

세자리 Schiff Base 리간드의 Cu(II), Ni(II) 및 Zn(II) 착물에 관한 연구(제 1 보)

趙 奇 衡

전남대학교 문리과대학 화학과
(1973. 6. 8 접수)

Studies on the Cu(II), Ni(II) and Zn(II) Complexes with Tridentate Schiff Base Ligand(I)

Ki Hyung Chjo

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,
Chonnam National University, Kwanjoo, Korea
(Received June 8, 1973)

요 약. 세자리 schiff base 리간드로서 salicylidene imino-*o*-thiolbenzene은 salicylaldehyde와 *o*-aminothiolbenzene을 Duff reaction 시킴으로써 합성하였으며 이 리간드와 Cu(II), Ni(II), 및 Zn(II) 이온들과의 반응으로서 새로운 착물 Cu(II) [C₁₃H₉ONS] · H₂O, Ni(II) [C₁₃H₉ONS] · 3H₂O, 및 Zn(II) [C₁₃H₉ONS] · 3H₂O들을 합성하였다. 이 착물들은 가시부 자외선스펙트럼, 적외선스펙트럼, TGA, DTA 및 원소분석측정에 의하여 리간드와 금속은 1:1 몰비로 착물을 이루며 Cu(II) 착물은 1수화물 4배위 결합착물이고 Ni(II), 및 Zn(II) 착물은 3수화물, 6배위 결합의 착물임을 알아 보았다.

Abstract. The tridentate schiff base, salicylidene imino-*o*-thiolbenzene, has been synthetized from salicylaldehyde and *o*-amino thiobenzene by Duff reaction.

The schiff base has been reacted with Cu(II), Ni(II), and Zn(II), to form new complexes; Cu(II) [C₁₃H₉ONS] · H₂O, Ni(II) [C₁₃H₉ONS] · 3H₂O, and Zn(II) [C₁₃H₉ONS] · 3H₂O.

It appears that the Cu(II)-Complex has tetra-coordinated configuration with the schiff base and one molecule of water, while the Ni(II) and Zn(II)-complexes have hexacoordinated Configuration with the schiff base and three molecules of water. The mole ratio of tridentate schiff base ligand to metals was 1:1.

These complexes have been identified by infrared spectra, visible spectra, TGA, DTA and elemental analysis.

1. 서 론

Schiff base 리간드와 전이 금속들과의 착물들은 Pfeiffer¹, Yamaguchi², Muto³, Ojima⁴, Isagai⁵

들을 비롯하여 여러 연구자들에 의하여 연구된 바 있다. 이들 착물의 구조는 폐놀기나 엔올형의 히드록실기나 질소들은 금속들과 치환 또는

배위 결합함을 보여주었다.

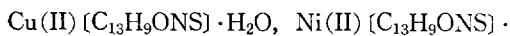
본인은 세자리 schiff base 리간드로 salicylidene imino-*o*-thiolbenzene을 합성하여 몰리브덴 착물을 합성하여 이의 구조 및 성질에 대하여 이미 보고⁶ 하였으나 이 리간드와 전이 금속으로서 Cu(II), Ni(II) 및 Zn(II) 착물에 대하여는 아직 보고 된 바 없으며 히드록실기 대신에 티울기의 치환 결합 착물의 성질과 조성 및 가상적인 구조를 원소 분석치와 적외선 및 가시부 자외선흡수스펙트럼을 측정하여 검토하고 더욱 TGA 및 DTA 측정으로 분해 감소량을 계산하여 이들 착물들은 Cu(II)에서는 1 수화물이며 Ni(II) 및 Zn(II)에서는 3 수화물임을 알았으며 리간드와 금속의 몰비는 1:1이고 물에는 녹지 않으나 유기용매에는 좀 녹는 안전한 4 배위 및 6 배위 착물임을 알았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기구. 모든 시약들은 특급 및 일급시약들을 사용하였으며 메탄올과 에탄올은 시판의 것을 재증류하여 사용하였다.

가시부 자외선흡수스펙트럼의 측정은 Hitachi 101형 분광광도계를 사용하였고 적외선스펙트럼은 클로로포름 용매를 사용하여 (Beckman IR-8로) 측정하였으며 DTA 및 TGA 측정은 Thermal analyser DT-2B 및 TG-2B, Shimadzu Co. 를 사용하여 측정하였다.

