

## Quinizarin-ethylenediamine 의 Schiff's Base 와 금속(II) 이온이 만드는 Coordination polymer 의 합성에 관하여

서울대학교 사범대학 화학과  
吳 浚 錫·郭 元 石  
(1968. 7. 1 受理)

### Inorganic polymers of metal (II) ions with Schiff's Base of quinizarin-ethylenediamine

by

Joon Suk Oh, Won Suk Kwak.

Department of Chemistry, College of Education,  
Seoul National University, Seoul, Korea.

(Received July 1, 1968)

#### Abstract

Inorganic polymers, Which are composed of metal (II) ions and Schiff's Base of quinizarin-ethylenediamine, have been prepared. In order to find out proper conditions for the reaction, some investigations have been carried out to test the effect of pH, kind of solvent and the state of reagent.

As a result, the highest yield occurred near pH 7 and it was found that there were not great difference in the kind of solvent and the state of reagent we had used.

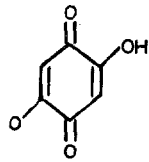
Most of the polymers are seemed not to be those we have attempted to prepare. They are found to be coordination polymers which have rather low molecular weight.

#### 서 론

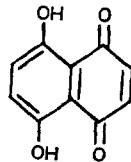
Acid group 인  $-OH$  기와  $>C=O$  기를 가진 bisbid-entate 로 이루어진 coordination polymer 에 관하여는 이미 알려진바 있으며,  $M(III)-2,5$ -dihydroxy-benzoquinone(1)<sup>(1)</sup>,  $M(II)-2,5$ -dihydroxy-naphthaquinone

(II)<sup>(2,3)</sup> 및  $M(II)-2,5$ -dihydroxy-anthraquinone(III, quinizarin)<sup>(4)</sup>의 coordination polymer (IV)에 대하여 그 연구결과가 보고 되어있다.

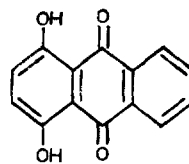
본 실험에서는 quinizarin (III, polymer 에서는 Q 로 줄여 적기로함)과 ethylenediamine (en)의 선형 유기 polymer 인 Schiff's Base (V)를 합성했으며, 이 Schiff's Base 와 +2 가 금속이온을 배위결합시켜 6-mem-



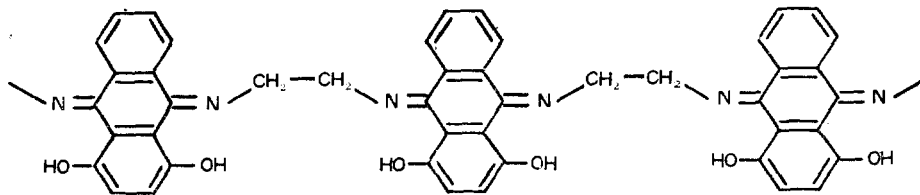
(I)



(II)



(III)

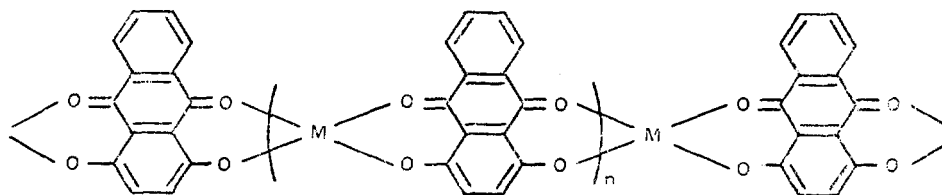
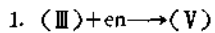


(V)

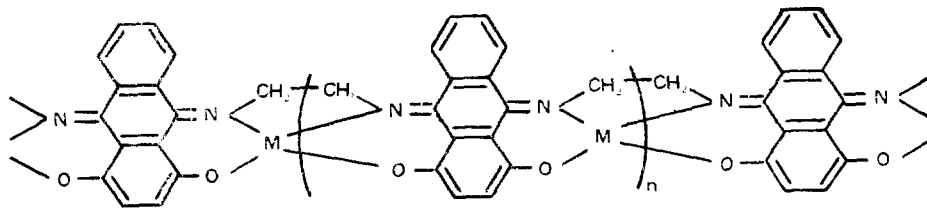
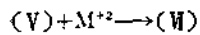
bered ring 으로된 interlocked system 의 coordination polymer 를 다음의 3 가지 방법으로 합성하였다.

