

2, 5-Diamine 1, 4-Dihydroxybenzene 과 금속(II) 이온이 만드는 Coordination Polymer 에 관하여

서강대학 화 학 과
 오 준 석
 금속연료 종합연구소
 주 경 옥
 (1969. 8. 12 접수)

Study on the Coordination Polymers of Metal(II) Ions with 2, 5-Diamine 1, 4-Dihydroxybenzene

by

Joon Suk Oh*, and Kyun Ok Cho**

* Department of Chemistry, Sogang Jesuit College

** The Research Institute of Mining and Metallurgy

(Received August 12, 1969)

ABSTRACT

A series of metal ion-2,5-diamine 1,4-dihydroxybenzene polymers containing copper(II), nickel(II) or cobalt(II) have been prepared. The structure was postulated on the basis of elementary analysis of polymers.

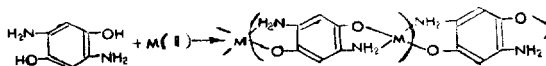
It was found that copper polymer is most likely the coordination polymers by X-ray powder pattern studies. The thermal stability of the polymers was also studied by a simple method, utilizing a thermogravimetric balance. The order of thermal stabilities is Cu(II) > Ni(II) > Co(II). The polymers start to decompose at a relatively low temperature.

서 론

Acid group 인 -OH 와 >C=O 가를 가진 bisbidentate 로 이루어진 coordination polymer 에 관하여는 이미 알려진 바 있으며 quinizarine ethylenediamine 의 선형 유기 중합체인 Schiff base 와 금속 이온 사이의 coordination polymer 에 관하여도 보고된 바 있다.⁽¹⁾ Charles 와 Freiser⁽²⁾는 o-aminophenol 과 2 가 금속이온 사이의 킬레이트 생성 상수등을 연구한 바 있으나, 이 작용기를 2 개 가진 방향족 리간드의 coordination polymer 에 관하여는 알려진 바 없다. 본 연구에서는 이에 속하는 2,5-diamino-1,4-dihydroxybenzene 과 Cu(II), Ni

여 그 성질을 조사하였다.

(II) 및 Co(II) 이온들로 이루어지는 중합체를 합성하



(단 M(II)=Cu(II), Ni(II) 및 Co(II))

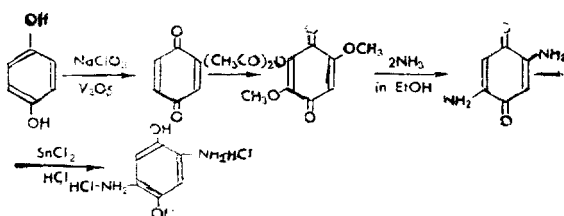
실 험

1. 시약 및 기구

실험에서 사용한 시약은 일급 및 특급시약이며 알코

을 및 디옥산은 재정제하여 사용하였다. D. T. A. 는 Du pont 900 type 를 사용하였으며 X-ray 는 Norelco X-ray 는 diffraction Unit, thermobalance 는 N₂ gas 를 통할 수 있는 furnace 가 가설된 Chemical balance 를 사용 하였다.

2. 리간드의 합성



리간드인 2,5-diamino 1,4-dihydroxybenzene 은 이미 알려진 방법 즉 hydroquinone 을 V₂O₅ 촉매 하에서 NaClO₃로 산화시켜 quinone 을 얻은 후 Knoevenagel⁽³⁾ 의 방법에 따라 -OCH₃ 기를 부가하고 다시 Osman⁽⁴⁾ 의 방법에 의해 -OCH₃ 기를 -NH₂로 치환하였다. 이것을 염산 산성에서 SnCl₂로 환원⁽⁵⁾시킨 후 농축, 여과하여 얻은 앙금을 물에 녹여 활성 탄소로 탈색시킨 후 염화 수소로 재침전시켜 걸러 맑은 염산, 알코올 및 에테르로 씻고 진공건조 하였다.

3. Cu(II) polymer

Cu(C₂H₃O₂)₂ · H₂O(2.0 g, 0.01 mole)을 소량의 물에 녹여 리간드(2.2 g, 0.01 mole)를 녹인 수용액에 실온에서 잘 저으면서 한방울씩 적하하여 생긴 침전을 걸러 물, 알코올 및 에테르로 씻고 진공 건조하였다.

수율 1.5 g (74.9%)

적갈색 물질

4. Ni(II) polymer

Ni(NH₃)₆ Br₂(3.2 g, 0.01 mole)과 리간드(2.2 g, 0.01 mole)를 위 방법과 같이 하여 합성하였다.