2.2. 리간드 및 착물의 합성. 세자리 schiff base 리간드로서 salicylidene imino-*o*-thiolbenzene은 이미 보고⁶ 한 몰리브덴 착물에서와 같은 방법으로 Duff 반응으로 합성하여 사용하였다.



$3\text{H}_2\text{O}$ 및 Zn(II)[$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ONS}$]· $3\text{H}_2\text{O}$ 착물의 합성은 salicylidene imino-*o*-thiolbenzene (0.03 mole)을 95% 에탄올 50 ml에 용해하여 물중탕 위에서 가온하고 여기에 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 및 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 각각 0.01 mole 중량을 중류수 25 ml에 용해하여 서서히 가한 후에 1N 수산화나트륨 5 ml을 가하여 20~30분간을 환류시키면 Cu(II) 착물은 녹색의 침전물이 생성되는데 이를 걸러 에탄올로 재결정하여 50°C에서 진공 건조시켜 분석에 사용하였다(수득률 99.4%, m.p. 131°C).

위와 같은 방법으로 황갈색의 Ni(II) 착물(수득률 94.2%, m.p. 110°C)과 황색의 Zn(II) 착물(수득률 90.5%, m.p. 110°C)을 합성하여 분석에 사용하였다.

2.3. 착물의 분석. Cu(II), Ni(II) 및 Zn(II)의 정량분석은 각착물 0.1 g을 평량하여 진한 황산 10 ml에 용해하여 가열분해 시킨 후 냉각하여 중류수로 묽혀 각 금속들을 EDTA법⁸으로 정량하여 얻은 실험치와 이론치는 Table 1에 나타냈다.

질소 정량은 각착물 0.1 g을 평량하여 Kjeldahl법⁹으로 분석하였고 황의 정량은 수산화바륨으로 처리하여 황산바륨 침전법으로 측정하여 얻은 실험치와 이론치를 Table 1에 나타냈다.

가시부 자외선흡수스펙트럼은 각 착물 일정량을 평량하여 메탄올 20 ml에 용해하여 Hitachi 101형 분광광도계로 측정하였으며 이들의 최대 흡수파장(λ_{\max})과 몰흡광 계수(ϵ_{\max})는 Table 2에 나타냈다.

적외선 흡수스펙트럼은 각착물 일정량을 평량하여 크로로포름 10 ml에 용해하여 Beckman IR-8 spectrophotometer로서 $650\text{cm}^{-1} \sim 5000\text{cm}^{-1}$ 파수의 범위에서 측정한 결과는 Table 3에 나타

Table 1. Analytical data of complexes

Complexes	N (%)		Cu(II), Ni(II) and Zn(II) (%)		S (%)		H ₂ O (%)	
	Calcd.	found	Calcd.	found	Calcd.	found	Calcd.	found
Cu(II)[$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ONS}$]· H_2O	4.53	4.55	20.57	21.21	10.36	10.21	6.02	6.42
Ni(II)[$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ONS}$]· $3\text{H}_2\text{O}$	4.11	4.20	17.26	17.50	9.41	8.95	15.88	16.39
Zn(II)[$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ONS}$]· $3\text{H}_2\text{O}$	4.03	4.05	18.86	18.05	8.23	8.05	15.57	14.32

냈다.

DTA 및 TGA로 분석하여 얻은 값은 Table 4에 나타내고 TGA data로부터 수화물로 주어지는 결정수의 양을 계산한 값은 Table 1에 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

세자리 schiff base 리간드로서 2-aminothiolbenzene과 salicylaldehyde와의 반응 기구에 대해서는 이미 전보⁶에서 말하였으며 여기서는 오늘날 여러 연구자들에 의하여 알려진 Duff 반응으로 합성한 salicylidene imino-o-thiolbenzene의 구조식은 다음 (1)과 같이 볼 수 있었다. 즉 이리간드의 구조는 Table 3에서 보는 바와