그리고 물-ethanol, dimethylformamide (D. M. F), 물-ethanol-glacial acetic acid (glacial HAc) 용매에서

금속이온을 반응시켰으며, 이렇게 합성한 각 polymer 의 성질을 X-ray, D. T. A, thermogravimetry 및 I. R. absorption spectra 로 검토하였다.

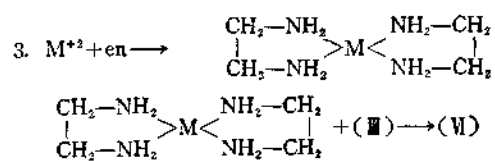
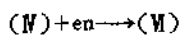
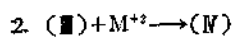


(IV)



(VI)

1:1 polymer



## 실 험

### 1. 시약 및 기구

#### (1) 시 약

quinizarin은 미제 공업용을 ethanol로 정제하여 사용했으며, ethylenediamine은 일본의 Chameleon analytical reagent grade를 정제하지 않고 그냥 사용하였다. 그리고 merck제의  $C_6(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 일본 Kanto의 일급시약인  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  및  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 를 증류수로 정제하여 사용하였다.

#### (2) . . . . .

D. T. A에는 DuPont 900 type를 사용하였으며, X-ray는 Norelco X-ray diffraction Unit, I-R spectra는 Perkin-Elmer Infracord Spectrophotometer, model 137, 그리고 thermobalance는 one pan의 direct reading balance 아래에 furnace와 air bath를 설치하도록 개량한 것을 각각 사용하였다<sup>(6)</sup>.

### 2. quinizarin-ethylenediamine (Q-en) polymer의 합성

ethanol 40 ml에 quinizarin (1g, 4.2m mole)을 녹이고, 이 용액에 ethylenediamine (0.25g, 4.2m mole)을 잘 저으면서 천천히 넣어 약 30시간 동안 환류냉각시키면 암청색용액으로 변한다.

이 용액을 증류하여 용매를 날려 보내면, 암청색의 물질이 남는데, 이것은 Q-en polymer로써, 건조되지 않은 상태에서 약간 끈적끈적한 고무상의 성질을 보이거나, 건조되면 가루로 부서진다.

이 물질은 물, 산, 알칼리, ethanol, ether, benzene, acetone 등의 용매에 잘 녹는다.

수득율 : 0.9g(약 72%)

### 3. Cu-ethylenediamine-quinizarin (Cu-en-Q) polymer의 합성

(1) 배위결합할 수 있는 유기고부자 화합물에 금속이온을 반응시켜 polymer를 얻는 법<sup>(6)</sup>.

Q-en polymer (0.6g, 2.29m mole)를 ethanol 40ml에 녹이고 이 용액에  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (0.5g, 2.5m mole)가 들어 있는 수용액 20ml를 천천히 가하여 잘 흔든 다음, 약 30시간 동안 환류냉각시키면 소량의 검은색 물질이 생긴다. 이것을 물과 ethanol로서 차례로 잘 씻은 다음, 다시 ether로 씻고 공기건조시킨다.

이 물질은 물, ethanol, ether, acetone, benzene에 녹지 않는다.

수득율 : 120 mg(약 11%)

그리고 물-ethanol 용매 대신에 D. M. F를 용매로 사용하여 합성한 polymer도 그 물리적 성질이 같을 뿐만 아니라 수득율도 비슷하다.

(2) 배위화합물에 다른 유기리간드를 반응시켜 polymer를 얻는 법—(A)<sup>(6,7)</sup>

quinizarin (1g, 4.2m mole)을 25ml의 끓는 glacial HAc에 녹이고,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (1g, 4.2m mole)가 녹아 있는 수용액 25 ml를 잘 저으면서 혼합시킨 다음 약 5시간 동안 환류냉각시켜 갈색의 Cu-Q polymer를 얻는다.

이 침전을 걸러서 모으고 Soxhlet에서 ethanol과 ether로 미반응의 quinizarin을 추출, 제거하고, 공기건조시켜 최종 생성물 0.6g(수득율; 약 50%)을 얻는다.

이 Cu-Q polymer (0.6g, 2m mole)를 ethylenediamine (0.12g, 2m mole)과 함께 50 ml의 D. M. F 용매에서 약 40시간 동안 환류냉각시키면 검은색 물질이 생긴다. 이 용액을 기우려 따르면 미반응의 비교적 가벼운 Cu-Q polymer는 먼저 제거되고, 검은색 물질만 남는다. 계속하여 증류수로 여러번 기우려 따르면 검은색 물질만 모은 다음에 ethanol과 ether로 씻어 공기건조시킨다.

