

여러자리 시프 염기 리간드와 구리(II) 착물의 합성과 성질

金善惠* · 申潤烈 · 張基浩

대구대학교 자연과학대학 화학과

(1994. 1. 15 접수)

Syntheses and Properties of Polydentate Schiff Base and Their Cu(II) Complexes

Sun-Deuk Kim*, Yun-Yeol Shin, and Gi-Ho Jang

Department of Chemistry, Taegu University, Kyungsan 713-714, Korea

(Received January 15, 1994)

요 약. 질소원자를 네 개 또는 다섯 개 가지는 트리에틸렌테트라아민과 테트라에틸렌펜타아민에 살리실알데히드를 각각 반응시켜 황갈색 액체상의 여섯자리 배위자리를 가지는 새로운 시프 염기 리간드인 비스(살리실알데히드)-트리에틸렌테트라아민(BSTT)과 일곱자리 시프 염기인 비스(살리실알데히드)-테트라에틸렌펜타아민(BSTP)을 합성하고, 다시 이들 액체상의 시프 염기에 아세트산과 진한 염산을 가하여, pH 4.0의 특정산 농도하에서 연노란색의 염산염 시프 염기들의 결정을 얻었다. 또한 이들 시프 염기 리간드와 구리(II)를 반응시켜 새로운 시프 염기-구리(II) 착물을 합성하여 여러가지 물리적 및 화학적 성질에서부터 가능한 이들 화합물의 구조를 제안하였다.

ABSTRACT. The novel Schiff base hexadentate ligand, bis-(salicylaldehyde)-triethylenetetramine (BSTT) and heptadentate ligand, bis-(salicylaldehyde)-tetraethylenepentamine(BSTP) were synthesized by the reaction of salicylaldehydes with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine, having four and five nitrogen atoms, respectively. These liquid Schiff base ligands were become in form of the pale-yellow crystals in the specific pH 4.0 by adding acetic acid concentrated hydrochloric acid. The Cu(II) complexes of the Schiff bases were synthesized by reaction of the Schiff base with Cu(II) ion and their possible structures were proposed by several analytical data, and physical and chemical properties.

서 론

지금까지 여러 아민류와 살리실알데히드의 반응으로부터 산소-질소계 시프 염기 리간드가 합성되어 이들의 금속 착물에 관한 연구들이 많이 보고되었다¹⁻¹⁰. 이들 시프 염기 금속 착물들은 산소 운반체¹¹⁻¹⁴로서 혹은 산화촉매제^{15,16}로서 응용되고 있다. 이들 시프 염기의 금속 착물에 대한 분광학적 연구¹⁷⁻²⁰와 전기화학적 성질에 대한 연구^{20,21,22}들이 활발하게 진행되고 있다. 또한 아민류 이외에 피리딘²³⁻²⁶과 히드라지드계의 화합물^{27,28}을 이용한 시프 염기의 합성 및 이들의 금속 착물에 대한 연구^{24,26,28} 등도 보고된 바 있다.

일반적으로 여러자리 산소-질소계 시프 염기는 폴리아민류 일당량에 살리실알데히드 이당량을 반응시켜 얻을 수 있다. 또한 아민기를 두 개 가지는 에틸렌디아민(en)과 살리실알데히드와의 반응에서 얻어지는 질소와 산소원자를 두 개씩 가지는 네자리 시프 염기 *N,N'*-bis-(salicylaldehyde)-ethylenediamine(Sal₂en)는 고체상태로 합성²⁹되나 아민기를 세 개 가지는 디에틸렌트리아민(dien)의 다섯자리 시프 염기인 bis-(salicylaldehyde)-diethylenetriamine(Sal₂dien)는 액체상태로 얻어진다. 이때 디에틸렌트리아민(dien)과 같이 폴리아민 분자 중 살리실알데히드 분자와 이민 결합을 할 수 없는 이차 아민기가

있는 아민류가 살리실알데히드의 Schiff 염기는 황갈색의 액체상태로 합성^{30,31}된다.

질소를 네 개 가지는 트리에틸렌테트라아민(trien)과 살리실알데히드를 반응시키면 두 일차아민기에 두 분자의 살리실알데히드가, 그리고 두 이차아민기에는 한 분자의 살리실알데히드가 반응하여 고체상태의 가지형의 tris(salicylidene amino)triethylentetramine(Sal₃trien)를 합성³²하였다.

이 시프 염기를 리간드로 하여 여러가지 금속 착물을 합성하고 이들 성질에 대한 연구^{28,10}는 보고된 바가 있다. 그러나 현재까지는 두 분자의 살리실알데히드가 질소 수가 많은 아민류에 결합된 선형의 bis-(salicylaldehyde)-triethylentetramine(C₂₀H₂₆N₄O₂, BSTT)와 4 bis-(salicylaldehyde)-tetraethylenepentamine(C₂₂H₃₁N₅O₂, BSTP)의 시프 염기는 알려지지 않았다.

