

수용액 중에서 Ni(II) 이온과 2-(2-Hydroxyethylamino)-2-(hydroxymethyl)-1,3- -propanediol(Monotris)과의 착물형성에 대한 연구

홍경희¹, 심승보^{2*}, 오성근², 전용진³
¹삼육보건대학 피부미용과, ²한양대학교 화학공학과, ³청운대학교 화장품과학과

A Study on the Complexation of Nickel(II) Ion with 2-(2-Hydroxyethylamino)-2-(hydroxymethyl)-1,3- -propanediol(Monotris) in Aqueous Solution

Kyung-Hee Hong¹, Seung-Bo Shim^{2*}, Seong-Geun Oh² and Yong-Jin Chun³

¹Dept. of Cosmetology & Beauty, Sahmyook Health College

²Dept. of Chemical Engineering, Hanyang University

³Dept. of Cosmetic Science, Chungwoon University

요 약 Ni(II)이온과 2-(2-Hydroxyethylamino)-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol(Monotris)과의 착물형성을 25℃ 이온강도 0.10M 에서 전위차법으로 연구하였다. NiL²⁺ 착물은 히드록실기의 산소 원자 뿐만아니라 아민의 질소기도 금속에 배위하였다. pH가 증가하면서 NiL²⁺는 3개의 수소이온이 해리된 Ni₂L₂H₃⁺의 이핵착물이 형성되었다.

Abstract The complex formation from Ni(II) ion and 2-(2-Hydroxyethylamino)-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol (Monotris) in aqueous solution at 25℃ and at ionic strength of 0.10M has been studied potentiometrically. In the Monotris(L) complex NiL²⁺, hydroxyl oxygen atom as well as the amine nitrogen of the ligand are coordinated to the Ni(II) ion. The complex NiL²⁺ undergoes further dissociation as the pH is increased forming triply deprotonated dinuclear complex Ni₂L₂H₃⁺.

Key Words : Potentiometric, Deprotonated dinuclear complex. NiL²⁺, Ni₂L₂H₃⁺

1. 서론

Tris(hydroxymethyl)aminomethane(Tris),2-(2-Hydroxyethylamino)-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol(Monotris), Bis(2-hydroxyethyl)imino-tris(hydroxymethyl)methane(Bistris),2-((3-((2-hydroxy-1,1-di(hydroxymethyl)ethyl)amino)propyl)amino)-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol (Bistrispropane, Btp) 이들의 산 해리상수 pK_a 값은 생리화학적 pH 근처에 들어 있으며, 모두 아민기와 히드록시기를 가지고 있어서 좋은 착화제이다. 그래서 Tris, Bistris, Btp는 생화학적인 실험에서 완충물질로 광범위하

게 연구되고 있다. 생화학적인 시스템은 종종 금속이온을 포함하고 있어서 적절히 pH를 조절하면 이들 완충 화합물과 금속이온이 금속 착물을 형성한다. 특히 Tris, Bistris는 인공체액의 완충제로 사용하여 인공체액속의 칼슘, 마그네슘 이온의 양을 조절하는 것으로 보고하였으며[1,2], 바다의 유전과 지하수의 낮은 온도환경의 수용액 중의 알루미늄이나 붕소의 지구화학은 간단한 가수 분해보다는 Tris, Bistris 같은 폴리히드록시아민과의 착물 형성에 의한 것이 더 우세하다고 연구 보고하였다.[3] 그러므로 Tris, Bistris와 구조적으로 유사하고 생리화학적 pH 범위의 pK_a 값을 갖는 Monotris 역시 Tris, Bistris의 경우

*교신저자 : 심승보(sfumato72@hanmail.net)

접수일 10년 10월 25일

수정일 10년 12월 13일

게재확정일 10년 12월 17일

와 같이 다양한 분야에서 사용될 것으로 기대된다. Tris와 전체 pH 범위에서의 여러 가지 금속이온과의 착물 형성에서의 평형 상수값이 보고되었다.[4] Bistris의 전이금속과의 착물형성이 중성 pH 범위[5,6]와 전체 pH 범위[7]에서 연구되었다. Btp와 Cu(II), Ni(II)과의 착물 형성에 대해서도 연구 보고되었다.[8,9] Monotris는 1966년에 새로운 완충제로 처음 합성하였다.[10] Monotris와 Cu(II)와의 착물 형성을 넓은 pH 범위에서 전위차법적정과 분광학적인 방법으로 연구보고 되었다.[11] 그러나 수용액 중에서 Ni(II)과 Monotris와의 착물 형성에 대해서는 연구되어 있지 않다. 그래서 본 연구는 Monotris와 Ni(II)과의 착물형성을 수용액 중에서 전위차법 적정으로 연구하였으며, 다른 완충물질과 Ni(II)과의 착물형성에 대해서 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1 시약

2-(2-Hydroxyethylamino)-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol(Monotris)은 Across Organic의 99% 시약을 사용하였다.

금속이온인 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 은 Aldrich의 99.999% 시약을 사용하였다. 염기성 표준용액인 KOH는 Merck의 Titrisol ampules 1.0 mol/L 용액을 사용하였으며, 산 표준용액 HCl은 Aldrich의 37% 시약을 사용하였다. 염기성 표준용액의 농도를 측정하기 위해서 사용한 Potassium Hydrogenphthalate는 Aldrich의 99.99% 시약을 사용하였으며, 산성표준용액의 농도를 측정하기위한 시약인 Na_2CO_3 는 Aldrich의 99.999% 시약을 사용하였다. 이들 시약은 사용하기 전에 80°C의 진공오븐에서 24시간 건조한 후 사용하였다. 이온강도를 유지하기 위한 시약으로 KNO_3 는 Aldrich의 99+% 시약을 사용하였는데, KNO_3 는 두 번 재결정하여 사용하였다. 금속이온의 농도는 착화법 적정으로 농도를 측정하였다. 착화법 적정을 위해 사용한 Na_2EDTA 는 Aldrich의 99+% 시약을 사용하였으며, 사용하기 전 80°C 진공오븐에서 24시간 건조시킨 후 사용하였다. 또한 금속이온의 농도를 측정하기 위해서 사용한 양이온교환수지는 Ambelitte IR-120 양이온교환수지를 사용하였다. 제조한 Ni(II) 이온 25 ml을 양이온교환수지를 통과 시킨 후 흘러나온 HNO_3 용액을 이미 제조한 알칼리성 표준용액 KOH(1.002 M)로 적정하여 강산 HNO_3 의 농도를 계산한 후 처음에 통과한 25 ml 속의 Ni(II) 이온의 농도를 역으로 계산하였다. 이 작업을 하는 것은 본

연구의 전위차법 적정에서는 산, 염기와 금속이온의 농도가 매우 중요하므로 직접적인 방법인 착화법 적정과 간접적인 방법인 금속-수소이온 교환 적정 (metal-proton exchange titration)으로 금속이온의 농도를 측정하였다. 본 연구에서는 착화법 적정으로 측정된 금속이온의 농도와 금속-수소이온 교환적정으로 측정된 금속이온농도의 오차는 0.01% 이내였다. 본 연구에 사용한 금속이온의 농도는 착화법 적정으로 측정된 농도를 사용하였다.

