

네자리 Schiff Base 리간드의 금속착물에 관한 연구

趙 奇 衡·吳 相 午*·金 燦 浩**

전남대학교 문리과대학 화학과
(1974. 1. 9 접수)

Studies on the Metal Complexes with the Tetradentate Schiff Base Ligand

Ki Hyung Chjo, Sang-Oh Oh* and Chan-ho Kim**

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,
Chonnam National University, Kwangju, Korea

(Received Jan. 9, 1974)

요 약. 네자리 schiff base 리간드는 salicylaldehyde 와 *m*-phenylenediamine 을 Duff-반응 시킴으로써 *N,N*-bis(salicylaldehyde)-*m*-phenylenediimine 을 합성하고 이 리간드와 Cu(II), Ni(II), Co(II) 및 Zn(II) 이온들과의 새로운 착물 Cu(II) (C₂₀H₁₄O₂N₂)·2H₂O, Ni(II) (C₂₀H₁₄O₂N₂)·2H₂O, Co(II) (C₂₀H₁₄O₂N₂)·2H₂O 및 Zn(II)₂(C₂₀H₁₄O₂N₂)·4H₂O 들을 합성하였다. 이들 착물에 대하여 가시부 흡수스펙트럼, 적외선스펙트럼, TGA, X-ray 회절 및 원소분석 결과에 의하여 Cu(II), Ni(II) 및 Co(II) 착물들은 리간드와 금속이 1:1 몰비 및 2 수화물의 6 배위 착물로 주어지며 Zn(II) 착물은 1:2 몰비 4 수화물의 4 배위 착물로 주어짐을 알았다.

Abstract. The tetradentate schiff base ligand, *N,N'*-bis(salicylaldehyde)-*m*-phenylenediimine has been prepared from salicylaldehyde and *m*-phenylenediamine by Duff-reaction.

The schiff base ligand has been reacted with Cu(II), Ni(II), Co(II) and Zn(II) to form new complexes; Cu(II) (C₂₀H₁₄O₂N₂)·2H₂O, Ni(II) (C₂₀H₁₄O₂N₂)·2H₂O, Co(II) (C₂₀H₁₄O₂N₂)·2H₂O and Zn(II)₂(C₂₀H₁₄O₂N₂)·4H₂O.

It seems to be that the Cu(II), Ni(II) and Co(II) complexes have hexacoordinated configuration with the schiff base and two molecules of water, while Zn(II) complex has tetraordinated configuration with the schiff base and four molecules of water.

The mole ratio of tetradentate schiff base ligand to Cu(II), Ni(II) and Co(II) are 1:1 but to Zn(II) is 1:2.

These complexes have been identified by visible spectra, infrared spectra, T. G. A. and elemental analysis.

* Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences, Kyung Pook National University, Taegu, Korea

** Department of Custom Administration, Seoul, Korea

1. 서 론

Schiff base 리간드와 금속(II)들과의 착물은 이미 많은 연구¹⁻⁶가 되었으며 이들에서 페놀의 -OH 기나 schiff base 리간드의 -CH=N- 질

소들은 금속들과 이온결합 및 배위결합함을 보여 주었고 네자리 schiff base로서 2N-2O 형의 리간드와 Cu(II) 착물⁶⁻⁷들의 가시부스펙트럼 및 적외선스펙트럼 분석에 대한 연구는 보고된 바 있다. 본 연구자들은 세자리 schiff base 리간드와 금속(II)착물 연구에 이어서 2O-2N 형의 새로운 네자리 schiff base 리간드로서 *N, N'*-bis(salicylaldehyde)-*m*-phenylenediimine 을 합성하여 이와 Cu(II), Ni(II), Co(II) 및 Zn(II) 착물을 합성하였으며 이들의 성질과 조성 및 가시적인 구조를 원소 분석치와 적외선 및 가시부-자외선 흡수스펙트럼을 측정하여 이미 보고된 2N-2O 형의 Cu(II) 착물과 비교 검토하였으며 이결과 Cu(II), Ni(II) 및 Co(II) 착물의 리간드와 금속 불비는 1:1 이며 2수화물이 배워되는 6 배위 착물을 형성하고 Zn(II) 착물만은 금속과 리간드가 2:1 몰비로 주어지며 4수화물을 갖는 평면 4 배위 착물임을 알았으며 또한 TGA 및 X-ray 측정으로 착물의 분해 감량과 결정상태를 알아 보았다.

