

고분자-금속착물 (제 2 보). 몇가지 Ni(II)-Polyethyleneimine 착물의 촉매활성도

朴正學 · 曹泰燮

嶺南大學校 理科學 化學科

(1981. 9. 3 접수)

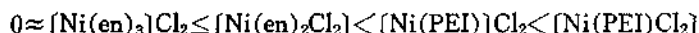
Polymer-Metal Complexes(II). Catalytic Activity of Some Ni(II)-Polyethyleneimine Complexes

Jung Hag Park and Tae Sub Cho

Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 632, Korea

(Received Sept. 3, 1981)

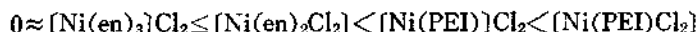
요 약. 두 가지의 팔면체형 Ni(II)-polyethyleneimine(PEI) 착물, [Ni(PEI)]Cl₂ 및 [Ni(PEI)Cl₂]를 합성하여 과산화수소 분해반응에서 이들 착물의 촉매활성도를 조사하고, 유사한 구조를 한 ethylenediamine 착물, [Ni(en)₃]Cl₂ 및 [Ni(en)₂Cl₂]의 촉매활성도와 비교해 본 결과, 다음과 같은 순서로 촉매 활성도가 증가함이 관찰되었다 :



가시선 및 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하여 두 가지 Ni(II)-PEI 착물의 구조를 조사하여 본 결과 이들 착물의 촉매활성도는 배위자와 Ni(II)이온사이의 결합세기에 의존함을 알수 있었다.

ABSTRACT. Two types of Ni(II)-polyethyleneimine(PEI) complexes, [Ni(PEI)]Cl₂ and [Ni(PEI)Cl₂] were synthesized and their catalytic activities in the decomposition reaction of hydrogen peroxide were investigated.

For the purpose of comparison, the corresponding monomeric complexes, [Ni(en)₃]Cl₂ and [Ni(en)₂Cl₂] were also prepared; it was observed that their activities increase in the following order:



On the basis of structural analysis by means of visible and infrared spectroscopy, the catalytic activity of these Ni(II)-PEI complexes is assumed to depend on the bond strength between the ligand and the nickel ion.

1. 서 론

고분자-금속착물(polymer-metal complex)은 고분자 배위자의 polymeric effect와 polyelectrolyte로서의 성질을 동시에 가질수 있으므로 단위분자 배위자(monomeric ligand)를 갖는 착물과는 촉매작용에 있어 다른 효과를 나타낼 것으로 생각된다.

고분자-금속착물의 합성과 과산화수소 분해반응에서의 촉매작용에 관한 보고는 poly(β -dike-

tone)-Cu¹, poly(β -ketoester)-Cu², poly(methacrylacetone)-Cu³, poly(acrylhydroxamic acid)-Cu^{4,5}, poly(ethyleneimine)-, poly(acrylic acid)-, poly(methacrylic acid)-Fe⁶, poly(4-vinylpyridine)-Co⁷, 여러가지 poly(amino acid)-Cu⁸ 및 RNA-, DNA-Cu⁹ 등 여러가지가 있는데, 고분자-금속착물이 물이나 다른 유기용매에 잘 녹지 않으므로 불균일계에서의 촉매활성도를 조사한 것이 거의 전부이다.

본 연구에서는 물에 녹는 Ni(II)-polyethyle-

neimine(PEI) 착물을 새로이 합성하여 균일계 수용액에서 과산화수소의 분해반응에서의 촉매 활성도를 조사하고 단위분자 배위자인 ethylenediamine(en)을 갖는 Ni(II) 착물, $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ 와 $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ 의 촉매활성도와 비교하고, 고분자-금속착물의 구조와 촉매활성도 사이의 관계를 논의하고자 한다.

2. 실험

시약. Polyethyleneimine은 일본 Tokyo Kasei 제특급시약(PEI, MW \approx 40,000, 30% 수용액)을 필요량 취하여 acetone으로 여러번 재침전시켜 정제한 뒤, 60°C의 진공건조기에서 하루동안 건조시킨뒤 바로 사용하였다. 무수 ethanol(독일 Ridel-De Haën Ag 계, 특급시약), H_2O_2 (일본 Katayama 계, 28%) KMnO_4 (독일 Merck 계 특급시약), H_2SO_4 (일본 Junsei 계 일급시약)은 그대로 사용하였으며, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 일본 Wako 계 일급시약을 알려진 방법으로 정제하여 사용하였다.¹⁰

Ni(II) 착물의 합성. $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ 와 $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ 는 State¹¹의 방법으로 합성하였으며, Ni(II)-PEI 착물은 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10⁻³ 몰을 20 ml의 무수 ethanol에 녹인 용액을 환류냉각기와 적하 깔때기를 장치한 100 ml flask에 넣고 물중탕에서 75°C로 가열하면서, PEI 4 \times 10⁻³ 몰 (또는 7 \times 10⁻³ 몰) (이상 단위체의 몰수)을 40 ml의 무수 ethanol에 녹인 용액을 적하깔때기를 통하여 천천히 가한다음 30분 동안 반응시켰다.

