

N-Benzylisonitrosoacetylacetone Imine의 구리착물에 대한 분광광도법적 연구

李炳俊[†] · 吳岱燮 · 李興洛
경북대학교 화학과
(1985. 4. 30 접수)

Spectrophotometric Study of Copper Complex of N-Benzylisonitrosoacetylacetone Imine

Byung Kyo Lee[†], Dae Sub O, and Heung Lark Lee

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 635, Korea

(Received May 30, 1985)

요 약. 새로운 분석시약 N-benzylisonitrosoacetylacetone imine (H-IAA-N-Bz)을 합성하여 원소분석, 적외선흡수스펙트럼, 핵자기공명흡수스펙트럼, 질량스펙트럼 등으로 그 구조를 확인하였다. H-IAA-N-Bz은 알칼리용액 (pH=7.0~10.0)에서 구리착물을 형성하며, 클로로포름 유기용매층으로 잘 추출된다. 이 구리착물에 대한 분광광도법적 연구의 여러가지의 최적조건은 420nm의 파장에서 구하였으며, 클로로포름 10ml 당 구리 64 μ g 이하의 농도 범위에서 Beer 법칙이 잘 성립되었다. 구리착물의 조성은 Cu(IAA-N-Bz)₂이며, 착물의 총괄 안정도상수는 8.55 $\times 10^6$ 이며, 몰흡광계수 ϵ 은 3500l/cm \cdot mol이다.

ABSTRACT. A new analytical reagent N-benzylisonitrosoacetylacetone imine (H-IAA-N-Bz) has been synthesized and identified its structure by IR, NMR and mass spectra. H-IAA-N-Bz forms a copper chloroform-soluble complex in a basic aqueous solution (pH=7.0~10.0). The other optimum conditions for the spectrophotometric study of the copper complex have been determined at 420nm. Beer's law is obeyed below the concentration of 64 μ g of copper per 10ml of chloroform. The composition of the copper complex has been found to be Cu(IAA-N-Bz)₂ and the over-all stability constant is calculated to be 8.55 $\times 10^6$. The molar absorption coefficient, ϵ of the Cu-(IAA-N-Bz)₂ complex is 3500 l/cm \cdot mol.

1. 서 론

1962년 이래 α -isonitroso- β -diketone imine 유도체의 금속착물에 대한 연구가 보고되어 왔다. 그러나 이들 연구는 새로 합성한 리간드를 쓰지 않고 금속착물을 바로 합성하였으며, 주로 착물의 구조에 관한 연구였다¹⁻¹².

본 연구에서는 α -isonitroso- β -diketone imine 유도체 중의 하나인 새로운 시약 N-benzylisonitrosoacetylacetone imine을 합성하여 원소분석,

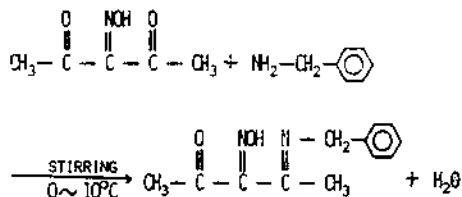
적외선흡수스펙트럼, 핵자기공명흡수스펙트럼, 질량스펙트럼 등으로 그 구조를 확인하고, 이 리간드와 여러가지의 금속이온과의 반응을 조사한 결과, 클로로포름 유기용매층에서 Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pd(II) 등은 갈색 내지 황록색, Zn(II)은 흰색의 금속착물이 형성되는 것을 확인했다. 그 중에서 우선 이 리간드의 Cu(II) 착물의 성질과 조성을 밝히고, 이 리간드를 이용한 Cu(II)의 분광광도법적 측정량의 가능성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 기기. 시약은 모두 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 완충용액은 H_3BO_3 -NaOH 를 사용하였다.

사용한 기기로서 UV-visible spectrum 은 Shimadzu 210A UV-visible double beam spectrophotometer, IR spectrum 은 (KBr pellet 법을 씀) JASCO A-202 spectrophotometer, NMR spectrum 은 ($CDCl_3$ 를 용매로 씀) Varian 60 MHz EM-360 spectrophotometer, mass spectrum 은 ELCOMP HP-985, mass spectrometer, 원소 분석은 Hewlett-Packard HP-185B C.H.N. Analyzer, m.p. 는 Gallenkamp, 4302F melting point app., pH 는 Fisher, 292 Accumet pH meter 를 써서 측정하였다.