2. 실험

시약 및 기구. 모든 시약들은 특급 및 일급 시약들을 사용하였으며 에탄올은 시판의 것을 재증류하여 사용하였다. 가시부, 자외선 흡수스펙트럼 측정은 Hitachi 101형 분광광도계, 적외선스펙트럼 측정은 Beckman IR-33(4000~600 cm^{-1}) 및 JAS Co D 438G형 IR spectrophotometer(4000~400 cm^{-1})을 사용하여 KBr-pellet로 하여 측정하였으며 TGA 측정은 Thermal analyser TG-2B(Simadzu Co)을 사용하였으며 X-ray diffraction은 Generation Moder D-9C인 X-ray diffractometer SG-7로 tablet form으로 측정하였으며 pH 측정은 Metrion-4 pH 미터를 사용하였다.

***N, N'*-bis(Salicylaldehyde)-*m*-Phenylene diimine 의 합성.** 네자리 schiff base 리간드로서 *N, N'*-bis(salicylaldehyde)-*m*-phenylenediimine (SMPD)은 *m*-phenylenediamine 염산염 0.055 mole 을 평량하여 95 % 에탄올 100 ml 에 질소

기체를 통과시키면서 가한 다음에 다시 0.055 mole 탄산나트륨을 소량의 증류수에 용해하여 가하고 약 50 °C로 물중탕위에서 서서히 가온하면서 용해시킨다. 여기에 salicylaldehyde 0.11 mole 을 95 % 에탄올 30 ml 에 용해하여 저어주면서 분액깔대기를 써서 서서히 가하고 환류시키면 담황백색의 판상결정이 석출된다. 이를 걸러 에탄올로 재결정하여 시료로 사용하였다(수득률 95 %, m. p. 105 °C).

분석치 : C, 75.93 %, H, 5.10 %, N, 8.80 %
 $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ 로서의 이론치 : C, 75.5 %, H, 5.0 %, N, 8.85 %

Cu(II), Ni(II), Co(II) 및 Zn(II) 착물의 합성. SMPD 리간드의 0.05 mole 을 평량하여 95 % 에탄올 50 ml 에 용해하고 여기에 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.01 mole 을 10 ml 증류수에 용해하여 서서히 가하고 물중탕위에서 0.1 N NaOH 로 pH 를 7.0 으로 조절하여 환류시킨다. 약 15 분간 반응시키면 녹색의 결정이 석출된다. 이를 걸러 50 % 에탄올로 잘 씻어주고 진공 건조기에서 건조시킨 다음 다시 클로로포름으로 재결정하여 시료로 사용하였다(수득률 99 %, m. p. 121 °C). 같은 방법으로 Ni(II) 착물은 SMPD 0.005 mole 의 95 % 에탄올용액 50 ml 에 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.01 mole 을 10 ml 증류수에 용해하여 서서히 가하고 pH 를 7.0 으로 한 후 15 분동안 물중탕위에서 환류시키면 황록색의 결정이 석출된다. 이를 걸러 50 % 에탄올로 잘 씻고 다시 클로로포름으로 재결정하여 진공건조기에서 건조시킨 것을 시료로 사용하였다(수득률 85 %, m. p. 115 °C). Co(II) 착물은 SMPD 0.05 mole 의 95 % 에탄올 용액 50 ml 에 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.01 mole 을 10 ml 증류수에 용해하여 Cu(II), Ni(II)와 같은 방법으로 황적색의 결정을 얻어 클로로포름으로 재결정하여 시료로 사용하였다(수득률 88 %, m. p. 135 °C).