본 연구에서는 살리실알데히드에 트리에틸렌테트라아민(trien)과 테트라에틸렌펜타아민(tetren)을 각각 반응시켜 선형의 시프 염기인 액체상의 BSTT와 BSTP를 합성하였다. 이들 시프 염기에 진한 염산을 가하여 고체상태의 아민류-살리실알데히드의 Schiff 염기를 염산염으로 분리하고 이를 정제하였다. 그리고 두 분자 또는 세 분자의 살리실알데히드가 아민류와 반응하여 선형의 가지형이 혼합물로 얻어지는 경우에도 이를 효과적으로 분리할 수 있는 방법을 제시하였다. 또 이들 시프 염기를 얻어 구리(II)의 시프 염기 착물도 합성하고 이들 화합물의 분석결과 물리적 및 화학적 성질에서부터 가능한 구조를 제시하고자 한다.

실 험

시 약

폴리아민류인 trien 및 tetren 시약은 특급시약을 사용하였으며, 구리(II)염과 분석에 사용된 시약은 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

시프 염기 리간드와 구리(II) 착물의 합성

시프 염기 리간드의 합성. 에틸알콜 200 ml에 trien 7 g과 tetren 8 g을 각각 다른 플라스크에 넣은 다음 분액깔대기를 이용하여 살리실알데히드를 저어가면서 각각 12 g씩 서서히 가한다. 이 용액을 60

℃로 조절된 반응기에서 4시간 동안 반응시킨 다음 아세트산을 50 ml 가한다. 이 용액을 상온으로 냉각시킨 후 진한 염산을 가하여 수소이온농도를 pH 4.3을 조절하고 70℃ 정도에서 침전물을 용해시킨다. 이 용액을 실온에서 하루 동안 방치하면 노란색의 Sal₃trien 및 Sal₃tetren 결정이 각각 생성된다. 생성물인 Sal₃trien 및 Sal₃tetren 침전을 여과하여 얻고 거른액의 수소이온 농도를 아세트산 완충용액 20 ml를 넣어 용액의 pH를 다시 4.0으로 조절하여 4℃ 이하로 냉각시켜 3~4일 방치하면 폴리아민에 상당량의 살리실알데히드가 결합된 선형의 연노란색 시프 염기의 염산염 결정이 얻어진다. 이 시프 염기의 염산염을 다시 속실펀트에서 에틸알코올 용매로 씻어 불순물로 존재할 수 있는 Sal₃trien을 완전히 제거한 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 이들 반응은 질소기류하에서 행하였다. 수율: ~28% BSTT·2HCl 및 ~22% BSTP·3HCl.

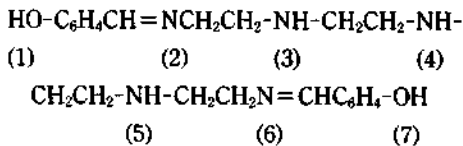
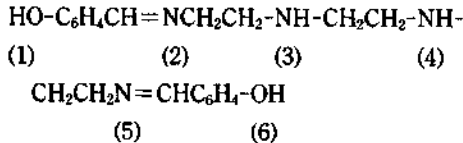
시프 염기-구리(II) 착물의 합성. 시프 염기의 염산염 7 g을 각각 에탄올 200 ml에 넣고 시프 염기의 염산염이 완전히 녹을 수 있도록 0.1 M NaOH를 가하여 용액의 산도를 pH 6.5로 조절한다. 이 용액에 염화구리 2 g을 넣고 질소 기류하에서 60℃에서 10시간 동안 반응시킨 다음 냉각시키면 청색 결정의 [Cu(II)BSTT]HCl과 자청색의 [Cu(II)BSTP]HCl 착물이 얻어지며, 얻어진 시프 염기-구리(II) 착물을 에탄올 용매하에서 재결정하여 사용하였다.

시프 염기 리간드 및 구리(II) 착물의 확인

구리(II) 금속의 정량분석은 Shimadzu UV 160A 분광광도계를 이용하여 분광광도법으로 정량하였고 탄소, 수소, 질소원소분석은 CHN Yanaco MT-2 CORDER 분석기를 이용하였다. 이 화합물의 염소는 원자흡광광도법으로 정량하였다. 적외선 흡수스펙트럼은 Shimadzu IR 440 적외선 분광광도계를 이용하여 KBr 원판법과 Nujol법으로 얻었다. 이 화합물의 질량스펙트럼은 CRATOS MS 25 RSA를 그리고 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR 스펙트럼은 Bruka AM 300 분광광도계를 사용하였다. 용액의 pH는 Metrohm 605 pH 미터로 측정하여 얻었다. 물전도도는 TOA CM-40S 전도도계 등을 이용하여 전도도를 얻었다.

결과 및 고찰

시프 염기 리간드 합성. 지금까지 보고된 바 없는 여섯자리 및 일곱자리 시프염기 리간드인 BSTT와 BSTP의 합성에서는 수소이온 농도를 조절함으로써 폴리아민류의 이차아민기에 양성자가 결합하게 되어 살리실알데히드는 이 위치에 결합하지 못한다. 그러나 반응성이 큰 일차아민에 살리실알데히드 이들 두 분자가 결합하여 연노란색의 새로운 염산염의 시프 염기를 얻었다. 따라서 선형의 BSTT과 BSTP를 합성하는데는 산은 매우 중요한 역할을 한다. 아래 분자식에서 용액이 알칼리이면 trien의 (2), (5)와 (3), (4) 위치에 살리실알데히드가 한 분자씩 반응하여 고체상의 Sal₃trien이 그리고 tetren의 경우에는 (3), (4) 및 (5)의 위치에 살리실알데히드 한 분자가 더 반응하여 Sal₃tetren이 합성된다.