같이 적외선흡수 스펙트럼에서 ν_{S-H} (in thiolbenzene)¹⁰가 2600~3000 cm⁻¹ (*S, b*)로서 나타나며

Table 2. Visible spectra of complexes

Complexes	$\lambda_{\max} (\text{m}\mu)$	$\varepsilon_{\max} (10^3)$
$\text{Cu(II)} [\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ONS}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	290	2.00
	345	2.00
	435	0.26
$\text{Ni(II)} [\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ONS}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	280	2.72
	340	1.80
	440	0.58
$\text{Zn(II)} [\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ONS}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	290	1.85
	325	1.52
	270	1.12
$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ONS}$	315	0.96

Table 3. Infrared spectra of complexes

Complexes	Assignment						
	$\nu_{\text{C}-\text{N}}$	ν_{OH}	ν_{SH}	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$	$\delta^*_{\text{C}-\text{H}}$	$\delta_{\text{C}-\text{H}}$	δ_{OH} (in ν_{CH} H_2O)
$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ONS}$	1,630 (<i>S</i>) 3,225 (<i>S</i>)	2,600~ 3,000 (<i>S, b</i>)	1590 (<i>S</i>) 1490 1470 (<i>m, b</i>) 1460 (<i>S</i>)	1200 (<i>S</i>) 1180 (<i>S</i>) 1125 (<i>W</i>) 1080 (<i>W</i>) 1025 (<i>S</i>) 970 (<i>W</i>)	870 (<i>W</i>) 850 (<i>m</i>) 820 (<i>W</i>) 788 (<i>W</i>) 750 (<i>S, b</i>) 735 (<i>S, b</i>) 718 (<i>W</i>) 605 (<i>W</i>)	1365 (<i>S</i>) 1250~ 1260 (<i>m, b</i>)	
$\text{Cu(II)} [\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ONS}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1615~ 1605 (<i>S</i>)	3100~ 3080 (<i>m, b</i>)	2600~ 2500 (<i>m, b</i>)	1585 (<i>S</i>) 1480 (<i>S</i>) 1455 (<i>W</i>) 1435 (<i>W</i>)	1225 (<i>m</i>) 1155 (<i>S</i>) 1120 (<i>W</i>) 1070 (<i>W</i>) 1035 (<i>W</i>) 970 (<i>S</i>)	873 (<i>m</i>) 814 (<i>m, b</i>) 797 (<i>m</i>) 697 (<i>m, b</i>)	1315 (<i>S</i>) 1275 (<i>W</i>) 1255 (<i>W</i>)
$\text{Ni(II)} [\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ONS}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1625~ 1610 (<i>S</i>)	3100~ 3080 (<i>m, b</i>)	2600~ 2500 (<i>W, b</i>)	1585 (<i>S</i>) 1485 (<i>S</i>) 1460 (<i>W</i>)	1205 (<i>m</i>) 1160 (<i>S</i>) 1115 (<i>W</i>) 975 (<i>S</i>)	815 (<i>m, b</i>) 1275 (<i>W</i>)	1320 (<i>W</i>) 1275 (<i>W</i>)
$\text{Zn(II)} [\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ONS}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1620 (<i>m</i>)	3100~ 3080 (<i>m, b</i>)	2600~ 2500 (<i>m, b</i>)	1585 (<i>S</i>) 1485 (<i>S</i>) 1440 (<i>W</i>)	1195 (<i>m</i>) 1155 (<i>S</i>) 1120 (<i>W</i>) 1075 (<i>W</i>) 1010 (<i>m</i>) 970 (<i>S</i>)	876 (<i>m</i>) 816 (<i>m, b</i>) 695 (<i>m</i>)	1320 (<i>W</i>) 1270 (<i>W</i>) 3,100~ 3600 (<i>S, b</i>)

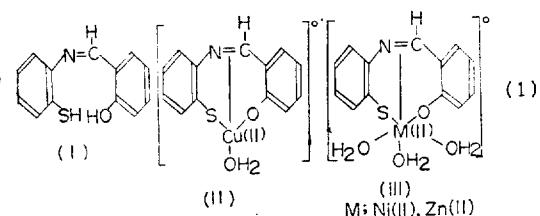
S; strong, *m*; middle, *W*; weak, *b*; broad $\nu_{\text{C}-\text{N}}$; in $\text{Ar}-\text{CH}=\text{N}-\text{Ar}$, ν_{OH} ; in phenol ν_{SH} ; in thiol benzene
 $\nu_{\text{C}-\text{C}}$; in Ar $\delta^*_{\text{C}-\text{H}}$; in plane deformation in Ar . $\delta_{\text{C}-\text{H}}$; out of plane deformation in Ar , δ_{OH} ; in phenol

