

Schiff 염기를 갖는 선형 8-배위 지르코늄(IV)중합체

장 주 환* · 김 학 진 · 박 근 수 · 최 원 중

한남대학교 이과대학 화학과

(1993년 3월 30일 접수)

Linear Zr(IV) Eight-Coordinate Polymer with Schiff-Base

Choo Hwan Chang*, Hak Jin Kim, Keun Su Park, and Won Jong Choi

Department of Chemistry, Han Nam University, Tae Jon 300-791, Korea

(Received March 30, 1993)

요 약 : 지르코늄(IV) 이소프로폭시드 이소프로판올 착물에 2-메르캅토피리미딘(MPD)과 살리실알데히드(SA)을 반응(몰비=1:2:2)시켜 8-배위 지르코늄(IV) 착물을 합성하였다. 합성한 8-배위 지르코늄(IV) 착물에 1,4-디아미노벤젠(DAB)을 축합반응시켜 Schiff 염기를 갖는 새로운 선형 8-배위 지르코늄(IV) 중합체를 얻었다. 착물과 중합체의 구조를 핵 자기 공명 분광기, 적외선 분광기, 질량분석기 및 원소분석으로 확인 하였으며, 중합체의 용해도, 점도 및 열적특성을 조사하였다.

Abstract : The eight-coordinate zirconium(IV) complex has been synthesized from the salicylaldehyde (SA), 2-mercaptopyrimidine(MPD) and zirconium(IV)isopropoxide isopropanol complex at a mole ratio of 2:2:1, respectively. A new linear eight-coordinated Zr(IV) polymer with Schiff-base was prepared by condensation polymerization of eight-coordinated Zr(IV) complex and 1,4-diaminobenzene(DAB). Structure of the complex was determined by NMR, IR, mass spectrometry and elemental analysis. Solubilities, viscosities and thermal stabilities to the polymer has been investigated.

서 론

전이금속 배위 중합체의 합성 및 열적 특성에 대한 연구는 1940년대 말부터 본격화되기 시작하였다.¹ 이 연구들은 높은 온도에서 열안정성 중합체를 얻기 위한것이 대부분이었으며, 루이스염기를 갖는 유기 물질들을 전이금속이온들과 배위결합시킨 후 이들을 중합시켜 얻는 킬레이트형 무기 중합체들이 주로 연구되었다. 근래에는 Ti(II), Fe(II/III), Co(II/III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), V(II/III), Cr(II/III), Mn(II/III) 등의 전이 금속이온을 이용한 4-배위, 6-배위

중합체들의 연구 결과가 보고되고 있다.²⁻⁸ 이들 중합체들 중 아연을 포함하는 것들^{9,10}과 metal phosphinate를 포함하는 것들¹¹이 열적으로 안정한 것으로 알려져 있다. 4-배위 또는 6-배위 착물 중합체들 중 유기화합물과 단일 결합으로 형성된 착물일 경우에는 유연성은 좋으나 열안정성이 낮고 비강체성 성질을 갖는 화합물들이고, 짝진계로 된 착물 중합체들은 열에는 안정하나 강체성으로 가공에 문제점이 많은 것으로 알려져 있다. 최근에는 전이금속, 란타늄, 악티늄족 원소들을 중심금속 이온으로 한 8-배위 킬레이트형 중합체들에 대한 연구가 활발히 진행되

고 있다. Archer 등^{12,13}은 1,2,4,5-tetrasalicylidene tetraaminobenzenato Zr(IV)와 bis(5,7-di-chloro-8-quinolinate)-5,8-quinoxalinediolate W(IV) 등의 Schiff-염기를 갖는 8-배위 중합체를 합성하였음을 보고하였다. Illingsworth 등¹⁴도 bis(4-amino-N,N'-disalicylidene-1,2-phenylenediaminato)Zr(IV) 중합체를 합성하였음을 보고하였다. Archer 등¹⁵은 또한 tetrakis(salicylaldehydato-O, O') Zr(IV)와 3,3'-diaminobenzidine을 공중합 시킨 결과도 보고하고 있으며, 이러한 8-배위 Zr(IV) 중합체들은 대체로 열적인 안정성이 우수한 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 고온에서 안정하고, 유연성을 가지며, 일반용매에서도 용해성을 갖을 것으로 여겨지는 Schiff-염기를 갖는 선형의 8-배위 Zr(IV) 중합체를 합성하고자 하였다.

