# 수용액 중에서 생리학적 완충제 아미노 알코올과 Zn(II) 이온과의 착물 형성

홍경희<sup>1\*</sup>, 전용진<sup>2</sup> <sup>1</sup>삼육보건대학교 간호학과, <sup>2</sup>청운대학교 화장품과학과

# Formation of Zn(II) Complexes of Physiological Buffer Amino alcohols in Aqueous Solution

## Kyung-Hee Hong<sup>1\*</sup>, Yong-Jin Chun<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Nursing, Sahmyook Health University College <sup>2</sup>Dept. of Cosmetic Science, Chungwoon University

**요 약** 이온강도 0.10 M, 25℃ 수용액에서 Zn(II)이온과 2-(2-hydroxyethylamino)-2-(hydroxymethyl)-1,3-propa nediol(Monotris), Bis(2-hydroxyethyl)imino-tris(hydroxymethyl)methane(Bistris)과의 착물 형성을 전위차법으로 연구하였다. Zn(II)-Monotris 시 스템에서 Monotris(L) 착물 ZnL<sup>2+</sup>는 리간드의 히드록실 산소 원자 중에서 한 개의 산소 원자 뿐만 아니라 아민 질소가 배위되 었다. 배위되어 있던 히드록실기의 수소 이온이 염기성 영역에서 해리되었다. Zn(II)-Bistris 시스템에서 Bistris(L) 착물 ZnL<sup>2+</sup> 는 리간드의 히드록실 산소 원자 중에서 두 개의 산소 원자 뿐만 아니라 아민 질소가 배위되었다. 배위되어 있던 히드록실기 들 중 한 개의 히드록실기에서 수소 이온이 염기성 영역에서 해리되었다. 추가적으로 다른 한 개의 히드록실기에서 수소이온 이 강염기 영역에서 해리되었다. ZnL<sup>2+</sup>, ZnLH<sub>1</sub><sup>+</sup>, ZnLH<sub>2</sub>, Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>2+</sup> 그리고 Zn<sub>2</sub>L<sub>4</sub><sup>3+</sup>의 평형 상수값을 계산하였다.

**Abstract** The complex formation from Zn(II) ion and 2-(2-hydroxyethylamino)-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol (Monotris), Bis(2-hydroxyethyl)imino-tris(hydroxymethyl)methane(Bistris) in aqueous solution at 25  $^{\circ}$ C and at an ionic strength of 0.10 M have been studied potentiometrically. For the Zn(II)-Monotris system, in the Monotris (L) complex ZnL<sup>2+</sup>, one of the hydroxyl oxygen atoms as well as the amine nitrogen of the ligand are coordinated. In basic media, the coordinated hydroxyl group is deprotonated. For the Zn(II)-Bistris system, in the Bistris(L) complex ZnL<sup>2+</sup>, two of the hydroxyl oxygen atoms as well as the amine nitrogen of the ligand are coordinated. In basic media, one of the coordinated hydroxyl groups is deprotonated. In very high basic media, an additional hydroxyl group undergoes deprotonation. The equilibrium constants for the formation of ZnL<sup>2+</sup>, ZnLH<sub>1</sub><sup>+</sup>, ZnLH<sub>2</sub>, Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>2+</sup> and Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> have been determined.

Keywords : Bistris, deprotonation, Monotris, potentiometry, equilibrium constant

# 1. 서론

2-Hydroxyethyimino-tris(hydroxymethyl)methane (Monotris), Bis(2-hydroxyethyl)imino-tris (hydroxymethyl) methane(Bistris)는 1966년에 처음으로 합성하였다[1]. 이들 아미노 알코올의 pKa는 6.0~8.0으로 생리학적인 pH 범위의 pKa값을 갖는다. Monotris, Bistris는 모두 질 소기에 에틸 히드록실기를 가지고 있을 뿐만 아니라 추 가로 질소기까지 가지고 있으므로 금속에 배위하기 좋은 착화제이다. 생화학적인 계는 금속을 주로 포함하고 있

<sup>\*</sup>Corresponding Author : Kyung-Hee Hong(Sahmyook Health University College) Tel: +82-2-3407-8651 email: khhong@shu.ac.kr Received September 25, 2015 Revised October 26, 2015

Accepted November 6, 2015 Published November 30, 2015

다. 아미노 알코올 완충제가 pH를 조절 하는데 사용하는 데 이들 완충제가 특정한 pH 범위에서 금속과 착물을 형성한다. Bistris, Monotris와 같은 아미노알코올 종류 인 생물학적 완충제 BTP와 Zn(II), Cd(II)이온들과의 착 물 형성을 수용액 중에서 연구하였으며[2-3], 또 다른 유 사한 아미노알코올 완충제 BES의 완충영역에서의 생물 학적 특성에 대해 연구 하였다[4]. 최근에는 수용액 중에 서 Cu(II)이온과 BTP, BES와의 착물 형성에 대한 연구 가 보고되었다[5]. Adenosine 5 '-triphosphate (ATP<sub>4</sub><sup>-</sup>), nucleoside 5 '-triphosphates (NTP4<sup>-</sup>)등이 생화학적으 로 금속 착물을 형성할 때에 Bistris를 완충제로 사용하 였다[6]. Capillary electrophoresos, capillary isotachophoresis 분석법에서도 Bistris가 완충제로 사용되었다[7-8]. Hemopexin-heme 착물의 온도에 따른 변성에 대한 연 구에서 최적의 pH 유지를 위해 Bistris 완충제가 사용되 었다[9]. Bistris와 lanthanide(III)와의 고체 착물의 구조 가 연구되었으며[10], Bistris와 관련된 리간드들의 열역 학적인 특성에 대해서도 연구하였다[11]. 수용액 중 넓은 pH 범위에서 Cu(II)-Monotris[12], Ni(II)-Monotris[13], Cu(II)-Bistris[14]와의 착물 형성에 대해서 연구되었으 나, Zn(II)이온과의 착물 형성 특성에 대한 연구는 자세 히 수행되지 않았다. 본 논문에서 수용액 중에서 pH 변 화에 따른 Zn(II)이온과 아미노 알코올인 Monotris, Bistris와의 금속 착물 형성 특성에 대해 전위차법을 이 용하여 연구하였다.