2.2 측정

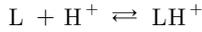
모든 실험에서 수소이온의 활동도를 Orion Research EA-940 expandable ion Analyzer기기를 사용하였고, Ross 81-01 합동 유리전극으로 측정하였다. 수소이온 활동도를 측정하기 전에 phthalate, phosphate 완충용액으로 전극을 보정하였다. 모든 계산식에 사용한 수소이온 농도는 pH-meter로 측정된 수소이온의 활동도와 본 실험에서 일정하게 유지시켜 준 이온 강도 μ 값을 Debye-Hückel의 한계 활동도식을 실험적으로 확장한 Davies[12]식에 대입하여 수소이온의 활동도 계수를 계산하였으며, 계산한 활동도 계수를 사용하여 수소이온의 활동도를 농도로 환산하였다. 수소이온 농도 $\log[H^+] = 0.11 - pH$ 로 계산하였으며, 수산화이온의 농도는 25°C, 이온강도 $\mu = 0.1$ 일때 물의 해리상수 $pK_w = 13.778$ [13]을 사용하여, $\log[OH^-] = pH - 13.778$ 로 계산하였다.

금속을 첨가하지 않고 Monotris:HCl=1:1 비율로 또는 금속을 첨가하여 Ni(II):Monotris:HCl = 1:1:1, 1:2:2, 1:3:3, 1:4:4의 비율로 100 ml 이중 자켓 비커에 넣고 KOH 용액(1.002 M)으로 각각을 적정하였다. KOH적정에는 2 ml Gilmont micro buret을 사용하였다. 모든 적정은 KNO_3 0.10 M로 하여 이온강도 $\mu = 0.1$ 로 일정하게 유지시켰으며, 온도는 항온조에서 나온 물을 이중 자켓 비커를 순환 통과시켜 온도를 25°C \pm 0.1로 일정하게 유지하였다. 적정하는 동안 순도 99.999% 질소가스를 NaOH 펠렛과 이차증류수를 통과한 후 실험하고자 하는 용액이 들어있는 100 ml 이중자켓 비커에 공급하였다.

3. 결과 및 고찰

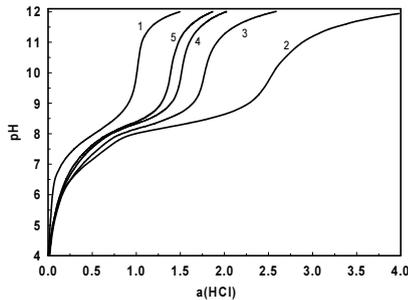
3.1 Monotris-HCl

Monotris(L):HCl=1:1 비율로 첨가한 후 KOH(1.002M)로 적정한 적정곡선을 그림 1, 곡선 1에 나타내었다. 반응식을 다음에 나타내었다.



$$\beta_{011} = \frac{[LH^+]}{[L][H^+]}, \quad K_a = \frac{[L][H^+]}{[LH^+]} \quad (1)$$

(1)식에서 L은 Monotris를 말한다. 그림 1, 적정곡선 1, a(HCl)=1인 지점에서 강한 변곡점이 나타났는데, 이것은 리간드 L의 질소기에 붙어있던 수소이온이 이 지점에서 거의 다 해리 된 것을 말한다. a(HCl)=1 지점 이후 강염기를 더 첨가하면 리간드의 히드록시기의 수소가 해리되지 않고 단순히 pH만 증가하였다. 이것은 변곡점을 지난 지점의 강염기조건에서 리간드의 히드록시기의 수소는 해리되지 않는다는 것을 알 수 있었다. 그림 1. 곡선 1, a(HCl)=0.299~0.796의 완충지역의 pH 데이터로 PKAS[14] 프로그램으로 $\beta_{011}(1/K_a)$ 을 계산하였다. 표 1에 결과를 나타내었다.



[그림 1] Monotris-HCl과 Ni(II)-Monotris 착물의 전위차법 평형곡선. 처음농도는 곡선 1 : Monotris 0.02036 M, HCl 0.02014 M. 곡선 2 : Ni(NO₃)₂ 0.01017 M, Monotris 0.01018 M, HCl 0.01007 M. 곡선 3 : Ni(NO₃)₂ 0.01017 M, Monotris 0.02036 M, HCl 0.02014 M. 곡선 4 : Ni(NO₃)₂ 0.01017 M, Monotris 0.03054 M, HCl 0.03021 M. 곡선 5 : Ni(NO₃)₂ 0.01017 M, Monotris 0.04072 M, HCl 0.04028 M. 25℃, 이온강도 $\mu = 0.1$ 에서 적정하였다. a(HCl)=마이크로 뷰렛을 통해 첨가한 KOH 몰수/각 용액 속에 처음에 존재하는 HCl의 몰수.

β_{011} 은 산 형성상수이고, K_a 값은 산 해리상수이다. β_{011} 의 첨자 011은 [금속][리간드][수소이온]을 말하는 것이므로 β_{011} 은 $[O][L][H^+]$ 로 금속이 없고 리간드 L 한 개에 수소이온 H⁺ 1개가 서로 결합하여 형성될 때의 형성상수라는 뜻이다. 리간드 L의 질소기에 수소이온 한 개가 붙어있는 LH⁺에서 수소이온이 한 개 해리되는 반응의 해

리상수는 K_a 로 표시하였다. 이온강도 $\mu=0$, 25℃에서 Monotris(L)의 산해리 상수가 보고되었다.[10]

[표 1] PKAS 프로그램으로 계산한 pH_{cal}, DIFF, 산형성상수 Log β_{011} . pH_{cal}은 계산된 pH값, pH_{obs}는 측정된 pH값, DIFF=pH_{obs}-pH_{cal}이다.

ml(KOH)	a(HCl)	pHobs	pHcal	DIFF
0.300	0.299	7.508	7.588	-0.080
0.350	0.348	7.635	7.685	-0.050
0.400	0.398	7.748	7.776	-0.028
0.450	0.448	7.851	7.863	-0.012
0.500	0.498	7.948	7.949	-0.001
0.550	0.547	8.044	8.035	0.009
0.600	0.597	8.140	8.122	0.018
0.650	0.647	8.246	8.214	0.032
0.700	0.697	8.348	8.311	0.037
0.750	0.746	8.458	8.418	0.040
0.800	0.796	8.586	8.541	0.045

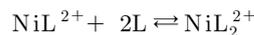
Log $\beta_{011}=7.8338\pm 0.0405$

3.2 Ni(II)-Monotris

이번에는 금속을 첨가하여 적절한 평형곡선을 그림 1, 곡선 2, 3, 4, 5에 나타내었다. 반응식을 다음에 나타내었다.