2.2 N-Benzylisonitrosoacetylacetone imine (H-IAA-N-Bz)의 합성 및 구조. Schiff의 염기 제법으로 다음과 같이 합성하였다.



Wolff 법으로 합성한 isonitrosoacetylacetone (H-IAA)^{11~13} 12.91g(0.10몰)을 무수메탄올 130 ml에 녹이고 얼음중탕에서 0~10°C로 유지하고, 저어주면서 benzylamine 10.7g(0.10몰)을 무수메탄올 130ml에 녹인 용액을 1.5시간 동안 소량씩 가해 주었다. 다시 2시간 더 저어준 후, 생성된 흰색 침전을 거르고 증류수로 3회 이상 세척하였다. 메탄올 : 증류수 = 1 : 1의 혼합액으로 재결정하고, 거른 다음 감압건조시켜 H-IAA-N-Bz의 흰색 결정을 얻었다. 생성물의 수율은 48%였으며, m.p.는 126°C이고, 원소분석결과

Table 1. Elemental analysis data for reagent H-IAA-N-Bz

	C	H	N	m. p.	color
cal(%)	66.1	6.4	12.8	126°C	white
found(%)	66.4	6.6	12.8		

Table 2. Important vibrational band (cm^{-1}) of synthesized reagent and copper complex.

comp.	OH	C=O	C=N	N—O
H-IAA	3200vs	1725vs	1660vs	1005vs
H-IAA-N-Bz	2200~2800s	1680vs	1630s	1015vs
$\text{Cu}(\text{IAA-N-Bz})_2$	—	1680vs	1610s	1145s(N-coord)

는 Table 1과 같다.

H-IAA와 H-IAA-N-Bz 및 $\text{Cu}(\text{IAA-N-Bz})_2$ 에 대한 적외선흡수스펙트럼의 주요한 흡수띠를 Table 2에 나타내었으며, H-IAA-N-Bz의 핵자기공명스펙트럼과 질량스펙트럼은 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다.

Table 1의 원소분석의 결과로부터 추정된 구조식과 반응생성물이 잘 일치함을 알 수 있다. 또 Table 2의 적외선흡수스펙트럼의 주요한 봉우리를 보면, H-IAA의 OH, C=O, C=N 및 N—O는 표준스펙트럼²²과 잘 일치하였다. H-IAA-N-Bz의 OH 봉우리는 위치가 2200~2800 cm^{-1} 로서 저주파수쪽으로 이동되었고, 넓어졌다. 이것은 분자구조내에 —O—H...N—의 강한 수소결합이 형성되기 때문이다¹⁴. 이 수소결합의 봉우리가 $\text{Cu}(\text{IAA-N-Bz})_2$ 착물에서는 없어지는 것으로 보아 착물이 형성될 때 수소결합이 파괴되는 것으로 볼 수 있다.

H-IAA-N-Bz의 핵자기공명스펙트럼(Fig. 1)은 페닐기 $\delta 7.35\text{ppm}$, 메틸렌기 $\delta 4.65\text{ppm}$, 비대칭메틸기 $\delta 2.4\text{ppm}$ 와 $\delta 2.6\text{ppm}$ 에 공명흡수봉우리가 잘 나타나고 있다. OH는 Fig. 3과 같은 구조의 수소결합 때문에 더욱 낮은 파장(10ppm 이하)에서 공명될 것으로 추정된다. 또한 Fig. 2의 질량스펙트럼에서도 OH, $\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$ 및 C_6H_5 등이 잘 분리되었을 뿐 아니라 분자량도 218로서 계산치와 정확하게 일치했다.

이상의 결과로부터 H-IAA-N-Bz은 앞에 나타낸 반응식에 따라 합성되었다고 볼 수 있으며, 그 구조는 Fig. 3과 같다고 할 수 있다.

