

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

김선덕* · 장기호 · 김준광 · 이승우 · 정재정
대구대학교 화학과
(1996. 7. 27. 접수)

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

Sun-Deuk Kim*, Gi-Ho Jang, Jun-Kwang Kim, Seong-Woo Lee, Jae-Joung Joung

Department of Chemistry, Taegu University, Kyungsan 713-714, Korea

(Received July 27, 1996)

요약: 산소-질소를 포함하는 여러 자리 시프염기 리간드인 비스-살리실알데히드-에틸렌다이민(SED), 비스-살리실알데히드-프로필렌다이민(SPD), 비스-살리실알데히드-디에틸렌트리이민(SDT), 비스-살리실알데히드-트리에틸렌테트라이민(STT) 및 비스-살리실알데히드-테트라에틸렌펜타이민(STP) 등을 합성하고 이들 리간드들을 에탄올과 70% 디옥산 수용액에서 전위차법으로 넷, 다섯 및 여섯 단계의 양성자 해리상수값을 구하였다. 구리(II)-시프염기 착물의 안정도상수값의 크기는 $\text{Cu(II)-SPD} < \text{Cu(II)-SED} < \text{Cu(II)-SDT} < \text{Cu(II)-STT} < \text{Cu(II)-STP}$ 의 순서로서 주개 원자수에 따라서 증가하였다. 순환 전압-전류법으로 얻은 착물들의 환원전위값은 $\text{Cu(II)-SPD} < \text{Cu(II)-SDT} \leq \text{Cu(II)-SED} \sim \text{STT} \leq \text{Cu(II)-STP}$ 순서로 음전위쪽으로 이동하였다. Cu(II)-시프염기 착물의 산화-환원 과정은 일전자 반응이었다.

Abstract: Algal (II) Multidentate N, O-Schiff base ligands, such as bis(salicylaldehyde) ethylenediimine(SED), bis(salicylaldehyde)propylenediimine(SPD), bis(salicylaldehyde) diethylenetriimine(SDT), bis(salicylaldehyde)triethylenetetraimine(STT) and bis(salicylaldehyde)tetraethylenepentaimine(STP) were prepared. Stepwise proton dissociation constants of the Schiff base were measured potentiometrically in ethanol and a mixture of 70% dioxane and 30% H₂O. The stability constants of copper(II)-Schiff base complexes were in the order of $\text{Cu(II)-SPD} < \text{Cu(II)-SED} < \text{Cu(II)-SDT} < \text{Cu(II)-STT} < \text{Cu(II)-STP}$ and were increased with the number of donor atoms. Reduction potentials obtained by cyclic voltogram were shifted to the negative potential in the order of $\text{Cu(II)-SPD} < \text{Cu(II)-SDT} \leq \text{Cu(II)-SED} \sim \text{STT} \leq \text{Cu(II)-STP}$. Oxidation-reduction process of the Cu(II)-Schiff base complexes was involved with one-electron reaction.

Key words: N, O-Schiff base, ligands, proton dissociation constants, stability constants.

1. 서론

여러 자리 질소-산소계 시프염기 리간드는 분자 중 에페놀성 히드록시기 두 개와 2차 아민기를 여러 개 가지고 있어서 전이금속이온들과 착물을 잘 형성하므로 지금까지 여러 연구자들에 의해 금속착물이 합성되어 분광학적¹⁻⁵, 전기화학적⁶⁻⁸ 및 화학구조의 특성에 관한 연구⁹⁻¹²들이 많이 보고되었다. 이들 시프염기 리간드들은 전이금속이온들 중에서 구리(II) 이온과 가장 잘 착물을 생성하므로 이들 리간드들을 유기용매에 녹여서 구리(II) 이온의 추출시약으로 이용하고 있다.¹³⁻¹⁵ 또한 시프염기 구리(II) 착물을 과산화수소 분해 반응의 촉매로 이용하여 분해속도 및 메카니즘에 관한 연구¹⁶가 보고된 바 있다.

이들 리간드와 금속이온 착물의 특성에 관한 연구로서 지금까지 시프염기 리간드의 산해리상수 값과 구리(II) 이온을 포함하여 여러 전이금속 이온들의 착물 안정도상수 결정에 관한 연구가 보고되고 있다. 곧 Shanbhag 등¹⁷은 피리독살-5-포스페이트와 5-비옥살피리독살을 이용하여 망간(II), 코발트(II), 니켈(II), 구리(II) 및 아연(II) 금속착물의 특징을 연구하였고, Martell 등¹⁸은 3-아미노-3-포스포노프로피온산 및 5-디옥시피리독살 리간드와 아연(II), 알루미늄(III) 및 갈륨(III) 금속 이온들의 착물에 관하여 연구하였다. 또한 Motekaitis 등¹⁹은 네 자리 시프염기 리간드인 비스(살리실리덴이민네이트)-에틸렌다이민(Salen) 및 비스(살리실리덴)-4-벤질디에틸렌테트라아민(bzdien) 외에 자릿수는 같으나 이민기가 없는 비스(2-하이드록시벤질)-4-벤질디에틸렌테트라아민 등의 여러 리간드들을 합성하여 70% 디옥산 용매내에서 산해리상수 및 코발트(II) 착물의 안정도상수값을 구하였고, 여러 다른 금속이온들의 착물 안정도상수에 관하여 보고된 예는 있다. 그러나 시프염기 리간드의 이민기는 산에 매우 약하고, 염기성 용액에서도 가수분해가 일어나기 때문에 물 아닌 용매나 물-유기용매를 혼합하여 이용하여야 하므로 이민기의 이중결합이 환원된 형태의 질소-산소계 여러 자리 리간드들을 합성하여 전이금속이온들과 착물 안정도상수 및 전기화학적 특성을 활발하게 연구하고 있다.²⁰⁻²³

