

## 단 신

### N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>형 리간드를 가진 이핵성 Ni(II)과 Cu(II) 착물의 합성과 특성

오 정 근\*

서남대학교 이학부 화학과  
(2003. 10. 29 접수)

### Synthesis & Characterization of Binuclear Ni(II) and Cu(II) Complexes with N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Type Ligand

Jeong-Geun Oh\*

Department of Chemistry, Seonam University, Nanywon 590-711, Korea  
(Received October 29, 2003)

**주제어:** 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde, Ni(II) 착물, Cu(II) 착물, 이핵성 착물

**Keywords:** 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde, Ni(II) complex, Cu(II) complex, Binuclear complex

Aldehyde기와 amine기로부터 Duff반응으로 유도된 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>형의 네자리 Schiff base 리간드의 cobalt(II) 착물은 molecular oxygen과 가역적으로 결합하는 능력때문에 생체내에서 산소 운반체의 모델화합물로서, 유기화합물의 균일촉매 산화제로서, 산소의 환원에 대한 촉매로서, 그리고 전기화학적 촉매로서 그 응용범위가 다양하다. 뿐만 아니라 porphyrin계 착물이나 phthalocyanine계 착물에 비하여 값이 저렴하고 합성하기가 쉬운 이점이 있기 때문에 최근에 많은 연구<sup>2,3</sup>가 활발히 진행되고 있다.

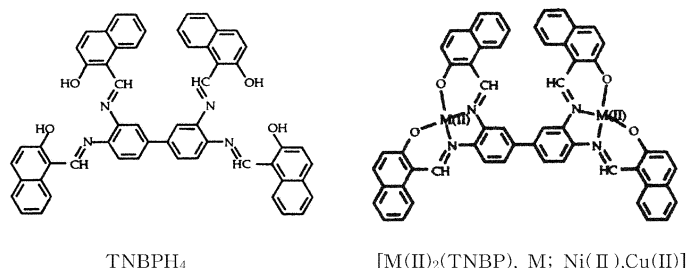
Nevin<sup>4</sup> 등은 일핵성과 이핵성 cobalt phthalocyanine의 산화환원 mechanism과 전극에서 반응하는 화학종들에 대해 분광 전기화학적 방법으로 알아보았다. Gunther<sup>5</sup> 등은 몇 가지 amine에 salicylaldehyde와 2-thiophenylaldehyde를 축합 반응시켜 2-thiophenyl- $\alpha$ -aminophenol과 Bis(2-thiophenyl)ethylenediamine을 합성하고 이들의 nickel 착물을 합성하여 안정화(stabilization)를 알아본 결과, ligand의 C-N 이중결합은 hydrolytic cleavage하기 때문에 금속이 배위됨으로써 약해지고, salicylaldehydeglycine에서 이중결합의 안정도는 착물이 형성됨에 따라 증가한다고 보고하였다.

네자리 Schiff base 리간드인 Bis(2-hydroxy-1-salicylidene)ethylenediamine은 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주개 원자로 배위한다. 이러한

N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 형태의 네자리 Schiff base Co(II)착물은 산소 운반체로서 널리 연구<sup>6</sup>되어져 왔다. 전이금속 착물과 dioxygen의 반응을 이해하고 조절하는 것은 생물학적 계(biological system), 산소화 효소(oxygenase enzyme) 그리고 균일촉매 산화제(homogeneous oxygenation catalysts)에서와 같이 산소의 이동과 밀접한 관련<sup>7</sup>이 있다.

이들은 생물학적인 산소 운반체와 유사하기 때문에 salicylaldehyde와 aliphatic amine으로부터 유도된 Schiff base 리간드의 Co(II), Cu(II) 그리고 Mn(II) 착물들은 관심을 받아 오고 있다.<sup>10-12</sup> 특히 최근에 Ashmawy와 McAuliffe<sup>13</sup> 등은 aliphatic amine의 치환된 methyl기의 수를 변화시키면서 salicylaldehyde 및 1-hydroxy-2-naphthaldehyde와 반응시켜 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 형태의 네자리 Schiff Base 리간드를 합성하고, 이들의 Co(II), Cu(II) 및 Mn(II) 착물들을 합성하고 이들 착물들과 산소 분자와의 반응성을 체계적으로 연구한 바 있다.