Zn(II) 착물도 같이 SMPD 0.005 mole 의 95 % 에탄올용액 50 ml 에 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.01 mole 을 10 ml 증류수에 용해하여 위와 같은 방법으로 옅은 녹색의 결정을 얻어 클로로포름으로 재결정하여 시료로 사용하였다(수득률 80

Table 1. Analytical data of complexes.

Complexes	N (%)		Metal (%)		H ₂ O (%)	
	Calcd.	Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found
Cu(II) (C ₂₀ H ₁₄ O ₂ N ₂)·2H ₂ O	6.79	6.75	15.40	15.32	8.74	8.00
Ni(II) (C ₂₀ H ₁₄ O ₂ N ₂)·2H ₂ O	6.88	6.85	14.42	14.39	8.88	8.50
Co(II) (C ₂₀ H ₁₄ O ₂ N ₂)·2H ₂ O	6.87	6.70	14.44	14.43	8.84	8.50
Zn(II) ₂ (C ₂₀ H ₁₄ O ₂ N ₂)·4H ₂ O	5.41	5.00	25.68	25.30	13.92	13.00

%, m. p. 129 °C).

착물의 분석. 위에서 합성한 착물들을 진공 건조기 (80 °C 항온)에서 건조시킨후 Cu(II), Ni(II), Co(II) 및 Zn(II)의 금속 정량은 각 착물 0.1g 을 평량하여 진한황산 10 ml에 용해하여 가열 분해시킨 다음 냉각하여 증류수로 불려 EDTA 법⁸으로 정량하였다. 수분 측정은 각 착물 1g 를 평량하여 105 °C로 진공 건조기에서 가온하여 항량된 무게 감소량으로 알아 보았으며 또한 TGA 측정치의 무게 감소량으로 분석하였다. 질소 정량은 각 착물 0.1g를 평량하여 Kjeldahl 법⁹으로 분석하였다.

이들의 결과치를 Table 1에 이론치와 더불어 나타냈다. 가시부스펙트럼은 각 착물 일정량을 평량하여 95% 에탄올에 2.0×10⁻⁴F 용액으로 하여 석영용기 (10 mm)을 사용하여 최대 흡수파장 (λ_{max})과 흡광도를 측정하여 Table 2에 나타냈다.

적외선 스펙트럼은 각 착물 일정량을 KBr-

pellet로 하여 측정된 결과를 Table 3 A, B에 나타냈다. TGA 측정은 sample moder; Pt operating condition으로는 cut put(initial); 42~45 V(A, P, P 10 °C/min), chart speed; 10 mm/min으로, 하여 측정된 결과를 Table 4에 나타냈다.

Table 2. Visible spectra of complexes.

Complexes	λ _{max} (mμ)	log ε
Cu(II) (SMPD)·2H ₂ O	290	1.40
	347	0.92
Ni(II) (SMPD)·2H ₂ O	275	1.24
	340	0.55
Co(II) (SMPD)·2H ₂ O	300	1.35
	360	0.90
Zn(II) ₂ (SMPD)·4H ₂ O	270	1.25
	328	0.24

Solvent: EtOH (2.0×10⁻⁴F)

Table 3.

(A). IR Spectra of ligand and Cu(II) complexes in cm⁻¹

SMPD	SED	SED-Cu(II)	SMPD-Cu(II)	Assignment
3400 V, S, b	3400 S, b	3400 S, b	3650 S, b 3340 V, S	ν _{OH} (in Hydrate) ν _{C-N}
3300 S, b	3340 m 3300 m, b 2890 S 2700 m 2650 m, b	3050 W, Sh 2950 W, Sh	3050 m, b	ν _{OH} (in phenol) ν _{C-H}
2350 S, b	2340 m, Sh			