본 연구에서는 네 자리인 비스(살리실알데히드-에틸렌다이민)(SED) 및 비스(살리실알데히드-프로필렌디

이민)(SPD), 다섯 자리 비스(살리실알데히드-디에틸렌테트라아민)(SDT), 여섯 자리 비스(살리실알데히드-트리에틸렌테트라아민)(STT) 및 일곱 자리 비스(살리실알데히드-테트라에틸렌펜타아민)(STP) 등 질소-산소계 여러 자리 시프염기 리간드들을 합성하고, 이들 리간드들을 에탄올 용매에 녹여서 pH 변화에 따른 흡광도값을 전자흡수분광법으로 조사하였다. 그리고 각 리간드들의 양성자 해리상수값과 구리(II)-시프염기 착물의 안정도상수값을 70% 디옥산과 에탄올 용매내에서 전위차법으로 적정하여 Fortran program BEST을 이용하여 구하였다.²⁴ 각 리간드들의 구리(II)-시프염기 착물도 합성하여 순환전압-전류법으로 산화-환원 특성을 조사하여 리간드들 분자 중의 질소 주개 원자수의 증가에 따라서 구리(II) 착물의 안정도상수값과 산화-환원 전위값의 상호 연관 관계를 밝혀 보고자 하였다.

2. 실험

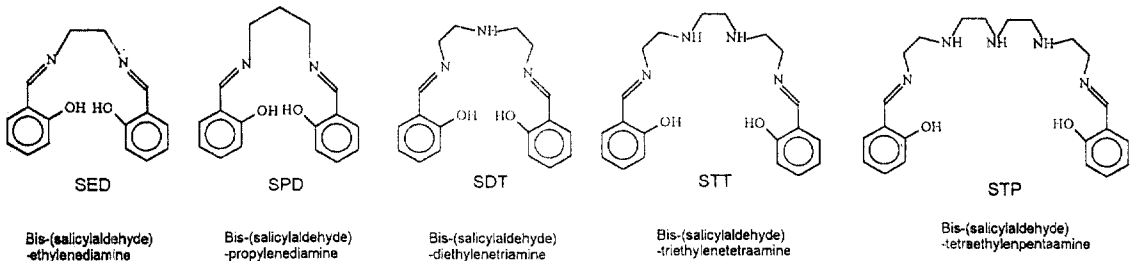
2.1. 시약 및 기구

리간드의 합성에 사용한 1,4-디아미노프로판, 디에틸렌테트라아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸펜타아민 및 살리실알데히드는 Fluka제 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 염기인 테트라에틸암모늄히드록사이드($(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$)는 Merck제를 사용하였고, 여러 가지 금속염 용액과 지지전해질 및 완충용액을 만드는 데에 사용된 시약은 Junsei제 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

적외선 스펙트럼은 Shimadzu IR 440 적외선 분광광도계를 이용하여 KBr법으로 얻었으며, 원소분석은 Carlo Erba사의 Strument 1106을 이용하였고, 브롬 및 염소분석은 리간드들을 황산으로 분해시킨 후 질산은 적정법으로 정량하였다. 질량 스펙트럼은 Kratos 25-RFA GC-Mass Spectrometer를 사용하여 얻었다. 양성자 해리상수 및 착물의 안정도상수의 측정은 Metrohm제 665 Dosimat와 Metrohm제 605 pH meter 및 유리전극을 사용하였으며, 또한 반응 온도는 Metrohm제 항온셀과 Jeio Tech Co. RC-10V 항온조를 사용하여 측정 온도를 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 고정시키고 용액의 pH값을 측정하였으며, 양성자 해리상수와 착물의 안정도상수값의 계산은 PKAS와 BEST 프로그램 24를 이용하여 구하였다.

2.2. 시프염기 리간드의 합성

시프염기 리간드 합성은 전보¹와 같은 방법으로, 즉 디에틸렌테트라민, 트리에틸렌테트라민 및 테트라에틸렌펜타민 각각 1몰을 200mL 에틸알코올에 녹인 후, 살리실알데히드 2몰을 상온에서 서서히 가하여 용액을 혼합하였다. 질소기류하에서 4시간 동안 60°C에서 환류시키면서 반응시키면 황갈색의 용액이 되었다. 이 용액에 진한 염산을 소량씩 서서히 가하고 수소이온 농도가 $1.0 \times 10^{-4} M$ 이 되도록 하여 냉장고에서 24시간 냉각시켜, 연노란색 시프염기 염산염 리간드 SDT·HCl, STT·2HCl 및 STP·3HCl을 각각 얻었다. SPD와 SED 리간드의 합성은 1,4-디아미노프로판과 에틸렌디아민 1몰에 살리실알데히드 2몰을 200mL 에틸알코올에 각각 가하고 질소기류하에서 4시간 동안 60°C에서 반응시켜 노란색 침전의 SPD와 SED를 얻었다. 합성된 각 리간드의 화학구조는 Scheme 1과 같다.



Scheme 1.

2.3. 구리(II)-시프염기 착물의 합성

구리(II)-시프염기 착물도 전보^{1,16}와 같이 합성하였다. 즉 염산염 10^{-2} 몰을 에탄올 100mL에 완전히 녹인 후, 0.1M 수산화나트륨으로 pH 6.50가 되도록 하였다. 이 용액에 10^{-2} 몰 구리(II) 염화물을 같은 부피비로 첨가하였다. 반응은 질소기류하의 60°C에서 10시간 동안 환류시켜 청색 결정을 얻었다. 이 구리(II)-시프염기 착물은 에탄올 용매에서 재결정하였다.