## 2. 실험

#### 2.1 시약

2-Bis((2-hydroxyethyl)amino-2-(hydroxymethyl)-1, 3-propanediol(Bistris)은 Sigma-Aldrich의 98%, 2-(2-Hydroxyethylamino)-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanedio l(Monotris)는 Across Organic의 99% 시약을 사용하였 다. 금속이온인 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O는 Sigma-Aldrich의 Reagent Grade 98% 시약을 사용하였다. 염기성 표준용 액인 KOH는 Merck의 Titrisol ampules 1.0 mol/L 용액 을 산 표준용액 HCl은 Aldrich-Sigma의 37%(Merck p.a.)시약을 사용하였다. 이들 표준용액은 일반적인 방법 으로 표준화하여 농도를 측정하였다. KNO<sub>3</sub>(Merck p.a) 는 Aldrich-Sigma의 99+% 시약을 사용하였으며, 증류 수로 두 번 재결정하여 사용하였다. KNO<sub>3</sub>는 적정하는 동안 시험 용액의 이온강도를 유지하기 위한 시약으로 사용하였다. 저장용액 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>는 Na<sub>2</sub>EDTA(Merck p.a.)를 이용한 착화법 적정으로 Zn(II)이온의 농도를 측 정하였다. 금속 저장용액을 또한 산성 형태의 Amberlite IR-120 양이온 교환수지(Fluka)를 통과시키고 흘러나온 산성 용액을 이미 제조한 알카리성 표준용액 KOH로 적 정하였다. 간접적인 방법으로 측정한 Zn(II) 이온의 농도 는 착화법 적정으로 측정한 값과 0.1 % 범위 안에서 일 치하였다.

#### 2.2 측정

모든 전위차법 적정에서 수소이온의 활동도는 Ross 81-01 합동 유리 전극을 장착한 Orion Research EA-940 Expandable Ion Analyzer로 측정하였다. 이 기기는 프탈 레이트, 포스페이트 완충용액으로 보정하였다. 수소이온 농도는 본 실험에서 일정하게 유지시켜 준 이온 강도에 서 Davies[15]식에 의해 계산한 활동도 계수를 이용하여 수소 이온 활동도로부터 계산하였다. 수산화 이온 농도 는 물의 pKw=13.78[16]값을 이용하여 계산하였다. 본 연구에서 pH는 유리전극으로 측정된 수소이온 활동도를 뜻하며 -log[H<sup>+</sup>] 또는 p[H<sup>+</sup>]는 수소이온 농도를 말한다.

Bistris(Monotris), HCl 용액을 Zn(II) 이온이 없는 상 태에서 또는 Zn(II) 이온이 있는 상태에서 각각을 2-ml Gilmont 뷰렛을 이용하여 표준 KOH 용액으로 적정하 였다. 모든 적정은 25℃±0.1 0.1에서 수행하였다. 시험 용액의 이온 강도를 일정하게 유지시키기 위해서 0.1 M KNO<sub>3</sub>를 사용하였다. 적정을 시작하기 전에 99.9999% 질소 가스를 30분 동안 통과시켰다. 질소 가스를 시험 용액에 통과 시키는 가운데 적정을 수행하였다. 질소 가 스는 시험 용액에 도달하기 전 NaOH pellet과 증류수를 통과한 후 시험용액으로 들어가게 하였다. Fig. 1과 본 논문에서 *a* 는 뷰렛에서 첨가한 KOH의 몰수를 시험 용 액 처음에 존재하는 HCI의 몰수로 나눈 값이다. 이것은 실험적인 염기-산의 몰비이다.

## 3. 결과

## 3.1 Bistris-HCI, Monotris-HCI

Bistris-HCl 평형 적정곡선을 Fig. 1, 곡선 1에,

Monotris-HCl 평형 적정곡선을 Fig. 1, 곡선 5에 나타내 었다. Fig. 1, 곡선 1, 5는 모두 a=1에서 한 개의 변곡점 을 나타내었다. 반응식을 다음에 나타내었다. L = Monotris 또는 Bistris 이다.



Fig. 1. Potentiometric equilibrium curves of Bistris and its Zn(II) complex system. The nitial concentrations are: Curve 1: 20.22 mM in Bistris and 20.06 mM in HCl. Curve 2: 10.18 mM in Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 10.11 mM in Bistris 10.03 mM in HCl. Curve 3: 10.18 mM in Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 20.22 mM in Bistris, 20.06 mM in HCl, Curve 4: 10.18 mM Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 30.33 mM in Bistris, 30.09 mM in HCl. Curve 5: 20.36 mM in Monotris and 20.14 mM in HCl.

$$\mathrm{HL}^{+} \rightleftharpoons \mathrm{L} + \mathrm{H}^{+} \ \mathrm{K_{a}} = \frac{[\mathrm{L}][\mathrm{H}^{+}]}{[\mathrm{HL}^{+}]}, \ \beta_{011} = \frac{[\mathrm{LH}^{+}]}{[\mathrm{L}][\mathrm{H}^{+}]} \ (1)$$

$$T_{L} = [HL^{+}] + [L]$$
 (2)

 $T_{\rm H} = [{\rm HL}^+] + [{\rm H}^+] - [{\rm OH}^-]$ (3)

(1), (2), (3)식과 Fig. 1. 곡선 1, 5의 완충 영역인 0.3≤a ≤0.8의 적정 데이터로 Monotris, Bistris의 K<sub>a</sub> 값을 계 산하였고, 이 지점에서 평균한 값을 초기값으로 취하여 PKAS[17] 프로그램으로 각 리간드의 최종 해리 상수값 을 계산하였다. 상수값을 Table 1에 나타내었다. Fig. 1, 곡선 1, 5를 보면 Monotris, Bistris의 질소기에 붙여 준 한 개의 수소 이온이 pH가 증가함에 따라 해리 되면서 a=1에서 붙여준 수소이온이 다 해리되었다. 변곡점이 지난 후 매우 큰 염기성 영역에서 더 이상 Monotris, Bistris 자체에 있는 히드록실기의 수소이온은 해리되지 않았다. 곡선 1, 5의 완충 영역은 Bistris가 Monotris보다 낮은 pH 영역에서 형성 되었다. Bistris는 Monotris에 비 해서 질소기에 에틸히드록시기가 한 개 더 붙어있는 구 조이기 때문에 염기도를 더 낮게 만들었다.

### 3.2 Zn(II)-Monotris

Zn(II)-Monotris(L)=1:1, 1:2, 1:3 적정곡선은 각각 *a* ≤0.5 *a*≤0.6 *a*≤0.6에서 모두 침전이 형성되어서 적정 을 더 이상 할 수 없었다. 침전이 형성되기 전의 적정 데 이터로 Bjerrum 곡선(n vs p[L])을 Fig. 2에 나타내었 다.