이것은 물, ethanol, ether, acetone, benzene에 녹지 않을뿐만 아니라 (1)의 방법으로 얻은 것과 그 물리적 성질이 같다.

수득율 : 80 mg(약 11%)

(3) 배위화합물에 다른 유기리간드를 반응시켜 polymer를 얻는 법—B<sup>(6,7)</sup>.

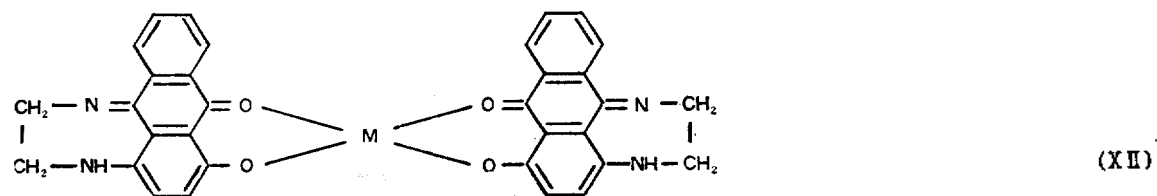
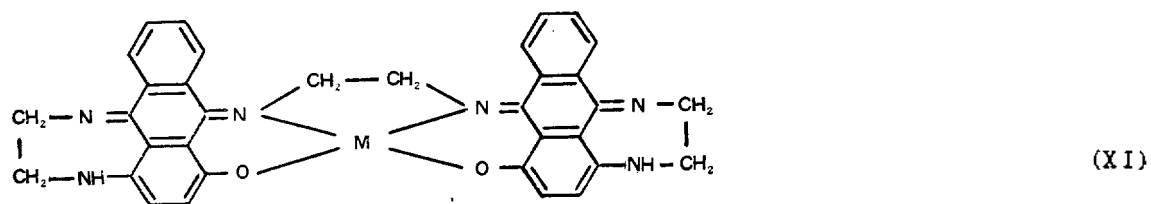
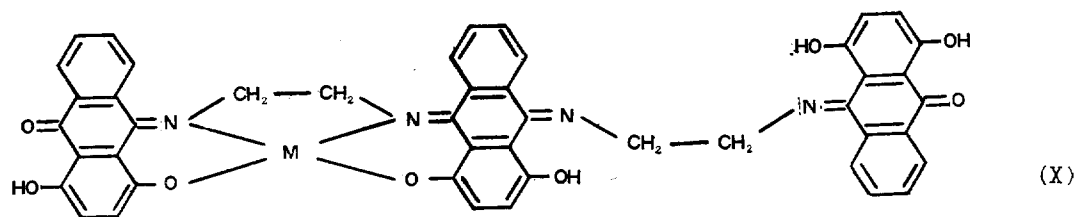
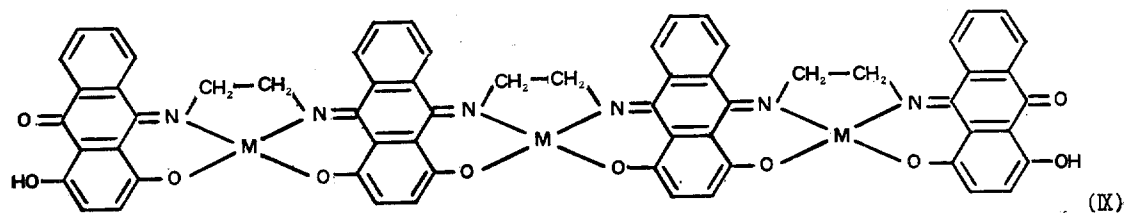
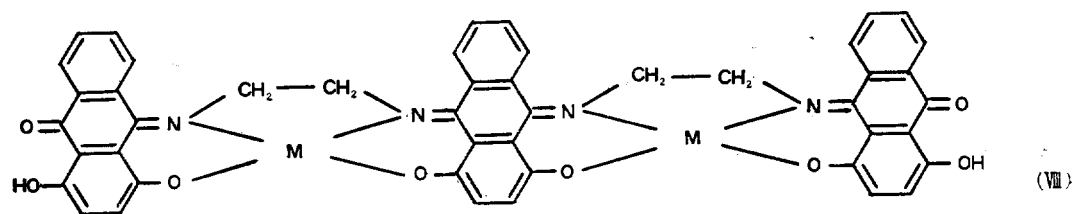
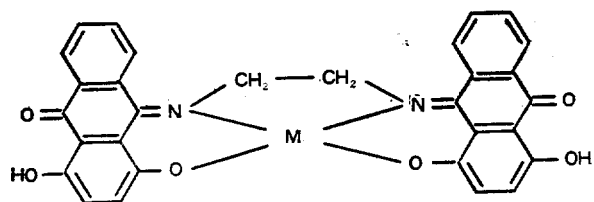
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (2g, 8.0m mole)가 녹아있는 수용액 50 ml에 ethylenediamine (1g, 16.6m mole)을 천천히 가하여 잘 저으면 검은 하늘색의  $Cu(en)_2^{++}$ 이 생기며, 이 용액을 물-중탕에서 중발시켜  $Cu(en)_2SO_4$ 를 얻는다.