2.4. 시프염기 리간드의 양성자해리상수

적정액의 이온세기는 질산칼륨으로 이온의 세기(μ)는 0.1이 되도록 하였으며, 이 때 용매는 무수 에탄올과 70% 디옥산올을 사용하였다. 70% 디옥산올매의 자체 양성자 이전상수(K_s)값은 $10^{-16.00}$ 을, 에탄올의 자체양

성자값은 $10^{-19.10}$ 을 사용하여 계산에 이용하였다. 적정에 사용된 염기로 70% 디옥산 용매에서는 수산화칼륨을 사용하였고, 에탄올 용매에서는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드를 사용하였다. 적정 도중에 pH에 영향을 주는 용액내의 이산화탄소의 용해를 줄이기 위하여 질소기류하에서 실험을 행하였다. 모든 실험에서 리간드의 농도는 $2.5 \times 10^{-3} M$ 로 만들어 묽혀서 사용하였으며, 염기용액은 0.05mL씩 적가하면서 변화되는 pH값을 측정하였다. 양성자 해리상수값의 계산은 PKAS 프로그램을 이용하여 얻었다.²⁴

2.5. 구리(II)-시프염기 착물의 안정도상수

구리(II)-시프염기 착물의 안정도상수값은 70% 디옥산과 에탄올 용매내에서 구리(II)와 시프염기 리간드 혼합물 시료를 수산화칼륨 및 테트라메틸암모늄 하이드록사이드로 적정하여 얻은 pH 변화값을 컴퓨터에 입력하여 BEST 프로그램에 의해 계산하였다.²⁴

2.6. 구리(II)-시프염기 착물의 전기화학적 특성

순환 전압-전류법(CV)과 펄스차이 전압-전류법(DPV)에 의한 구리(II) 착물의 전기화학적 연구는 EG & G사의 CV-50W Voltammetric/Polarographic Analyzer와 C2 cell stand를 사용하였고, Hewlett Packard HP Laserjet 4L Printer를 Gateway 2000 computer에 연결하여 순환전압-전류법과 펄스차이 전압-전류법을 얻었다. 전극은 3전극 방식으로 Ohmic drop(IR drop)을 자동 보상하였고, 기준 전극은 0.1M TEAP와 0.01M AgNO₃를 함유한 DMSO 용액을 채운 Ag/AgNO₃ 전극을 사용하였다. 작업전극은 유리질탄소전극(BAS사, 직경 6mm)이고, 사용하기 전에 매번 0.1 μ m 알루미나 가루로 연마하고 초음파 세척기에서 5분간 처리한 후 3차 증류수로 씻

고 말려서 사용하였고, 보조전극은 백금선 전극을 사용하였다. 시료 용액의 온도는 Aldrich사의 J-KEM 9900 온도조절기로 30℃로 유지하였고, 시료 용액 속에 존재하는 산소를 제거하기 위해 질소를 충분히 포화시킨 후에 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시프염기 리간드의 분광학적 특성

본 연구에 사용된 여러 자리 시프염기 리간드들과 구리(II)-시프염기 착물의 원소분석값과 적외선, 핵자기공명 및 질량스펙트럼은 전보^{1,16}의 결과와 일치하였다.

STP 리간드를 에탄올에 녹이고, 80% 에탄올 용액이 되도록 pH 완충용액으로 희석하여 pH 변화에 따른 가시선 전자흡수스펙트럼을 측정한 결과는 Fig. 1과 같다. STP 리간드와 기타 리간드들의 가시선 전자흡

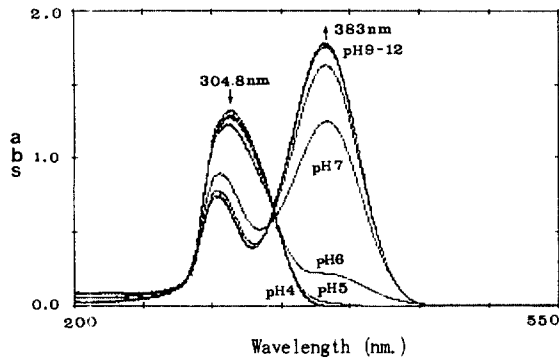


Fig. 1. Electronic absorption spectra of the STP in 80% ethanol.

1.4×10^{-3} M STP, $\mu = 0.1$ M (KNO₃), pH 4~12

수스펙트럼의 측정값은 Table 1에 수록하였다.

Table 1의 결과에서와 같이 리간드 분자내에 프로필기를 가진 SPD는 산성 용액에서 극대 흡수 봉우리를 305.0nm에서 나타내었고, 염기성 용액에서는 극대 흡수 봉우리가 383.2nm로 이동되어 나타났다. 에틸렌기를 가진 모든 리간드들은 Fig. 1과 Table 1의 결과와 같이 산성 용액에서 305.5~308.3nm에서, 염기성 용액에서는 305nm와 383nm 근처에서 극대흡수 봉우리가 나타났다. 등흡수점은 SPD의 경우에 345.5nm, 그외 다른 리간드들은 344.3~346.8nm에서 나타났다.

이들 결과를 보면, 산성 용액에서 극대 흡수 봉우리인 305nm 근처에서는 시프염기 리간드 분자 중 이민기(-C=N-)의 $n \rightarrow \pi^*$ 전이에 의한 흡수 봉우리이고, 염기성에서 나타나는 383nm 부근의 극대 흡수 봉우리는 염기성에서 페놀성 히드록시기의 양성자가 해리되어 음전하를 나타내기 때문에 장파장 이동이 일어난 것이다.