$$\beta_{110} = K_1 = \frac{[NiL^{2+}]}{[NiL^{2+}][L]} \quad (2)$$



$$\beta_{120} = K_1K_2 = \frac{[NiL_2^{2+}]}{[Ni^{2+}][L]^2} \quad (3)$$



$$K_2 = \frac{[NiL_2^{2+}]}{[NiL^{2+}][L]} \quad (4)$$



$$\beta_{22-3} = \frac{[Ni_2L_2H_{-3}^+][H^+]^3}{[Ni^{2+}]^2[L]^2} \quad (5)$$

그림 1, 곡선 2, 3, 4, 5는 모두 곡선 1보다 낮은 pH에서 측정되었으며, 이들 곡선의 마지막 변곡점은 곡선 1의 마지막 변곡점인 a(HCl)=1과 같지 않고, 각각

a(HCl)=2.5, 1.75, 1.5, 1.375에서 마지막 변곡점이 측정되었다. 그러므로 금속을 첨가하고 적정을 하면 금속 Ni(II)과 리간드가 착물 형성을 할 뿐만 아니라 강염기에서 리간드의 히드록시기에서 수소이온이 해리된 알콕사이드기가 금속에 배위하는 것을 알 수 있었다. Ni(II):L:HCl=1:1:1에서 형성되는 착물의 안정도상수와 형성상수를 계산하기 위해서 다음과 같이 질량 균등식을 세워서 계산하였다.

$$T_M = [Ni^{2+}] + [NiL^{2+}] + 2[Ni_2L_2H_{-3}^+] \quad (6)$$

$$T_L = [HL^+] + [L] + [NiL^{2+}] + 2[Ni_2L_2H_{-3}^+] \quad (7)$$

$$T_H = [HL^+] + [H^+] - [OH^-] - 3[Ni_2L_2H_{-3}^+] \quad (8)$$

(6), (7), (8) 식에서 T_M =전체 금속이온의 농도, T_L =전체 리간드의 농도, T_H =전체 수소이온의 농도이다. 우선 'ordinary complex', NiL^{2+} 의 형성상수 값 β_{110} 은 다음의 식으로 계산하였다.

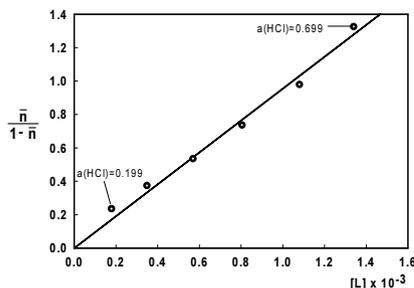
$$\bar{n} = \frac{T_L - [HL^+] - [L]}{T_M} = \frac{\text{금속에 결합한 리간드의 몰수}}{\text{전체 금속 이온의 몰수}} = \text{금속에 결합한 평균 리간드수}$$

$$\bar{n} = \frac{[NiL^{2+}] + 2[NiL_2^{2+}] + 3[NiL_3^{2+}]}{[Ni^{2+}] + [NiL^{2+}] + [NiL_2^{2+}] + [NiL_3^{2+}]} \quad (9)$$

(9)식을 다시 정리하면 Rossotti[15]의 일반식 (10)을 얻는다.

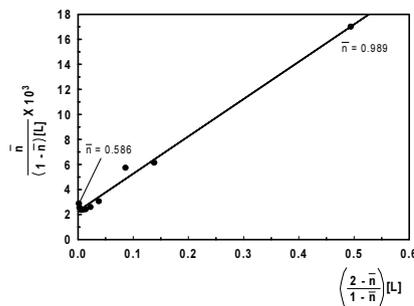
$$\bar{n} = (1 - \bar{n})\beta_{110}[L] + (2 - \bar{n})\beta_{120}[L]^2 + (3 - \bar{n})\beta_{130}[L]^3 \quad (10)$$

우선 그림 1, 곡선 2는 Ni(II):Monotris=1:1 이므로 'ordinary complex'인 NiL^{2+} 가 주로 형성될 것이므로 (10)식의 두 번째 세 번째 항은 무시하고 식을 정리하면 $\frac{\bar{n}}{1 - \bar{n}} = \beta_{110}[L]$ 의 원점을 지나는 직선의 방정식을 얻는다. 그림 1, 곡선 2, a(HCl)=0.199-0.699의 적정 데이터를 사용하여 이 식으로 기울기 β_{110} 을 계산하였다. 그래프를 그림 2에 나타내었다.



[그림 2] Ni(II):Monotris=1:1에서 그래프를 이용한 안정도상수 $\text{Log}K_1$ 계산. 기울기= $\text{Log}K_1$.

그림 1, 곡선 3, 4, 5에서도 같은 방법으로 β_{110} 을 계산하였다. 그림 1, 적정곡선 1:4에서 NiL_2^{2+} 착물이 형성될 것으로 예상하고 (10) 식에서 세 번째 항을 제외하고 식을 만들면 $\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[L]} = \beta_{110} + \frac{(2 - \bar{n})}{1 - \bar{n}}[L]\beta_{120}$ 이다. 이 식은 $y=b+ax$ 의 식 이므로, 기울기는 β_{120} , 절편 β_{110} 이다. 그림 3에 그래프를 나타내었다.

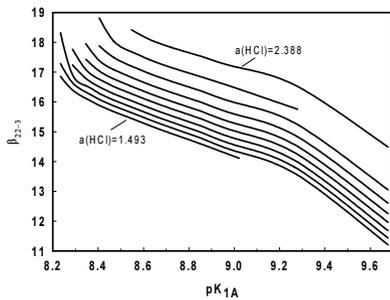


[그림 3] Ni(II):Monotris=1:4에서 그래프를 이용한 β_{110} , β_{120} 계산. 절편= β_{110} , 기울기= β_{120} .

그림 1, 곡선 2의 데이터로는 β_{120} 을 계산할 수 없었고, 곡선, 3, 4, 5에서는 계산할 수 있었다. 그러므로 Ni(II):L=1:1에서는 NiL_2^{2+} 착물은 형성하지 않는 것을 알 수 있었다.

Ni(II):Monotris=1:4의 실험조건 일지라도 NiL_3^{2+} 착물의 형성상수인 β_{130} 은 측정할 수 없었다. 그러므로 'ordinary complex'는 Ni(II):Monotris=1:1에서는 NiL^{2+} 만 형성되었고 나머지 실험조건에서는 NiL^{2+} , NiL_2^{2+} 가 형성되었다. Monotris(L)의 질소기에 에틸 히드록시기 한 개 더 첨가된 리간드인 Bistris[16], Btp[9]과 Ni(II)과의 착물형성에서 'ordinary complex'인 NiL^{2+} 가 형성이 된 후 pH를 증가시키면 NiL^{2+} 착물의 알코올성 히드록시기에서 수소이온 한 개가 해리된 $NiLH_1^+$ 착물이 형성된다고 보

고하였다. 그러므로 구조적으로 유사한 Monotris(L)와 Ni(II)의 착물에서도 $NiLH_1^+$ 착물이 형성되는지를 알아보기 위해서 식 (6), (7), (8)에 $NiLH_1^+$ 를 식에 추가하여 Bistris[16]의 경우와 마찬가지로 $NiLH_1^+$ 착물의 해리상수를 K_{1A} 라 하고 $Ni_2L_2H_3^+$ 착물의 형성상수를 β_{22-3} 라 하면 β_{110} 은 이미 계산하였고 $NiLH_1^+$ 착물은 단순히 NiL^{2+} 착물에서 수소이온 한 개가 해리되는 반응인 산 해리 반응이므로 $NiLH_1^+$ 의 해리 상수 값 K_{1A} 값은 단순한 산 해리 상수이므로 당연히 Ni(II):Monotris=1:1, $a(HCl)=1$ 과 2.5 사이의 pH값이 될 것이다. 그러므로 pK_{1A} 값을 $a=1 \sim 2.5$ 사이의 각 pH 값으로 가정하고 그때의 β_{22-3} 를 계산하였다. 예를 들면 $a(HCl)=1.3$ 에서의 pH 값을 고정하고 $a(HCl)=1$ 과 2.5사이의 pH 값을 K_{1A} 값으로 가정하고 그때의 β_{22-3} 을 계산한다. 그리고 다시 $a(HCl)=1.7$ 에서의 pH 값을 고정하고 같은 방법으로 계산한다. 이와 같이 pH 값을 $a=2.1$ 정도까지 고정하고 계산하면 pK_{1A} 에 대한 β_{22-3} 의 그래프를 얻게 되는데, 만일 $a=1 \sim 2.5$ 사이의 $NiLH_1^+$ 착물이 존재하면 가정이 맞기 때문에 어느 한점에서 만날 것이다. 그러나 계산결과 그림 4에 나타낸바와 같이 전혀 만나지 않았다.