액체상태의 시프 염기에 아주 소량의 산을 가하면 Sal₃trien과 선형인 BSTT의 혼합물이 생성되고, 산의 농도가 너무 진하면 흰색침전의 trien 염산염 또는 tetren 염산염이 된다. 이들 폴리아민 염산염은 낮은 온도에서 에틸알코올용매에 잘 녹지 않는다³³. Trien 1몰에 살리실알데히드 2몰을 가해 선형의 BSTT이 생성되지 않았고 trien 한 분자에 살리실알데히드 세 분자가 결합한 가지형의 Sal₃trien이 합성된다³².

본 실험에서 시도한 여섯자리 BSTT 리간드의 합성방법은 황갈색의 시프 염기 혼합물에 아세트산과 염산을 가해 산의 농도를 pH 4.0 정도의 산성으로 하면 살리실알데히드가 이차아민 위치에 결합된 Sal₃trien와 이차아민기에 수소이온이 결합되고 trien의 양끝이 일차아민기에 살리실알데히드가 결합된 BSTT 염산염이 생성된다. 이때 Sal₃trien은 에탄올에 잘 용해되나 BSTT 염산염은 작은 양만이 용해되

므로, 에탄올 용매로 씻기 과정이나 재결정 과정을 통하여 순수한 BSTT 리간드를 얻을 수 있었다. 이때 생성된 미량의 trien 염산염을 알코올에 물을 소량 가하여 염산염을 용해시키거나 또는 여과하여 제거한다.

일곱자리 리간드인 BSTP는 BSTT와 같은 방법으로 합성하였다. 이때 질량스펙트럼상에서 Sal₃tetren이 검출되어 분리를 시도하였으나 그 양이 너무 적게 얻어지므로 성공하지 못하였다. 이것은 tetren 이 이차아민기를 세 개 가지고 있어 살리실알데히드 한 분자가 더 결합되어 Sal₃tetren이 합성되어도 나머지 한 개의 자유 이차아민 질소가 존재하여 알코올에 잘 용해되기 때문에 분리 및 정제가 어려울 것으로 생각된다. 합성된 BSTT·2HCl와 BSTP·3HCl 시프 염기는 모두 공기 중의 수분이나 산에서는 안정하나 빛에는 비교적 불안정하여, 물에는 잘 용해되지만 가수분해가 일어나고 비극성 유기용매에는 용해되지 않았다. 이는 리간드들이 Sal₃trien과는 다르게 분자내에서 이차아민기를 두 개 또는 세 개를 가지고 있는 시프 염기는 극성을 가진 유기용매에 잘 용해되는 것으로 생각한다.

구리(II)-시프 염기, 착화합물의 합성. 시프 염기-구리(II) 착화합물인 Cu(II)-bis-(salicylaldehyde)-triethyltetramine [Cu(II)-C₂₆H₂₄N₄O₂, Cu(II)-BSTT]과 Cu(II)-bis-(salicylaldehyde)-tetraethylenepentamine [C₂₂H₂₀N₅O₂, Cu(II)-BSTP]의 합성은 첫째, 고리화 과정과 착물의 반응이 한 용기 내에서 일어나는 주형축합반응을 이용하는 방법으로 trien 및 tetren 용액(71.5%)에 각각 물과 메틸알코올 (1:1) 용액에 녹여 만든 살리실알데히드와 구리(II) 염을 넣어 가열한 후 냉각하여 청색의 착물을 합성하는 방법^{33,34}이 있고, 둘째는 이미 합성된 시프 염기 리간드에 수산화나트륨을 가해 중성으로 한 후 염화구리(II) 이수화물을 반응시켜 청색결정의 착물이 생성되면 재결정 방법을 통해 합성하는 방법²⁸이 있다. 이때 알칼리 용액에서 Sal₃trien에 구리염과 반응시키면 질소원자에 결합된 살리실알데히드 분자와 구리(II) 이온이 반응하여 [Cu(II)BSTT]이 생성된다. 본 연구에서는 후자의 경우를 통해 [Cu(II)BSTT]와 [Cu(II)BSTP] 염산염 착물을 합성하였다. 이때 [Cu(II)BSTT]HCl이나 [Cu(II)BSTP]HCl 착

물도 물과 알코올에 잘 용해되는데 이는 분자 중 이차아민기가 암모늄 상태로 존재하기 때문으로 생각된다. 이들 착물을 물에 용해한 다음 Ag^+ 이온을 가하면 흰색의 염화은 침전물이 생성되었다. 이 결과에서 착합물은 염화이온을 함유하고 있음을 알 수 있다.

시프 염기 리간드와 구리(II) 착물의 분석 및 전도도. 합성된 착합물을 확인하기 위한 원소분석값과 전자스펙트럼, 그리고 몰전도도값은 Table 1에 요약하였다. Table 1의 결과와 같이 각 착합물의 원소분석값은 이론치와 실험치가 잘 일치하였다. 이들 착물의 몰전도도는 수용액에서 BSTT의 경우 염산염의 수와 일치하는 1:2의 BSTP는 1:3의 이온성 착합물에 해당하는 값을 나타내었고, $[\text{Cu(II)BSTT}]$ 와 $[\text{Cu(II)BSTP}]$ 착물은 1:1의 전해질에 해당하는 값을 나타내었다.