Zr(IV)금속에 황을 전자 주개 원자로 한 2-mercaptopyrimidine과 산소를 전자 주개 원자로 한 salicylaldehyde 및 2-mercaptobenzaldehyde를 두자리 리간드로 이용하여 bis(2-mercaptopyrimidinato) bis(salicylaldehydato) Zr(IV) 착물과 bis(2-mercaptopyrimidinato) bis(mercaptobenzaldehydato) Zr(IV) 착물을 합성하여 이의 구조를 확인하였으며, 이 착물에 1,4-diaminobenzene을 반응시켜 Schiff-염기를 갖는 8-배위 Zr(IV) 중합체를 합성하여 그 구조를 확인하고, 이의 열적인 특성, 여러 유기용매에 대한 용해도, 상대점도 및 평균분자량 등을 조사하였다.

실 험

시약 및 용매. Zirconium(IV) isopropoxide isopropanol complex, salicylaldehyde, 2-mercaptopyrimidine, 1,4-diaminobenzene, 2-mercaptobenzoic acid, triphenylphosphine 및 lithium aluminum hydride(LiAlH_4)는 특급시약(Aldrich사)을 정제하지 않고 사용하였으며, pyridinium chlorochromate(PCC)는 Perrin의 방법¹⁶에 따라 합성하여 사용하였다. 실험에 사용한 모든 유기용매는 Marini의 방법¹⁷에 따라 정제하여 사용하였다.

기 기. 착물 및 중합체의 구조는 핵자기공명 분광기(Varian Gemini-20, 200MHz), 적외선분광기(Schimidzu IR-435), 질량 분석기(Schimidzu QP 1000), 원소 분석기(Perkin Elmer 240C)를 이용하여, 중합체의 열안정성은 TGA(Dupont 1090)를 이용하여 20°C/min.의 승온속도로 60~700°C의 범위에서 조사하였으며, 점도 측정에 앞서 용액의 밀도는 깨끗이 세척한 10 mL pycnometer(Silver Brand, Germany)를 사용하여 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지시킨 항온조에서 열적 평형시킨 후 측정하였다. 점도는 Ubbelohde 점도계를 사용하여 용출시킨 시간이 ± 0.05 초를 넘지 않는 3개의 값의 평균치로 부터 상대점도를 측정하였다. 착물은 관 크로마토그래피를 사용하여 분리, 정제하였다. 분리관($\ell = 70\text{ cm}$, $\Phi = 5\text{ cm}$)에 silica gel(70~230 mesh)을 wet packing($\ell = 50\sim 55\text{ cm}$)시킨 다음 적절한 용리액으로 용출(용출속도 = 2 mL/min.)시켰다. 얇은막 크로마토그래피(TLC)(E. Merck사, silica gel precoated, 20×20 cm, 두께 = 2.00 mm)로 전개시켜 반응의 진행을 확인하고 용리액을 선정하였으며, 용출된 용액은 건조제로 건조시킨 후 용매를 증발시켜 목적물을 얻었다.

합 성

Ligand의 합성.

2-Mercaptobenzyl alcohol(1)의 합성: Tetrahydrofuran(THF, 100 mL)에 LiAlH_4 (2 g, 52 mmol)을 넣은 다음 질소기체하에서 교반하면서, THF(100 mL)에 2-mercaptobenzoic acid(4.36 g, 28.4 mmol)을 녹인 용액을 서서히 적가하였다. 모두 가한 후, 실온에서 24시간 동안 교반한 다음 ethyl acetate(20 mL)와 10% 황산 수용액(80 mL)을 서서히 적가하였다. 혼합물을 여과하여 분리해 낸 후 수용액층을 ethyl ether(Et_2O , 3×60 mL)로 추출하여 모아진 유기물층을 brine(3×30 mL)으로 세척한 후 Na_2SO_4 를 이용하여 건조시킨 다음 용매를 제거하여 연한 갈색의 점성이 큰 액체를 얻었다. 이를 실온에서 방치하여 결정화된 연한 갈색의 고체(3.21 g, 80.65%)를 얻었다.