[그림 4] Ni(II):Monotris=1:1에서 그래프를 이용하여 pK_{1A} , β_{22-3} 계산.

그림 1, 곡선 3, 4, 5에서도 같은 결과가 나타났다. 그러므로 특이하게도 Bistris, Btp의 경우와는 달리 Ni(II)-Monotris 시스템에서는 $NiLH_1^+$ 착물이 형성되지 않는다는 것을 알 수 있었다. 그림 1, 적정곡선 2를 보면 $a(HCl)=1$ 이후에 적정곡선이 변곡점 지점까지 매우 완만하게 측정되었다. 그러므로 NiL^{2+} 착물이 형성된 후에 다른 단계를 거치지 않고 한 단계로 바로 $Ni_2L_2H_3^+$ 착물이 형성될 것이다. 그러므로 Ni(II):Monotris=1:1, $1 < a(HCl) < 2.5$ 에서는 금속착물은 NiL^{2+} , $Ni_2L_2H_3^+$ 가 형성될 것이다. 이 지점의 적정 데이터와 이미 계산한 β_{011} , β_{110} 상수값으로 식 <6>, <7>, <8>을 이용하여 대수학적으로 β_{22-3} 을 계산하였다. 최종적으로 PKAS[14] 프로그램으

로 계산한 β_{011} 은 고정시키고, Ni(II):Monotris=1:1, $a(HCl)=0.498 \sim 2.090$ 범위에서 이미 계산한 두 개의 상수 β_{110} , β_{22-3} 을 초기값으로 하여 BEST[11] 프로그램으로 상수값을 계산하였다. 실험적으로 측정된 pH_{obs} 와 BEST 프로그램으로 반복 계산하여 최종적으로 얻은 상수값으로 계산한 pH인 pH_{cal} 와 그 차이인 $DIFF=pH_{obs}-pH_{cal}$ 의 계산 결과를 표 2에 나타내었다. 그림 1, 곡선 3, 4, 5에서는 곡선 2에서는 형성되지 않는 NiL_2^{2+} 가 형성되었으므로 그림 4로 계산한 안정도 상수값 β_{120} 을 추가하여, BEST[11] 프로그램으로 β_{110} , β_{120} , β_{22-3} 을 계산하였다. 데이터를 표 3에 나타내었다. 그림 1, 곡선 2, 3, 4, 5에서 계산한 평형 상수 값을 표 4에 나타내었다. 최종 상수값을 표 5에 나타내었다. 표 4의 최종 상수값을 사용하여 전 pH 범위에서 SPE[14] 프로그램으로 각 착물의 분포를 계산하였으며, 각 착물의 분포를 그림 5에 나타내었다.

[표 2] Ni(II):Monotris=1:1에서 BEST 프로그램으로 계산한 pH_{cal} , $DIFF$. pH_{cal} 은 계산된 pH값이고 pH_{obs} 는 측정된 pH값이고 $DIFF=pH_{obs}-pH_{cal}$.

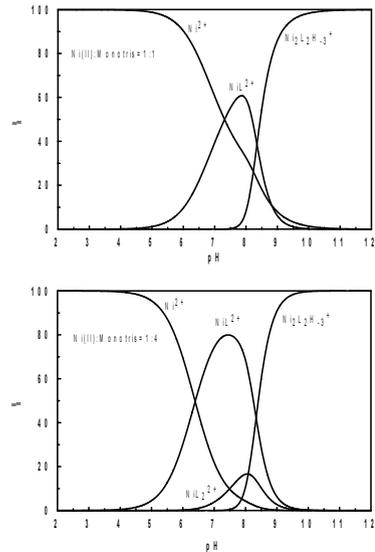
Ni(II):MT(Monotris):HCl=1:1:1					
COMPONENTS:					
	1 MT	0.01018M			
	2 Ni	0.01017M			
	3 H	0.01007M			
LOG BETA SPECIES					
1	.0000	1 Mt	0 Ni	0 H	
2	7.8300	1 Mt	0 Ni	1 H	
3	.0000	0 Mt	1 Ni	0 H	
4	2.9208	1 Mt	1 Ni	0 H	
5	-16.5792	2 Mt	2 Ni	-3 H	
6	.0000	0 Mt	0 Ni	1 H	
7	-13.7780	0 Mt	0 Ni	-1 H	
ml(KOH)	a(HCl)	pH_{obs}	pH_{cal}	DIFF	
0.250	0.498	7.144	7.173	-0.029	
0.300	0.597	7.369	7.389	-0.020	
0.351	0.699	7.587	7.605	-0.018	
0.400	0.796	7.784	7.781	0.003	
0.450	0.896	7.919	7.908	0.011	
0.500	0.995	8.005	7.999	0.006	
0.550	1.095	8.068	8.071	-0.003	
0.600	1.194	8.125	8.132	-0.007	
0.650	1.294	8.178	8.189	-0.011	
0.700	1.393	8.234	8.243	-0.009	
0.750	1.493	8.287	8.296	-0.009	
0.800	1.592	8.346	8.349	-0.003	
0.850	1.692	8.405	8.405	0.000	
0.900	1.791	8.471	8.465	0.006	
0.950	1.891	8.547	8.531	0.016	
1.000	1.990	8.628	8.605	0.023	
1.050	2.090	8.727	8.693	0.034	
$O_{pH}=0.010946$					

[표 3] Ni(II):Monotris=1:4에서 BEST 프로그램으로 계산한 pH_{cal}. DIFF. pH_{cal}은 계산된 pH값이고 pH_{obs}는 측정된 pH값이고 DIFF=pH_{obs}-pH_{cal}.