따라서 본 연구에서는 2-hydroxy-1-naphthaldehyde와 aromatic amine으로부터 네자리 Schiff base 리간드인 (3,3'-4,4'-tetra(2-hydroxy-1-naphthylideneimino)-1,1'-bisphenylene: [TNBPHL])를 합성 하였으며 이 리간드와 Ni(II), Cu(II) acetate를 Duff 반응시켜 이핵성 착물인 Schiff Base Ni(II), Cu(II) 착물을 합성하고 이들 착물



Scheme 1.

의 원소분석(C, H, N, 및 O), 금속 정량, FT-IR, NMR, UV-Vis 흡수분광법 및 열무게분석(thermal gravimetric analysis)을 측정하여 착물의 가상의 구조(Scheme 1)를 알아보았다.

## 실 험

본 실험에 사용된 3,3'-diamino benzidine, nickel(II), copper(II) acetate tetrahydrate( Aldrich 회사제 특급 시약을, TBAP(tetra-n-butylammoniumperchlorate): TOKYO KASEI제 시약을 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 메탄올과 에탄올은 Hayman제 시약을 두번 증류하여 사용하였다. 비수용매로서 DMF(N,N'-dimethylformamide)는 Aldrich와 Merck제 특급 시약을 CaO, CaH<sub>2</sub> 및 KOH를 각각 가하여 질소 기류 하에서 증류<sup>1</sup>한 것을 molecular sieve 4 Å으로 막힌 후 사용하였다.

합성한 TNBPH<sub>4</sub> Schiff base 리간드와 Ni(II), Cu(II) 착물들의 원소분석(탄소, 질소, 수소, 산소)은 Foss Heraeus CHN Rapid(Analyse-chnik GmbH)로, 금속 정량은 Perkin Elmer Model 603 atomic absorption spectrometer로 측정하였다. IR 스펙트럼은 리간드 또는 Ni(II), Cu(II) 착물들과 KBr을 1:100으로 섞어 KBr pellet을 만들어 Perkin-Elmer Model 1620 FT-IR 분광계로 측정하였다. <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C-NMR은 300 MHz Bruker NMR 분광계를 사용하여 측정하였다. 또한 UV-Vis 스펙트럼은 DMF 용매에서 리간드 및 Ni(II), Cu(II) 착물들의 농도를 0.1 mM 용액으로 하여 Hewlett Packard 8452A Diode Array Spectrophotometer로 측정하였으며 최대 흡수 파장에서 흡광도를 측정하여 몰 흡광계수를 계산하였다. Ni(II), Cu(II) 착물들의 열무게분석은 N<sub>2</sub> 기체 기류하에서 분당 10 °C 승온하면서 Perkin-Elmer 2 series를 이용하여 측정하였다. 또한 리간드와 Ni(II), Cu(II) 착물들의 녹는점은 electrothermal melting point

장치를 사용하여 측정하였다.

### 리간드와 착물합성

#### tetra(2-hydroxy-1-naphthylidene)-biphenylenediamine; [TNBPH<sub>4</sub>]의 합성

에탄올 50 ml에 3,3'-diamino-benzidine(0.025 mol)을 용해시킨 용액을 교반하면서 에탄올 50 ml에 2-hydroxy-1-naphthaldehyde(0.1 mol)을 녹인 용액을 한 방울씩 가한 후 30분 동안 환류시키면 진홍색 결정인 TNBPH<sub>4</sub> 리간드가 생성된다. 이를 걸러 에탄올로 재결정하여 45 °C에서 진공 건조한 것을 시료로 사용하였다. (수득률: 84%, mp: 196 ± 2 °C).

