chung, J. M. Lo and Y. L. Wu, *Polyhedron*, **18**, 1917(1999).
12. R. Morassi, F. Mani and L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, **12**(6), 1246(1973).
13. T. H. Cheng, Y. M. Wang, W. T. Lee and G. C. Liu, *Polyhedron*, **19**, 2027(2000).
14. I. Lukes, J. Kotek, P. Vojtisek and P. Hermann, *Coord. Chem. Rev.*, 287(2001).
15. M. Kodama, E. Kimura and S. Yamaguchi, *J. C. S. Dalton Trans.*, 2537(1980).
16. J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry, 4th Ed.* 341(1990).
17. R. F. Lumb and A. E. Martell, *J. Phys. Chem.*, **57**, 690(1953).
18. R. M. Izatt and J. Christensen, *J. Progress in Macrocyclic Chemistry*, 1(1971).
19. M. Kodama and E. Kimura, *J. C. S. Dalton Trans.* 2356(1980).
20. J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry, 4th Ed.*, 449(1990).