적외선 흡수스펙트럼. 합성된 시프 염기 리간드와 구리(II) 착화합물의 적외선 스펙트럼은 Table 2에 요약하였다. Table 2에서와 같이 BSTT와 BSTP 분자의 적외선 스펙트럼의 결과를 보면 살리실알데히드 분자의 알데히드기의 탄소와 아민기의 질소가 반응하여 생성된 이민기($\text{C}=\text{N}$)의 신축진동은 $1,638\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. N-H 신축진동은 $2,940\text{ cm}^{-1}$ 근처에서 강한 띠로 나타났으며, C-O 신축진동은 $1,055$ 와 $1,051\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 강하게 나타났다. Fig.

1과 Table 2에서와 같이 페놀성 히드록시(O-H)의 신축진동은 수소결합으로 인해 C-H 신축진동과 중첩되어 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 넓고 약하게 나타났다. 구리(II) 착물인 $[\text{Cu(II)BSTT}]\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 $[\text{Cu(II)}$

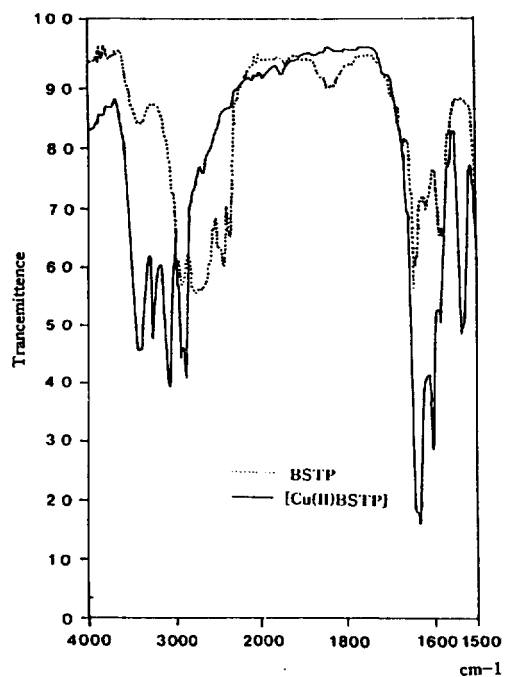


Fig. 1. Infrared spectra of BSTP and $[\text{Cu(II)BSTP}]$ complex.

Table 1. Analytical data of polydentate Schiff base ligands and Cu(II) complexes

Compound	Found (calc'd)				Λ_M $\text{ohm}^{-1}\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^2$
	C	H	N	Cl	
BSTT·2HCl	49.49(51.95)	4.78(6.93)	12.31(12.12)	21.52(20.10)	315 ^a
BSTP·3HCl	52.29(52.28)	6.34(6.73)	14.04(13.86)	20.28(21.60)	42
$[\text{Cu(II)-BSTT}]\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48.06(49.28)	5.44(5.95)	11.15(11.49)	8.42(7.29)	101 ^a , 74 ^b
$[\text{Cu(II)-BSTP}]\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48.43(49.81)	6.02(6.41)	12.98(13.21)	7.32(6.69)	96 ^a , 139 ^b

^ain methylalcohol, ^bin acetonitrile.

Table 2. Characteristic frequencies (cm^{-1}) of Schiff base and their Cu(II) complexes

Compound	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{Cu-O}}$	$\nu_{\text{Cu-N}}$	ν_{NH}
BSTT·2HCl	3400m	1638m	2940m	1295s	1055s			1950w
BSTP·3HCl	3400m	1638m	2935m	1297s	1051s			1846m
$[\text{Cu(II)-BSTT}]\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		1640s	3280s	1210s	1283s	640w	740s	
$[\text{Cu(II)-BSTP}]\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		1630s	3280m	1210s	1280s	640w	740s	

BSTP]HCl·2H₂O의 경우에는 시프 염기 리간드에서 나타났던 3,400 cm⁻¹의 케놀성 O-H기의 신축진동이 나타나지 않았다. 이것은 시프 염기 리간드의 산소가 구리(II)와 결합됨에 따라 히드록시기의 수소이온이 해리하여 구리(II)와 결합이 되어졌기 때문으로 생각된다. 또한 이차아민기의 봉우리는 BSTT와 BSTP 염산염의 경우에는 암모늄(-NH₂⁺)이 되어 2,940 cm⁻¹에서 강하게 나타났던 것이 구리(II) 착물에서는 3,280 cm⁻¹ 강하게 나타났다. 이것은 이차아민기의 질소가 구리(II)와 배위결합되지 않았기 때문이다^{22,29,35}. 구리(II) 착물의 경우 산소와 구리(II)의 결합에 의한 신축진동이 640 cm⁻¹ 부근에서 구리(II)와 리간드의 아민기 사이의 Cu-N 신축진동에 의한 띠는 740 cm⁻¹ 부근에서 나타났다^{35,36}. 또 BSTT와 BSTP 염산염의 암모늄기의 신축진동은 1,950과

1,846 cm⁻¹ 부근에서 나타났다.