시프염기 리간드의 이민기는 강산성 용액에서 분해되어 살리실알데히드 분자로 되고, 중성 또는 염기성 수용액에서도 이민기가 해리, 가수분해되기 쉬워서 불안정하지만 유기용매내에서는 비교적 안정하다. 따라서 본 실험에서 80% 에탄올용매를 선택한 이유는 K seo lu 등²⁵의 에탄올-물의 여러 혼합 용매내에서 시프염기 리간드인 살리실리덴아닐린의 치환기가 양성자 첨가상수값에 미치는 영향에 관한 연구에서와 같이 물 용매의 비율이 너무 커지면 리간드의 양성자 해리율에 영향을 주는 것과 리간드가 가수분해되는 것을 고려하였다. STT 및 STP 리간드 합성과정에서 반응 용액의 pH를 산성으로 조절하는 이유는 반응용액 중에 살리실알데히드 분자와 양성자 사이에 서로 경쟁반응 때문에 폴리아민류의 2차 아민기에 살리실알데히드 분자가

Table 1. Electronic spectra data of multidentate Schiff base ligands in 80% ethanol solution

Schiff base ligand	Isosbestic point	pH = 4.0			pH = 10.0		
		$\lambda_{max}, nm(\epsilon, M^{-1}cm^{-1})$					
SED	344.3	306.6(19,300)	305.4(13,871)	383.5(14,971)			
SPD	345.5	305.0(19,214)	306.0(13,785)	383.2(14,071)			
SDT	346.2	306.4(18,828)	307.5(13,614)	383.5(12,966)			
STT	346.8	308.3(18,457)	307.2(13,272)	383.0(12,642)			
STP	235.6	305.5(18,144)	304.8(13,028)	383.7(11,928)			

반응하는 것을 억제시켜서 선형의 시프염기 리간드를 얻기 위함이다. 이 때 반응액의 산성도가 너무 높으면 시프염기의 이민기가 분해되어 해리될 뿐만 아니라 시프염기 분자 중의 2차 아민기에 살리실알데히드분자가 하나 더 반응하여 세 개의 살리실알데히드를 가지는 STT 및 STP가 합성될 수 있기 때문이다.¹⁵

3.2. 전위차법에 의한 시프염기 리간드의 양성자 해리상수 결정

모든 시프염기 리간드의 양성자 해리상수는 질산칼륨으로 이온의 세기를 일정하게 하고, 70% 디옥산 용매에서는 수산화칼륨 염기 표준용액을 사용하였고, 에탄올용매에서는 테트라메틸암모늄히드록시드 표준용액을 사용하여 전위차법으로 시프염기 리간드용액을 적정한 후, pH 변화값을 측정하여 PKAS 프로그램을 이용하여 양성자 해리상수값을 계산하여 Table 2에 수록하였다.

Table 2의 결과와 같이 70% 디옥산보다 에탄올 용매에서 양성자해리상수값이 더 큰 것은 용매의 자체양성자 이전상수값의 차이로 인한 것이다. 즉 용매의 자체양성자 이전상수값이 커짐에 따라 양성자해리상수값도 커지기 때문이다.²⁶ 시프염기를 전위차법으로 적정할 때에 용매는 양성자의 해리도를 고려하여 자체양성자 이전상수값이 잘 알려진 물 아닌 용매나 유기용매-물의 혼합 용매를 선택하여야 한다. 또한 유기용매-물의 혼합용매의 장점은 물 아닌 용매에서 사용할 수 없는 수산화칼륨 같은 강염기를 사용할 수 있다는 장점이 있다.

양성자해리상수 측정에 사용된 시프염기 리간드는 수용액에서 이민기가 가수분해를 일으키기 때문에 물 아닌 용매인 에탄올용매를 사용하였다. 또한 혼합용매

인 70% 디옥산을 사용한 이유는 70% 디옥산용매의 자체양성자이전상수값¹⁹은 이미 잘 알려져 있고, Matell 등¹⁸이 연구한 비스-살리실알데히드-1,3-에틸렌다이민(BSED) 리간드와 SED(N₂O₂)는 주개 원자수도 같고, 다만 BSED는 시프염기가 아니므로 이민기가 없는 리간드이므로 양성자 해리상수값과 구리(II) 이온간의 착물 안정도상수값을 서로 비교할 수 있다. 리간드의 양성자 해리 단계는 SED(N₂O₂) 및 SPD(N₂O₂)는 두 단계, SDT(N₃O₂)은 세 단계, STT(N₄O₂) 및 STP(N₅O₂)는 네 단계를 다섯 단계를 두었다. 시프염기 리간드의 이민기의 질소는 양성자 첨가반응이 일어나지 않기 때문에 주개 원자수보다 리간드의 양성자 해리단계가 두 단계 적게 된다. 또한 용액의 pH값이 낮으면, 이민기가 가수분해되므로 양성자 해리상수값을 계산할 수 없고 금속이온과도 착물을 생성할 수 없다.