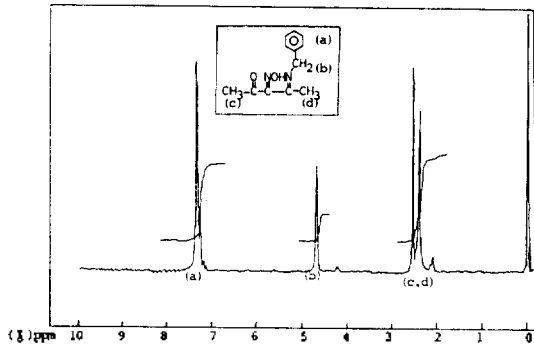


Fig. 1. NMR spectrum of H-IAA-N-Bz in $CDCl_3$ with TMS as internal standard at $60^\circ C$.

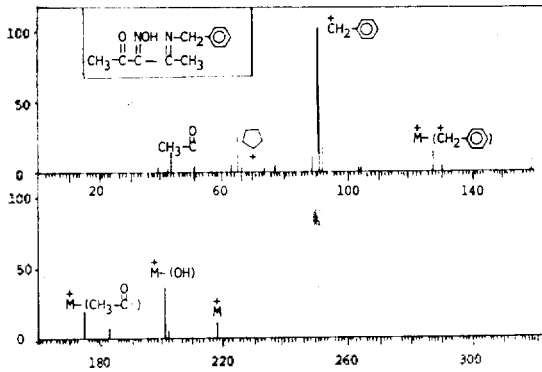


Fig. 2. Mass spectrum of H-IAA-N-Bz.

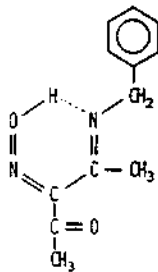


Fig. 3. The structure of H-IAA-N-Bz.

2.3 Cu(II)의 용매 추출 및 측정. Cu(II)가 $1.0 \times 10^{-4} M$ 인 수용액 5ml를 시험관에 넣고, $H_3BO_3 + NaOH$ 완충용액으로 pH를 8.5로 조절 한 다음, 질산나트륨으로 이온세기를 0.1로 조정한다. 여기에 $2.0 \times 10^{-4} M$ 의 H-IAA-N-Bz 클로로포름용액 5ml을 가하고, 20분이상 일정한 속도로 흔들어 반응을 완결시키고, 평형이 이루어진 다음, 클로로포름층의 용액을 뽑아 석영제

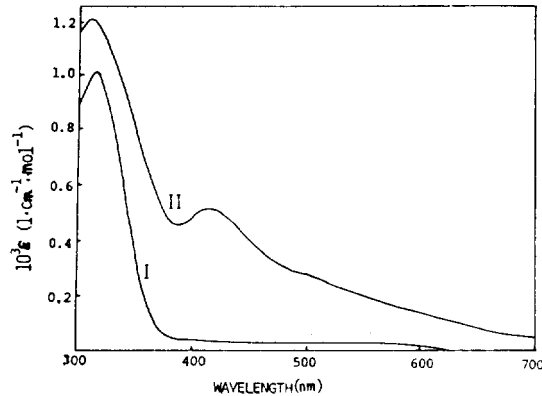


Fig. 4. Absorption spectrum of H-IAA-N-Bz and copper complex. I: reagent [H-IAA-N-Bz] = $2.0 \times 10^{-4} M$, II: copper complex [Cu(II)] = $5.0 \times 10^{-4} M$, Blank: $CHCl_3$ at room temp.

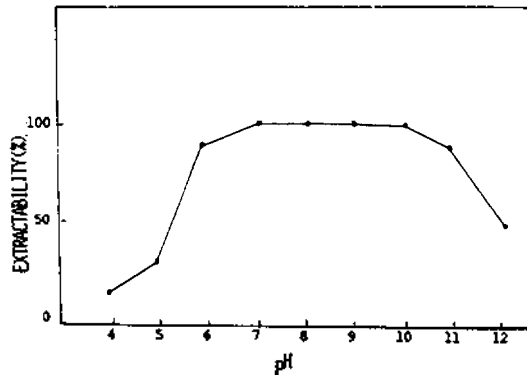


Fig. 5. Effect of pH on extractability.

흡수용기에 넣고, 클로로포름을 대조액으로하여 흡광도를 측정하였으며, 추출된 Cu(II) 착물의 조성을 몰비법 및 연속변화법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 H-IAA-N-Bz 및 구리착물의 흡광곡선.