Ni(II):MT(Monotris):HCl=1:4:4				
COMPONENTS:				
1MT 0.04072M / 2Ni 0.01017M / 3H 0.04028M				
LOG BETA	SPECIES			
1 .0000	1 Mt	0 Ni	0 H	
2 7.8300	1 Mt	0 Ni	1 H	
3 .0000	0 Mt	1 Ni	0 H	
4 2.9912	1 Mt	1 Ni	0 H	
5 4.1612	2 Mt	1 Ni	0 H	
5 -16.6388	2 Mt	2 Ni	-3 H	
6 .0000	0 Mt	0 Ni	1 H	
7 -13.7780	0 Mt	0 Ni	-1 H	
ml(KOH)	a(HCl)	pH _{obs}	pH _{cal}	DIFF
0.600	0.299	6.999	7.079	-0.080
0.650	0.323	7.079	7.162	-0.083
0.700	0.348	7.188	7.240	-0.062
1.000	0.498	7.619	7.624	-0.005
1.050	0.522	7.676	7.677	-0.001
1.100	0.547	7.731	7.729	0.002
1.150	0.572	7.782	7.778	0.004
1.200	0.597	7.832	7.825	0.007
1.250	0.622	7.889	7.870	0.019
1.300	0.647	7.925	7.914	0.011
1.350	0.672	7.968	7.955	0.013
1.400	0.697	8.004	7.994	0.010
1.450	0.721	8.042	8.032	0.010
1.500	0.746	8.074	8.069	0.005
1.550	0.771	8.112	8.104	0.008
1.600	0.796	8.152	8.138	0.014
1.650	0.821	8.183	8.171	0.012
1.700	0.846	8.214	8.203	0.011
1.750	0.871	8.248	8.236	0.012
1.800	0.896	8.277	8.268	0.009
1.850	0.920	8.303	8.300	0.003
1.900	0.945	8.332	8.332	0.000
1.950	0.970	8.353	8.364	-0.011
2.000	0.995	8.380	8.398	-0.018
2.050	1.020	8.413	8.432	-0.019
2.100	1.045	8.454	8.467	-0.013
2.150	1.070	8.488	8.504	-0.016
2.200	1.095	8.521	8.543	-0.022
2.250	1.119	8.567	8.585	-0.018
2.300	1.144	8.614	8.629	-0.015
2.350	1.169	8.662	8.677	-0.015
2.400	1.194	8.715	8.731	-0.016
2.450	1.219	8.775	8.790	-0.015
2.500	1.244	8.853	8.859	-0.006
2.550	1.269	8.938	8.941	-0.003
2.600	1.294	9.055	9.042	0.013
2.650	1.318	9.191	9.176	0.015
2.700	1.343	9.385	9.378	0.007
α _{pH} =0.015759				

[표 4] BEST 프로그램으로 계산한 금속착물의 평형상수

Logβ, LogK	Ni(II):Monotris:HCl			
	1:1:1	1:2:2	1:3:3	1:4:4
β ₁₁₀	2.92	2.97	3.15	2.99
β ₁₂₀		4.14	4.32	4.16
K ₂		1.17	1.17	1.17
β ₂₂₋₃	-16.58	-16.66	-16.48	-16.64
α _{pH}	0.010946	0.014508	0.018753	0.015759
계산범위 (a(HCl))	0.498 ~	0.448	0.299 ~	0.299
	2.090	~1.542	1.327	~1.343



[그림 5] Ni(II):Monotris=1;1, 1:4에서의 착물 분포 곡선.

3.3 토론 및 결과

일반적으로 염기도가 클수록 금속이온에 전자를 주는 능력이 커진다. 그런데 리간드 NH₃, Tris, Monotris, Bistris의 pK_a는 9.26[4], 8.09[4], 7.83[표 5], 6.50[7]이다.

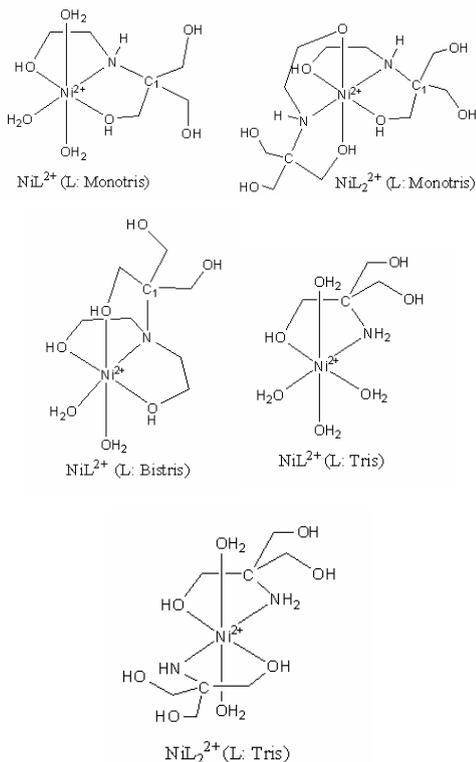
[표 5] Monotris와 수소 이온, Ni(II) 이온과의 반응에 대한 평형상수.

Logβ, LogK	H ⁺	Ni ²⁺
β ₀₁₁	7.83	
K _a	-7.83	
β ₁₁₀		3.01
β ₁₂₀		4.21
K ₂		1.20
β ₂₂₋₃		-16.59

그렇다면 이들 리간드들과 Ni(II)과의 1:1 안정도상수 $\text{Log } K_1$ 값의 순서는 $\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+} > \text{Ni}(\text{Tris})^{2+} > \text{Ni}(\text{Monotris})^{2+} > \text{Ni}(\text{Bistris})^{2+}$ 가 될 것이다. 그러나 $\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}$, $\text{Ni}(\text{Tris})^{2+}$, $\text{Ni}(\text{Monotris})^{2+}$, $\text{Ni}(\text{Bistris})^{2+}$ 의 안정도 상수 $\text{Log}K_1$ 값은 각각 2.73[4], 2.67[7], 3.01[표 5], 3.49[16]이므로 안정도 상수 크기순서는 $\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+} > \text{Ni}(\text{Tris})^{2+} < \text{Ni}(\text{Monotris})^{2+} < \text{Ni}(\text{Bistris})^{2+}$ 이다. 그런데 Tris 리간드는 암모니아 보다 $\text{p}K_a$ 값이 1.17 log unit 낮게 측정되었지만 안정도상수 값은 거의 비슷하게 측정되었다. 이것은 Tris 리간드가 Ni(II)이온에 결합할 때 Tris의 질소기가 암모니아의 경우와 같이 Ni(II)이온에 배위함과 함과 동시에 Tris의 히드록시기 중 하나가 약하지만 킬레이트로 결합하기 때문에 염기도가 암모니아에 비해서 낮음에도 불구하고 안정도 상수 값이 거의 비슷하게 측정된 것이다. Tris와 Monotris 리간드의 염기도를 비교하면 Monotris가 Tris보다 염기도가 0.26 log unit 작음에도 불구하고 Ni(II)-Monotris NiL^{2+} 의 안정도 상수 $\text{Log}K_1$ 값이 Ni(II)-Tris의 경우보다 오히려 0.34 log unit 크게 측정되었다. Tris와 Monotris 리간드의 구조적 차이점은 Monotris는 Tris의 질소기에 에틸 히드록시기가 하나 더 붙어있다. 바로 이 에틸 히드록시기가 추가되면서 염기도는 낮아졌다. 그런데 이 질소기에 추가된 에틸히드록시기는 탄소원자에 다른 원자들이 붙어있지 않아서 비교적 자유롭다. 그림 6에 나타낸바와 같이 NiL^{2+} 착물 형성에서 Tris는 최소 한 개의 킬레이트 5원자 고리가 배위하는 것에 비해서 Monotris는 바로 이 비교적 자유로운 에틸히드록시기가 추가로 킬레이트 고리로 Ni(II)이온에 배위하여 최소한 두 개의 킬레이트 고리가 형성되므로 안정화 되어 염기도가 Tris에 비해 낮아졌음에 불구하고 안정도 상수 값이 크게 측정되었다. 그림 6에 Tris, Monotris, Bistris와 Ni(II)이온과의 NiL^{2+} , NiL_2^{2+} 'ordinary complex'의 예상되는 구조를 나타내었다. Monotris와 Bistris의 염기도를 비교하면 Monotris가 Bistris보다 1.33 log unit 큼에도 불구하고 Ni(II)이온과의 착물형성 NiL^{2+} 안정도 상수값 $\text{Log}K_1$ 은 Ni(II)-Bistris가 0.48 log unit 크게 측정되었다. Bistris는 Monotris에 비해서 질소기에 비교적 자유로운 에틸히드록시기가 하나 더 추가된 구조를 가지고 있다. 바로 이 에틸히드록시기가 질소기에 추가됨에 따라 염기도가 Tris보다 더 감소하였지만 바로 이 비교적 자유로운 에틸히드록시기가 Ni(II)이온과 5원자 킬레이트 고리로 추가로 금속에 배위함에 따라 염기도의 차이를 극복하고 $\text{Log}K_1$ 값이 크게 측정되었다. 금속이온에 배위하는 최소한의 킬레이트 고리의 수만을 고려해 본다면, $\text{Ni}(\text{Tris})^{2+}$ 는 5원자 킬레이트 고리 한 개, $\text{Ni}(\text{Monotris})^{2+}$ 는 5-5 킬레이트 고리 두 개, $\text{Ni}(\text{Bistris})^{2+}$