1620	<i>V, S</i>	1630	<i>V, S</i>	1645	<i>V, S</i>	1605	<i>V, S</i>	Phenyl ring (*)
1590	<i>S</i>	1605	<i>S</i>	1630	<i>V, S</i>	1582	<i>V, S</i>	amide I
				1598	<i>S</i>			
1565	<i>V, S</i>	1570	<i>V, S</i>	1525	<i>S</i>	1528	<i>V, S</i>	ν_{C-N}
1500	<i>S</i>	1490	<i>V, S</i>	1470	<i>S</i>	1480	<i>m</i>	amide II
1460	<i>S</i>	1455	<i>S</i>	1450	<i>V, S</i>	1460	<i>V, S</i>	ν_{C-H} (a) (b)
1410	<i>m, b</i>	1412	<i>S</i>	1425	<i>m</i>	1440	<i>V, S</i>	
				1385	<i>S</i>	1380	<i>S</i>	
1380	<i>S</i>	1380	<i>m</i>	1350	<i>S</i>	1355	<i>W</i>	ν_{C-H} (c)
1335	<i>S</i>	1370	<i>m</i>	1335	<i>S</i>	1322	<i>S</i>	
1315	<i>W</i>							
		1310	<i>m</i>	1300	<i>S</i>			$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (d)
1285	<i>V, S</i>	1280	<i>V, S</i>	1237	<i>m</i>	1275	<i>S</i>	O-Subst, Phenyl (*)
						1248	<i>W</i>	
1235	<i>W</i>	1240	<i>S</i>	1190	<i>V, S</i>	1200	<i>S</i>	Chelat ν_{C-O} (e)
		1215	<i>S</i>					
1192	<i>V, S</i>	1195	<i>S</i>	1140	<i>V, S</i>	1145	<i>V, S</i>	C-H(Bend. Vib) (f)
1155	<i>m</i>	1145	<i>V, S</i>	1124	<i>S</i>	1125	<i>W, Sh</i>	O-2 Subst, phenyl (*)
1140	<i>m</i>							
1130	<i>W, Sh</i>					1100	<i>W</i>	<i>m</i> -phenylene
1105	<i>m</i>	1110	<i>S</i>	1082	<i>m</i>	1085	<i>m</i>	Chelat ν_{C-O} (g)
		1048	<i>V, S</i>	1050	<i>S</i>			
1030	<i>m</i>	1015	<i>S</i>	1025	<i>W</i>	1025	<i>m</i>	C-H(Bend. Vib)
995	<i>W</i>	975	<i>S</i>	975	<i>S</i>	975	<i>S</i>	O-2 Subst, phenyl (*) C-H(Bend. Vib) (h)
975	<i>S</i>	930	<i>m</i>	950	<i>S</i>	925	<i>W</i>	
950	<i>W</i>			930	<i>m</i>	900	<i>W</i>	
935	<i>W</i>							
910	<i>W</i>			905	<i>S</i>			
882	<i>S</i>	895	<i>m</i>	850	<i>S</i>	880	<i>W, Sh</i>	δ_{C-H} (in plane)
						865	<i>S</i>	
850	<i>S</i>	850	<i>V, S</i>	782	<i>m</i>	850	<i>W, Sh</i>	
820	<i>S</i>					830	<i>W</i>	
785	<i>S</i>	768	<i>m</i>			785	<i>m</i>	O2-Subst, phenyl (*) metal-chelat (i)
760	<i>W, Sh</i>	740	<i>V, S</i>			750	<i>V, S</i>	
				745	<i>S</i>			
750	<i>V, S</i>			730	<i>S</i>	690	<i>S</i>	
735	<i>W, Sh</i>			635	<i>m</i>			
				610	<i>S</i>			
680	<i>S</i>	640	<i>S</i>			595	<i>W</i>	δ_{C-H} (out of plane) metal-chelate
650	<i>W</i>					575	<i>W</i>	
615	<i>W</i>	588	<i>m</i>	565	<i>S</i>	535	<i>m</i>	
						520	<i>m</i>	
578	<i>W</i>	480	<i>m</i>	495	<i>m</i>	485	<i>W</i>	
						450	<i>W</i>	
483	<i>S</i>	465	<i>m</i>	460	<i>S</i>	450	<i>W</i>	
		425	<i>m</i>	440	<i>m</i>	400	<i>W</i>	