생성된 침전물(PEI/Ni(II) 몰비가 4인 경우 연청록색, 몰비가 7인 경우 연보라색)을 여과하고 뜨거운 무수 ethanol로 세번 씻은 다음 110°C의 건조기에서 건조시켰다. 생성된 착물

은 흡습성이 매우 큰 무정형 고체였다.

적외선 및 가시선 흡수스펙트럼의 측정. 적외선 흡수 스펙트럼은 KBr disk로 만들어 Hitachi Infrared Spectrometer Model 260-30을 사용하여 측정하였으며, 가시선 흡수스펙트럼은 Shimadzu Digital Double-Beam spectrophotometer UV-210 A를 사용하여 수용액속에서 측정하였다.

과산화수소 분해반응에서 Ni(II) 착물의 촉매 활성도 측정. 0.1136 몰/l H_2O_2 용액 6.6 ml (0.75 밀리몰), 인산염 완충용액 (pH 7.00) 10 ml, 1 \times 10⁻⁴ 몰의 Ni 원자를 포함하는 Ni(II) 착물을 섞어 녹인 다음 증류수로 묽혀 전체 부피가 100 ml가 되게 한다.

혼합물을 40 \pm 0.01°C의 항온조에서 방치하면서 일정한 시간 간격으로 5 ml씩 취해 낸 다음 9NH₂SO₄ 용액 10 ml를 가하여 H_2O_2 의 분해를 정지시키고 10⁻²N KMnO_4 용액으로 남아있는 H_2O_2 를 적정하였다.

3. 결과 및 고찰

Ni(II)-PEI 착물의 합성 및 구조. PEI/Ni(II) 몰비를 4 또는 7로 하여 Ni(II)-PEI 착물을 합성한 결과를 Table 1에 수록하였다.

얻어진 두 가지 Ni(II)-PEI 착물의 구조를 알아보기 위하여 가시선 및 적외선 스펙트럼을 조사하여, 유사한 구조를 가진 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ 및 $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ 와 비교한 결과를 Table 2 및 Table 3 (Fig 1)에 수록하였다.

Table 2에서 보면, 가시선 영역에서 일어나는 두 가지 Ni(II)-PEI 착물의 d-d 전자전이의 흡수양상과 흡수극대가 각각 $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ 와 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ 의 그것과 유사한 것으로 보아, 얻어진

Table 1. Preparation of Ni(II)-PEI complexes.

Exp. No.	PEI/Ni(II) mole ratio	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	PEI (g)	Yield (g)	Ni content ^a (%)	Degree of coordination ^b (%)
C 1	4	0.24	0.18	0.29	15.03	77.2
C 2	7	0.24	0.30	0.26	11.19	73.9

^a The values of nickel content were obtained by gravimetric analyses; ^b The value of degree of coordination is the mole percentage of the complex per 4 (or 6) monomer unit of PEI; it is calculated from the nickel content.

Table 2. Visible absorption spectral bands of nickel(II) complexes.

Compound	No. of nitrogens coordinated	λ_{\max} of transitions(nm)	
		${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$
$(\text{Ni}(\text{en})_3)\text{Cl}_2$	6	541	347
$(\text{Ni}(\text{en})_2)\text{Cl}_2$	4	559	356
$(\text{Ni}(\text{PEI}))\text{Cl}_2^a$	6	547	358
$(\text{Ni}(\text{PEI})_2)\text{Cl}_2^b$	4	560	362

^a Product of Exp. C2 in Table 1; ^b Product of Exp. C1 in Table 1.

Table 3. Important infrared absorption bands of ligands and nickel (II) complexes.

Compound	ν_{NH}	ν_{CH}	δ_{CH_2}	$\nu_{\text{C-N}}$ skeletal	$\Delta\nu_{\text{skeletal}}^a$
$(\text{Ni}(\text{en})_3)\text{Cl}_2$	3290s, 3240s, 3160s	2945m, 2880m	1451m	1024s	68
$(\text{Ni}(\text{en})_2)\text{Cl}_2$	3290s, 3240s, 3156s	2945m, 2875m	1448m	1028s	64
$(\text{Ni}(\text{PEI}))\text{Cl}_2$	3360-3240s, bd	2920w, 2870w	1450m	1048s, 1110m	62
$(\text{Ni}(\text{PEI})_2)\text{Cl}_2$	3360-3240s, bd	2920w, 2870w	1450m	1053s, 1110m	57
en	3358s, 3279s, 3165s	2945s, 2880s	1450m	1092s	—
PEI	3360s, 3280s	2920s, 2870s	1450m	1110s	—

^a Shifts by coordination with a nickel atom, for example; $1092-1024=68$ and $1110-1048=62$. *s=strong, bd; broad, m; medium, w; weak.