Fig. 2. Formation curves of Zn(II)-Mono tris(L), Zn(II)-Bistris(L') systems. Curve 1: Zn(II):L=1:1,Curve 2: Zn(II):L=1:2, Curve 3: Zn(II):L=1:3, Curve 4: Zn(II):L'=1:1, Curve 5: Zn(II):L'=1:2, Curve 6: Zn(II):L'=1:3.

Zn(II)-Monotris=1:1은 n=0.4이상에서, Zn(II)-Monoris =1:2, 1:3에서 n=0.7 이상에서 비정상적 적인 곡선을 얻 었으므로 ZnL<sup>2+</sup>만 형성되는 것을 알 수 있었다. n=0.7 이후는 ZnL<sup>2+</sup>에서 수소 이온이 해리된 착물이 형성되기 때문에 Bjerrum 곡선이 비정상적으로 나타났다. Fig. 3 그래프의 기울기로 K<sub>1</sub>을 계산하였다. Zn(II):Monotris= 1:2, 1:3에서 침전이 형성되기 전 형성되는 착물에 대한 식은 다음과 같다.

$$T_{M} = [Zn^{2+}] + [ZnL^{2+}] + [ZnLH_{-1}^{+}]$$
(4)

$$T_{L} = [HL^{+}] + [L] + [ZnL^{2+}] + [ZnLH_{-1}^{+}]$$
(5)

$$S = [HL^{+}] + 2[Zn^{2+}] + 2[ZnL^{2+}] + [ZnLH_{-1}^{+}]$$
(6)



Fig. 3. Graphical calculation of LogK<sub>1</sub>. For the Zn(II): Monotris=1:3. slope = K<sub>1</sub>.

$$\stackrel{\sim}{\approx} \operatorname{ZnLH}_{-1}^{+} + \operatorname{H}^{+}$$
  
 $\operatorname{K}_{1A} = \frac{[\operatorname{ZnLH}_{-1}^{+}][\operatorname{H}^{+}]}{[\operatorname{ZnL}^{2+}]}$ (8)

위 식을 이용하여 K<sub>1</sub>A를 계산하였다. 계산한 K<sub>1</sub>, K<sub>1</sub>A를 β<sub>110</sub>, β<sub>11-1</sub>로 환산하고 이 값을 초기값으로 BEST[17] 프로그램으로β<sub>110</sub>, β<sub>11-1</sub>을 계산하였다. Zn(II):Monotris= 1:2, 1:3에서 계산한 값의 평균값을 Table 1에 나타내었 다.

Zn(II):Monotris=1:1에서는 ZnL<sup>2+</sup>의 LoK<sub>1</sub>을 계산할 수 있었고, K<sub>1A</sub>는 계산 할 수 없었다.

#### 3.3 Zn(II)-Bistris

Fig. 1, 곡선 2 는 *a*=1.6 이후에 약간의 침전이 형성 되었으며, 계속 적정을 하니 변곡점 지점부터 다시 침전 이 없어지고 용액이 맑게 변하였다. 곡선 3 은 *a*=1.8 이 후에 약간의 침전이 생기고 변곡점 근처부터 다시 침전 이 없어지고 용액이 맑게 변하였다. 곡선 4 에서는 *a*=1.6 이후에 침전이 약간 생기고 역시 변곡점 지점에서 부터는 침전이 없어지고 용액이 맑게 변하였다. 곡선 2, 3, 4는 각각 *a*=3, *a*=2, *a*=1.67에서 모두 매우 강한 변 곡점을 얻었다. 이들 강한 변곡점들은 곡선 1, 5의 마지 막 변곡점 *a*=1을 지나서 나타났다. 이것은 곡선 1, 5 금 속이 없는 조건에서 Monotris, Bistris의 히드록실기의

수소이온이 해리되지 않았지만 곡선 2, 3, 4 모두 Zn(II) 이온이 있는 조건에서는 Bistris(L)의 히드록실기의 수소 이온이 해리된 알콕사이드 이온이 Zn(II)에 배위하기 때 문이다. Fig. 1, 곡선 4, a=1.5에서 약간의 변곡점이 나 타났다. 이 지점에서 Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>가 형성되는 것을 알 수 있었다. Fig. 1, 곡선 2, 3, 4 a=1, a=0.5, a=0.3에서 ZnL<sup>2+</sup>가 주 물질로 형성되고, 마지막 변곡점에서는 ZnLH<sub>2</sub> 착물이 주물질로 형성되었다. 곡선 2,  $1 \le a \le 3$ 에서 ZnLH<sub>1</sub><sup>+</sup>가 곡선 3,  $0.5 \le a \le 2$ 에서 ZnLH<sub>1</sub><sup>+</sup>, Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, 곡선 4,  $0.3 \le a \le 1.67$ 에서 Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>가 중간물질로 형성되었다.

Zn(II):Bistris=1:2에서 일어나는 착물의 반응을 다음 에 나타내었다. Zn(II)-Bistris의 K<sub>1</sub>, K<sub>1A</sub> 반응식은 (7), (8)식과 같다.

$$\begin{split} \mathbf{T}_{\mathrm{M}} &= [\mathrm{Zn}^{2+}] + [\mathrm{ZnL}^{2+}] + [\mathrm{ZnLH}_{-1}^{+}] \\ &+ 2[\mathrm{Zn}_{2}\mathbf{L}_{2}\mathbf{H}_{-2}^{-2+}] + [\mathrm{ZnLH}_{-2}] \end{split} \tag{9}$$

$$\begin{split} \mathbf{T}_{\mathrm{L}} &= [\mathrm{HL}^{+}] + [\mathrm{L}] + [\mathrm{ZnL}^{2+}] + [\mathrm{ZnLH}_{-1}^{-+}] \\ &\quad + 2[\mathrm{Zn}_{2}\mathrm{L}_{2}\mathrm{H}_{-2}^{2+}] + [\mathrm{ZnLH}_{-2}] \quad (10) \end{split}$$

$$S = [HL^{+}] + 2[Zn^{2+}] + 2[ZnL^{2+}] + [ZnLH_{-1}^{+}] + 2[Zn_{2}L_{2}H_{-2}^{2+}]$$
(11)

$$ZnLH_{-1}^{+} \rightleftharpoons ZnLH_{-2} + H^{+}$$
  
 $K_{1B} = \frac{[ZnLH_{-2}][H^{+}]}{[ZnLH_{-1}^{+}]}$  (12)