(B). IR Spectra of Ni(II), Co(II), Zn(II) complexes in cm^{-1}

SMPD-Ni(II)		SMPD-Co(II)		SMPD-Zn(II)		Assignment
3700	<i>S</i>			3700	<i>S</i>	ν_{OH} (in hydrate)
3650	<i>m, b</i>	3600	<i>S, b</i>	3650	<i>m, b</i>	
				3300	<i>m, b</i>	
3080	<i>m</i>			3040	<i>m</i>	ν_{OH} (in phenol) (^c) or $\nu_{\text{C-H}}$
3050	<i>m</i>	3080	<i>S, b</i>			
2950	<i>m</i>	2950	<i>m</i>	3000	<i>m</i>	
2820	<i>m, b</i>					
1980	<i>m, b</i>			2350	<i>m, b</i>	$\nu_{\text{C-H}}$
1650	<i>V, S</i>			1620	<i>V, S</i>	Phenylrin ³ (^c) amide I (^b)
1620	<i>V, S</i>	1585	<i>V, S</i>	1599	<i>V, S</i>	
1580	<i>V, S</i>	1555	<i>V, S</i>	1545	<i>V, S</i>	
1510	<i>V, S</i>	1505	<i>S</i>	1500	<i>S</i>	$\nu_{\text{C-N}}$ (^c) amide II (^b)
1485	<i>V, S</i>	1460	<i>S</i>	1475	<i>V, S</i>	
1445	<i>S</i>	1440	<i>S</i>	1455	<i>V, S</i>	$\nu_{\text{C-H}}$ (^c) (^b)
1390	<i>S</i>	1410	<i>V, S</i>	1400	<i>V, S</i>	
1365	<i>V, S</i>	1360	<i>V, S</i>	1365	<i>S</i>	
1325	<i>S</i>	1325	<i>S</i>	1340	<i>S</i>	$\nu_{\text{C-H}}$ (^b)
1290	<i>m</i>	1295	<i>V, S</i>	1299	<i>S</i>	
1240	<i>S</i>	1235	<i>W</i>	1265	<i>m</i>	O-2 Subst. Phenyl (^c) Chelat $\nu_{\text{C-O}}$
1225	<i>m, b</i>	1255	<i>m</i>	1200	<i>S</i>	
		1175	<i>m</i>			C-H (Bend. Vib)
1190	<i>V, S</i>	1160	<i>S</i>	1165	<i>V, S</i>	
		1125	<i>V, S</i>	1145	<i>m</i>	
		1105	<i>S</i>	1110	<i>m</i>	
1070	<i>S</i>	1055	<i>m</i>	1050	<i>S</i>	Chelat $\nu_{\text{C-O}}$ C-H (Bend. Vib)
1010	<i>S</i>	1005	<i>S</i>	1020	<i>W</i>	
970	<i>S</i>	975	<i>m</i>	990	<i>S</i>	O-2 Subst. Phenyl
930	<i>S</i>	950	<i>S</i>	945	<i>W</i>	
890	<i>m</i>					$\delta_{\text{C-H}}$
875	<i>S</i>	900	<i>m</i>	880	<i>S</i>	
855	<i>m</i>					
		840	<i>S</i>			Metal-chelate
830	<i>S</i>	810	<i>m</i>	845	<i>m</i>	
790	<i>V, S</i>					O-2 Subst. Phenyl
745	<i>S</i>	732	<i>V, S</i>	770	<i>V, S</i>	Metal-chelate
700	<i>m</i>	670	<i>S</i>	705	<i>S</i>	

^a) Reference (11), ^b) Reference (6,7) *S*; Strong, *m*; middle, *w*; weak, *b*; broad *S*_h; Shoulder.