2,2'-Dithiobenzaldehyde(2)의 합성: Methylene

chloride(MC, 50 mL)에 PCC(12.95 g, 60.25 mmol)를 분산시킨 후, 여기에 정제된 MC(10 mL)에 2-mercaptobenzyl alcohol (3.37 g, 24.1 mmol)을 녹인 용액을 서서히 가하였다. 실온에서 4시간 동안 교반하여 준 다음 MC(50 mL)를 더 가한 후 점성이 큰 검은 물질을 분리해 내었다. 이를 MC(3×15 mL)와 Et₂O(20 mL)로 세척하고 모아진 유기물 층을 Florisil(100~200 mesh)을 통과 시킨 다음 실온에서 감압증류하여 용매를 제거하여 얻은 갈색의 고체(2.57 g, 77.9%)를 얻었다.

2-Mercaptobenzaldehyde(3)의 합성: 탈 산소된 DMF(54 mL)에 2,2'-dithiobenzaldehyde(1.76 g, 6.45 mmol)를 녹여 질소기체환류 하의 삼구프라스크에 넣은 후, 탈산소된 MC(54 mL)와 증류수(30 mL)를 교반중의 용기내에 서서히 가하였다. 혼합용액에 triphenylphosphine(2.53 g, 9.7 mmol)을 실온에서 30분에 걸쳐 서서히 가한 다음, 얼음 중탕에서 혼합물을 냉각시키며 30분 동안 반응시켰다. 혼합용액에 Et₂O(160 mL)와 증류수(120 mL)를 넣은 다음 Et₂O층을 분리해 내었다. 수용액 층을 Et₂O(2×80 mL)로 더 추출한 후 모아진 유기물층을 증류수(2×70 mL)로 세척한 후 MgSO₄로 건조시켰다. 건조한 용액을 거른 후 0°C에서 진공 증발시켜 얻은 갈색의 점성이 큰 액체를 얻었다. 이 액체를 Florisil(100~200 mesh)이 충전된 판 크로마토그래피(용리액: Et₂O)으로 분리하여 노란색의 혼합용액을 얻었다. 이를 건조(Na₂SO₄)시킨 다음 용매를 제거하여 얻은 황색의 oil(1.2 g, 67%)을 얻었다.

8-배위 Zr(IV) 착물의 합성.

Bis(2-mercaptopyrimidinato) bis(2-mercaptobenzaldehydato) Zr(IV) 착물(4)의 합성: 질소기체하에서 mesitylene(60 mL)에 Zr(IV) isopropoxide isopropanol complex(0.388 g, 1.00 mmol), 2-mercaptopyrimidine(0.24 g, 2.00 mmol), 2-mercaptobenzaldehyde(0.25 mL, 2.00 mmol)를 가한 후 4시간 동안 환류 교반시켜 암적색 잔류물을 얻었다. 혼합물 중 반응하지 않은 Zr(IV) isopropoxide isopropanol complex와 2-mercaptopyrimidine과 2-mercaptobe-

nzaldehyde를 100°C에서 진공승화법으로 제거하여 Zr(IV) 착물을 62%의 수율로 얻었다.

Bis(2-mercaptopyrimidinato) bis(salicylaldehydato) Zr(IV) 착물(5)의 합성: Zirconium isopropoxide isopropanol complex(0.388 g, 1.00 mmol), 2-mercaptopyrimidine(0.24 g, 2.00 mmol) 및 salicylaldehyde(0.25 mL, 2.00 mmol)를 mesitylene(60 mL)에 섞은 후 질소기체 하에서 약 8시간 환류시켰다. 반응 용매를 진공 증류하여 제거하고, 잔류하고 있는 미반응 물질을 100°C에서 진공 승화법으로 제거하여 노란색의 혼합된 Zr(sal)_n(mpd)_{4-n}의 착물들을 72%의 수율로 얻었다. 이 혼합물을 silica gel이 충전된 판 크로마토그래피(용리액: chloroform/acetone=5:1)로 분리하여 Zr(sal)₂(mpd)₂ 착물의 황색 결정(2.1 g)을 얻었다.

원소분석치; Calcd. (%); C: 47.49, H: 2.88, N: 10.07

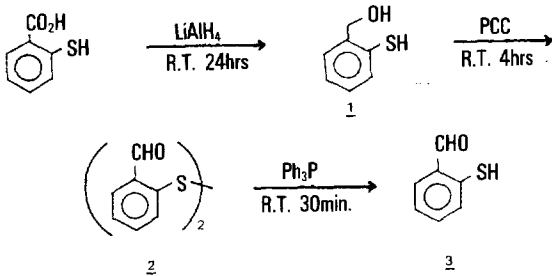
Found(%); C: 47.96, H: 2.97, N: 10.47

8-배위 Zr(IV) 중합체(6)의 합성: Bis(2-mercaptopyrimidinato) bis(salicylaldehydato) Zr(IV) 착물(0.755 g, 1.36 mmol)과 1,4-diaminobenzene(0.147 g, 1.36 mmol)을 DMSO(60 mL)에 섞은 후 질소 기체하에서 9시간 동안 환류 교반시킨 다음 DMSO를 감압 증류하여 제거하였다. 이를 정제된 DMSO에 다시 녹인 다음 acetone으로 재결정 하여 적갈색의 고체(1.5 g)를 얻었다.