수율 1.6 g (81.2%)

암갈색 물질

5. Co(II) polymer

CoCl₂ · 6H₂O(2.3 g, 0.01 mole)을 녹인 용액을 잘 저어 주면서 리간드(2.2 g, 0.01 mole)을 녹인 용액을 서서히 적하 한 후, 0.1 N NH₄OH 로 pH를 9까지 하여 얻은 침전을 물, 알코올 및 에테르로 씻어 진공 건조 하였다.

수율 1.5 g (76.1%)

적갈색 물질

이상과 같이 얻어진 각 금속 polymer 의 원소 분석 결과는 Table 1과 같다.

TABLE I. Analytical Data for Polymers.

	Element	Found(%)	Calcd. %	Metal/Ligand
Cu-polymer	N	14.16	13.89	1 : 1
	Cu	30.43	31.51	
Ni-polymer	N	14.79	12.03	4 : 5
	Ni	25.27	25.67	
Co-polymer	N	17.00	15.02	2 : 3
	Co	23.40	25.08	

결과 및 고찰

1. 리간드 및 polymer 의 합성

합성한 bisbidentate 리간드인 2,5-diamino-1,4-dihydroxybenzene 은 물에 잘 녹으며 수용액 중에서 산화되기 쉽고 염기성에서 일반적인 유기 용매와 물에 녹지 않는 화합물로 분해된다. 0.1N KOH 로 질소기류 중에서 행한 potentiometric titration 에 의한 염의 분자량은 212.1 이었으며 이론치와 잘 일치 하였다. coordination polymer 는 검푸른색의 단단하고 반짝 반짝하는 덩어리고 적갈색을 띤 Cu(II) polymer 와 암갈색의 Ni(II) polymer 는 아주 가는 가루였다. 이것들은 아세톤, 클로로포름, 사염화탄소, 벤젠, 디메틸 포름아미드, 에테르, 알코올 및 물에 녹지 않는다.

2. X-ray

X-ray powder pattern 으로 조사한 결과에 의하면 Cu(II)-polymer 는 high polymer 가 갖는 넓은 두뇌를 가지고 Ni(II) 및 Co(II) polymer 는 amorphous 가 일부분 포함되어 있는 것으로 보였다.

3. 열적 성질

공기중에서 coordination polymer 의 열적 성질을 조사한 결과는 Fig. 1 과 같다. 여기서 시료중 흡착된 물을 미리 제거하기 위하여 100°C 에서 달리고 온도를 상승시키는 도중 무게가 감소하던 그 온도를 유지하고 더 이상 무게 감소가 없을 때 다시 올리는 방법을 썼다. DTA 곡선은 Fig. 2 에 그려 놓았으며, 공기 중에서 유리 구슬을 표준으로 하고 20°C/Min. 로 가열하여 행한 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 리간드는 두번째 흡열 피크에 뒤이어 승화하였으나 중합체는 승화하

지 않았다. 130°C 근방에서 Cu(II)-polymer 만이 나타낸 흡열 피크는 150°C 근방에서 얻어진 Fig. 1의 두 계 감소로 보아 사각평면 구조(dsp^2 bond type)에서 사실은 일그러진 정팔면체 구조(d^2sp^3 bond type) 즉 Jahn-Teller 효과에 의한 elongated Z 축에 물 분자가 있어 이것이 흡착된 물과 달라 이 온도에서 달라간다고 생각된다. Ni(II) 및 Co(II)-polymer 에서는 정팔면체 구조(d^2sp^3 bond type)로서 리간드와 금속이온 간에 이루는 면에 수직되는 Z 축에 위·아래로 물 분자가 상당히 세게 결합된 것이라고 생각된다. Co(II) 착물은 주로 정사면체 구조(sp^3 bond type)를 하나 리간드인 2,5-diamine-1,4-dihydroxybenzene 이 평면구조를 가져야 하므로 outer orbital complex 로서 정팔면체 구조를 가져야 할 것이며 따라서 Z 축에는 물 분자가 같은 세기로 있어야 할 것이다. 한편 Fig. 1 및 2로부터 Cu(II)-polymer 는 330°C 부근에서 분해되나,