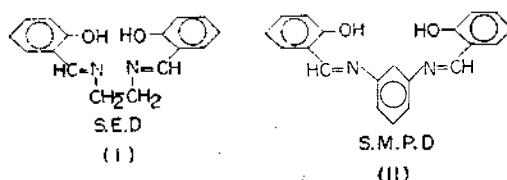
Table 4. TGA data of the complexes.

Cu(II) (SMPD) · 2H ₂ O					
Temp.	80	220	370	560	Residue weight
무게감량(%)	8.1	16.0	58.5	17.4	
Ni(II) (SMPD) · 2H ₂ O					
Temp.	80	110	180	320	450
무게감량(%)	9.3	8.4	63.5	17.8	
Co(II) (SMPD) · 2H ₂ O					
Temp.	80	110	230	400	Residue weight
무게감량(%)	10.3	71.5	18.2		
Zn(II) ₂ (SMPD) · 4H ₂ O					
Temp.	80	130	300	450	Residue weight
무게감량(%)	13.6	5.46	3.18		

결과 및 고찰

네자리 schiff base로서 *N, N'*-bis(salicylaldehyde)-*m*-phenylenediamine의 합성은 잘 알려진 Duff 반응¹⁰으로 하였으나 *m*-phenylene diamine 염산염은 에탄올에 잘 용해되지 않으므로 소량의 중류수에 탄산나트륨을 용해한 수용액을 당량만큼 가하거나 수산화나트륨용액을 질소 기체를 통과시키면서 당량만큼 가하여 합성한것은 같은 생성물이 얻어지는데 전자가 좀 수득율이 적었다. 그리고 이미 알려진 네자리 schiff base 리간드로써 Tanaka 들에 의해서 연구된 2N—2O 형의 *N, N'*-bis(salicylaldehyde)-ethylenediamine (SED)을 합성하여 같은 실험 조건하에서 비교하여 보았다. 이들의 구조는 IR spectrum (Table 3 A)에서 보여진 바와 같이 SMPD와 SED의 스펙트럼의 파수띠가 다르게 나타나는 것은 ethylenediamine 대신 *m*-phenylenediamine의 치환에 의한 결과이며 또한 SED의 —CH₂—CH₂—진동 피크가 SMPD에서는 나타나지 않는 대신 1140~1130 cm⁻¹, 820~785 cm⁻¹ 및 685 cm⁻¹에서 *m*-phenylenediamine에 의한 피크가 나타남을 볼 수 있다.

원소 분석치와 IR data에서 *m*-phenylenediamine과 salicylaldehyde는 1:2 몰비로 반응하여 SED와 같은 2N—2O형의 네자리 schiff base로 주어지며 이들의 구조는 다음과 같은 (I), (II)로 비교 할 수 있다.