$Cu(en)_2SO_4$  (1.4g, 5.0m mole)를 물 20 ml에 녹이고, quinizarin (1.2g, 5.0m mole)이 들어있는 ethanol 40 ml와 혼합한 다음 약 40시간 동안 환류냉각시키면, 검은색 물질이 생긴다. 이 용액을 (2)—A에서와 같이 처리하여 Cu-en-Q polymer를 얻게 되는데, 이것의 물리적 성질은 (1) 및 (2)—A의 방법으로 얻은 polymer들과 같다.

그리고 물-ethanol 용매 대신 물-ethanol-glacial HAc 용매에서 반응시키면, 약간 갈색이 나는 검은색 물질이 생긴다.

수득율 : 160 mg(약 10%)

### 4. Co-ethylenediamine-quinizarin (Co-en-Q) polymer의 합성



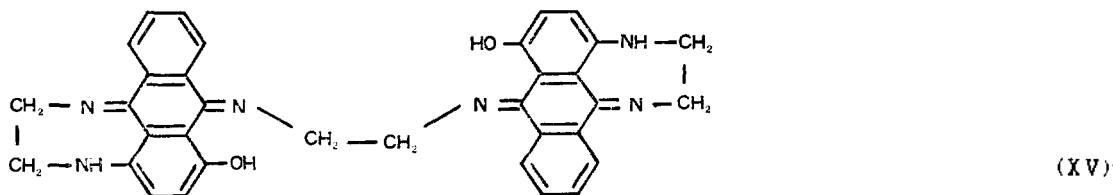
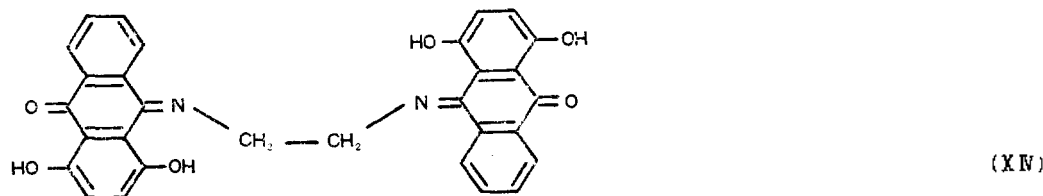
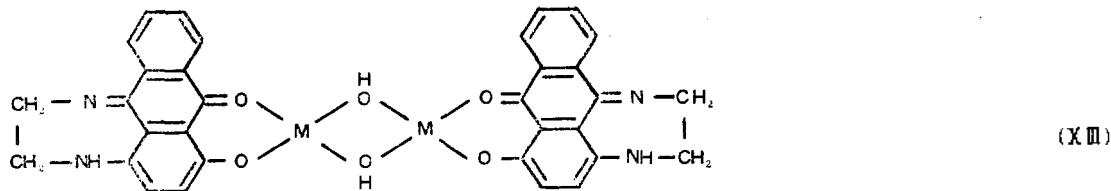


Fig 1. Proposed Structures of Q-en and M-en-Q polymers.  
(VII) 1:2 polymer (VIII):2:3 polymer (IX):3:4 polymer

이 polymer를 3-(1)의 방법으로 합성하였다. 이 때  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1g, 3.4m mole)과 Q-en polymer (1g, 3.8m mole)을 반응시켜 흑색의 polymer를 얻었다.

이것은 물, ethanol, ether, acetone, benzene에 녹지 않는다.