Table 4. Analytical data of TGA and DTA

Complexes	1 (%) Decrease Calcd	1 (%) weight Found	2 (%) Decrease Calcd	2 (%) weight Found	Residue weight(%) Calcd.	Residue weight(%) found	E_N	E_{XO}
Cu(II) ($C_{13}H_9ONS$) $\cdot H_2O$	6.02	6.42	71.40	76.42	26.62	17.15	131°C	—
Ni(II) ($C_{13}H_9ONS$) $\cdot 3H_2O$	15.88	16.39	• 50~131~170 °C 62.15	170~465 °C 58.27	21.97	30.33	129 °C 170 °C 370 °C	350°C
Zn(II) ($C_{13}H_9ONS$) $\cdot 3H_2O$	15.57	14.32	• 50~129~200 °C 60.66	200~410 °C 60.37	410~600°C 23.47	28.31	110 °C 125 °C	—
			• 55~110~175 °C	175~490 °C	490~630 °C			

* Analysis Temperature E_N ; Temp of Endothermic peak, E_{XO} ; Temp of Exothermic peak

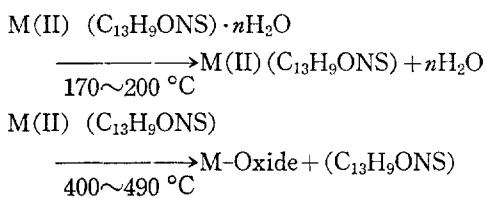
ν_{OH} (in Phenol)¹⁰가 3,223 cm⁻¹(S) 및 ν_{OH} (in Phenol)가 1,365 cm⁻¹(S)로서 나타나고 $\nu_{C=N}$ (in Ar-CH=N-Ar)가¹⁰ 1,630 cm⁻¹(S)에서 나타남으로써 확인된다. 이 리간드와 Cu(II), Ni(II) 및 Zn(II)들과의 치물에서는 이들의 원소분석치(Table 1)과 TGA(Table 4)에서의 측정치를 종합하여 보면 1:1 mole 비의 조성으로 Cu(II) 치물에서는 1 수화물로 주어지며 Ni(II) 및 Zn(II) 치물에서는 3 수화물로 주어짐을 볼수 있으며 다음과 같은 가상적인 구조식 (II)와 (III)으로 볼수 있다.



(II)와 (III) 치물들은 Table 3에서 비교되는 것과 같이 리간드에서 보여지는 ν_{OH} stretching peak 와 ν_{SH} stretching peak가 아주 적게 나타남으로써 metal-oxygen 및 metal-sulfur 결합이 이루어진 것으로 볼수 있으며 $\nu_{C=N}$ (in schiff base) stretching peak도 배위 결합을 이룸으로써 단파수 쪽으로 이동되어 진다.

이는 리간드의 schiff base 와 금속이 배위함으로써 나타나는 결과라 볼수 있으며 다른 $\nu_{C=C}$ 피이크나 δ^{*}_{C-H} (in plane deformation), δ_{C-H} (out of deformation) 및 δ_{OH} (in phenol)들도 치물을

이룸으로써 적은 피이크 또는 단파수쪽으로 움직이는 경향을 볼수 있었다. 여기서 또한 ν_{C-H} (in plane deformation)에서 970 cm⁻¹ region 이 금속과 결합함으로써 strong peak로 나타나고 있는데 이는 이들 치물에서 특히 현저하게 나타나고 있다. 아마 금속과의 흡수 피이크가 아님가 본다. 그리고 3100~3600 cm⁻¹(S. b)는 결정수의 ν_{OH} (in H₂O)로 나타나며 다른 문헌치⁴와 같은 것으로 수화된 현상이라 볼 수 있으며 TGA 측정치(Table 4)에서 최초 감량의 이론치와 측정치에서 보면 Cu(II) 및 Ni(II) 치물에서는 잘 맞으나 Zn(II) 치물에서는 좀 차이가 있으나 건조조건이 잘못된 것이라 생각되며 이들의 결정수는 Cu(II), Ni(II) 및 Zn(II) 치물에서 50 °C에서부터 170, 200, 175 °C에서 완전히 떨어지고 있으며 리간드의 분해온도는 두번째 감량으로 465, 410, 490 °C들의 높은 온도에서 나타나는 것으로 보아 상당히 안전한 치물이라 생각되며 이들의 분해과정은