$2.0 \times 10^{-4} M$ 의 H-IAA-N-Bz 클로로포름용액의 흡광도와 Cu(II)가 $5.0 \times 10^{-4} M$ 인 수용액을 $2.0 \times 10^{-4} M$ H-IAA-N-Bz 클로로포름용액으로 앞에서 설명한 추출방법에 따라 추출한 용액의 흡광곡선은 Fig. 4와 같다.

Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 리간드는 320nm에서 센 흡광도를 나타내므로 리간드의 흡광도가 매우 약하고, 구리착물의 흡광도가 큰

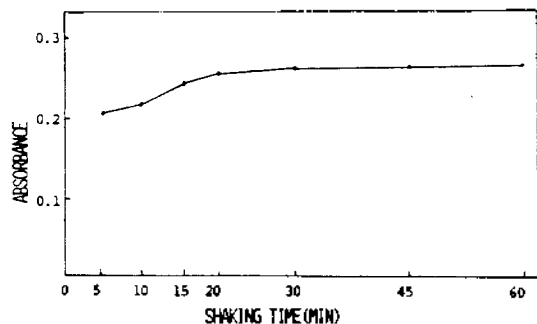


Fig. 6. Effect of shaking time on absorbance.

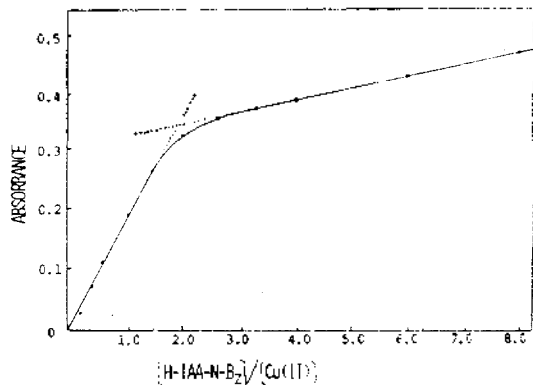


Fig. 7. Relationship between molar ratio and absorbance, $[Cu(II)] = 1.0 \times 10^{-4} M$.

420nm 를 흡광도 측정과장으로 선정하였다.

3.2. 착물의 추출율과 안정성. 구리착물의 생성에 대한 pH와 추출시간의 영향을 조사하였다. 파장 420nm에서 구리착물의 형성에 따른 pH의 영향을 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 pH7.0~10.5에서는 정량적으로 추출됨을 알 수 있다.

위와 같은 실험방법을 써서 시간변화에 대한 착물의 흡광도를 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 나타낸 바와 같이 20분 이상 흔들어 주면 흡광도는 변하지 않으므로 추출율이 일정함을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 실험조건을 pH 8.5, 추출시간 20분이상, 온도는 실온 $20^{\circ}C$ 로 고정하였다.

3.3 착물의 조성. 위에서 결정한 최적의 실험 조건에서 구리착물의 조성을 몰비법¹⁵⁻¹⁸과 연속변화법¹⁸⁻²⁰으로 조사하였다.

몰비법 : 일정한 농도 ($Cu(II) 1.0 \times 10^{-4} M$)의

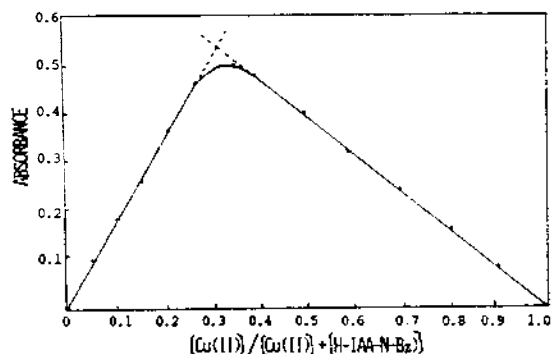


Fig. 8. Continuous variations Plot for $Cu-(IAA-N-Bz)_2$, $[Cu(II)] + [H-IAA-N-Bz] = 5.0 \times 10^{-4} M$.

수용액 5ml을 취하고, $10^{-5} \sim 10^{-3}$ 몰농도의 시약 H-IAA-N-Bz의 클로로포름용액을 5ml가하여 $[H-IAA-N-Bz]/[Cu(II)]$ 의 몰비를 변화시켜 가면서 앞에서 설명한 추출방법에 따라 추출한 후, 클로로포름용액층의 흡광도를 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 흡광곡선의 교점이 1.98인 것으로 보아 이 착물의 조성은 몰비로 $Cu(II) : H-IAA-N-Bz = 1 : 2$ 임을 알 수 있다.