이상의 결과에서 구리(II) 착물은 살리실알데히드의 산소와 이민의 질소와 배위결합을 이루고 있으며 결합에 참여하지 않은 이차아민기는 양성자가 첨가되어 암모늄 상태로 존재함을 알 수 있다³².

전자흡수스펙트럼. 각 용액에서의 전자흡수스펙트럼의 결과는 Table 3과 같다. 이 결과를 보면 극대흡수파장(λ_{max})이 BSTT 염산염이 255 nm($\epsilon=845 M^{-1}cm^{-1}$), 326 nm($\epsilon=276 M^{-1}cm^{-1}$)과 393 nm($\epsilon=309 M^{-1}cm^{-1}$)에서 나타나며 BSTP 염산염은 255 nm($\epsilon=1698 M^{-1}cm^{-1}$), 326 nm($\epsilon=568 M^{-1}cm^{-1}$)과 400 nm($\epsilon=1162 M^{-1}cm^{-1}$)에서 나타나므로 이들 시프 염기 리간드들의 전자흡수스펙트럼의 결과는 $n \rightarrow \pi^*$ 전이의 띠가 나타난 것으로 생각된다⁴. [Cu(II)BSTT]HCl·2H₂O와 [Cu(II)BSTP]HCl·2H₂O의 착물의 가시선 스펙트럼은 에탄올 용액에서 $d-d$ 전이가 586 nm($\epsilon=133.8 M^{-1}cm^{-1}$)와 607 nm($\epsilon=140.8 M^{-1}cm^{-1}$)에서 극대흡수파장을 나타내었고, 수용액에서 [Cu(II)BSTT]HCl·2H₂O은 578 nm($\epsilon=131.4 M^{-1}cm^{-1}$)에서, [Cu(II)BSTP]HCl·2H₂O는 603 nm($\epsilon=137.0 M^{-1}cm^{-1}$)에서 극대흡수를 나타내었다. 이 값은 Sal₂en 및 Sal₃dien 구리(II) 착물의 결과^{5,7,8}와 일치하였다. 그러나 질소수가 많을 수록 낮은 에너지에서 $d-d$ 전이가 일어난다. 이 결과에서 본 연구에서 합성한 구리(II) 착물을 오배위 착물이라 가정하면 Hathaway^{37,38} 등이 제시한 것과 같이 이 착물은

Table 3. Electronic spectra data of polydentate Schiff base ligands and Cu(II) complexes

Compound	λ_{max} , nm(ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$)
BSTT·2HCl	255(845) ^a , 326(276) ^a , 393(309) ^a
BSTP·3HCl	255(1698) ^a , 326(568) ^a , 400(1162) ^a
[Cu(II)-BSTT]HCl·2H ₂ O	578(131.4) ^a
[Cu(II)-BSTP]HCl·2H ₂ O	603(137.0) ^a

^ain methanol.

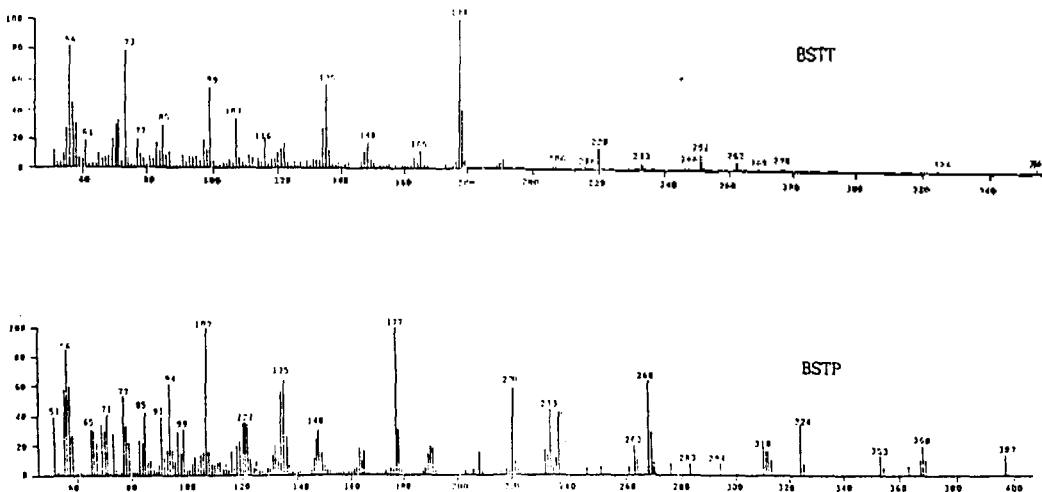


Fig. 2. Mass spectrum of BSTT and BSTP.