#### [Ni(II)<sub>2</sub>(TNBP)]과 [Cu(II)<sub>2</sub>(TNBP)]의 합성

가온한 에탄올 50 ml에 네자리 Schiff Base 리간드 TNBPH<sub>4</sub>(0.01 mol)를 넣고 NaOH(0.04 mol)를 가하여 4가 음이온 리간드 용액을 만들었다. 용액을 교반하면서 Nickel(II) acetate tetrahydrate(0.02 mol)과 Copper(II) acetate tetrahydrate(0.02 mol)를 각각 이차 증류수 30 ml에 녹인 용액을 한 방울씩 천천히 가한 후 1시간 동안 환류한 다음 실온으로 냉각하여 결정을 여과하였다. 이 결정들을 에탄올로 3회 씻은 후 60 °C에서 진공 건조하여 암갈색의 [Ni(II)<sub>2</sub>(TNBP)] 착물(수득률: 84%, mp: 239 ± 2 °C)과 회갈색의 [Cu(II)<sub>2</sub>(TNBP)] 착물(수득률: 81%, mp: 247 ± 2 °C)을 얻었다.

앞에서 합성된 리간드 TNBPH<sub>4</sub>와 Ni(II), Cu(II) 착물들의 원소분석(C, H, N, O), 금속정량 결과는 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 원소분석, 금속정량 결과는 실험치와 이론치가 1% 오차 범위 내에서 잘 일치하였다.

## 결과 및 고찰

### 분광학적 분석

네자리 Schiff base 리간드인 TNBPH<sub>4</sub>의 적외선 흡수

Table 1. Summary of elemental analysis data of ligand and complexes

Ligand, complexes	C(%)		H(%)		N(%)		O(%)		Metal(%)	
	Cal.	Found	Cal.	Found	Cal.	Found	Cal.	Found	Cal.	Found
TNBPH <sub>4</sub>	81.1	80.9	4.58	4.55	6.75	6.72	7.57	7.83	-	-
[Ni(II) <sub>2</sub> (TNBP)]	71.2	70.7	3.60	3.55	5.93	5.89	6.77	7.67	12.5	12.1
[Cu(II) <sub>2</sub> (TNBP)]	70.4	70.5	3.56	3.51	5.87	5.82	6.87	6.77	13.3	13.4

Table 2. Characteristic IR spectra bands (cm<sup>-1</sup>) and assignment of complexes

Ligand, complexes	$\nu$ (C-N)	$\nu$ (C-C) (aromatic)	$\nu$ (O-H) (hydrate)	$\nu$ (C-H) (aromatic)	$\delta$ (OH) (phenol)	$\nu$ (M-N)	$\nu$ (M-O)
TNBPH <sub>4</sub>	1635	1620	3400	3047	1325	742	520
[Ni(II) <sub>2</sub> (TNBP)]	1616	1535	3400	-	-	742	520
[Cu(II) <sub>2</sub> (TNBP)]	1603	1534	3400	-	-	748	561

스펙트럼은 Table 2에 나타낸바와 같이 1635 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되는 흡수 피크는 Schiff base인 이민의  $\nu$ (C=N)으로 볼 수 있다. 알려진 바와 같이 이민의 신축 진동의 흡수 피크는 1630-1690 cm<sup>-1</sup> 영역에서 나타나므로, 출발 물질인 2-hydroxy-1-naphthaldehyde 와의 반응으로 이민인 Schiff base가 합성되었음을 알 수 있다. 또한 알데히드(-CHO)의 특징적인 흡수 띠인 2750 cm<sup>-1</sup>에서의 C-H 신축 진동과 1730 cm<sup>-1</sup>에서의 C=O의 신축 진동 및 3300-3500 cm<sup>-1</sup>에서의 1차 이민(-NH<sub>2</sub>)의 특징적인 두개의 N-H 신축 진동 흡수 띠가 나타나지 않는 것으로 보아 합성한 배자리 Schiff base 리간드에는 반응이 완전히 진행되었다고 볼 수 있다. 또한 약 3400 cm<sup>-1</sup>에서 broad한 흡수 띠가 나타나는 데 이는 리간드에 있는 O-H의 수소가 분자내 아조메틴의 질소와 수소결합 하기 때문에 나타난다고 볼 수 있으며, 3047 cm<sup>-1</sup>에서 벤젠 고리의 C-H 신축 진동 흡수와 1620 cm<sup>-1</sup>에서 벤젠 고리의 C=C 신축 진동 나타난다.