$$Zn^{2+} + L \rightleftharpoons ZnLH_{-1}^{+} + H^{+}$$
$$K_{1}K_{1A} = \beta_{11-1} = \frac{[ZnLH_{-1}^{+}][H^{+}]}{[Zn^{2+}][L]} \quad (13)$$

$$Zn^{2+} + L \rightleftharpoons ZnLH_{-2}^{+} + 2H^{+}$$
$$K_{1A}K_{1B} = \beta_{11-2} = \frac{[ZnLH_{-2}^{+}][H^{+}]^{2}}{[Zn^{2+}][L]} \quad (14)$$

$$2(\text{ZnLH}_{-1}^{+}) \rightleftharpoons \text{Zn}_{2}\text{L}_{2}\text{H}_{-2}^{2+} \\ \text{K}_{\text{AD}} = \frac{[\text{Zn}_{2}\text{L}_{2}\text{H}_{-2}^{2+}]}{[\text{ZnLH}_{-1}^{+}]^{2}} \quad (15)$$

$$2Zn^{2+} + 2L \rightleftharpoons Zn_2L_2H_{-2}^{+} + 2H^{+}$$

$$K_{AD}K_{1A}^{2}K_{1}^{2} = \beta_{22-2} = \frac{[Zn_{2}L_{2}H_{-2}^{-1}][H^{-1}]^{2}}{[Zn^{2+}]^{2}[L]^{2}}$$
(16)

+19

$$Zn_{2}L_{2}H_{-2}^{2+} \rightleftharpoons Zn_{2}L_{2}H_{-3}^{+} + H^{+}$$
$$K_{BD} = \frac{[Zn_{2}L_{2}H_{-3}^{+}][H^{+}]}{[Zn_{2}L_{2}H_{-2}^{2}]} \qquad (17)$$

$$2Zn^{2+} + 2L \rightleftharpoons Zn_{2}L_{2}H_{-3}^{+} + 3H^{+}$$

$$K_{AD}K_{BD}K_{1A}^{2}K_{1}^{2} = \beta_{22-3} = \frac{[Zn_{2}L_{2}H_{-3}^{+}][H^{+}]^{3}}{[Zn^{2+}]^{2}[L]^{2}} \quad (18)$$

$$ZnL^{2+} \rightleftharpoons ZnLH_{-2} + 2H^{+}$$

$$K_{\rm B} = \frac{[{\rm ZnLH}_{-2}][{\rm H}^{+}]^2}{[{\rm ZnL}^{2+}]} \qquad (19)$$

Fig. 2, 곡선 4는 약 n=0.4 이후 곡선 5, 6은 약 n=0.7 이후 비정상적인 곡선이 나타났다. Monotris와 마찬가지 로 'ordinary complex' 는 ZnL<sup>2+</sup>가 형성되었고, 리간드 의 농도를 증가시켜도 ZnL<sup>2+</sup>, ZnL<sup>3+</sup>는 형성되지 않았 다. 비정상적인 Bjerrium 곡선이 나타난 지점이후에서는 Bistris의 히드록실기의 수소 이온이 해리된 착물이 형성 될 것으로 예상하였다. Fig. 1, 곡선 2, 0≤a≤1의 log[H<sup>+</sup>] 데이터를 이용하여 Fig. 4의 기울기로 K<sub>1</sub>을 계 산하였다.



Fig. 4. Graphical calculation of LogK<sub>1</sub> for the Zn(II):Bistris=1:1. slope=LogK<sub>1</sub>

Fig. 1, 곡선 2, 1≤a≤1.6에서 Zn<sup>2+</sup>는 소량 존재할 것
으로 예상하여 식에서 생략하고 ZnL<sup>2+</sup>, ZnLH<sub>1</sub><sup>+</sup>,
ZnLH<sub>2</sub> 단량체만 있다고 예상하여 (9), (10), (11)식에서
[Zn<sup>2+</sup>], [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>2+</sup>]를 생략하고 만든 식과 (1), (7), (8),
(12)식을 정리하여 다음과 같은 식을 얻었다.

$$\begin{split} [L] &= \frac{T_{L} - T_{M}}{(1 + \frac{[H^{+}]}{K_{a}})} \end{split} \tag{20} \\ &\frac{(T_{M} - S + T_{L} - [L])[H^{+}]^{2}}{(T_{M} + S - T_{L} + [L])} = \\ &K_{1A} \frac{(S - T_{L} + [L])[H^{+}]}{(T_{M} + S - T_{L} + [L])}) + K_{1A}K_{1B} \tag{21} \end{split}$$

(20)식에서 [L]은 모두 측정 가능한 값이므로 Fig. 1, 곡 선 2, 1.205≤a≤1.606의 -Log[H<sup>+</sup>] 데이터를 사용하여
(21)식의 기울기와 절편으로 K<sub>1A</sub>, K<sub>1B</sub>를 계산하였다.
Fig. 5에 그래프를 나타내었다.



Fig. 5. Graphical calculation of  $K_{1A}$ ,  $K_{1B}$ .  $slope=K_{1A}$ , intercept= $K_{1A}K_{1B}$   $Y=(T_M-S+T_L-[L])[H^+]^2/(T_M+S-T_L+[L])$ ,  $X=(S-T_L+[L])[H^+]/(T_M+S-T_L+[L])$ .

Fig. 4의 기울기로 계산한 K<sub>1</sub>, Fig. 5의 기울기 와 절편으로 계산한 K<sub>1A</sub>, K<sub>1B</sub> 값을 이용하여 (7), (13), (14)식으로  $\beta_{110}$ ,  $\beta_{11-1}$ ,  $\beta_{11-2}$ 값을 계산하고 이것을 초기값으로 BEST[17] 프로그램으로 최종  $\beta_{110}$ ,  $\beta_{11-1}$ ,  $\beta_{11-2}$  값을 계산하였다. 이때  $\sigma_{pH}$ =0.009082이었다. Fig. 1, 곡선3, 0.704  $\leq a \leq 1.104$ 에서 ZnLH.2는 매우 소량 존재할 것이고, 단량체인 ZnL<sup>2+</sup>, ZnLH.1<sup>+</sup>와 이합체인 Zn\_2L2H.2<sup>2+</sup>가 동시에 형성된다고 예상 하고 식을 만들었다. (9),(10)식에서 ZnLH.2를 생략하고 만든 식과 (1), (7), (8),(11), (15)식을 정리하면 다음과 같다.