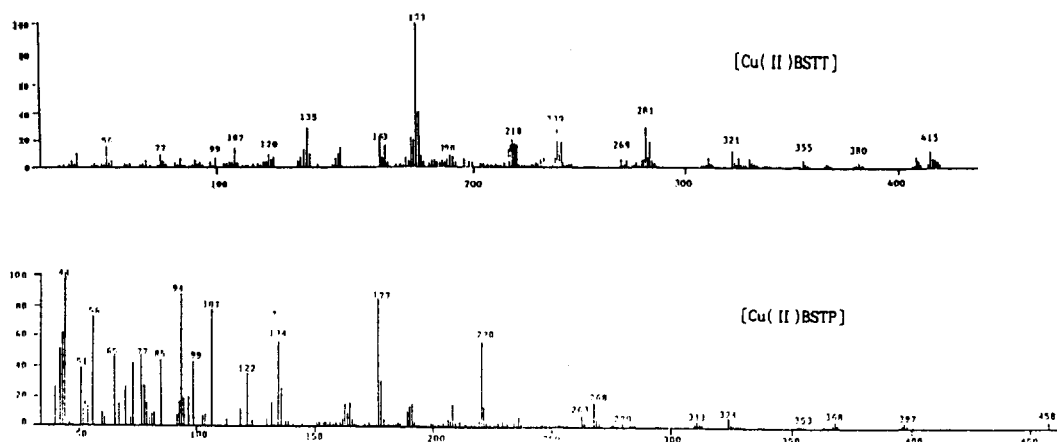


Fig. 3. Mass spectrum of [Cu(II)BSTT] and [Cu(II)BSTP] complexes.

사각뿔 구조의 착물임을 추정할 수 있다.

질량스펙트럼. 합성된 시프 염기의 질량스펙트럼의 결과는 Fig. 2와 3에서와 같이 BSTT의 분자량에 해당하는 m/e비 값은 354에서 나타났다. 기준봉우리는 m/e비 값이 177인 곳에서 나타난 것으로 보아 trien 분자 중 (3), (4)번 사이의 탄소사슬이 깨어져 trien 분자가 둘로 갈라져 에틸렌디아민에 살리실알데히드 한 분자가 결합된 형태의 양이온 라디칼이 두 개로 분절되어 나타난 봉우리로 BSTT의 분자량의 반값에 해당된다. BSTP도 분자량에 해당하는 M^+ 이온의 봉우리가 m/e비 값이 397인 곳에서 나타났고, 기준봉우리는 m/e비 값이 99에서 나타났다. 이때 질량 99의 봉우리는 dien- C^+ 의 봉우리고 177의 봉우리는 BSTT의 경우 같으며, 질량 220의 봉우리는 BSTP 분자가 살리실다에틸렌트리아민(sal-dien- C^+)와 살리실에틸렌디아민(sal-en- C^+)으로 분절되어 220와 177의 봉우리가 나타난 것으로 생각된다.

이 결과에서와 같이 [Cu(II)BSTT]HCl·2H₂O 착물의 분자량에 해당하는 m/e비 값은 415에서 나타났고 [Cu(II)BSTP]HCl·2H₂O는 458에서 나타났는데 이 값은 분자량에 해당된다. 또한 기준봉우리는 시프염기 BSTT와 BSTP에서와 같이 기준 봉우리가 177과 220에서 나타났다. 질량분석결과에서도 구리 착물은 적외선 스펙트럼에서 보여주는 것과 같이 이차아민기의 질소에 양성자가 첨가된 암모늄기가 존재함을 알 수 있다¹⁰.

Table 4. ¹H-NMR data of Schiff base ligands

Ligand	N-CH ₂ -CH ₂ -N	Benzene	CH=N
BSTT	3.0~3.4, 4.4	6.8, 7.4~7.6	8.4
BSTP	3.0~3.3, 4.4	6.8, 7.4~7.6	8.4

¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼. BSTT와 BSTP 염산염은 아세톤과 클로로포름 용매에는 용해되지 않으나 DMSO 용매에는 소량이 용해된다. 이때 DMSO 용매에 D₂O를 가하면 시프 염기의 이민결합 위치가 가수분해되어 살리실알데히드와 폴리아민염으로 분해된다. 고체상태의 BSTT와 BSTP 염산염 리간드의 ¹H-NMR 스펙트럼 Table 4와 Fig. 4에 수록하였다. BSTT의 경우 N-CH₂-CH₂-N 사슬내의 수소 봉우리는 3.0~3.1 및 4.4 ppm에서 나타났고, 살리실알데히드의 벤젠내 수소는 6.5~6.9 및 7.4~7.6 ppm 근처에서 나타났다. BSTP의 경우 N-CH₂-CH₂-N 사슬내의 수소 봉우리는 3.0~3.3 및 4.4 ppm에서 벤젠내 수소는 6.5~6.9 및 7.4~7.6 ppm 근처에서 나타났으며 수산기의 수소 흡수봉우리는 나타나지 않았다. 그러나 8.4 ppm 근처에서 나타나는 이민기의 탄소에 결합된 수소의 흡수봉우리는 D₂O를 가함으로써 가수분해되어 이민결합이 깨어져 시프 염기 BSTT와 BSTP 염산염 리간드의 특성봉우리는 작은 흔적만이 나타났다. 그러나 알칼리성 황갈색 액체상태에서 BSTP와 BSTP 염산염 리간드의 경우에는 8.4 ppm에서 큰 흡수봉우리가 나타남을 실