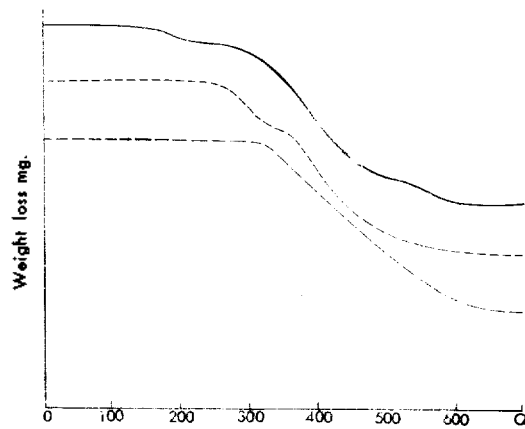


Fig. 1. T. G. A. Curve of Cu(II)-Polymer (-----) Ni(II)-Polymer (.....) and Co(II)-Polymer (——)

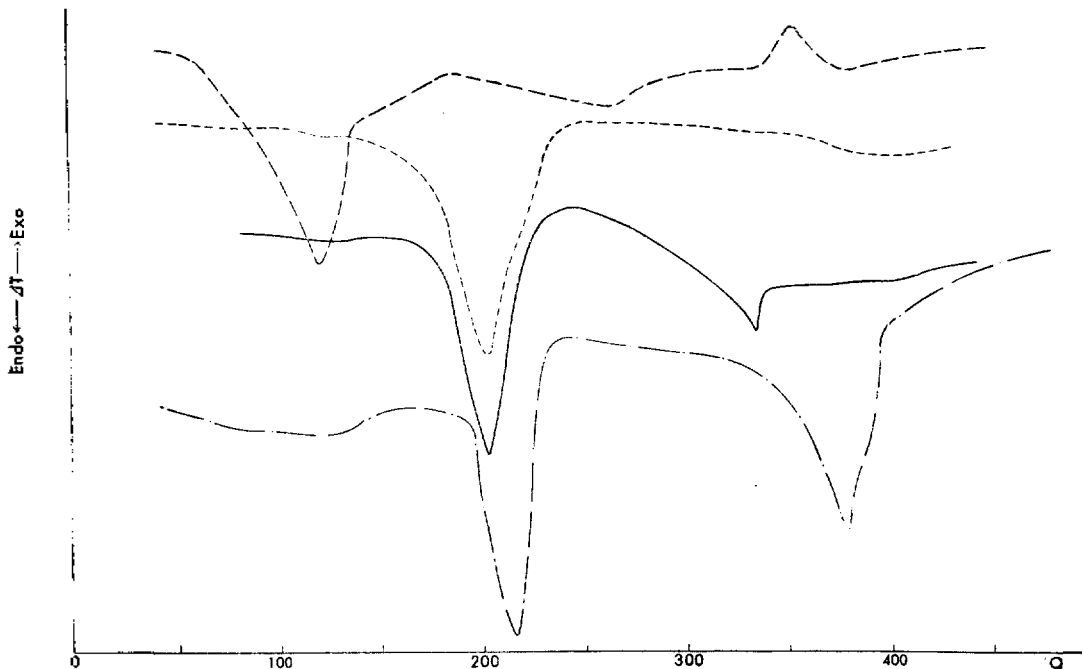


Fig. 2. D. T. A Curve of Free Base (-----), Cu(II)-Polymer (.....) Ni(II)-Polymer (.....) and Co(II)-Polymer (——)

Ni(II) 및 Co(II)-polymer 는 DTA 곡선에서 뚜렷한 분해점이 나타나지 않음에 반하여 thermogram 에서는 각각 250°C 및 300°C 에서 부터 무게 감소란 일으키고 있다.

이상과 같은 결과로 보아 Cu(II)-polymer 는 상당히 분자량이 큰 중합체인 것 같으나 Ni(II) 및 Co(II) polymer 는 작은 중합체인 것 같다. 특히 분석결과로

보아 더욱 이 사실이 확실하다. 열에 대한 안정도는 일반적으로 그렇듯이 Cu(II) > Ni(II) > Co(II)의 순서이나 Co(II)와 Ni(II) polymer 의 차이는 그 중합체 자체가 확실치 않으며 -OH bridge 형의 중합체인 듯 열에 의해 oxolation 반응을 한다고 생각하던 열에 대한 polymer 의 안정도의 순이를 정확히 설명하기 곤란하다.

인용 문헌

- 1) J. S. Oh & W. S. Kwak, *This Journal*, **13**, 29 (1969)
- 2) R. G. Charles & H. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.*, **74** 1385 (1952)
- 3) Knoevenagel, *Ber.*, **34**, 3996 (1901)
- 4) A. M. Osman, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1966 (1957)
- 5) Kehrman, *Ber.*, **30**, 2101 (1897)