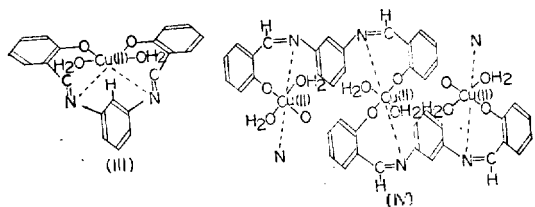


Cu(II) (SMPD) · 2H₂O 착물은 이미 연구 보고된 Cu(II) (SED) 착물을 합성하여 비교하여 보았다. Cu(II) (SMPD) · 2H₂O의 원소분석 (Table 1)과 더불어 2수화물임을 더욱 알아 보기 위하여 TGA (Table 4) 측정결과 80°~220°C 사이에서 8.1% (이론치 8.74%)의 감량이 주어지는 것을 보았으며 560°C에서의 감량은 Cu₂O의 이론치 17.37%와 근사한 값이었다. 또한 Table 3 A에 Cu(II) (SED)와 Cu(II) (SMPD) · 2H₂O 착물에 대한 IR 값의 자료에서 Cu(II) (SMPD) · 2H₂O 착물은 ν_{OH}(in hydrate)가⁽¹²⁾ 3650 cm⁻¹에서 strong broad 하게 나타나고 있다. ν_{OH}(in phenol)에서는 쿨레이트 범으로써 3300 cm⁻¹에서의 피아크는 나타나지 않으며 이는 Cu(II) (SED)와 비슷하다. Schiff base ν_{C=N}는 배위결합됨으로써 1565 cm⁻¹에서 1528 cm⁻¹로 주어짐은 Cu(II) (S.E.D)와 비슷하게 나타난다. 그외의 IR—피아크는 거의 비슷하게 주어지나 Cu(II) (SMPD) · 2H₂O에서는 750, 690, 535 및 520 cm⁻¹에서 금속-리간드 착물의 stretching peak가 나타나고 있다. 또한 이들의 X-ray 회절 측정으로 모두 결정형을 알았으며 Cu(II) (SMPD) · 2H₂O의 가시부—자외선 흡수 스펙트럼 (Table 2)은 2.0 × 10⁻⁴ F에 탄을 용액에 대한 최대 흡수파장과 흡광도를 측정한 결과인데 290 mμ와 347 mμ에서 관찰되는 흡수파장은 흡광도가 큰 값을 가지며 다른 schiff base 리간드의 Cu(II) 착물을 참작하여 d-π* 전하전이 때문 생각된다.

이는 Cu(II) (SED)에서 보다 단파장에서 주

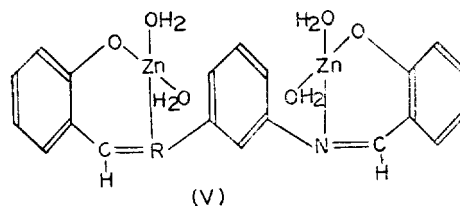
어진다. 더욱 이들의 묽은 용액에 대한 몰비법과 연속변화법의 분광광도계의 흡수실험으로 리간드와 금속은 1:1 몰비로 주어짐을 다시 한번 확인하였다. pH에 의한 착물 형성은 1.5에서부터 착물이 이루어지나 3.5까지는 수득율이 적고 pH 3.5~8.0에서는 95~99% 이상의 수득율로 얻어짐을 보았다. 또한 이 착물은 물에는 거의 녹지 않으나 에탄올, 메탄올, 벤젠, 클로로포름 및 아세톤들의 유기용매에는 어느 정도 녹는다.

이상에서 본 연구자들은 다음 (III) 및 (IV) 구조로 가상되는 6배위 착물임을 가상할 수 있으며 여기서 (III) 구조에서 Cu(II) 금속 바로 밑에 주어지는 H와의 입체적인 장애는 Cu(II) (SED)와 비교하여 IR—피이크가 비슷한 점으로 보아 같은 구조라 본다면 Jahn-Teller effect에 의한 distorted planar form의 착물이라 볼 수 있으며 그렇지 않으면 (IV) 구조와 같은 Cu(II) (SMPD)₂형의 6배위 착물이라 생각된다. 여하튼 이는 2수화물로 주어지는 6배위 결합착물이라 볼 수 있다. 같은 방법으로 Ni(II), Co(II), 및 Zn(II) 착물을 합성하여 보았다.



이들 착물은 pH 5.0 이상에서 이루어지나 수득율이 비교적 적고 pH 7.0에서 80% 이상의 수득율이 주어진다. Cu(II) 착물과 같이 IR (Table 3 B) 실측자료와 원소 분석치 (Table 1) 및 TGA (Table 4)에서 Ni(II)와 Co(II) 착물은 금속과 리간드의 몰비는 1:1이며 2수화물로 주어짐을 볼 수 있으며 착물을 이름으로써 ν_{OH} (in hydrate)가 3700~3600 cm^{-1} 에서 관찰되며 ν_{OH} (in phenol)은 착물을 이름으로써 나타나지 않으며 $\nu_{C=N}$ 는 1510~1505 cm^{-1} 에서 나타난다. TGA 측정에서 Ni(II) (SMPO)·2H₂O와 Co(II) (SMPD)·2H₂O 착물의 수화물은 80~110°C 사이에서 9.3% (이론치 8.84%)와 10.3% (이론