는 5-5-5 킬레이트 고리 3개로서 킬레이트 고리가 증가함에 따라서 염기도가 작음에도 불구하고 $\text{Log}K_1$ 값이 증가하였다. 그런데 킬레이트 고리의 세기에 대한 것을 고려하면 $\text{Ni}(\text{Tris})^{2+}$ 는 Monotris나 Bistris에 있는 질소기에 추가로 붙어있는 비교적 자유로운 에틸히드록시기가 없고 질소기 바로 옆에 붙어있는 탄소에 세 개의 메틸히드록시기가 붙어있어서 이들 중 하나가 Ni(II)이온에 5원자 고리로 배위하는데 이때 같은 탄소에 결합하고 있는 다른 두 개의 메틸히드록시기 때문에 입체장애를 받게 되어 약한 5원자 고리 1개가 배위한다. 반면 Monotris는 Tris에 비해서 비교적 자유로운 에틸히드록시기가 입체장애 없이 편하게 킬레이트로 배위하고 또한 Tris의 경우와 같이 입체장애를 받는 메틸히드록시기 1개가 약하게 결합하고 있다. 그러므로 이 경우에는 강한 5원자 고리 한 개와 약한 5원자 고리 한 개가 Ni(II)에 배위한다. Bistris의 경우는 질소 원자에 붙어있는 비교적 자유로운 에틸히드록시기 두 개가 비교적 강하게 두 개의 5원자 킬레이트 고리로 배위하고 입체장애를 받는 메틸히드록시기가 약한 5원자 고리 1개를 형성한다. 그러므로 결론적으로 입체장애 효과와 킬레이트효과로 인해서 염기도가 점점 감소함에도 그것을 극복하고 안정도상수가 증가하였다. 그림 5의 착물 분포곡선에서 NiL^{2+} 착물은 Ni(II):Monotris=1:1, pH=7.9에서 61%, 1:2, pH=7.7에서 76%, 1:3, pH=7.6에서 79%, 1:4, pH=7.5에서 80%가 형성되었다. $\text{Ni}(\text{Tris})^{2+}$ 에 리간드 Tris가 한 개 더 배위하는 NiL_2^{2+} 의 안정도 상수 $\text{Log}K_2=1.9$ [17]이고 Ni(II)-Monotris의 $\text{Log}K_2=1.2$ [표 5]이고, Ni(II)-Bistris의 NiL_2^{2+} 착물이 형성되지 않았다. Ni(II) 금속이온은 일반적으로 6자리 배위수를 가지고 있다. 그러므로 리간드 한 개가 배위하고 두 번째로 배위할 때에는 첫 번째 리간드가 배위하였기 때문에 배위자리 수가 감소하여 NiL_2^{2+} 형성하는 $\text{Log}K_2$ 가 $\text{Log}K_1$ 에 비해서 작다. 그런데 그림 6에서 Ni(II)-Tris의 NiL^{2+} 에는 최소한 4자리가 비어있고, Ni(II)-Monotris의 NiL^{2+} 의 경우는 최소 세자리가 비어 있으므로 Ni(II)-Monotris에서의 NiL_2^{2+} 에 대한 $\text{Log}K_2$ 값이 Ni(II)-Tris의 경우에 비해서 감소하였다. 그리고 Ni(II)-Bistris에서는 최소 두 자리가 비어있으므로 두 번째 리간드가 배위하기가 더욱 어렵기 때문에 NiL_2^{2+} 착물이 형성되지 않아 $\text{Log}K_2$ 값은 보고되지 않았다. Ni(II)-Monotris=1:1 조건에서도 NiL_2^{2+} 착물은 형성되지 않았다. 그림 5의 착물 분포곡선에서 보논바와 같이 NiL_2^{2+} 착물은 pH=8 근처에서 Ni(II):Monotris=1:4에서 약 17%정도 소량 형성되었다. Ni(II)과 Bistris와의 착물형성에서는 NiL_2^{2+} 가 형성되지 않고 NiL^{2+} 착물의 히드록시기에서 수소이온이 하나 해리되고 알록사이드 이온이

Ni(II)에 배워된 $NiLH_1^+$ 착물이 형성되었다.[16] 그러나 Ni(II)-Monotris의 경우는 $NiLH_1^+$ 착물이 형성되지 않았다. 또한 Ni(II)-Tris에서도 형성되지 않았다. NiL^{2+} 에서 수소가 해리되는 반응은 산, 염기 반응과 같고 NiL^{2+} 착물은 산성으로 작용하는 착물이다. 그러므로 NiL^{2+} 착물이 산성일수록 수소가 해리하기 쉬워서 $NiLH_1^+$ 착물 형성이 잘 될 것이다. NiL^{2+} 착물이 산성일수록 당연히 NiL^{2+} 착물은 더 낮은 pH에서 형성될 것이고 따라서 안정도 상수 $\log K_1$ 값이 크게 측정될 것이다. 그러므로 Ni(II)-Bistris[16], Ni(II)-Btp[9]에서의 $\log K_1$ 값이 Ni(II)-Monotris, Ni(II)-Tris의 $\log K_1$ 보다 더 크므로, Ni(II)-Bistris, Ni(II)-Btp의 NiL^{2+} 가 Ni(II)-Monotris, Ni(II)-Tris의 NiL^{2+} 보다 더 센산이므로 Bistris[16], Btp[9]의 히드록시기에서 수소가 해리된 $NiLH_1^+$ 착물이 형성되었다. Ni(II)-Monotris, Ni(II)-Tris 시스템에서 NiL^{2+} 는 Bistris, Btp의 NiL^{2+} 보다 상대적으로 산성도가 크지 않아서 $NiLH_1^+$ 가 형성되지 않았다.