$$\begin{split} [\mathrm{L}]^{2}\mathrm{K}_{1}(1+\frac{[\mathrm{H}^{+}]}{\mathrm{K}_{\mathrm{a}}}) + [\mathrm{L}][(\frac{2[\mathrm{H}^{+}]}{\mathrm{K}_{\mathrm{a}}}+1-\mathrm{K}_{1}(\mathrm{T}_{\mathrm{L}}-\mathrm{T}_{\mathrm{M}})] \\ &\quad -2\mathrm{T}_{\mathrm{L}}+\mathrm{T}_{\mathrm{M}}+\mathrm{S}=0 \\ \mathrm{a} &=\mathrm{K}_{1}(1+\frac{[\mathrm{H}^{+}]}{\mathrm{K}_{\mathrm{a}}}) \\ \mathrm{b} &= (\frac{2[\mathrm{H}^{+}]}{\mathrm{K}_{\mathrm{a}}}+1-\mathrm{K}_{1}(\mathrm{T}_{\mathrm{L}}-\mathrm{T}_{\mathrm{M}}) \\ \mathrm{c} &= \mathrm{S}-2\mathrm{T}_{\mathrm{L}}+\mathrm{T}_{\mathrm{M}} \\ [\mathrm{L}] &= \frac{-\mathrm{b}+\sqrt{\mathrm{b}^{2}-4\mathrm{ac}}}{2\mathrm{a}} \quad (22) \\ [\mathrm{T}_{\mathrm{M}}\mathrm{F}-(1+\mathrm{K}_{1}[\mathrm{L}])]\mathrm{F}\frac{[\mathrm{H}^{+}]^{2}}{[\mathrm{L}]^{2}} &= \mathrm{K}_{\mathrm{1A}}\frac{\mathrm{K}_{1}[\mathrm{H}^{+}]\mathrm{F}}{[\mathrm{L}]} \quad (23) \\ &\quad + 2\mathrm{K}_{\mathrm{AD}}\mathrm{K}_{\mathrm{1A}}^{2}\mathrm{K}_{1}^{2} \end{split}$$

(23)식에서 F =  $\frac{2 + K_1[L]}{S - T_L + [L]}$  이다. (23)식의 기울기

와 절편으로 K<sub>1A</sub>, K<sub>AD</sub>를 계산하였다. 그래프를 Fig. 6에 나타내었다.



Fig. 6. Graphical calculation of K<sub>1A</sub>, K<sub>AD</sub>. slope=K<sub>1A</sub>, intercept=2K<sub>AD</sub>K<sub>1A</sub><sup>2</sup>K<sub>1</sub><sup>2</sup>.  $F_{y} = [T_{M}F - (1 + K_{1}[L])]F \frac{[H^{+}]^{2}}{[L]^{2}}$ 

 $F_y = (T_M T^{-1}(T + R_1(E_J))T^{-1}(L))^2$  $F_x = (K_1[H^+]F)/[L], F = (2+K_1[L])/(S-T_L+[L]).$ 

계산한 Ka, K1, K1A, KAD 값을 이용하고 ZnLH2를 (9), (10)식에 대입하여 만든 식과 (7), (8), (11), (12), (15)식 을 이용하여 Zn(II):Bistris=1:2, 1.2≤a≤1.8의 적정데이 터로 K<sub>1B</sub>를 계산하였다. 이와 같이 계산한 K<sub>1</sub>, K<sub>1A</sub>, K<sub>AD</sub>, K<sub>1B</sub> 값을 사용하여 (13), (14), (16)식으로 β<sub>11-1</sub>, β<sub>11-2</sub>, β<sub>22-2</sub>를 계산하였고, 이 값들을 초기값으로 BEST[17] 프로그램으로  $\beta_{110}, \beta_{11-1}, \beta_{11-2}, \beta_{22-2}$ 의 값을 계산하 였다. 이때  $\sigma_{\rm rH}$ =0.008448이었다. Fig. 1, 곡선 4는 다른 곡선과는 달리 마지막 변곡점 바로 전 a=1.5에서 약한 변곡점이 나타났고, a=1.67에서 강한 마지막 변곡점이 나타났다. 이것은 Fig. 1, 곡선 2, 3에서는 모두 마지막 변곡점이 나타나기 전에 변곡점이 나타나지 않고 거의 편평한 적정곡선을 얻은 것과는 다른 특이한 현상이다. Fig. 1, 곡선 4에서 a=1.5에서 변곡점이 나타났다는 것 은 Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>의 착물이 형성될 수 있다는 것이다. 지금까 지 계산한  $\beta_{110}, \ \beta_{11-1}, \ \beta_{22-2}, \ \beta_{11-2}$ 을 이용하고 식 (9), (10), (11)식에 Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>를 첨가하여 만든 식과 (1), (7), (8), (12), (15)식을 이용하여 1≤a≤1.5 의 적정테 이터를 이용하여 KBD값을 계산하였고, (18)식으로  $\beta_{22-3}$ 을 계산하였다. 계산한  $\beta_{110}$ ,  $\beta_{11-1}$ ,  $\beta_{22-2}$ , β<sub>22-3</sub>, β<sub>11-2</sub>를 초기값으로 BEST[17] 프로그램으로 계 산하였으나, ZnLH<sub>1</sub><sup>+</sup> 착물이 매우 소량 존재하여  $\beta_{11-1}$ 

은 계산할 수 없었다.  $\beta_{11-1}$ 을 생략하고  $\beta_{110}$ ,  $\beta_{22-2}$ , β<sub>22-3</sub>, β<sub>11-2</sub>값을 초기값으로 BEST[17] 프로그램으로 계산한 결과 *σ*<sub>pH</sub>=0.009715이었다. 그러므로 Zn(II):Bistris=1:1  $\mathfrak{M}$   $ZnL^{2+}$ ,  $ZnLH_{1+}^{+}$ , ZnLH-27 Zn(II):Bistris=1:2에서  $ZnL^{2+}$ ,  $ZnLH_1^+$ ZnLH.2,  $Zn_2L_2H_2^{2+}$ ,  $Zn(II):Bistris=1:3에서 ZnL^{2+}$ , ZnLH-2, Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>가 형성되었다. 최종 상수값을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Equilibrium constants for the reaction of Bistris, Monotris with  $H^+$  and Zn(II) ion.\*

K	LogK	
	$\mathrm{H}^{+}$	Zn <sup>2+</sup>
Ka	-6.50	
$K_a^{**}$	-7.83	
K1		2.20
$K_1^{**}$		2.53
K <sub>1A</sub>		-7.99
K <sub>1A</sub> **		-8.40
K <sub>1B</sub>		-8.35
K <sub>AD</sub>		2.87
K <sub>BD</sub>		-8.06
β	$\log eta$	
	$H^+$	Zn <sup>2+</sup>
$\beta_{011}$	6.50	
$\beta_{011}{}^{**}$	7.83	
$\beta_{110}$		2.20
${\beta_{110}}^{**}$		2.53
$\beta_{11-1}$		-5.79
$\beta_{11-1}$ **		-5.87
$\beta_{11-2}$		-14.14
$\beta_{22-2}$		-8.71
$\beta_{22-3}$		-16.77

\* At 25° and  $\mu$ =0.10 with KNO<sub>3</sub>. \*\* Monotris.