두 가지 Ni(II)-PEI 착물의 구조는 둘다 팔면체 구조를 가지며, 실험번호 C1의 생성물(Table 1 참조)은 $(\text{Ni}(\text{PEI})_2)\text{Cl}_2$ 로서 Ni(II) 이온의 6개의 배위자리중 4자리에 PEI의 단위체의 N원자가 배위하고, 나머지 두 자리에는 Cl 이온이 trans 위치에¹² 배위한 구조이며, 실험번호 C2의 생성물(Table 1 참조)은 $(\text{Ni}(\text{PEI}))\text{Cl}_2$ 로서 Ni의 6개의 배위자리에 모두 PEI의 단위체의 N원자가 배위한 구조임을 알수 있다.

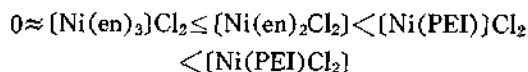
Table 3에 배위자와 착물의 몇가지 적외선 흡수띠를 수록하였다.

착물의 N-H 신축진동의 흡수진동수는 배위자 자체의 그것에 비해 낮은 진동수쪽으로 이동되었는데, 이는 N의 비공유 전자쌍이 Ni 원자에 배위되어 N-H 결합세기가 약화됨으로써 나타나는 변화이다.¹³ C-H 신축진동의 진동수는 배위자 자체와 착물이 된 경우 차이가 없으나, 착물이 된 경우 그 흡수세기가 현저히 줄어드는 경향이 보였다. C-C-N 골격신축진동에 의한 흡수는 Ni 원자에 N원자가 배위됨으로써, N-H 결합의 경우와 마찬가지로 C-N 결합세기가 약화되어 $57\sim 68\text{ cm}^{-1}$ 정도로 크게 낮은 진동수쪽 이동이 일어

났다. N-H 신축진동의 흡수와는 달리 이 C-C-N 골격 신축진동의 흡수는 그 흡수세기가 세고, 흡수띠가 예리하여 최대흡수 진동수를 찾기 쉽고, 이 낮은 진동수쪽이동으로부터 Ni 원자와 배위자 사이의 결합세기를 간접적으로 추정하는데 사용할 수 있다.

과산화수소 분해반응에서 Ni(II)착물의 촉매 활성도 측정. Fig 2에 여러가지 Ni(II) 착물에 의한 과산화수소 분해반응의 속도곡선을 나타내었다.

Fig 2에서 보듯이 촉매활성도는 다음과 같은 순서로 증가함이 관찰되었다 :



NiCl_2 , PEI 및 en 자신은 과산화수소 분해반응에서 촉매로서의 활성이 없음을 확인하였다.

따라서 고분자 배위자를 가진 Ni(II)착물의 촉매활성은 고분자-금속착물의 특성이라고 생각할 수 있다.

착물의 결합성질과 촉매활성도와와의 관계. Table 2에 Ni(II)착물이 가시선 영역에서 나타

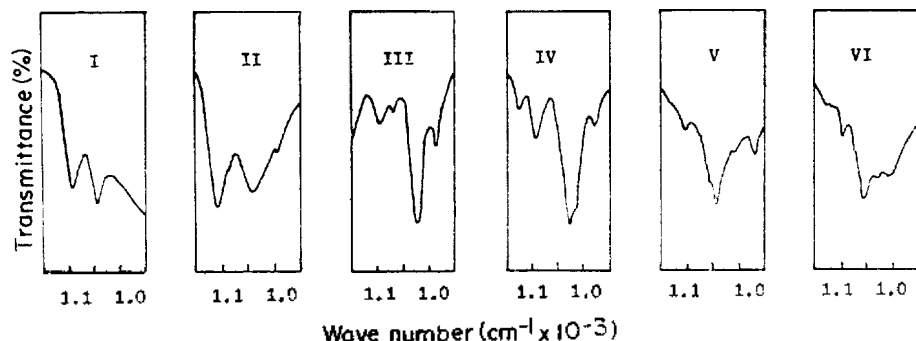


Fig. 1. Infrared spectra of ligands and complexes: I; en, II; PEI, III; $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$, IV; $[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$, V; $[\text{Ni}(\text{PEI})]\text{Cl}_2$, VI; $[\text{Ni}(\text{PEI})_2]\text{Cl}_2$