수득율; 150mg (약13%)

**5. Ni-ethylenediamine-quinizarin (Ni-en-Q) polymer의 합성**

이 polymer는 3-(2)-B 방법으로 합성하였으며 용매로는 물-ethanol 만 사용하였다. 그런데 이 polymer는 다른 polymer들에 비하여 물-ethanol 용매에서 다소 서스펜전을 이루고 있었으므로 충분히 씻을 수 없어서 Q-en polymer 등 기타의 반응 부산물들이 혼합되어 있으리라 생각된다.

이것은 물-ethanol에서 다소 서스펜전을 이루나 ether, acetone, benzene 등에 녹지 않는다.

$\text{Ni}(\text{en})_2\text{SO}_4$  (1.4g, 4.8m mole)과 quinizarin (1.2g, 5.0m mole)을 반응시켜 암갈색의 물질을 얻었다.

수득율; 1.24g (약 34%)

**결과 및 고찰**

**1. Polymer의 합성**

합성한 각 Polymer를 약 70mg씩 취하여 진한 황산과 진한 질산의 혼합액으로 분해시키고 E. D. T. A로 적정하여 금속의 함량을 분석하고, 그 결과를 Table I에 적어 이론치와 비교하였다. 또 이론적으로 가능한 구조를 알아보면 (VI) 및 다음과 같은 것이 있다.

Table I. Metal contents in polymers.

M(II)-en-Q polymer	Found	Calcd value (M:L)			
		1:1	1:2	2:3	3:4
Co-en-Q	5.41%	18.35%	10.52%	14.34%	15.56%
Ni-en-Q	15.67	18.32	10.47	14.33	15.65
Cu-en-Q					
in EtOH-H <sub>2</sub> O-HAc	13.42				
in D. M. F	11.09	19.24	11.22	15.25	15.68
in EtOH-H <sub>2</sub> O	10.52				

Cu-en-Q Polymer 는 Cu, C, H, N 의 함량으로 보아서 금속에 대한 리간드의 비가 1:2 인 Fig. 1 의 (VII) 처럼 결합하고 있을 가능성이 가장 크며, D. M. F 용매에서 합성한 polymer 의 Cu 함량이 1:2 인 polymer 의 이론치에 가장 가깝다.

Ni-en-Q polymer 는 금속에 대한 리간드의 비가 3:4 인 Fig. 1 의 (K) 일 것으로 추측되나, 이것은 물-ethanol 에서 다소 서스펜션을 이루므로 기우려 따르기가 힘들다. 따라서 이 polymer 는 극성의 end group 을 비교적 많이 가진 (VII), (VIII), (K), 및 (X) 과 같은 구조일 것으로 추측된다. 그러나 이것의 금속, C, H, N 의 함량은 금속에 대하여 리간드가 3:4 인 polymer 의 이론치에 가장 가깝다.

Co-en-Q polymer 에서는 Co 의 함량이 이론치와 일치하는 적당한 구조를 발견할 수 없지만, 어떤 형태로 결합되어 있든지, 착물형성에 참여하는  $Co^{+2}$  의 궤도상태는  $Ni^{+2}$  및  $Cu^{+2}$  와 달라서  $sp^3$  일 뿐만아니라, 리간드가 크므로 입체장애를 더 크게 받아서 이론적으로 결합되어 들어 가야할 배위위치에  $Co^{+2}$  가 모두 결합하여 들어가지 못하고, 비어있는 위치가 많을 것으로 예상되어진다. 그리고 C, H, N 의 함량에 의하면 이 polymer 는 (VI) 에 가까운 구조를 가졌으리라 추측된다.

그리고 Schiff's Base 합성에서는 반응물질의 배향이 나빠서 (XIV) 또는 (XV) 의 구조를 가진 물질로 합성될 가능성이 있으며, 금속의 분석치와 이론치가 잘 맞지 않는 이유의 일부는 이런 Schiff's Base 들이 완전하게 제거되지 못하고 오염된데 있다고 생각된다.

본 실험에서 합성된 물질은 (VI) 의 구조를 가진 polymer 가 아니고, 가능한 여러가지 구조로 합성된 물질들의 혼합물일 가능성이 크다.

그리고 모든 합성에서 생성물의 양이 너무 적으며, 반응시간이 길므로 알맞은 반응조건을 찾기 위하여, 용액의 pH, 용매의 종류, 반응시간, 반응물질의 상태에 대하여 검토하였다. 이 검토의 결과에 의하면, 반응은 pH 7 근처에서 잘 일어나며, Cu-en-Q polymer 에서 금속의 분석치만을 고려할 때 용매로는 D. M. F 가 가장 좋다. 그러나 생성물의 양과 반응시간에서는 별다른 차이점을 발견할 수 없었을 뿐만아니라 quinizerin 을 완전히 녹여 반응시키거나 그 일부분을 고체상태로 남겨준채 반응시켜도 그 결과는 같았다.