한편 Ni(II), Cu(II) 착물들의 적외선 흡수 스펙트럼은 Table 2에 나타낸바와 같이 [Ni(II)<sub>2</sub>(TNBP)] 착물의 적외선 흡수 스펙트럼에서 Schiff base인 이민의  $\nu$ (C=N)은 1616 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되며 TNBPH<sub>4</sub> 리간드의  $\nu$ (C=N)보다 저파수쪽으로 18 cm<sup>-1</sup> 이동하여 나타났다. 이는 이민의 신축 진동 에너지가 약해지는 것으로 볼 수 있으며, 리간드 이민의 질소가 Nickel(II)이온과 배위결합한 결과로 볼 수 있다. 726 cm<sup>-1</sup>과 520 cm<sup>-1</sup>에서 관찰된 흡수띠는 Ni(II) 이온이 리간드의 질소와의 배위결합과 리간드의 산소와의 이온결합에 의한  $\nu$ (Ni-N)와  $\nu$ (Ni-O)으로 볼 수 있으며 이 흡수 띠의 범위는 Kobayashi<sup>15</sup>가 지적한 metal-N의 진동 파수인 650-850 cm<sup>-1</sup>범위와 Martell<sup>16</sup>이 지적한 metal-O 진동 파수인 400-600 cm<sup>-1</sup>

범위에 들어 있다.

[Cu(II)<sub>2</sub>(TNBP)] 착물의 적외선 흡수 스펙트럼에서 Schiff base인 이민의  $\nu$ (C=N)은 1603 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되며 TNBPH<sub>4</sub> 리간드의  $\nu$ (C=N)보다 저파수쪽으로 32 cm<sup>-1</sup> 이동하여 나타났다. 이는 이민의 신축 진동 에너지가 약해지는 것으로 볼 수 있으며, 리간드 이민의 질소가 Copper(II)이온과 배위결합한 결과로 볼 수 있다. 748 cm<sup>-1</sup>과 561 cm<sup>-1</sup>에서 관찰된 흡수띠는 Cu(II) 이온이 리간드의 질소와의 배위결합 및 리간드의 산소와의 이온결합에 의한  $\nu$ (Cu-N)와  $\nu$ (Cu-O)으로 볼 수 있으며 이 흡수 띠의 범위는 Kobayashi가 지적한 metal-N의 진동 파수인 650-850 cm<sup>-1</sup>범위와 Martell이 지적한 metal-O 진동 파수인 400-600 cm<sup>-1</sup> 범위에 들어 있다.

DMF 용매에서 합성한 리간드 TNBPH<sub>4</sub>의 <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼을 측정하였다. 리간드의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 aldehyde와 aromatic의 ring의 벤젠 내의 수소는 7.0-8.4 ppm 근처에서 나타났으며 이민기의 탄소에 결합된 수소의 흡수 봉우리는 9.6 ppm 근처에서 나타났다. 리간드 TNBPH<sub>4</sub>의 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼을 Fig. 1

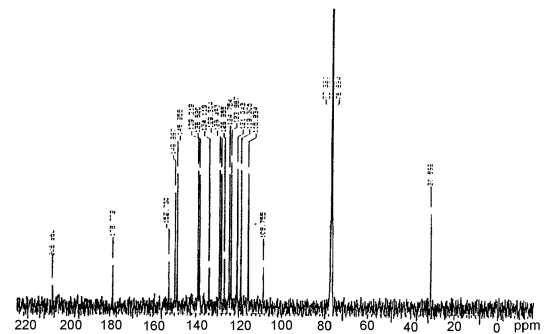
Fig. 1. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of TNBPH<sub>4</sub> ligand.