연속변화법 : 클로로포름의 유기용매층 중의 H-IAA-N-Bz와 수용액층의 $Cu(II)$ 의 몰농도의 합이 최종부피에서 $5.0 \times 10^{-4} M$ 이 되도록 여러 가지의 비율로 적당히 혼합하여 클로로포름층으로 금속을 추출한 다음, 흡광도를 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 $Cu(II) / \{[Cu(II)] + [H-IAA-N-Bz]\} = 0.33$ 에서 교점이 나타나므로 착물의 조성은 몰비로 $Cu(II) : H-IAA-N-Bz = 1 : 2$ 임을 알 수 있다.

또 pH8.5에서 $2.5 \times 10^{-4} M$ 의 $Cu(II)$ 수용액 50ml를 $5.0 \times 10^{-4} M$ 의 H-IAA-N-Bz의 클로로포름용액 50ml로 추출하여 클로로포름은 증발 제거시키고, 남은 고체에 대한 적외선흡수스펙

Table 3. Elemental analysis data for $Cu(IAA-N-Bz)_2$

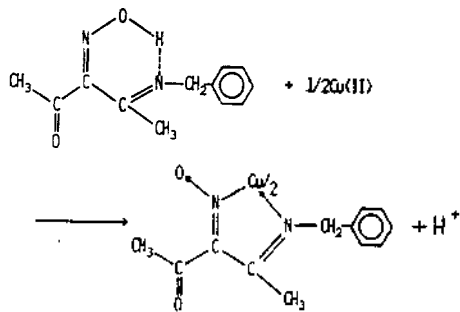
	C	H	N	m. p.	color
cal(%)	57.9	5.2	10.3	201°C	yellow-green
found(%)	55.2	4.9	9.8		

트럼을 측정된 결과는 Table 2에 나타냈으며, 원소분석결과는 다음 Table 3과 같다.

Table 3에 나타낸 바와 같이 원소분석의 결과가 이론치와 실험치가 잘 일치되는 것으로 보아서 착물의 조성은 구리와 리간드의 결합몰비가 1:2임을 알 수 있다.

Table 2에 나타낸 착물 Cu(IAA-N-Bz)₂에 대한 C=O 기의 적외선 흡수봉우리의 위치는 리간드와 별로 차이가 없으므로 착물의 형성에 C=O 기는 관여하지 않았으며, N-O 기의 흡수가 착물에서는 1145cm⁻¹로서 높은 진동수 쪽으로 이동된 것으로 보아 N-O의 길소가 금속구리와 배위되었음을 알 수 있다^{3~12}.

이상의 여러가지의 결과로부터 H-IAA-N-Bz과 Cu(II)는 알칼리성 용액에서 다음과 같은 반응식에 따라 반응하는 것으로 볼 수 있다.



Cu(IAA-N-Bz)₂ 착물의 총괄안정도상수를 연속변화법²¹으로부터 계산한 값이 8.55×10⁶이었다.

3.4 정량성. 이상에서 검토한 추출의 최적조건에서, 용매추출법에서 설명한 방법으로 검정곡선을 작성하여 Fig. 9에 나타내었다.

Cu(II)의 양이 수용액 10ml중에 64μg 이하일 때 Beer 법칙이 잘 성립함을 알 수 있다. 이때 클로로포름층에서 Cu(IAA-N-Bz)₂ 착물의 흡광계수는 3500l/cm·mol이었다.

한편 Cu(II)와 공존하는 이온들이 정량에 미치는 영향을 조사하기 위하여 일정량의 Cu(II) 용액에 농도 기지의 이온을 적당량 가하고, 앞에서 설명한 방법으로 추출한 다음, 유기용매층의 흡광도를 조사하였다. Table 4의 결과를 보면 Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), CrO₄²⁻ 등