## 2. X-Ray

X-ray powder pattern 으로 조사한 결과에 의하면 Q-en polymer (Schiff's Base) 는 결정상태가 좋은 물질과 나쁜 물질이 혼합되어 있는, amorphous 라 생각

되며, Co-en-Q polymer 는 amorphous 내지 polymer 라 추측된다. 그러나 Ni-en-Q polymer 는 polymer 가 아니고 분자량이 작은 물질들이 혼합되어 있는 것 같으며, Cu-en-Q polymer 는 결정상태가 좋은 것이 대부분이고, amorphous 가 일부분 혼합되어 있는 것 같다.

따라서 X-ray powder pattern 으로 보아 말할 수 있는 것은 합성한 polymer 들의 분자량이 그렇게 크지 않으리라는 사실이며, 이것은 polymer 의 합성에 대한 고찰 결과와 일치한다.

## 3. D. T. A.

합성한 각 polymer 의 D. T. A 곡선을 Fig. 2 에 그려 놓았다.

Q-en polymer 의 곡선 (I) 을 보면, 이 polymer 는 수화되어 있고,  $200^{\circ}C$  부근에서는 ethylenediamine 이 일부 떨어져 나간다고 생각되며,  $275^{\circ}C$  부터는 녹으면서 분해한다고 추측된다. Co-en-Q polymer 의 곡선 (II) 는 이 물질이  $225^{\circ}C$  에서 그 리간드의 일부가 분해한 다음  $300^{\circ}C$  부근에서 흡열반응을 하면서 분해 내지 변환을 일으키고 또  $300^{\circ}C$  부터  $400^{\circ}C$  까지 거의 분해되지 않음을 보여주고 있다.

Ni-en-Q polymer 의 곡선 (III) 에 의하면 이것은 다

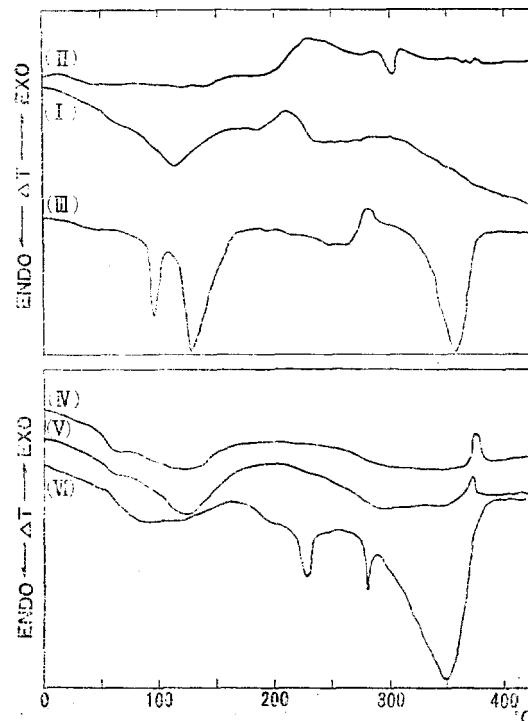


Fig 2. D. T. A curves of polymers

- (I) Q-en; (II) Co-en-Q; (III) Ni-en-Q;  
 (IV) Cu-en-Q in D. M. F (V) Cu-en-Q in  $H_2O-EtOH$   
 (VI) Cu-en-Q in  $H_2O-EtOH-HAc$

소 수화되어 있을뿐만 아니라 275°C에서 일부 분해되는 동시에, 125°C와 360°C 부근에서 심한 흡열반응을 일으키는데, 그 까닭은 리간드인 유기물질이 분해되면서 비교적 가벼운 기체를 발생한다고 믿어진다.

그리고 Cu-en-Q polymer의 폭선 (W) (D. M. F에서 합성한 polymer)와 (V) 물-ethanol에서 합성한 polymer)를 보면, 이것들은 수화되어 있으며, 225°C 부근에서 서서히 흡열반응을 일으키다가 360°C 부근에서는 대부분이 분해된다. 그리고 폭선 (W) (물-ethanol-glacial HAc에서 합성한 polymer)에 의하면 이 polymer는 225°C와 280°C에서 흡열반응을 하는데, 이것은 용매인 ethanol과 glacial HAc가 반응하여 생긴 ester가 완전히 제거되지 않은채 오염되어 있던 것이 분해되는 때문이라 생각된다. 그리고 360°C 부근에서 나타나는 심한 흡열반응은 polymer가 녹은 다음 리간드가 모두 분해하는 때문이라 추측된다.