Table 3. UV-Visible Spectral Data of 0.1 mM Ligand and Complexes in DMF solution

Ligand, complexes	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon_{max}$ ( $10^4 M^{-1}cm^{-1}$ )
TNBPH <sub>4</sub>	268, 324	0.74, 0.56
[Ni(II) <sub>2</sub> (TNBP)]	270, 390	0.26, 0.22
[Cu(II) <sub>2</sub> (TNBP)]	270, 440, 530	0.45, 0.34, 0.24

에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있는 2-hydroxy-1-naphthaldehyde의 나프탈렌 내의 탄소들은 116~137 ppm에서 나타났고, 히드록시기에 결합된 탄소(C-OH)는 150 ppm에서, 아조메틴(이민)의 탄소는 157 ppm에서 작은 봉우리가 나타났다.

DMF 용매에서 0.1 mmol 리간드 TNBPH<sub>4</sub>와 Ni(II), Cu(II) 착물들의 용액을 제조하여 UV-Vis 흡수 스펙트라를 측정하여 최대 흡수 파장( $\lambda_{max}$ )에서의 흡광도로부터 몰흡광계수( $\epsilon_{max}$ )를 얻어 Table 3에 나타냈다. 리간드 TNBPH<sub>4</sub>의 spectrum 중 268 nm 파장에서 나타나는 강한 흡수 띠는 벤젠 고리의 짝진 탄소-탄소 이중결합의  $\pi \rightarrow \pi^*$  전자 전이에 의해 나타나며, 324 nm 파장에서 나타나는 흡수 띠는 azomethine 발색단의  $\pi \rightarrow \pi^*$  전자 전이에 의해 나타난 것으로 볼 수 있다.

Ni(II), Cu(II) 착물들의 UV-Vis 스펙트라는 리간드 TNBPH<sub>4</sub>와 비슷한 파장에서 흡수 띠를 보여주고 있다. Table 4에 나타난 바와 같이 Ni(II) 착물의 390 nm의 파장에서 관찰되는 흡수 띠는 Ni(II)과 리간드 사이의  $d \rightarrow \pi^*$  전하 전이 따라 여겨지므로 착물이 형성되었음을 알 수 있었으며 Cu(II) 착물 또한  $d \rightarrow d$  전이의 특성으로서 530 nm 파장에서 흡수 띠가 나타나므로 Cu(II) 착물은 평면 사각형의 4배위 착물 구조를 이루고 있음을 알 수 있다.

#### 열무게 분석

N<sub>2</sub> 기체 기류하에서 전기로의 온도를 분당 10°C로 승온하면서 50-700°C 온도 범위에서 온도의 증가에 따른 Ni(II), Cu(II) 착물들의 무게 감량을 알아보았다. [Ni(II)<sub>2</sub>(TNBP)] 착물의 420°C 이하에서 무게감량과 Fig. 2에서 볼 수 있는 [Cu(II)<sub>2</sub>(TNBP)] 착물의 450°C 이하에서의 무게 감량은 리간드 TNBPH<sub>4</sub>의 벤젠 고리의 분해에 해당하고 [Ni(II)<sub>2</sub>(TNBP)] 착물의 676°C와 [Cu(II)<sub>2</sub>(TNBP)] 착물의 560°C 이하에서의 무게 감량은 리간드 TNBPH<sub>4</sub>의 아조메틴 사이의 사슬의 분해에 해당하는 이론치와 비슷하였으며 이들의 무게 감량 16.7%와 16.5%는 NiO와 CuO에 해당하는 이론치