## 4. 고찰 및 토론

Zn(II) 이온은 일반적으로 84%가 4면체, 11%는 평면 사각형으로 배위한다[11]. 그러므로 수용액 중에서 Zn(II) 이온이 사면체로 존재할 때 Tris, Monotris, Bistris 착물에 대해서 논하였다. NH<sub>3</sub>, Tris, Monotris, Bistris의 Logβ<sub>011</sub>은 9.33[19], 8.11[20], 7.83, 6.50[Table 1]이므로 금속과 결합 할 수 있는 배위능력 의 순서는 NH<sub>3</sub>>Tris>Monotris>Bistris이다. Zn(NH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>, Zn(Tris)<sup>2+</sup>, Zn(Monotris)<sup>2+</sup>, Zn(Bistris)<sup>2+</sup>의 Logβ<sub>110</sub>은 각각 2.31[19], 2.27[20], 2.53, 2.20으로 측정되었다. Tris가 NH<sub>3</sub>보다 염기도가 1.22 log unit 작게 측정되었 지만 Logβ<sub>110</sub>은 Zn(Tris)<sup>2+</sup>가 Zn(NH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>보다 0.04 log unit 정도만 작게 측정되었다. 이것은 Tris의 질소가 Zn(II)애 배위하고 Tris의 히드록시기 중 최소 한 개가 금속에 추가로 배위하여 안정도가 증가하기 때문이다. Monotris는 염기도가 Tris보다 0.28 log unit 작게 측정 되었음에도 Logβ<sub>110</sub>은 Zn(Tris)<sup>2+</sup>보다 Zn(Monotris)<sup>2+</sup>가 0.26 log unit 크게 측정되었다. 이것은 Monotris의 질소 기에 붙어있는 데틸히드록시기가(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)가 질소 기에 붙어있는 데틸히드록시기(-C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>) 보다 입체 적인 긴장감을 덜 받으면서 안정하게 Zn(II)에 5원자 킬 테이트로 배위하기 때문인 것으로 추정된다.

Bistris의 염기도는 Tris, Monotris보다 각 1.61, 1.33 log unit 작게 측정되었으나, Zn(Tris)<sup>2+</sup>, Zn(Monotris)<sup>2+</sup>, Zn(Bistris)<sup>2+</sup>의 Logβ<sub>110</sub>은 각각 2.27[20], 2.53, 2.20으 로 Zn(Bistris)<sup>2+</sup>의 Log $\beta_{110}$ 은 Tris, Monotris보다 0.07, 0.33 log unit 작게 측정되었다. 이것은 Bistris 아민 질소 입체적인 긴장감이 덜한 에틸히드록실기 에 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)가 Monotris에 비해 한 개 더 존재하므로 이들 2개의 에틸히드록시기(-CH2CH2OH)가 Zn(II)에 2 개의 5원자 킬레이트로 배위하기 때문이다. 염기성에서 Zn(Monotris)<sup>2+</sup>, Zn(Bistris)<sup>2+</sup>에 배위했던 히드록실기의 수소 이온이 1개 해리된 ZnLH<sub>1</sub><sup>+</sup>가 형성되었다. ZnLH<sub>1</sub><sup>+</sup> 착물은 Zn(II)에 배위한 Monotris. Bistris 히드 록실기의 수소이온이 해리되고 그 자리를 Zn(II) 이온이 배위 한 것이다. Zn(II)-Monotris pK<sub>1A</sub>=8.40[Table 1], Zn(II)-Bistris에서 pK1A=7.99[Table 1]로 측정되었다. pK1A는 일반적인 산 해리 상수값이므로 Zn(Monotris)<sup>2+</sup> 보다 Zn(Bistris)<sup>2+</sup>가 더 센 산이다. 이것은 Zn(Bistris)<sup>2+</sup> 의 질소기와 에틸히드록시기 2개가 2개의 5원자 킬레이 트로 더 안정적으로 결합하므로써 염기도가 훨씬 낮음에 도 불구하고 LogK1 값이 Zn(Monotris)<sup>2+</sup>의 LogK1 값과 비슷하게 측정되었는데, 이것은 Zn(Bistris)<sup>2+</sup>의 히드록 실기의 산소가 상대적으로 더 세게 Zn(II)에 배위하는 것을 의미한다. 같은 금속에 다른 리간드가 배위할 때에 는 금속의 산성도는 일정하므로 리간드가 얼마나 안정적 으로 금속에 강하게 배위하느냐가 LogK1, pK1A값의 차 이에 영향을 끼치는 것을 알 수 있었다. 또한 구조적으로 보면 Zn(Monotris)<sup>2+</sup>에 배위하고 있는 질소기와 에틸히 드록시기가 사면체 Zn(II)이온의 두 자리를 차지하면 나