[그림 6] Monotris, Tris, Bistris의 NiL^{2+} , NiL_2^{2+} 예상 착물 구조.

그러나 Ni(II)-Monotris에서 NiL^{2+} 착물이 형성된 후에 pH가 더 증가하여 강염기조건이 되면 Monotris의

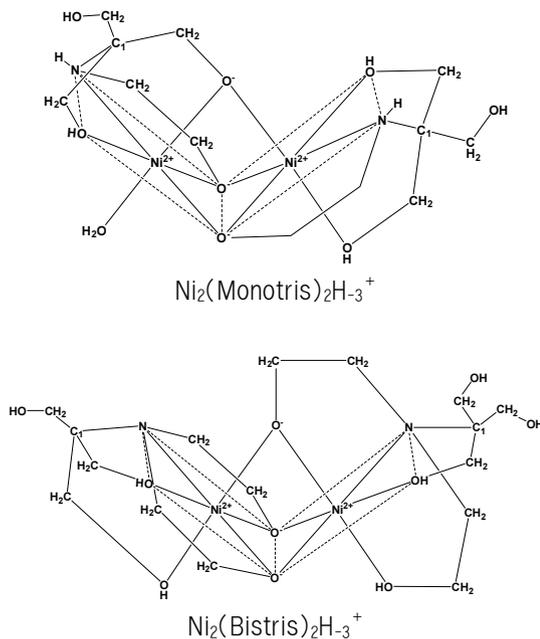
히드록시기에서 수소가 해리된 알콕사이드기가 Ni(II)과 Ni(II)을 다리로 연결한 이핵착물인 $Ni_2L_2H_3^+$ 착물이 형성되었다. 금속 이온에 배워된 히드록시기의 수소는 양이온으로 하전된 금속이온의 유발효과 때문에 산성의 특성을 띤다. Ni(II)-Triethanolamine과의 금속착물에 대한 X-ray 분석에서 Ni(II)에 배워된 Triethanolamine (TEA)의 히드록시기의 산소와 Ni(II)과의 거리가 Ni(II)에 배워된 H₂O의 산소와 Ni(II)과의 거리보다 더 짧다고 보고하였다.[18] 이것은 당연히 Ni(II)에 배워된 TEA의 히드록시기의 수소가 Ni(II)에 배워된 물의 수소보다 더 센산이라는 것이므로 강염기 조건에서 물의 수소가 해리되기 보다는 Ni(II)에 배워된 히드록시기의 수소가 해리되어 알콕사이드기가 Ni(II)에 배워하는 것을 말한다. Cu(II)-Tris 고체 착물의 분석에서 Cu(II)에 배워된 Tris의 히드록시기와 Tris에서 수소가 해리된 알콕사이드의 Cu(II)와의 거리를 측정해 보았더니, Cu(II)-알콕사이드의 거리가 Cu(II)-히드록시기 보다 거리가 더 짧게 측정되었다.

이것은 Cu(II)-알콕사이드 결합이 Cu(II)-히드록시기 결합보다 결합세가 더 세다는 것을 말한다.[19,20] Ni(II)-Monotris의 $Ni_2L_2H_2^+$ 의 이핵착물들은 리간드 Monotris에서 수소가 해리된 알콕사이드기와 히드록시기에 금속이온에 배워하여 같은 결과를 얻었다.

Cu(II)와 Monotris[11], Bistris[7], Btp[8]와의 반응에서는 CuL^{2+} 착물이 형성된 후에 pH가 증가함에 따라 $CuLH_1^+$, $CuLH_2$ 착물이 단계적으로 형성되었지만, Ni(II)과의 반응에서는 단계적으로 수소가 해리되지 않고 강염기조건에서는 세 개의 수소가 해리된 이핵 금속착물인 $Ni_2L_2H_3^+$ 착물이 형성되었다. Ni(II)-Monotris 시스템에서 형성된 $Ni_2L_2H_3^+$ 의 예상되는 구조를 그림 7에 나타내었다. 세 개의 알콕사이드 산소기가 금속과 금속을 다리로 연결하여 이핵금속착물을 형성하고 있지만 Ni(II)에 원래 6자리로 배워하는 특성을 유지하고 있다. 다른 한편 Cu(II)와 Monotris, Bistris, Btp와의 착물을 형성할 때 사면체인 4자리로 배워하는 것이 일반적이기 때문에 세 개의 알콕사이드 산소가 다리로 연결하여 결합하는 $Ni_2L_2H_3^+$ 와 같은 형태의 이핵금속착물이 강염기조건에서 Cu(II)의 경우는 형성되지 않았다.

Ni(II)-Bistris 적정곡선의 마지막 변곡점이 Ni(II)-Monotris의 변곡점과 같은 지점에서 나타났으므로 강염기조건에서 모두 $Ni_2L_2H_3^+$ 착물이 형성되었다. 예상하는 착물의 구조를 그림 7에 나타내었다. Monotris, Bistris는 Tris의 질소기에 자유로운 에틸 히드록시기가 한 개, 두 개 결합되어있는 구조이고 바로 이 에틸 히드록시기에서 수소가 해리된 에틸 알콕사이드가 금속

에 배위하였고, 또한 질소 옆의 C₁ 탄소에 붙어있는 메틸 히드록시기 또는 메틸 히드록시기에서 수소이온이 해리된 메틸 알콕시기가 역시 Ni(II)에 배위한다. 그런데 Ni(II)-Monotris의 경우는 C₁ 탄소가 질소기와 함께 Ni(II)에 킬레이트 5원자 고리로 배위한 상태에서 인접한 메틸 히드록시기 또는 메틸히드록시기에서 수소이온이 해리된 메틸알콕시기가 Ni(II)에 배위하지만 Ni(II)-Bistris에서는 Ni(II)에 배위하지 않은 자유로운 C₁에 인접한 메틸 히드록시기가 Ni(II)에 배위한다. 그러므로 Ni(II)-Monotris의 Ni₂L₂H₃⁺의 C₁이 Ni(II)-Bistris의 Ni₂L₂H₃⁺의 C₁ 보다 더 큰 'ring strain'을 받으며, 비교적 자유로운 질소에 결합하고 있는 에틸알콕시기가 Ni(II)-Bistris에서는 2개가 킬레이트로 배위한 반면 Ni(II)-Monotris는 1개만 킬레이트로 배위하였다. 그러므로 Ni(II)-Monotris에서 Logβ₂₂₋₃-16.59[표 5], Ni(II)-Bistris에서 logβ₂₂₋₃=-15.92[16]로 Ni(II)-Monotris 시스템에서 더 작게 측정되었다.



[그림 7] Ni(II)-Monotris, Ni(II)-Bistris에서 예상되는 Ni₂L₂H₃⁺ 착물구조.