합성된 STP 리간드를 염기로 적정할 때에 적정 용액의 pH 변화에 따른 각종 화학종의 존재 비율 퍼센트를 PKAS 프로그램을 이용하여 계산한 결과 Fig. 2와 같다. 이 결과에서 70% 디옥산의 경우 적정액의 pH가 증가함에 따라 화학종의 형태가 [H₃L(OH)₂]³⁺, [H₂L(OH)₂]²⁺, [HL(OH)₂]⁺, [L(OH)₂]⁰, [L(O₂)H]⁻ 및 [L(O)₂]²⁻의 여섯 가지 형태로 존재하므로 양성자 해리가 다섯 단계로 일어남을 알 수 있다. 이 때 산성 용액에서 해리반응은 STP · 3HCl 리간드 분자 중 3개의 2차 아민기에 양성자가 해리되는 단계이고, H₃L, 즉 [HL(OH)₂]⁺가 가장 적게 존재하는 것은 대칭이 되지 않는 위치의 2차 아민기의 양성자 해리반응에 대칭이 되는 두 개 양성자의 해리반응에 입체장해 영향이 있기 때문이라 생각된다. 또한 Table 2의 결과와 같이 70% 디옥산 및 에탄올용매내에서 리간드는 적정 용

Table 2. Protonation constants^a ligands in ethanol and a mixture of 70% dioxane and 30% H₂O at 25°C and μ=0.1(KNO₃)

Ligand	log k _H ¹	log k _H ²	log k _H ³	log k _H ⁴	log k _H ⁵
SED	13.57(12.35)	12.32(10.54)			
SPD	12.89(12.07)	11.79(10.38)			
SDT · HCl	9.71(9.29)	6.66(6.15)	3.25(3.10)		
STT · 2HCl	9.89(9.25)	7.29(7.11)	6.00(5.50)	4.55(3.24)	
STP · 3HCl	10.46(9.99)	8.47(8.07)	7.77(6.34)	6.94(5.83)	4.88(3.90)

^aCalculated by the Fortran program PKAS. () in a mixture of 70% dioxane and 30% H₂O

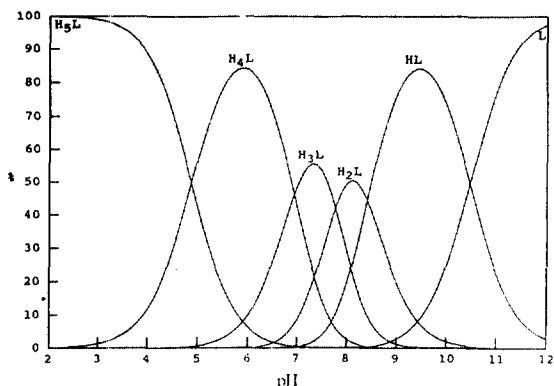


Fig. 2. Relative concentrations of STP species formed as a function of pH in a mixture of 70% dioxane and 30% H₂O.

액의 pH가 12 이상에서 완전히 해리된다. 그러나 낮은 pH에서 양성자해리상수값은 이민기의 가수분해로 인해 계산할 수 없다. 따라서 SDT, STT 및 STP 리간드의 $\log k_3^H$ 과 $\log k_4^H$ 및 $\log k_5^H$ 값은 단순히 계산된 상수값이다.¹⁹ SED의 결과는 분자내에 2차 이민기가 없고 히드록시기를 두 개 가진 BSED의 경우에서와 같이 히드록시기의 해리상수값인 $\log k_1^H$ (13.77) 과 $\log k_2^H$ (12.14) 값이 높은 pH값에서 해리되는 결과와 잘 일치한다.¹⁹

3.3. 전위차법에 의한 구리(II)-시프염기 착물의 안정도상수 결정

시프염기 리간드인 SED, SPD, SDT, STT 및 STP와 구리(II) 이온간의 착물 안정도상수값은 70% 디옥산과 에탄올 용매내에서 염기를 사용하여 전위차 적정법으로 적정하고 적정된 용액의 pH 값을 BEST 프로그램으로 계산하여 구리(II) 착물의 안정도상수값을 Table 3에 수록하였다. 70% 디옥산 용매내에서 STP 리간드와 구리(II) 이온의 혼합물 시료를 염기로 적정한 결과는 Fig. 3과 같다. Fig. 3의 결과와 같이 중화도값 $q=1-5$ 일 경우 염기를 1~5몰 적가하였을 때이므로

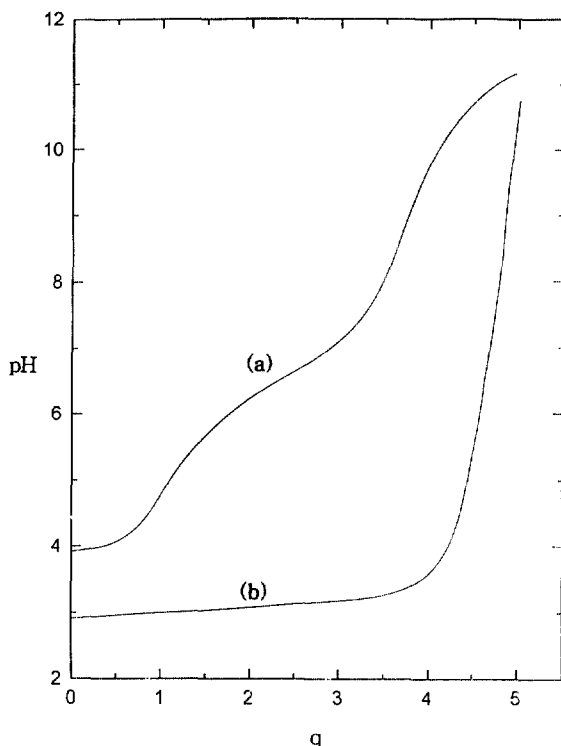


Fig. 3. Potentiometric titration curves for STP (a) 1:1 ratios of ligand to Cu²⁺ (b) in a mixture of 70% dioxane and 30% H₂O.

q = moles of base(R₁NOH) added / mole of ligand present.