결과 및 고찰

리간드의 합성. 본 연구에서 합성한 리간드의 합성과정을 간략하게 나타내면 Scheme 1과 같다.

2-Mercaptobenzoic acid를 환원시켜 얻은 2-mercaptobenzyl alcohol(1)의 녹는점은 31~32°C였고, 5.2 ppm(s, 1H, SH), 3.4 ppm(s, 1H, OH), 7.2~7.6 ppm(m, 4H, aromatic H's)의 NMR spectrum과 3600 cm⁻¹(OH), 2550 cm⁻¹(SH), 2900 cm⁻¹(aromatic C-H), 1600 cm⁻¹(aromatic C=C),



Scheme 1. Synthetic pathway of 2-mercaptobenzaldehyde(3).

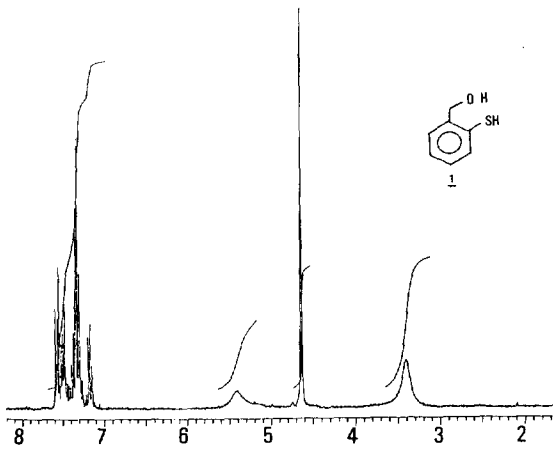


Fig. 1. ¹H-NMR spectrum of 2-Mercaptobenzyl alcohol (1) in CDCl₃.

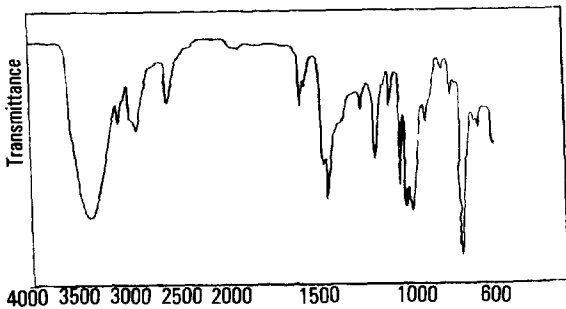


Fig. 2. Infrared spectrum of 2-Mercaptobenzyl alcohol (1) (KBr pellet).

2000~1670 cm⁻¹(o-치환 aromatic C-H)의 IR spectrum 및 mass spectra(m/e=122, M⁺)으로 구조를 확인 할 수 있었으며, 이는 Fig. 1 및 Fig. 2와 같다. 화합물(1)을 PCC로 oxidative dimerization시켜 얻은 갈색 고체의 녹는점은 144~145°C 였으며, NMR

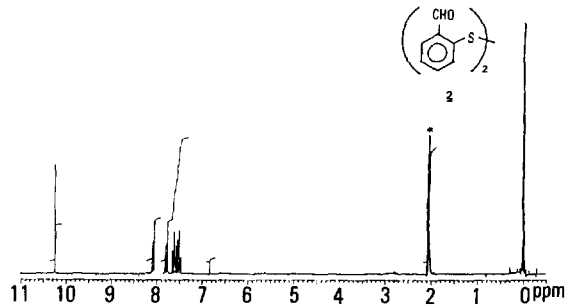


Fig. 3. ¹H-NMR spectrum of 2,2-dithiobenzaldehyde (2) in acetone-d₆.

*Mark band represents solvent peak.