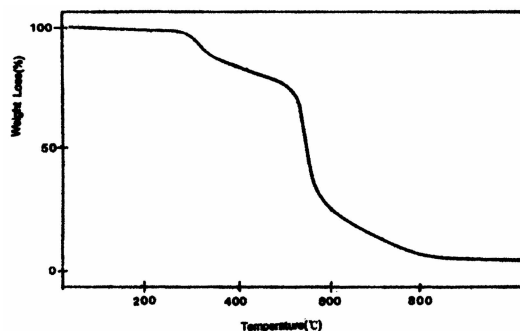


Fig. 2. TGA curve of [Cu(II)(TNBP)].

16.6%와 16.3%와 비슷하였다. 따라서 [Ni(II)<sub>2</sub>(TNBP)] 착물과 [Cu(II)<sub>2</sub>(TNBP)] 착물 모두 1:2 착물로서 수화물을 포함하지 않는 4배위 착물임을 알 수 있다.

#### 결론

에탄올 용액에서 2-hydroxy-1-naphthaldehyde와 3,3'-diamino-benzidine의 반응으로 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>형의 주개 원자를 갖는 네자리 Schiff base 리간드인 TNBPH<sub>4</sub>를 합성하였다. 에탄올 용액에서 이 리간드와 Ni(II), Cu(II) 이온과 반응시켜 [Ni(II)<sub>2</sub>(TNBP)], [Cu(II)<sub>2</sub>(TNBP)] 착물을 합성하였다. 합성된 전이금속 Ni(II), Cu(II) 착물의 원소 분석, 전이금속정량, 적외선 스펙트럼 및 가시-자외선 스펙트럼 및 열분석 결과로부터 리간드 TNBPH<sub>4</sub>와 착물 [Ni(II)<sub>2</sub>(TNBP)], [Cu(II)<sub>2</sub>(TNBP)] 착물의 가상구조를 알아보았다. 착물에서 네자리 리간드 TNBPH<sub>4</sub>와 금속 이온의 결합비는 1:2 이었으며 페놀의 산소와는 이온결합으로 imine의 질소와는 배위결합으로 이루어진 비이온성 착물임을 알았으며 Ni(II), Cu(II) 착물 모두 1:2 착물로서 수화물을 포함하지 않는 이형성 4배위 착물임을 알 수 있다.

#### 인용문헌

1. Kadish, K. M.; Bottomley, L. A.; and Cheng, J. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 2731.
2. Rohrbach, D. F.; Heineman, W. R.; Deutsch, E. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2536.
3. Floriani, C.; Calderazzo, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *19*, 946.
4. Yamada, S.; *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 415.
5. Chen, L. S.; Koehler, M. S.; Bestel, B. C.; Cummings,

- S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7243.
6. Nevin, D.; Waters, T. N. *J. Chem. Soc. A.* **1960**, *38*, 2644.
7. Gunther, L.; Eichhorn, Marchand, N. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *78*, 2688.
8. Aihara, M.; Kulso, Y.; Nishida, Y.; Kida, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3207.
9. Doine, H.; Stephens, F. F.; Cannon, R. D. *Inorg. Chim. Acta.* **1983**, *75*, 155.
10. Long, R. C.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1513.
11. Drago, R. S.; Desmond, M. J.; Cordon, B. B.; Miller, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2287.
12. Mandal, S. K.; Nag, K. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2567.
13. Ashmawy, F. M.; McAuliffe, C. A.; Parish, R. V.; Tames, J. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1391.
14. Zanello, P.; Cinquantini, A. *Transition Met. Chem.* **1985**, *10*, 370.
15. Kobayashi, M.; Fujita, J. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1354.
16. Martel, A. E.; Unco, J. *J. Phys. Chem.* **1955**, *23*, 1354.
-