양성자가 중화되고 리간드와 금속이온의 착물반응이 일어남을 의미한다. 또한 용액의 pH 변화에 따른 각종 착물화학종의 존재 비율은 Fig. 4와 같다. 결과에서와 같이 구리(II)-STP 착물은 용액의 pH가 3.0 근처의 산성에서 착물이 형성되기 시작하여 pH 9 정도의 염기성으로 될수록 안정하여짐을 알 수 있다. 즉 구리(II) 이온과 STP 리간드가 착물을 형성하려면 먼저 STP 분자 한쪽의 페놀성 수산기의 양성자가 해리되면, 구리(II) 이온은 수산기의 산소와 이온결합을 하고, 이민기의 질소와는 배위결합을 할 것이다. 고리 단

Table 3. Stability constants^a [Log K_{ML}] for copper(II) complexes

Ligand	SED	SPD	SDT	STT	STP
Cu(II)	13.7(11.3)	12.7(10.5)	22.2(21.4)	25.8(23.5)	27.7(26.2)

^a Calculated by the Fortran program BEST in ethanol. () in a mixture of 70% dioxane and 30% H₂O

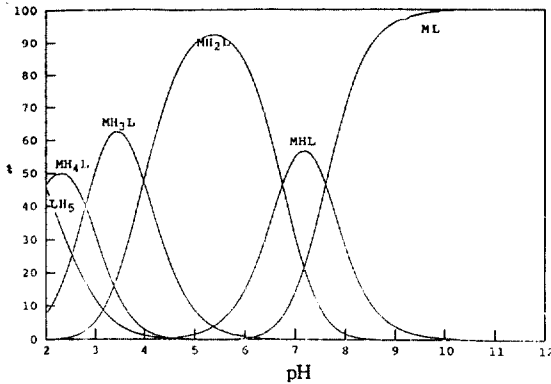


Fig. 4. Species concentration relative to T_{STP} in a mixture of 70% dioxane and 30% H_2O . Solution having a 1:1 molar ratio of $STP/Cu(II)$ as a function of pH.

$\mu = 0.1(KNO_3)$; Added R_4NOH ; $t = 25.0^\circ C \pm 0.1$

힘은 용액의 pH가 높아짐에 따라 전자와 같이 다른 한쪽의 수산기의 산소와 이온결합을 하고, 이민기 질소와는 배위결합이 이루어질 것이다. 그러나 고리 닫힘의 경우 리간드 분자의 고리가 길어 산성 용액에서는 킬레이트 효과를 기대하기 어렵게 된다. 따라서 MH_2L 의 분율이 산성영역의 pH 4~6 범위에서 높게 존재한다고 사료된다.⁴

일반적으로 착물의 안정도상수값 크기는 각각의 전이금속이온의 경우에 제2이온화 에너지값의 순서와 일치하고, 한 가지 금속이온에 다른 리간드들이 작용할 때는 주개 원자의 수가 증가할수록 안정도상수값이 증가한다.²⁷ 또한 각각의 전이금속이온에 따라 착물의 안정도상수값을 비교하여 볼 때 금속이온의 전기음성도 값은 착물의 안정도상수값과 서로 같은 경향성을 나타낸다.²⁸

착물의 안정도상수값은 Table 3과 같이 $SPD < SED < SDT < STT < STP$ 순서로 증가하였다. SPD보다 SED 리간드가 구리(II) 이온과 착물 안정도상수값이 큰 것은 구리(II) 이온과 리간드가 착물을 생성하기 위해 리간드 분자가 휘어질 때, 분자 중에 프로필기를 가진 SPD이 더 입체장해를 가지기 때문이며, 착물 안정도상수값의 결과와 같이 주개원자의 자리 수가 증가함에 따라 착물의 안정도상수값이 증가하는 경향은 문헌의 값들과 잘 일치하였다.^{17,18} 이와 같이 네 자리 리간드인 SPD와 SED보다 다섯 자리 이상의 리간드

인 SDT, STT 및 STP들이 구리(II) 이온과 착물 안정도상수값이 매우 크므로 지금까지 연구⁴된 SED 리간드를 이용한 구리(II) 이온의 용매추출이 보다 용이할 것으로 사료된다.

3.4. 구리(II)-시프염기착물의 전기화학적 특성

구리(II)-시프염기 착물에 대한 순환 전압-전류법과 펄스차이 전압-전류법의 데이터를 Table 4에 나타내었다. 0.01 M TEAP-DMSO 용액에서 순환 전압-전류법으로 측정된 0.1 mM 구리(II)-시프염기착물의 환원 봉우리 전위값은 -1.40~-1.67V 범위에서 나타났고, 산화 봉우리 전위값은 -1.25~-1.54V 범위에서 나타났다. Table 4에 나타낸 구리(II)-시프염기 착물들의 환원 전위값과 착물들의 안정도상수의 크기를 비교할 수 있다. $Cu(II)$ -SPD 착물의 환원 전위값은 다른 착물의 환원전위값보다 뚜렷하게 낮다. 이것은 $Cu(II)$ -SPD 착물의 안정도상수값이 작은 것과 연관될 수 있는데, SPD 분자의 휘어짐이나 킬레이트 고리 크기가 커지므로 전극 표면으로의 확산이 느려져 $Cu(II)$ -SPD 착물의 전위값이 음의 값으로 이동한 것으로 생각된다. 다른 착물들은 리간드내의 질소 배위자수가