머지 두 자리는 H2O가 배위한다. Zn(II)에 배위하고 있 는 질소기의 H와 바로 옆에 있는 H2O의 H와 또 다른 H2O의 H와 에틸히드록실기의 O와 분자내 수소 결합을 할 가능성이 있다. 반면 Zn(Bistris)<sup>2+</sup>는 2개의 에틸히드 록시기의 히드록시기와 한 개의 질소가 2개의 5원자 킬 레이트 고리를 형성하여 사면체 Zn(II)이온의 3자리를 배위하고 나머지 한자리에 H2O가 배위한다. 이때 Zn(II) 에 배위한 1개의 H2O의 수소는 바로 옆의 에틸히드록시 기의 산소와 수소결합을 하지만 하나 남아있는 에틸히드 록시기의 산소는 수소결합을 하지 않고 자유롭기 때문에 Zn(Monotris)<sup>2+</sup>의 경우보다 히드록시기의 수소이온이 해리되기 쉽다. 그러므로 Zn(BistrisH-1)+의 pK1A이 Zn(MonotrisH\_1)<sup>+</sup>의 pK<sub>1A</sub>보다 더 작게 측정된 것으로 보 인다. Cu(II)-Monotris에서 pK1A=-5.85[12], Cu(II)-Bistis의 pK1A=-5.47[14]로 측정되었다. 이것은 같은 금속에서 Bistris의 히드록실기의 산소가 Monotris의 히드록실기 의 산소보다 더 세게 Cu(II)에 배위하는 것으로 Zn(II)의 경우와 같은 경우이다. Cu(II)-Bistris에서 CuL<sup>2+</sup>의 Log  $\beta_{110}=5.13[14], Zn(II)-Bistris에서 ZnL<sup>2+</sup>의 Log<math>\beta_{110}$ =2.20[Table 1]이었다. 수용액에서 Cu(II)는 Zn(II)보다 더 센 산[18]이므로 LogK1, -LogK1A는 Cu(II)가 Zn(II) 보다 더 크게 측정되었다. 같은 리간드가 다른 금속에 같 은 형식으로 배위할 때 LogK1, pK1A 값의 차이는 금속 의 산성도의 차이에 따라서 결정된다는 것을 알 수 있었 다. Cu(II)-Bistris에서 pH가 높아지면서 히드록실기의 수소 이온이 해리된 단핵착물(deprotonated mononucler complex)만 형성되었고[14], Zn(II):Bistris=1:2, 1:3에서 는 강염기성 영역에서 알콕사이드 이온이 금속에 배위한 이핵 착물(dinuclear complex)이 형성되었다. 말하자면 Bistris의 질소기에 붙어있는 에틸히드록실기에서 수소 이온이 해리된 알콕사이드 이온 2개가 Zn(II)와 Zn(II)를 다리형태로 연결하여 결합한 이핵착물을 형성한다는 것 이다. 이 같은 종류의 이핵착물은 Ni(II)-Monotris[13], Ni(II)-Btp[21] 평형에서도 보고되었다. Cu(II)와 배위한 아미노알코올 고체 착물의 IR 스펙트럼에서 히드록시기 에서 수소이온이 해리된 알콕시기가 Cu(II)에 배위한다 고 보고하였다[22]. Cu(TrisH\_1)(Tris)Br의 X-ray 데이터 에서 Tris의 수소이온이 해리된 알콕사이드가 Cu(II)에 배위한다고 보고하였다[23]. Cu(Bistris)(H<sub>2</sub>O)SO<sub>4</sub>, Ni(Bistris)(H2O)SO4, Mn(BistrisH2)N3 의 X-ray 데이터 에서 Bistris의 히드록시기 금속에 배위할 뿐만 아니라 배위한 히드록시기에서 수소이온이 해리된 알콕사이드 가 금속에 배위한다고 보고하였다[24~27]. 고체 착물을 분석하면 리간드의 히드록시기가 최대한 금속에 배위하 려고 하는 경향이 있으나 수용액 중에서의 반응은 리간 드와 금속간의 분자내 평형이 형성되기 때문에 서로 다 른 결과를 나타낼 수 있다.

## 5. 결론

Zn(II)-Monotris에서는 ZnL<sup>2+</sup>, ZnLH.1<sup>+</sup> 착물이 형성 되다. Zn(II)-Bistris에서는 Table 1 상수값을 이용하여 SPE[17] 프로그램으로 전체 pH 영역에서 착물의 분포 를 계산하여 Fig. 7에 나타내었다.



Fig. 7. Complex distribution diagram.

Zn(II):Bistris=1;1, 1:2, 1:3 에서 공통적으로 중성 pH 범 위에서 ZnL<sup>2+</sup> 착물이 pH=10 이상 강염기 영역에서는 ZnLH<sub>2</sub> 착물이 주물질로 형성되었다. Zn(II):Bistris=1:1, pH=8.4에서 ZnLH<sub>1</sub><sup>+</sup>(29%)가 형성되었다. Zn(II):Bistris =1:2, pH=8.4에서 Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>2+</sup>(51%), ZnLH<sub>1</sub><sup>+</sup>(18%)가 최대로 형성되었다. Zn(II):Bistris=1:3, pH=8에서 Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>2+</sup>(40%), pH=8.9에서 Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>(62%)가 최대 로 형성되었다.

#### Reference

- J. C. Lewis, "Mono- and "Mono-tris"and "Bis-tris", Anal. Biochem., 14, 495, 1966.
   DOI: <u>http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697(66)90294-6</u>
- [2] T. Laureys, I. S. S. Pinto, C. V. M. Soares, H. B. Boppudi, H. M. V. Soares, "Complexation of 1,3-bis(tris(hydroxymethyl)methylamino)propane Systems Involving Divalent Ions in Aqueous Solutions by Potentiometry", J. Chem. Eng. Data, 57, 87, 2012. DOI: http://dx.doi.org/10.1021/je200809m
- [3] C. M. H. Ferreira, I. S. S. Pinto, G. M. S. Alves, S. M. Sedeghi, H. M. V. M. Soares. "Aqueous complexation studies of lead(II) and cadmium(II) with 1,3-bis(tris(hydroxymethyl)methyl amino)propane pH buffer", J. Coord. Chem., 67, 20, 2014. DOI: http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2014.908188
- [4] Y. Ito, N. Satoh, T. Ishii, J. Kumakura, T. Hirano, "Development of a homogeneous assay for measurement of high-density lipoprotein-subclass cholesterol", Cli. Chim. Acta., 427, 86, 2014. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.cca.2013.09.009
- [5] S. M. Sadbghi, C. M. H. Ferreira, S. Vandenbogaerde, H. M. V. M. Soares, "Graphical data analysis and complex formation curves as modeling and optimization tools for characterization of Cu-(buffer)x-(OH)y systems involving BTP or BES in aqueous solution", J. Coord. Chem., 68, 5, 777, 2015.
- [6] Helmut Sigel and Rolf Griessera, "Nucleoside 5' -triphosphates: self-association, acid - base, and metal ion-binding properties in solution", Chem. Soc. Rev., 34, 875, 2005. DOI: http://dx.doi.org/10.1039/b505986k
- [7] A. Persat, R. D. Chambersa, J. G. Santiago, "Basic principles of electrolyte chemistry for micro fluidic electrokinetics. Part I: Acid - base equilibria and pH buffers", Lab. Chip., 9, 2437, 2009. DOI: http://dx.doi.org/10.1039/b906465f
- [8] Zdena Hala, Petr Gebauer and Petr Bocek, "Recent progress in analytical capillary isotacho phoresis", ELECTROPHORESIS, 36, 2, 2015. DOI: http://dx.doi.org/10.1002/elps.201400337
- [9] F. I. Rosell, M. R. Mauk, and A. G Mauk, "pH and Metal Ion-Linked Stability of the Hemopexin-Heme Complex", Biochemistry, 44, 6, 1872, 2005.