4. Thermogravimetry

시료가 분해하기 시작하는 온도는 Q-en polymer가 제일 낮아서 약 200°C 부근이며, Cu-en-Q polymer는 가장 높은 300~310°C 부근이다. 그리고 Co-en-Q polymer와 Ni-en-Q polymer는 비록 Cu-en-Q polymer보다 낮은 온도에서 분해하기 시작하지만 (260°C와 300°C 부근), 각각 360°C와 390°C 이상에서도 분해되지 않는 것으로 보아, 이 두가지 polymer들은 더욱 안정한 상태로 변환되었거나 혹은 리간드의 대부분이 분해되는 온도가 400°C 정도 내지 그 이상일 것으로 생각되며, Co-en-Q polymer가 260°C, Ni-en-Q polymer가 300°C 근처에서 분해되는 것 처럼 보이는 까닭은, 혼합되어 있는 미반응물질이거나 반응생성물이 불균일한 혼합물이기 때문이라고 생각된다.

특히 Co-en-Q polymer는 320°C에서 완전히 녹은 후 340°C에서 다시 굳어져 400°C까지 거의 무게손실이 없으며, Ni-en-Q polymer도 320°C까지 분해되어 없어진 무게는 불과 51%밖에 되지 않는다. 그 내용은 Table II와 Figure 3에 나와 있다.

Table II. Thermogravimetric data of polymers.

Polymer	분해시작온도	395°C까지 남은 시료의 무게
Q-en polymer	200°C	46%
Co-en-Q	260	72
Ni-en-Q	300	49
Cu-en-Q		
in H <sub>2</sub> O-EtOH-HAc	300	17
in D. M. F	310	18
in EtOH-H <sub>2</sub> O	310	32

따라서 이 polymer들의 열에 대한 안정도는 다음과 같이 Co~Ni>Cu로서 금속(II)-polymer들의 열에 대한 안정도 실험에서 보통 관찰되는 결과와 일치한다<sup>(2)</sup>

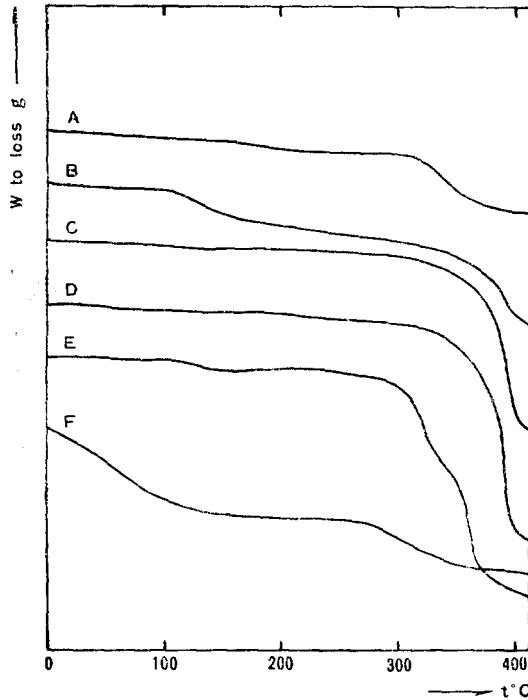


Fig. 3 Thermogravimetric curve of polymers. A; Co-en-Q, B; Ni-en-Q, C; Cu-en-Q in H<sub>2</sub>O-Et-OH, D; Cu-en-Q in D. M. F. E; Cu-en-Q in H<sub>2</sub>O-Et-OH-glacial HAc, F; Q-en

Fig. 3에서 알 수 있는 것은 Q-en polymer와 Ni-en-Q polymer가 수화된 사실이며, 이것은 D. T. A의 고찰결과와도 일치한다. 또 열에 대한 안정도가 제일 작은 Q-en polymer가 금속(II)이온과 결합하므로써 열에 대하여 매우 안정해졌음을 알 수 있는데, 그 이유는 불포화상태의 리간드가 금속(II)이온과 결합에 따라 π-electron의 delocalization이 일어나므로 금속(II)-산소 사이의 결합이 강화되는 공명효과 때문이라고 생각된다<sup>(3)</sup>.