로서 주어진다고 볼수 있고 이들 치물의 측정고리의 비교로서 5~6 고리로 된 것이 가장 안전한¹¹ 구조를 가진다는 것과 일치한다. Table 4에서 두번째 감량은 리간드의 분해 감량으로 주

어지며 이는 치물의 이론치와 잘 맞는다. 잔량으로 주어지는 것은 이론치로서 금속-일산화물(MO)로 계산한 것인데 좀 차이가 있는 것은 금속들이 일산화물로 되지 않고 Cu는 Cu_2O 로 생각되며 Ni와 Zn은 Ni_2O_3 , Zn_2O_3 및 NiO_2 , ZnO_2 로 생각되는 산화물이 혼합되어 있는 것이라본다.

그리고 Table 4에서 m.p.와 같은 온도는 모두 흡열파이크로 나타나고 있다. 이상과 같이 (II)와 (III) 구조는 Cu(II) 치물에서는 4배위, 4면체로 볼수 있으며 Ni(II) 및 Zn(II) 치물에서는 6배위, 8면체 치물이라 생각된다. 이들은 또한 물에는 녹지 않으나 메탄올, 에탄올, 클로로포름, 피리딘에는 약간 녹으며 특히 피리딘 용액에서는 다른 치물을 이루는데 이는 H_2O 와 치환되는 것이라 본다. 이들 치물의 메탄올용액에서의 visible spectra 측정(Table 2 참조)에서 최대 흡수파장으로 λ_{max} 와 몰흡광계수(ϵ_{max})는 다른 schiff base 리간드와 Cu(II), Ni(II) 치물^{4,5}에서와 같이 280~345 $m\mu$ 사이에 λ_{max} 가 주어지는 파장은 몰흡광계수가 10^3 order의 큰 값과 치물화합으로써 장파장쪽으로 이동함을 친작하여 d-π* 전하전이 따라 생각할 수 있으며 Cu(II) 및 Ni(II) 치물에서의 435 $m\mu$ 와 440 $m\mu$ 파장은 10^2 order이며 리간드에서는 관찰되지 않으므로 d-d 전이 떠인것으로 생각된다.

Salicylidene imino-o-hydroxy benzene과 Cu(II) 치물의 구조에서 -OH(in phenol)기와 같이 -SH(in thiophenol)기도 치환결합으로 안전한

치물이 이룬다고 생각한다.

끝으로 이실험을 하는데 직접 물심 양면으로 도와 주신 대한중석의 吳浚錫 박사와 부산세관 분석실의 金燦浩 선생에게 진심으로 감사드리며 이 실험은 문교부 연구조성비로 하였음을 밝혀둔다.

Reference

- P. Pfeiffer, et al., *J. Prakt. Chem.*, **149**, 217 (1937).
- M. Yamaguchi, *J. Chem. Soc. Japan*, **74**, 261 (1954).
- Y. Muto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**(9), 1242(1960).
- Heiji Ojima, *J. Chem. Soc. Japan*, **88**(3), 329~333(1967)
- Kiyoharu Isagai, *J. Chem. Soc. Japan*, **83**(4), 447~450(1962)
- K. H. Chjo, *J. J. Korean Chem. Soc.*, **14**, 66(1974).
- J. C. Duff, *J. Chem. Soc.* 547(1941).
- 上野景平著, “Chelate 滴定法” 南江堂, 1960.
- I. M. Kolthoff and E. B. Sandell, “Text book of Quantitative Inorg. Analys”, Macmillian Co, 1952.
- I. R. S. C. T. (Infrared structural Correlation Tables), Published by Heyden and Son Limited.
- 금속착제의 합성과 배위자의 반응성, 化學의 領域增刊, 90號, P. 246 1970.