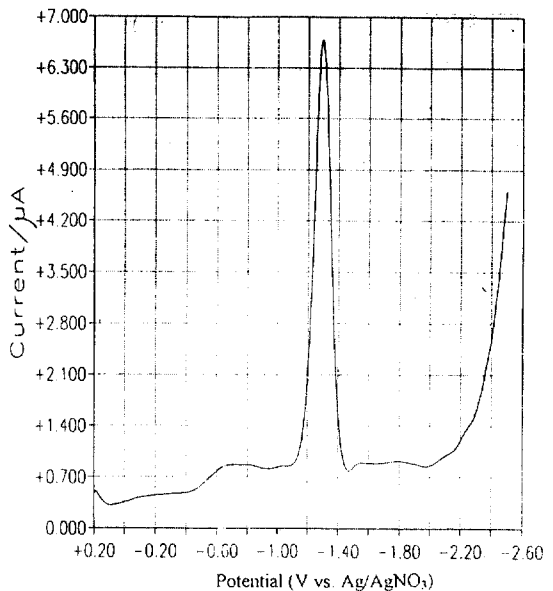


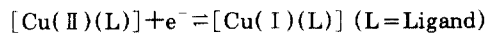
Fig. 5. Differential pulse voltammogram of 0.1mM $Cu(II)$ -STP complex in 0.01M TEAP-DMSO solution.

Table 4. Cyclic voltammetric and differential pulse voltammetric data of 0.1mM Cu(II) Schiff base complexes in DMSO containing 0.01M TEAP

Complexes	CV				DPV	
	scan rate(mV/s)	-E _{pc} (V/sec)	-E _{pa} (V/sec)	i _{pc} (V/sec)	i _{pc} V ^{1/2}	W _{1/2} (mV)
Cu(II)-SED	20	1.61	1.54	0.81	0.18	100
	50	1.63	1.52	1.16	0.16	
	100	1.63	1.51	1.76	0.17	
	200	1.65	1.50	2.52	0.17	
	300	1.66	1.50	2.75	0.16	
Cu(II)-SPD	20	1.40	1.27	0.71	0.16	101
	50	1.42	1.25	1.06	0.15	
	100	1.43		1.32	0.13	
	200	1.45		1.83	0.13	
	300	1.47		2.42	0.14	
Cu(II)-SDT	20	1.61	1.53	0.72	0.16	99
	50	1.62	1.53	0.98	0.14	
	100	1.62	1.52	1.42	0.14	
	200	1.64	1.52	1.97	0.14	
	300	1.65	1.51	2.42	0.14	
Cu(II)-STT	20	1.62	1.52	0.58	0.13	99
	50	1.62	1.52	0.84	0.12	
	100	1.63	1.53	1.21	0.12	
	200	1.64	1.52	1.69	0.12	
	300	1.65	1.51	1.90	0.11	
Cu(II)-STP	20	1.62	1.52	0.94	0.21	100
	50	1.63	1.52	1.46	0.20	
	100	1.64	1.51	1.93	0.19	
	200	1.66	1.49	2.69	0.19	
	300	1.67	1.48	3.29	0.18	

증가됨에 따라서 착물의 안정도상수값처럼 뚜렷한 킬레이트 효과는 볼 수 없지만, 입체적인 효과가 지배적으로 작용하는 것으로 보아 킬레이트 효과도 동시에 나타남을 알 수 있다.²⁹⁻³¹ Cu(II)-STP 착물의 순환 전압-전류그래프와 펄스차이 전압-전류그래프를 각각 Fig. 5 와 Fig. 6에 나타내었다. Table 4에서 주사속도에 따른 봉우리 분리값(ΔE_p=E_{pa}-E_{pc})은 70mV이다. 이 값은 반응의 일전자가 관련된 파의 분리값(ΔE_p=E_{pa}-E_{pc}) 59mV에 약간 벗어난 값이나 가역에 가까운 일전자 반응이라고 할 수 있다. 또한 펄스차이 전압-전류그래프에서 가역 일전자 반응의 반파에 해당되는

넓이의 값(1(W_{1/2}=3.52RT/nF=91.9 mV/n(30℃))은 91.9mV이다. 이 값을 Table 4에 나타낸 값과 비교하면, 거의 유사한 값이므로 일전자 반응이라 볼 수 있다. 따라서 산화-환원 반응식은 다음과 같이 표현된다.



4. 결론

산소-질소를 포함한 여러 자리 시프염기 리간드인

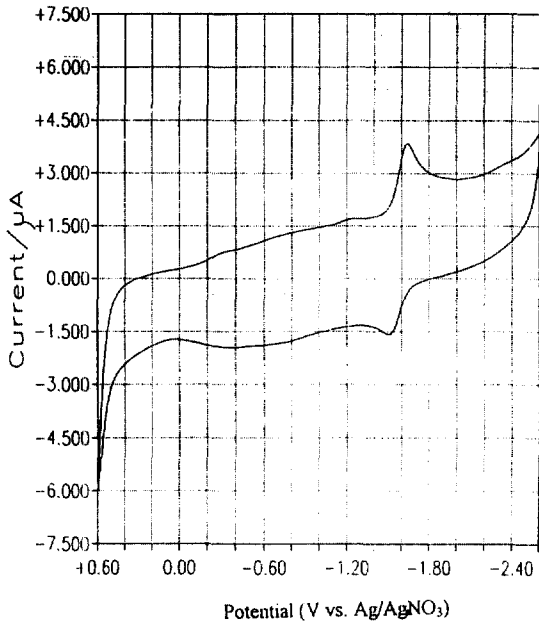


Fig. 6. Cyclic voltammogram of 0.1mM Cu(II)-STP complex in 0.01M TEAP-DMSO solution: scan rate=100mV/sec.