5. I. R absorption spectra

Hydroxyl group의 stretching Vibration은 3400Cm<sup>-1</sup> 부근의 진동수를 흡수하므로<sup>(3)</sup>, 이 부근에서 peak가 나타난다. quinizarin, Q-en, M(II)-en-Q에서 전부 이 peak를 관찰할 수 있는데, 이것으로 미루어 보아 polymer들은 모두 end group으로 Hydroxyl group을 가지고 있거나, 아니면 수화되어 있다고 생각된다<sup>(2)</sup> 특히 Ni-en-Q polymer의 이 peak는 폭이 넓고,

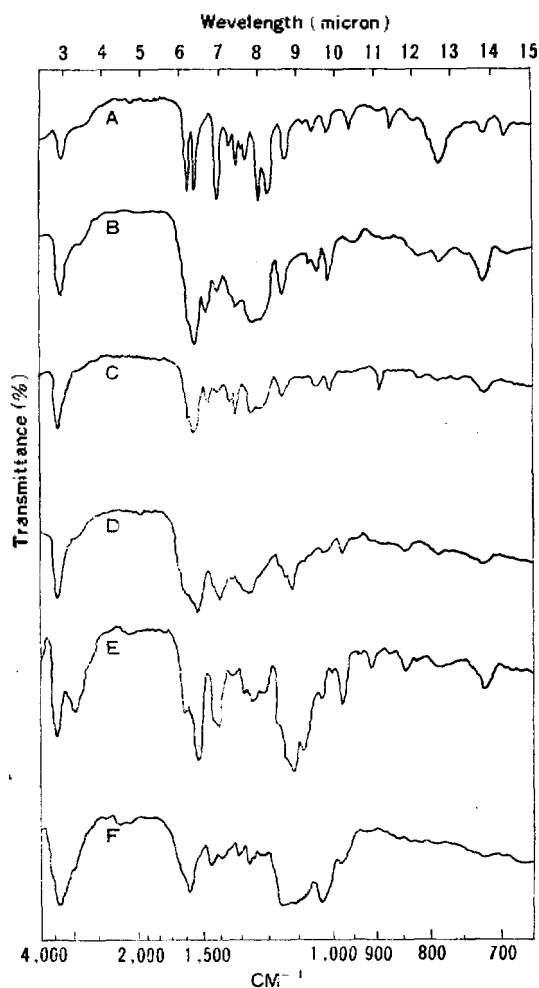


Fig. 4 I.R. absorption spectra of polymers.

A; quinizaleir B; Q-en C; Co-en-Q  
D; Cu-en-Q in D.M.F, E; Cu-en-Q  
in HAc-H<sub>2</sub>O-Et·OH F; Ni-en-Q  
(A, B, C, F; nujolmull)

낮은 진동수 쪽으로 약간 옮겨져 있는데, 이 사실은

Ni-en-Q polymer가 비교적 많은 수의 hydroxyl group을 가지고 있거나 혹은 수화되어 있음을 나타내는 것으로, 앞의 고찰(합성, D. T. A 및 thermogravimetry)과 잘 일치한다.

그리고 cabonyl group의 stretching vibration 때문에 나타나는 peak는  $1620\text{cm}^{-1}$  부근이다<sup>(10)</sup>. 그런데 quinizarin에서는 이 peak가 예민하지만, Q-en, M(II)-en-Q polymer의 spectra에서 이 peak는 흔적으로 나타나거나 완전히 사라진다. 따라서 합성된 polymer에는 carbonyl group이 거의 없어졌다고 믿어진다.

#### 인용문헌

1. F. Robert, L., G.R. Clark and J.N. Coker; *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1827 (1950)
2. R.S. Bottei and J.T. Fangman; *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **28**, 1259 (1966)
3. A.L. Underwood, T.Y. Toribara and W.F. Neuman; *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5597 (1950)
4. Hiroo Inoue, Shigeki Hatashi, et al; *Kogyo Kagaku Zasshi*, **65**, 1622-1626 (1962)
5. C. A. **58**, 7461a (1963) 황경의, 손무룡, ; 본지 **11**, 1 (1967)
6. 오준석 化學과 工業의 進歩; **2**, (No. 1)9 (1962).
7. F. A. Cotton and G. Wilkinson, F. R. S; *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publisher Inc, New York, (1967) p. 187
8. Martel and Calvin; *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, Prentice Hall, New York, (1956) p. 160.
9. L. J. Bellamy; *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, John Wiley and Sons Inc., New York, (1959). p. 98
10. *Ibid*, p. 151.