4. 결론

결론적으로 Ni(II):Monotris=1:1에서는 NiL²⁺ 착물이 형성이 된 후에 강염기성으로 갈수록 NiL²⁺ 착물에서 수소이온이 해리된 NiLH₁⁺ 착물이 단계적으로 형성되지 않고 한 단계로 질소기의 히드록시기에서 수소이온이 해

리된 알콕시기가 Ni(II)과 Ni(II)을 다리로 연결한 이핵착물인 Ni₂L₂H₃⁺ 착물이 형성되었다. Ni(II):Monotris=1:2, 1:3, 1:4에서는 NiL²⁺ 착물이 형성이 된 후에 역시 NiLH₁⁺ 착물이 형성되지 않고 NiL₂²⁺ 착물이 소량 형성되었으며, 강염기에서는 이핵착물인 Ni₂L₂H₃⁺ 착물이 형성되었다.

참고문헌

- [1] Ivan N. B; Gustavo M. P; Monica C. A; Gloria, D.S, "Theoretical study of Tris and Bistris effects on simulated body fluids", J. Molecular Liquids, vol.139,pp.121-130,2008.
- [2] Yunchang, X.; Paul, K.C, "Influence of Tris in simulated body fluid on degradation behavior of pure magnesium", Material Chemistry and Physics, vol. 124, pp33-35,2010.
- [3] Wesolowski, D.J.; Palmer D.A.; begun G.M, "Complexation of aluminate anion by Bistris in Aqueous Media at 25-50°C". Journa of Solution Chemistry, vol.19,No.2,pp.159-173,1990.
- [4] Smith, R. M.; Martell, A. E. "Critical Stability Constants", Vol..2, Amines,1975; Vol.5, First Suppl., 1982; and Vol.6, Second Suppl., 1989; Plenum press: New York, N. Y.
- [5] Scheller, K. H.; Abel, T. H. J.; Polanyi, P. E.; Wenk, P. K; Fisher, B. E.; Sigel, H, "Metal ion/Buffer Interactions Stability of Binary and Ternary Complexes Containing 2-[Bis(2-hydroxyethyl)amino]-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol(Bistris) and Adenosine 5'-triphosphat(ATP)", Eur.J.Biochem., vol.107,pp.455,1980,
- [6] Sigel, H.; Scheller, K. H.; Priejs, B. ""Metal ion/Buffer Interactions Stability of Alkali and Alkali earth Ion complexes with Triethanolamine(Tea), 2-amino-2-(hydroxymethyl)-1,3 -propanediol(Tris) and 2-[Bis(2-hydroxyethyl)amino]-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol (Bistris) in aqueous and Mixed Solvents", Inorg.Chim.Acta., vol.66,pp.147,1982,
- [7] Hong, K. H.; Ha, E. J.; Bai, K. S. A Study on the Complexation of Copper(II) Ion with 2,2-Bis(hydroxymethyl)-2,2',2''-nitrilotriethanol In Aqueous Solution", Bull. Korea Chem. Soc.,vol.16,pp.406,1995.
- [8] Hong, K. H.; Bai, K. S. "Copper(II) Complexation by 2-((3-((2-hydroxy-1,1-(dihydroxymethyl)ethyl)amino)propyl)amino)-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol in Aqueous Solution", Bull. Korea Chem.,Soc.,vol.19,pp.197,1998.

- [9] Bai, K. S.; Hong, K.H. "Formation of Nickel(II) Complexes of 1,3-Bis(tris(hydroxymethyl)methylamino) propane in Aqueous Solution", Bull.Korea Chem.Soc, vol.21,pp.650,2000.
- [10] Lewis, J. C. "Mono- and Bis(hydroxyethyl)imino-Tris (hydroxymethyl)-methane,"Mono-tris"and "Bis-tris", Anal. Biochem.,vol.14,pp.495,1966.
- [11] 홍경희, "25°C±0.1,이온강도 μ=0.1 수용액에서 전위차법적정과 가시광선영역의 분광학적 방법에 의한 2-Hydroxyethylimino-tris(hydroxymethyl)methane과 Cu(II)이온과의 착물형성에 대한 연구“, 삼육보건대학 논문집, 12권, pp.265, 2008.
- [12] Angelici, R. J., "Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry, 2nd Ed.; University Science Books: Mill Valley, California, pp.119, 1986.
- [13] Jameson, R. F.; Wilson, M. F. J.Chem.Soc.Dalton Trans,pp.2607,1972,
- [14] Martell, A.E.; Motekaitis, R. M., "Determination and Use of Stability Constants",VCH publishers Inc., pp.129,1992.
- [15] Rossotti, F.J.C., Rossotti, H., "The Determination of Stability Constants, pp.92,1961.
- [16] 홍경희, "수용액 중에서 bis(hydroxyethyl)imino-tris (hydroxymethyl)methane과 Ni(II) 이온과의 착물형성에 관한 연구“, 삼육간호보건대학 논문집, vol.3, pp.193,1999.
- [17] Bai, K. S., Martell, A.E., "The interaction of 2-Amino -2-(Hydroxymethyl)-1,3-propanediol with Copper(II) and Nickel(II)ions", J.Inorg.Nucl.Chem.,vol.31, pp.1697,1969.
- [18] Nielsen, K., Hazell, R.G., Rasmussen, S.E., "The Crystal Structure of Di-triethanolamine-Ni(II)-dinitrate", Acta.Chem.Scand. vol.26,pp.889,1972,
- [19] Kotila, S., Valkonen, J., "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-propanediolato-O,N]aquo copper(II) Sulfate and Chromate, [Cu(C₄H₁₀NO₃)(C₄H₁₁NO₃)(H₂O)]₂X, where X=SO₄²⁻, CrO₄²⁻, Acta. Chem.Scand.,vol.,48, pp.200,1994,
- [20] Kotila, S., Valkonen, J., "Copper(II) Complexes of 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol. Part 4. synthesis. Structure and Thermal Behavior of Bis-cis [2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediolato-O,N] copper(II) Potassium Fluoride and Bromide [Cu(C₄H₁₀NO₃)₂]KF·3H₂O and [Cu(C₄H₁₀NO₃)₂]KBr·2H₂O, Acta.Chem.Scand.,vol.,48,pp.312,1994.

홍 경 희(Kyung-Hee Hong)

[정회원]



- 2000년 2월 숭실대학교 대학원 화학과(이학박사)
- 2004년 3월 ~ 삼육보건대학 보건과학연구소장
- 1998년 3월 ~ 삼육보건대학 피부미용과 교수

<관심분야>
화장품, 천연물

심 승 보(Seung-bo Shim)

[정회원]



- 2000년 2월 숭실대학교 화학과 석사
- 2008년 9월 ~ 한양대학교 화학공학과 대학원 박사과정
- 2008년 3월 ~ 좋은씨앗 대표
- 2006년 3월 ~ 청운대학교 화학공학과 겸임교수

<관심분야>
화장품, 천연물, NT, BT

오 성 근(Seong-Geun Oh)

[정회원]



- 1986년 2월 한국과학기술원 화학공학과 (석사)
- 1993년 2월 University of Florida, Chemical engineering (박사)
- 1997년 9월 ~ 한양대학교 화학공학과 교수

<관심분야>
화장품, 천연물, NT, BT

전 용 진(Yong-Jin Chun)

[종신회원]



- 1994년 2월 고려대학교 대학원 화학공학과 (공학박사)
- 1986년 7월 - 1994년 2월 KIST 화학부, TBL센터 연구원
- 1997년 3월 ~ 청운대학교 화장품과학과 교수

<관심분야>

유기합성, 천연물, NT, 향장품