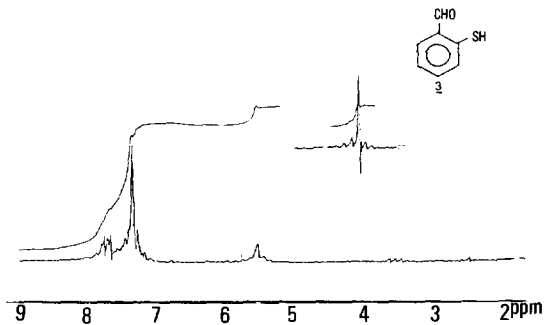
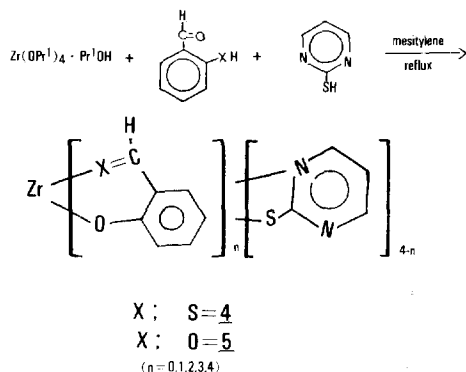


Fig. 4. ¹H-NMR spectrum of 2-Mercaptobenzaldehyde (3) in CDCl₃.

spectrum(Fig. 3)에서 10.2 ppm(s, 1H, aromatic aldehyde H), 7.4~8.2 ppm(m, 4H, aromatic H's)를 확인하였으며, 2,2'-dithiobenzaldehyde(2)로 dimerization되면서 S-H의 proton이 사라짐을 확인하였다. Mass spectrum에서 M⁺ ion의 peak(m/e=274)를 확인하였다. 화합물(2)를 triphenyl phosphine으로 환원시켜 얻은 2-mercaptobenzaldehyde(3)의 구조는 5.23 ppm(s, 1H, SH), 10.10 ppm(s, 1H, aromatic aldehyde H), 7.37~7.74 ppm(m, 4H, aromatic H's)의 NMR spectrum(Fig. 4)으로 확인하였다.

8-배위 Zr(IV) 착물의 합성 : Zirconium(IV) isopropoxide isopropanol complex와 2-mercaptopyrimidine, salicylaldehyde(또는 thiosalicylaldehyde)를 각각 1 : 2 : 2의 몰비로 반응 시켜 8-배위 Zr(IV) 착물을 합성하였으며, 이의 과정을 Scheme



Scheme 2. Synthetic pathway of 8-coordinated Zr(IV) complex.

Table 1. TLC Rf Values of the Zr(mba)_n(mpd)_{4-n} Complexes

Complex	10 : 1*	5 : 1*
Zr(mba) ₄	0.90	0.95
Zr(mba) ₃ (mpd) ₁	0.60	0.83
Zr(mba) ₂ (mpd) ₂	0.49	0.59
Zr(mba) ₁ (mpd) ₃	0.33	0.30
Zr(mpd) ₄	0.10	0.11

*Volume ratio of chloroform and acetone.

2에 나타내었다.

Bis(2-mercaptopyrimidinato) bis(2-mercaptobenzaldehydato) Zr(IV) 착물(4) : Mesitylene용매하에서 환류교반하며 반응의 진행을 TLC(전개용매 : chloroform/acetone=5 : 1)로 확인하였으며 이들의 Rf값을 Table 1에 수록하였다. 반응의 결과로 얻어진 Zr(mba)_n(mpd)_{4-n}(n=0, 1, 2, 3, 4) 화합물들을 관 크로마토그래피(용출용매 : chloroform/acetone=5 : 1(v/v))를 이용하여 분리하고, 이를 원소분석을 한 결과(Zr(mba)₂(mpd)₂, Calcd. (%) : C : 45.57, H : 2.78, N : 9.66) 질소가 검출되지 않았다. 이는 MPD가 리간드로 작용하지 않은 것으로 생각된다.

Bis(2-mercaptopyrimidinato) bis(salicylaldehydato) Zr(IV) 착물(5) : 반응의 진행을 TLC(전개용매 : chloroform/acetone=20 : 1)로 확인하였으며 이들의 Rf값을 Table 2에 수록하였다. 합성된 Zr

Table 2. TLC Rf Values of the Zr(sal)_n(mpd)_{4-n} Complexes

Complex	10 : 1*	20 : 1*	30 : 1*
Zr(sal) ₄	0.78	0.80	0.75
Zr(sal) ₃ (mpd) ₁	0.70	0.72	0.63
Zr(sal) ₂ (mpd) ₂	0.58	0.58	0.48
Zr(sal) ₁ (mpd) ₃	0.36	0.33	0.22
Zr(mpd) ₄	0.16	0.16	0.11

*Volume ratio of chloroform and acetone.