- [10] S. J. Oh, Y. S. Choi, S. H. S. C. Bae, J. K. Ku and J. W. Park, "Structure and phosphodiesterase activity of Bis-Tris coordinated lanthanide(III) complexes", Chem. Commun., 2189, 1998. DOI: http://dx.doi.org/10.1039/a806021e
- [11] Mohamed Tahaa and Ming-Jer Lee, "Interactions of TRIS [tris(hydroxymethyl)aminomethane] and related buffers with peptide backbone Thermodynamic characterization", Phys. Chem., 12, 12840, 2010. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.1039/c0cp00253d</u>
- [12] K. H. Hong, S. B. Shim, Y. J. Chun, "Copper(II) Complexation by 2-(2-Hydroxyethylamino)-2-(hydroxymethyl)-1,3propanediol in Aqueous Solution", CCIS, 338, 69, 2012.
- [13] K. H. Hong, S. B. Shim, S. G. Oh, Y. J. Chun, "A Study on the Complexation of Nickel ion with 2-(2-Hydroxyethylamino)-2-(hydroxymethyl)-1,3 -propanediol in Aqueous Solution", Journal of Korea Academia-Industrial cooperation Society, 12, 11, 5221, 2010.
  DOI: http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2010.11.12.5221
- [14] K. H. Hong, E. J. Ha, K. S. Bai, "A Study on the Complexation of Copper(II) Ion with 2,2-Bis (hydroxymethyl)-2.2',2"-nitrilotriethanol in Aqueous Solution", Bull. Kor. Chem. Soc.,16, 406, 1995.
- [15] H. S. Harned, B. B. Owen, "The Physical Chemistry of ELETROLYTIC SOLUTIONS", Seond Edition, Reinhold Publishing Corporation, 37, 1950.
- [16] R. F. Jameson, M. F. Wilson, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2607, 1972.
   DOI: <u>http://dx.doi.org/10.1039/dt9720002607</u>
- [17] A. E. Martell, R. M. Motekaitis, "Determination and Use of Stability Constants", VCH publishers Inc. 1992.
- [18] Joan Ribas Gispert, "Coordination Chemistry", Wiley-VCH Verlag Gmbh & Co. KGaA, Weinheim, 64, 2008.
- [19] F. M. Al-Sogair, B. P. Operschall, A. Sigel, H. Sigel, J. Schnabl, R. K. O. Sigel, "Probing the Metal-Ion Binding Strength of Hydroxyl Group", Chem. rev., 111, 4964, 2011. DOI: http://dx.doi.org/10.1021/cr100415s
- [20] R. M. Smith, A. E. Martell, "Critical Stability Constants", Vol.2, Amines, 1975; Vol.5, First Suppl., 1982; and Vol.6, Second Suppl., 1989; Plenum press: New York, N. Y. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-6764-6
- [21] K. H. Hong, K. S. Bai, "Formation of Ni(II) Complexes of BTP in Aqueous solution", Bull. Korean Chem. Soc., 21, 6, 650, 2000.
- [22] S. Kotila, J. Valkonen, "Copper(II) Complexes of 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol. Part 3. synthesis. Structure and Thermal Behavior of Bis-cis[2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediola diolate-O,N]aquocopper(II) Sulfate and Chromate, [Cu(C4H10NO3)(C4H11NO3)(H2O)]2X, where X=SO42, CrO42-", Acta. Chem. Scan., 48, 200, 1994. DOI: http://dx.doi.org/10.3891/acta.chem.scand.48-0312
- [23] S. Kotila, J. Valkonen, "Copper(II) Complexes of cis[2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediolato-O,N]copper(II) Potassium Fluoride and Bromide [Cu(C4H10NO3)2]KF·3H2O. [Cu(C4H10NO3)2]

KBr·2H2O", Acta. Chem. Scan., 48, 312, 1994. DOI: http://dx.doi.org/10.3891/acta.chem.scand.48-0200

- [24] Y. Inomata, Y. Gochou, M. Nogami, F. S. Howell, T. Takeuchi, "Characterization of ternary bivalent metal complexes with bis(2-hydroxyethyl)iminotris (hydroxymethy)methane(Bis Tris) and the comparison of five crystal structures of Bis Tris complexes", Journal of Molecular Structure, 702, 61, 2004. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.06.010
- [25] T. C. Stamatatos, K. A. Abbouda, G. Christou, "A mononuclear MnIII/'bis-tris' complex and its conversion to a mixed-valence MnII/III5cluster", Dalton Trans., 41, 2009. DOI: http://dx.doi.org/10.1039/B810701G
- [26] Z. Heren, H. Paşaoğlu, G. Kaştaş and K. Akdağ, "Spectrothermal and Structural Characterization of Saccharinatobis(tris-hydroxymethylamino methane) Zinc(II)saccharinate Complex,[Zn(sac)(tham)2](sac)", Z. Anorg. Allg. Chem., 634, 933, 2008. DOI: http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200800201
- [27] G. J. M. Ivarsson, "Structure of bis[tris(hydroxy methyl)aminomethane]nickel(II)diperchlorate", Acta. Crystallgr., B38, 1828, 1982. DOI: http://dx.doi.org/10.1107/S0567740882007341

#### 홍 경 희(Kyung-Hee Hong)

#### [정회원]



- 2000년 2월 : 숭실대학교 대학원 화학과(이학박사)
  2004년 3월 ~ 현재 : 삼육보건대
- 2004년 3월 ~ 먼재 : 심퓩모컨내 학보건과학연구소장
- •2015년 3월 ~ 현재 : 삼육보건대 학교 간호학과 교수

<관심분야> 금속착물, 화장품, 천연물

#### 전 용 진(Yong-Jin Chun)

[종신회원]



- 1994년 2월 : 고려대학교 대학원화 학공학과 (공학박사)
- •1988년 7월 ~ 1994년 2월 : KIST 연구원
- 1997년 3월 ~ 현재 : 청운대학교 화장품과학과 교수

<관심분야> 유기합성, 친환경소재, 화장품학