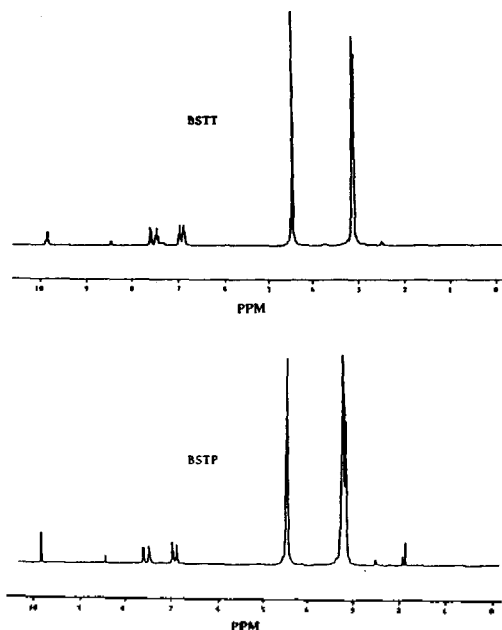


Fig. 4. ¹H-NMR data of Schiff base ligands in DMSO-D₂O mixture.

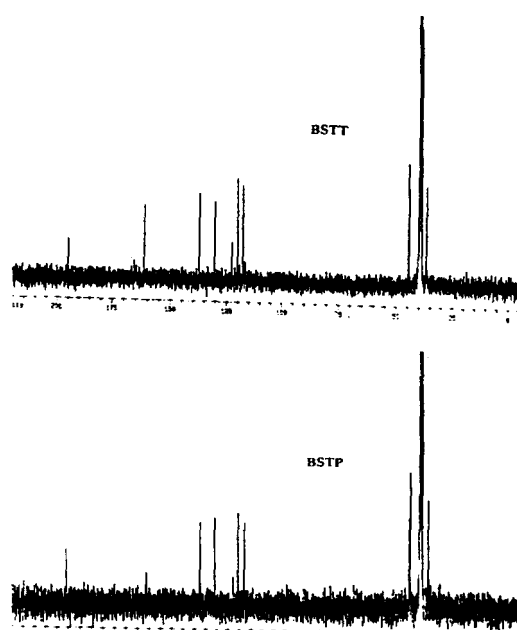
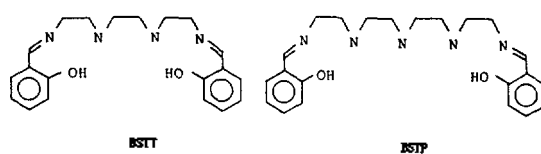


Fig. 5. ¹³C-NMR data of Schiff base ligands in DMSO-D₂O mixture.

험을 통하여 확인할 수 있었다. BSTT와 BSTP 리간드의 이민기가 가수분해되어 살리실알데히드로 분해되어도 그 수소와 벤젠기의 수소비 값은 1:4의 비율로 나타났다.

¹³C-NMR 스펙트럼의 결과는 Fig. 5와 같다. Fig. 5의 결과에서 N-CH₂-CH₂-N 사슬내의 탄소는 36.2와 36.7 ppm에서 BSTT 및 BSTP의 흡수봉우리가 나타났다. 이때 44.6~47.2 ppm 근처에서 BSTT는 두 개, BSTP는 세 개의 봉우리가 나타나 시프 염기 분자내의 탄소수와 일치한다. 또한 벤젠의 탄소들은 117.8~137.2 ppm에서 다섯개의 봉우리들이 나타났고, 히드록시기에 결합된 탄소(C-OH)는 161.2 ppm에서, 이민기의 탄소는 166.0 ppm에서 아주 작은 봉우리가 같은 위치에서 나타났고 ¹H-NMR 스펙트럼의 결과와 같이 가수분해되어 나타나는 살리실알데히드의 탄소는 197.05 ppm 근처에서 큰 봉우리가 나타났다. 이러한 결과는 이미 보고^{39,40}된 Sal₂en과 Sal₂dien의 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR의 결과와도 잘 일치하며 trien과 tetren에 두 개 분자의 살리실알데히드가 결합된 대칭구조의 시프 염기가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 이때 대칭구조가 아닌 Sal₃



Scheme 1.

trien의 경우 ¹³C-NMR 스펙트럼에서 N-CH₂-CH₂-N 사슬내의 탄소봉우리는 50.0~58.0 ppm으로 이동이 일어나고, 벤젠의 탄소는 116.9~166.0 ppm 근처에서 열한 개의 봉우리가 나타나며 또한 중간에 위치한 벤젠내의 히드록시기(C-O-H)의 위치에 따라 89.6 ppm에서 작은 봉우리가 특징적으로 나타난다⁴¹. 그리고 시프 염기 구리(II) 착물인 [Cu(II)BSTT]HCl·2H₂O와 [Cu(II)BSTP]HCl·2H₂O는 상자기성이므로 핵자기공명 스펙트럼이 나타나지 않았다. 위의 질량스펙트럼, 적외선스펙트럼 및 원소분석값 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼의 결과에서 BSTT와 BSTP의 화학구조는 Scheme 1과 같은 것으로 해석할 수 있다.