SED, SPD, SDT, STT 및 STP를 합성하고 이들 리간드 중 분자내에 프로필기를 가진 SPD 리간드들은 산성 용액에서 극대흡수봉우리가 305.0nm에서 나타났고, 염기성 용액에서는 극대흡수봉우리가 383.2nm로 이동되어 나타났다. 에틸렌기를 가진 모든 리간드들은 산성 용액에서 극대흡수 봉우리가 305.0~308.3nm에서 나타났고, 염기성 용액에서는 383nm 부근에서 나타났다. 등흡수점은 SPD의 경우 345.5nm에서, 그외 다른 리간드들은 344.3~345.6nm에서 나타났다. 이들 리간드들을 70% 디옥산과 에탄올용매에서 양성자 해리상수값은 여러 단계로 일어났으며, 구리(II)-시프염기 착물 안정도상수값의 크기는 Cu(II)-SPD < Cu(II)-SED < Cu(II)-SDT < Cu(II)-STT < Cu(II)-STP의 순서로 주개 원자 수에 따라 증가하였다. 순환 전압-전류법에서 얻은 착물들의 환원전위값은 Cu(II)-SPD < Cu(II)-SDT < Cu(II)-SED ~ STT < Cu(II)-STP 순서로 나타났다. 이는 리간드의 킬레이트 및 입체적인 효과가 동시에 나타난 것으로 간주된다. 이 때 순환 전압-전류법과 펄스차이 전압-전류법에 의한 Cu(II)-시프염기 착물의 산화-환원 반응에 관련된 전자수는 일 전자 반응이다.

감사의 글

본 논문은 1994년도 대구대학교 학술연구비에 의해 수행되었기에 감사드립니다.

인용문헌

1. Kim, S. D.; Shin, Y. Y.; Jang, G. H. *J. Kor. Chem. Soc.*, **38**, 319(1994).
2. Parikh, P. C.; Patel, D. C.; Bhattacharya, P. K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1381(1975).
3. Boge, E. M.; Freyberg, D. P.; Kokot, E.; Mockler, G. M.; Sinn, E. *Inorg. Chem.*, **16**, 1655 (1977).
4. Sarma, B. D.; Ray, K. R.; Sievers, R. E.; Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 14(1964).
5. Yang, L. W.; Liu, S.; Wong, E.; Rettig, S. J.; Orvig, C., *Inorg. Chem.*, **34**, 2164(1995).
6. Tsukahara, K.; Yoshida, Y. Kasuga, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2206(1990).
7. Jeong, B. G.; Rim, C. P.; Kook, S. K.; Chjo, K. H.; Choi, Y. K., *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **17**, 173 (1996).
8. Choi, Y. K.; Chjo, K. H.; Park, K. H., *ibid.*, **16**, 21(1995).
9. Maeda, Y.; Oshio, H.; Tanigawa, Y.; Oniki, T.; Takashima, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1522 (1991).
10. Freyberg, D. P.; Mockler, G. M.; Sinn, E., *Inorg. Chem.*, **18**, 808(1979).
11. Bencini, A.; Benelli, C.; Dei, A.; Gatteschi, D., *ibid.*, **24**, 695(1985).
12. Mckenzie, E. D.; Selyey, S. J., *Inorg. Chim. Acta.*, **18**, L1(1976).
13. Fukuda, K.; Mizuike, A., *Anal. Chim. Acta.*, **51**, 528(1970).
14. Aggett, J.; Richardson, R. A., *ibid.*, **50**, 269(1970).
15. Aggett, J.; Khoo, A. W.; Richardson, R. H., *Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1867(1981).
16. Kim, S. D.; Joung, M. S.; Jin, G. R.; Kim, C. S., *J. Kor. Chem. Soc.*, **39**, 932(1995).
17. Shanbhag, V. M.; Martell, A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6479(1991).
18. Martell, A. E.; Szpoganicz, B., *Inorg. Chem.*, **28**, 4206(1989).
19. Motekaitis, R. J.; Martell, A. E.; Nelson, D. A., *ibid.*, **23**, 275(1984).

20. Bedell, S. A.; Timmons, J. H.; Martell, A. E.; Murase, I., *ibid.*, **21**, 874(1982).
21. Nanda, K. K.; Dutta, S. K.; Baitalik, S.; Venkatsubramanian, K.; Nag, K., *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1239(1995).
22. Wong, E.; Liu, S.; Lugger, T.; Hahn, F. E.; Orvig, C., *Inorg. Chem.*, **34**, 93(1995).
23. Chakravarty, J.; Dutta, S.; Chandra, S. K.; Basu, P.; Chakravorty, A., *ibid.*, **32**, 4249(1993).
24. Matell, A. E.; Motekaitis, R. J.: "Determination and use of Stability Constants": VCH. New York, 2nd edd. p.129~172(1992).
25. Kõseöglu, F.; Kilic, E.; Canel, E.; Yilmaz, N., *Anal. Chim. Acta.*, **293**, 87(1994).
26. Solomons, T. W. G., *Organic Chemistry*, John Wiley & Sons. Published: New York., 450(1990).
27. Lumb, R. F.; Martell, A. E., *J. Phys. Chem.*, **57**, 690(1993).
28. Lzatt, R. M.; Christensen, J., *J. Progress in Macrocyclic Chemistry.*, **1**, 24(1971).
29. Osakai, T.; Himeno, S.; Saito, A.: *Bunseki Kagaku.* **1**, 43(1994).
30. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methodes*, John Wiley & Sons: New York, 1980.
31. Jeong, B. G.; Rim, C. P.; Kook, S. K; Chjo, K. H.; Choi, Y. K., *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **17**, 2(1996).