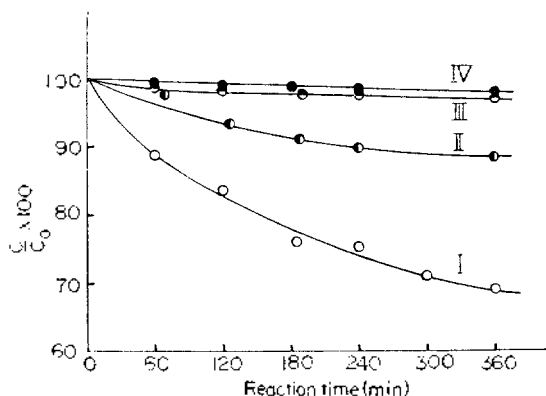


Fig. 2. Decomposition reaction of hydrogen peroxide. I = $[\text{Ni}(\text{PEI})\text{Cl}_2]$; II = $[\text{Ni}(\text{PEI})_2]\text{Cl}_2$; III = $[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$; IV = $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$

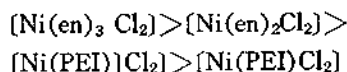
내는 d-d 전자전이에 의한 흡수중 두 가지 흡수 띠의 흡수극대를 나타내었다.

Table 2에서 보면 $^3A_{2g}$ 바닥 상태에서 $^3T_{1g}(\text{P})$ 들뜬상태로의 전이의 흡수극대가 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ 의 347 nm로부터 $[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ 의 356 nm, $[\text{Ni}(\text{PEI})]\text{Cl}_2$ 의 358 nm, $[\text{Ni}(\text{PEI})_2]\text{Cl}_2$ 의 362 nm 순으로 장파장쪽으로 이동이 일어나는데, 이와 같은 장파장쪽이동은 배위자와 Ni(II)이온 사이의 상호작용이 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 > [\text{Ni}(\text{en})_2]\text{Cl}_2 > [\text{Ni}(\text{PEI})]\text{Cl}_2 > [\text{Ni}(\text{PEI})_2]\text{Cl}_2$ 의 순으로 감소함을 나타내준다.

적외선 흡수스펙트럼(Table 3)에서도 마찬가지로 사실의 관찰된다. 배위자(en 또는 PEI)가 Ni 원자에 배위되면 C-N 결합세기가 약해져 착물의 골격 신축진동의 흡수 진동수가 낮은 진동수쪽이동이 일어나는데, 이 이동의 정도는 배위

자와 Ni 원자와의 상호작용의 정도가 커질수록 C-N 결합세기가 더욱 약해질 것이므로 이동의 정도($\Delta\nu_{\text{skeletal}}$)는 증가할 것이다.

이상의 사실을 종합해 볼 때 착물구조의 결합 세기는 다음과 같은 순서로 감소한다고 생각할 수 있다.



이 결합세기의 감소 순서는 촉매활성도의 증가순서와 일치한다. 이상의 사실로 미루어 보아 Ni(II)-PEI 착물의 촉매활성도는 Ni(II) 이온과 배위자 사이의 결합세기에 의존한다고 말할 수 있다.

인 용 문 헌

1. Y. Nose, M. Hatano and S. Kanbara, *Makromol. Chem.*, **98**, 136 (1966).
2. S. L. Davydova, V. A. Barabanov, N. A. Plate and V. A. Kargin, *Vysokomol. Soed.*, **A**, **10**, 1004 (1968).
3. T. Nozawa, M. Hatano and S. Kanbara, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **72**, 369 (1969).
4. T. Nozawa, Y. Nose, M. Hatano and S. Kanbara, *Makromol. Chem.*, **112**, 73 (1968).
5. *idem.*, *ibid.*, **115**, 10 (1968).
6. A. T. Kapanchan, V. S. Pschzhetskii and V. A. Kabanov, *Vysokomol. Soed.*, **B**, **11**, 5 (1969).
7. T. Sasaki and F. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **41**, 2440 (1968).
8. H. Sigel and G. Blamer, *Helv. Chem. Acta*, **51**, 1246 (1968).
9. H. Sigel, B. Prijs and H. Erlenmeyer, *Experi-*

- mentia*, **23**, 170 (1967).
10. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, and D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals," p. 313, Pergamon Press, London, England, 1966.
 11. H. M. State, "Inorganic Synthesis," Vol. 6, P. 198, 200, E. G. Rochow, Ed., McGraw-Hill, New York, U. S. A., 1960.
 12. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry," 4th Ed., P. 791, Wiley, New York, U. S. A., 1960.
 13. K. Nakamoto, "Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds," 3rd Ed., P. 197, Wiley, New York, U. S. A., 1978.