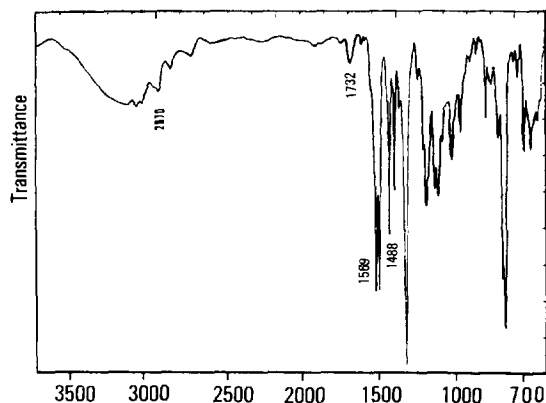


Fig. 5. Infrared spectrum of Zr(sal)₂(mpd)₂ complex (5) (AgCl window).

(sal)_n(mpd)_{4-n}(n=0, 1, 2, 3, 4) 화합물들 중에서 순수한 bis(2-mercaptopyrimidinato) bis(salicylaldehydato) Zr(IV)을 관 크로마토그래피법(용출용매 : chloroform/acetone=20 : 1(v/v))을 이용하여 분리하였다. 이를 원소분석한 결과(Zr(sal)₂(mpd)₂, Calcd. ; C : 47.49, H : 2.88, N : 10.07, Found ; C : 47.96, H : 2.97, N : 10.47)는 계산값과 실험값이 오차범위 내에서 일치함을 보여주고 있다.

IR spectrum (AgCl window)(Fig. 5)에서 1700 cm⁻¹(C=O), 2850 cm⁻¹(aldehyde CH)의 흡수띠가 나타나고 있음을 확인 할 수 있었다. 이 화합물의 용해도는 시료 1 mg을 sample vial(25 mL)에 넣은 후 여기에 각각의 용매 20 mL를 가한 다음 30°C에서 2시간 동안 흔들어 주며 용해시킨 결과를 정리하였으며 이를 Table 3에 실었다. 이 화합물은 극성용매

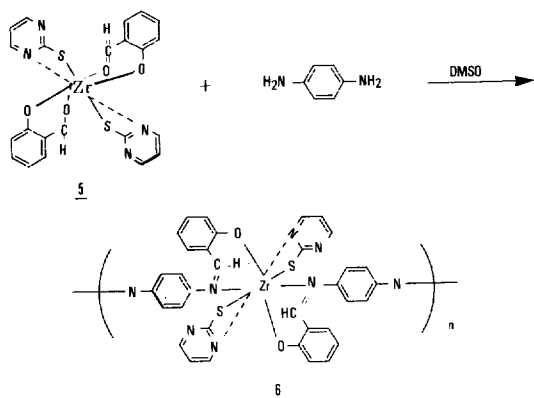
Table 3. Solubility of bis(2-Mercaptopyrimidinato) bis(2-Salicylaldehydato) Zr(IV) Complex and 8-coordinate Zr(IV) Polymer in Various Solvents at 30°C

Solvent	Dipole moment(D)	Solubility	
		Complex	Polymer
Acetic acid	1.74	Insol.	Insol.
Acetone	2.88	Sol.	Insol.
Benzene	0.00	Sol.	Insol.
Chlorobenzene	1.69	Sol.	Insol.
Chloroform	1.01	Sol.	Insol.
N,N'-Dimethyl-acetamide	3.72	Sol.	Sol.
N,N'-Dimethyl-formamide	3.86	Sol.	Sol.
Dimethylsulfoxide	3.90	Sol.	Sol.*
n-Hexane	0.08	Insol.	Insol.
Nitrobenzene	4.22	Sol.	Insol.
Nitromethane	3.46	Insol.	Insol.
Phenol	1.45	Sol.	Insol.
Methylene chloride	1.60	Sol.	Insol.

* soluble at 60°C.

에는 좋은 용해성을 보였으나, 극성이 작은 용액중의 일부(acetic acid, n-hexane)에는 좋지 않은 용해성을 보였다.