또한 [Cu(II)BSTT]와 [Cu(II)BSTP] 착물도 위의 결과를 통해 고찰해 보면 BSTT와 BSTP 분자 중

이차아민기는 구리(II)와 배위되지 않고 양성자가 첨가되어 암모늄 상태로 존재하고 이민기의 질소와 벤젠기의 산소가 구리(II)와 결합되어 있는 형태의 착물임을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Sal₂dien과 사각빨 착물인 구리(II) 착물에서도 이차아민기는 배위하지 않는 경우²⁰와 일치하였다.

결 론

새로운 시프 염기 리간드 bis-(salicylaldehyde)-triethylenetetramine(BSTT)과 일곱자리 시프 염기인 bis-(salicylaldehyde)-tetraethylenepentamine(BSTP) 합성하고, 다시 이들 리간드에 아세트산과 염산을 가해 pH 4.0에서 연노란색의 염산염인 BSTT·2HCl과 BSTP·3HCl 결정물을 얻었다. 이들 화합물은 산성수용액에서 가수분해되어 살리실알데히드와 폴리아민염으로 분해되나 염기성 수용액에서는 비교적 안정하였다. 또한 이들 시프 염기 리간드와 구리(II)를 반응시켜 [Cu(II)BSTT]HCl·2H₂O와 [Cu(II)BSTP]HCl·2H₂O를 합성하여 여러 분석결과를 통해 수용액에서 사각빨 구조를 가진 착물임을 추정할 수 있었다.

본 연구는 1992년도 교육부 지원 학술진흥재단의 자유공모(지방대학 육성과제) 학술연구 조성비에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Bencini, A.; Benelli, C.; Dei, A.; Gatteschi, D. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 695.
- Marvel, C. S.; Aspey, S. A.; Dudley, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4905.
- Freyberg, D. P.; Mockler, G. M.; Sinn, E. *J. C. S. Dalton.* **1976**, 447.
- Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 627.
- Sacconi, L.; Bertini, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5180.
- Vaira, M. D.; Orioli, P. L.; Sacconi, L. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 553.
- Parikh, P. C.; Patel, D. C.; Bhattacharya, P. K. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 1381.
- Sarama, B. D.; Ray, K. R.; Sievers, R. E.; Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 14.
- Chjo, K. H.; Oh, S. O.; Kim, C. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1974**, *18*, 194.
- Sinn, E.; Sim, G. Dose, E. V.; Tweedle, M. F.; Wilson, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3375.
- Calvin, M.; Barkeltw, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2267.
- Hughes, E. W.; Wilmarth, W. K.; Calvin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2273.
- Vogt Jr., L. H.; Faigenbaum, H. M.; Wiberley, S. E. *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 269.
- Bailes, R. H.; Calvin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1886.
- Niederhoffer, E. C.; Timmons, J. H.; Martell, A. E. *Chem. Rev.* **1984**, 137.
- Nakajima, K.; Kojima, K.; Kojima, M.; Fujita, J. *Bull. J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 639, 2620.
- Kohli, R. K. Gopalakreshnan, K.; Bhattacharya, P. K. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 331.
- Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5632.
- Taylor, L. T.; Coleman, W. M. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *63*, 183.
- Giacomelli, A.; Rotunno, T.; Senatore, L. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1303.
- Lintvedt, R. L.; Totunno, T.; Senatore, L. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2635.
- Chjo, K. H.; Choi, Y. K.; Seo, S. S.; Lee, S. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **1991**, *35*, 24.
- Coleman, W. M.; Taylor, L. T. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 95.
- Nakao, Y.; Mori, W.; Okuda, N.; Nakahara, A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 95.
- Tayim, H. A.; Ma, A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 2005.
- Shoukry, M. M.; Mahgoub, A. E. S.; Elnagdi, N. H. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 1171.
- Naragu, K. K.; Singh, M. K. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *131*, 241.
- Choi, K. S.; Lee, I. H.; Kim, Y. N. *J. Kor. Chem. Soc.* **1991**, *35*, 135.
- Chjo, K. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1974**, *18*, 267.
- Coleman, W. A.; Taylor, L. T. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2195.
- Coleman, W. M.; Boggess, R. K.; Hughes, J. W.; Taylor, L. T. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 700.
- Sarma, B. D.; Bailar Jr., J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5476.
- Jonassen, H. B.; Leblanc, R. B.; Meibohm, A. W.; Rogan, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2430.

34. Suh, M. P.; Kang, S. G. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2544.
35. Ueno, K.; Martell, A. E. *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 1270.
36. 田中二男, 日本化學雜誌, **1962**, *8*, 11, 1179.
37. Hathaway, B. J.; Dudley, R. U.; Nnicholls, P. *J. Chem. Soc.* **1969**, 1845.
38. Hathaway, B. J.; Procter, L. M.; Slad, R. C.; Tomlinson, A. A. *J. Chem. Soc.* **1969**, *94*, 2219.
39. Calligaris, M.; Randaccio, I. *Comprehensive Coordination Chemistry*, 1st Ed.; G. Wilkinson, E. A. Wheaton & Co. Ltd.: Oxford, Great Britain, 1987; Vol. 2, p 731~735.
40. Coleman, W. M.; Taylor, L. T. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1982**, *44*, 3217.
41. Rahman, A. U.; Ahmad, V. U. *¹³C-NMR of Natural products*; Plenum: New York, U. S. A., 1992; Vol. 2, p 482~538.