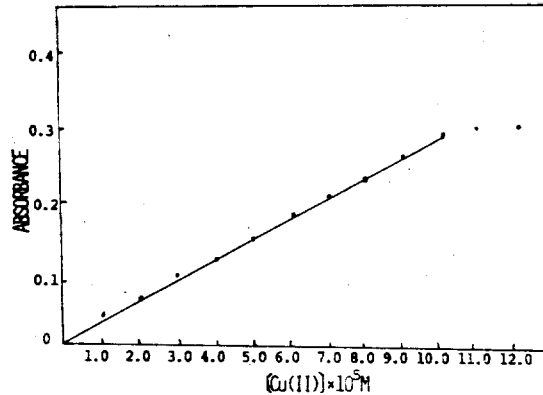


Fig. 9. Calibration curve. H-IAA-N-Bz=2.0×10⁻⁴M, pH=8.5 (H₃BO₃-NaOH buffer)

Table 4. Effect of foreign ion

foreign ion	compound taken	added ion (ppm)	Cu(II) found (ppm)	relative Error (%)
0	Cu(NO ₃) ₂	11.7	11.7	0
Mg ²⁺	MgCl ₂	152	11.8	0.9
Mn ²⁺	MnCl ₂	479	12.2	4.2
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	441	12.7	8.8
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂	255	22.4	91.1
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂	257	19.7	68
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂	670	19.7	68
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂	318	20.5	75
I ⁻	KI	972	11.0	-5.6
AsO ₂ ⁻	NaAsO ₂	440	11.2	-4.2
CrO ₄ ²⁻	K ₂ CrO ₄	163	19.7	68

은 본 실험에 방해하나, 그 외의 이온들은 거의 영향을 나타내지 않는다.

서론에서도 밝힌 바와 같이 Cu(II) 이외에 Co(II), Cd(II), Ni(II) 및 Zn(II)도 리간드 H-IAA-N-Bz와 금속착물을 형성하여 클로로포름층으로 추출되고, CrO₄²⁻도 클로로포름층으로 추출되어 노란색을 띠므로 Cu(II)의 정량에 방해되는 것으로 해석된다.

인 용 문 헌

1. C. Djordjević, J. Lewis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* 477 (1962).
2. K. G. Das, D. N. Sen and N. Thankaranjan, *Tetrahedron Lett.*, 869 (1968).
3. M. J. Lacey, C. C. Macdonald, J. S. Channon

- and P. J. Collin, *Aust. J. Chem.*, **23**, 2279 (1970).
4. K. S. Bose, B. C. Sharma and C. C. Patel, *Inorg. Chem.*, **12**, 120 (1973).
 5. N. J. Patel and B. C. Haldar, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 1037 (1967).
 6. U. B. Talwar and B. C. Haldar, *ibid.*, **32**, 213 (1970).
 7. A. Bigotto, G. Costa, V. Galasso and G. De Alti, *Spectr. Acta.*, **26A**, 1939 (1970).
 8. R. A. Krause, N. B. Colthup and D. H. Bush, *J. Phys. Chem.*, **65**, 2216 (1961).
 9. R. Blinc and D. Hadzi, *J. Chem. Soc.*, 4536 (1958).
 10. K. S. Bose, C. C. Sharma and C. C. Patel, *Inorg. Chem.*, **33**, 2947 (1971).
 11. M. H. Lee, D. S. O and K. W. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **22**, 19 (1978).
 12. D. S. O, M. H. Lee, S. H. Kim, J. H. Park and H. W. Lee, *ibid.*, **26**, 31 (1982).
 13. "Beilstein Handbuch der Organische Chemie", Band I, p. 807. 1944.
 14. H. H. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2900 (1961).
 15. A. E. Harvey, D. L. Manning, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4488 (1950).
 16. J. H. Joe, A. L. Jones, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **16**, 111 (1944).
 17. K. Momoki, J. Sekine, H. Sato and N. Yamaguchi, *Anal. Chem.*, **41**, 1286 (1969).
 18. H. L. Lee, Y. K. Park and C. H. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **15**, 378 (1971).
 19. J. L. Gerlarch, R. C. Frazier, *Anal. Chem.*, **30**, 1142 (1958).
 20. W. C. Vosburgh, G. R. Couper, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 437 (1941).
 21. A. E. Martell and M. Calvin, "Chemistry of the Metal Chelate Compounds", p. 98, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1956.
 22. "Catalog of Infrared Spectrograms" Sadtler Research Laboratories, Maybridge Chemical Co., Ltd., North Cornwall 23022K, 1972.