치 8.84%)로서 좀 차이를 가지나, 이는 흡수성이 있는 것으로 보며 400°C 이상에서의 잔량은 17.8% (NiO로서의 이론치 18.35%)와 18.2% (CoO로서의 이론치 18.4%)는 대략 이론치와 비슷하다. Table 2의 가시부, 자외선흡수스펙트럼은 Cu(II) (SMPD)·2H₂O와 비슷하다. 이로써 이들의 가상적인 구조는 (III)과 같은 2수화물을 갖는 6배위 착물이라 볼 수 있다. 그러나 Zn(II) 착물은 원소 분석치 (Table 1)와 TGA (Table 4)에서 금속과 리간드는 2:1 몰비의 4수화물의 착물로서 주어지고 Table 3 B의 IR 스펙트럼의 차는 모두 비슷하나 리간드의 ν_{OH} (in phenol)가 착물화함으로써 3300 cm^{-1} 에서 약하게 관찰되는 것은 수화물의 stretching 피이크라 볼 수 있으며 o-2 substituted stretching 피이크 990 cm^{-1} 와 금속 배위의 stretching peak로서 770과 705 cm^{-1} 가 다른 금속착물들 보다 높은 파수에서 강하게 주어진다. TGA 측정은 80~130°C에서 수화물은 13.6% (이론치 13.92%)와 450°C에서의 잔량은 31.8% (Zn₂O₂로서의 이론치 31.47%)로서 주어지며 가시부, 자외선흡수스펙트럼은 다른 착물들보다 적은 파장에서 d-p*의 전하이동 흡수대가 나타나고 있다. 이와 같은 결과로서 Zn(II)₂(SMPD)₂·4H₂O의 가상적인 구조는 (III) 및 (IV)와는 다른 (V) 구조와 같은 4배위 결합착물이 아닌가 본다.



Cu(II) 착물과 같이 Ni(II), Co(II), Zn(II) 착물의 X-ray 회절 측정에 의하여 결정형임을 볼 수 있었다. 그리고 이는 물에는 녹지 않으나 다른 유기용매에는 어느 정도 녹는다. 더욱 이들의 실험으로 이들 Cu(II), Ni(II), Co(II) 및 Zn(II) 이온들이 들어있는 혼합용액에서 pH 1.5~4.5 범위에서 Cu(II) 이온만을 선택 침전시키는 침전제로서 SMPD 리간드가 이용될 수 있음을 알 수 있었다.

끝으로 이 실험은 일부 문교부 연구조성비의 도움으로 하였음을 밝히고 대한중석의 吳浚錫 박사의 조언을 진심으로 감사드립니다.

Reference

1. P. Feiffer. *et al.*, *J. Prakt Chem.*, **149**, 217 (1937).
2. M. Yamaguchi, *J. Chem. Soc. Japan*, **74**, 26 (1954).
3. Y. Muto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**(9), 1242 (1960).
4. Heiziro Ozima, *J. Chem. Soc. Japan*, **88**(3), 329~333(1967).
5. Kayohara Isagai, *J. Chem. Soc. Japan*, **83**(4), 447~450(1962).
6. T. Tanaka, *J. Chem. Soc. Japan*, **83**(11), 1179 (1962).
7. T. Tanaka, *J. Chem. Soc. Japan*, **81**(7), 1014 (1960).
8. 上野景平著. "Chelate 滴定法" 南江堂, 1960.
9. I. M. Kolthoff and E. B. Sandello, "Textbook of Quantitative Inorg Analysis," Macmillan Co., 1952.
10. J. C. Duff, *J. Chem. Soc.*, 547(1941).
11. K. Ueno and A. E. Martell, *J. Phys. Chem.*, **60**, 270(1956).
12. I. R. S. C. T., Published by Heyden and Son Limited.