8-배위 Zr(IV) 중합체(6) : Bis(2-mercaptopyrimidinato) bis(salicylaldehydato) Zr(IV) 착물과 1,4-diaminobenzene을 1 : 1의 몰비로 반응시켜 Schiff 염기를 갖는 8-배위 Zr(IV) 중합체를 합성하였으며, 이의 반응경로를 Scheme 3에 나타내었다.

**Scheme 3.** Synthetic pathway of 8-coordinated Zr(IV) polymer.

합성한 bis(2-mercaptopyrimidinato) bis(2-mercaptobenzaminodato)phenylene Zr(IV) 중합체의 IR spectrum에서 1700 cm⁻¹(C=O stretching)가 사라지고 1650 cm⁻¹(C=N stretching)가 새로이 나타나 방향족 알데히드의 흡수띠가 사라졌음을 확인할 수 있었으며, imine(-C=N-H)의 =N-H 흡수띠가 1500 cm⁻¹에서 나타남으로써 Schiff 염기가 형성되었음을 확인할 수 있었으며, 이는 Archer 등¹⁹이 보고한 결과와 같았다. 이 중합체의 ¹H-NMR spectrum (Fig. 6)에서 4.3 ppm의 용매 DMSO 피이크가 나타나고 자유 리간드로 존재하는 2-mercaptopyrimidine의 경우 8.35 ppm에서 doublet으로 나타나지만 배위된 2-mercaptopyrimidinato 고리의 질소에 인접한 H_a의 경우는 down field로 이동되어 8.88 ppm에서 doublet으로 나타났으며, 8.6 ppm에서 imine의 N-H 피이크가 나타났다. 방향족 고리의 모든 수소들이 up field로 이동되어 각각 7.25 ppm과 6.90 ppm에서 multiplet으로 나타나는 것으로 보아 poly bis-(2-mercaptopyrimidinato) bis(salicylidene-1,4-diaminophenylene) Zr(IV) 중합체가 합성되었음을 확인 하였다. 이 중합체의 여러 유기용매에 대한 용해도를 측정한 결과를 Table 3에 보였으며 대체로 용해도가 좋지 않은 것을 알 수 있었다. 이 중합체의 열적 특성을 알아보기 위하여 열중량분석(TGA)을 한 결과 539K에서 2%의 무게 감소율을 갖는 것으로 보아 중간 정도의 열적 안정성을 갖는 것으로 보여

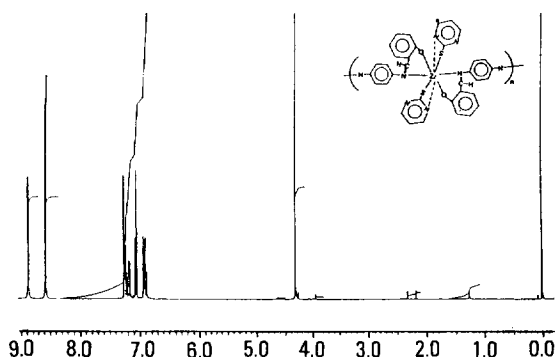
**Fig. 6.** ¹H-NMR spectrum of 8-coordinated Zr(IV) polymer(6). (DMSO-d₆).

Table 4. Viscosity Data for 8-Coordinated Zr(IV) Polymer at 60°C in DMSO

Entry	Viscosity ^a	$\bar{M}_n^b$
1	0.101	10860
2	0.095	10220
3	0.103	11080
4	0.098	10570
5	0.100	10760
mean	0.099	10650

^a : Intrinsic viscosity in dL/g.

^b : $\bar{M}_n$ vs polystyrene standards.

진다. 이보다 높은 온도에 있어서의 무게손실의 비가 급격한 증가를 보이지 않는 것은 온도변화에 대한 분해비율이 낮은 것으로 사료 되어진다.

중합체의 점도 특성은 DMSO용매 속에서 중합체 용액의 점도를 Ubbelode 점도계를 이용하여 60°C에서 측정하였다. 이 결과를 Table 4에 수록하였다. Intrinsic viscosity의 값은 측정되어진 inherent viscosity값을 외삽법으로 처리하여 얻은값으로 구하였다. 중합체의 분자량은 polystyrene을 기준 물질로 하여 측정하였고 그 값을 Table 4에 수록하였다. 중합체의 평균 분자량은 10650였으며, 이는 Archer 등이 합성한 tetrakis(salicylaldehydato-O, O') Zr(IV)와 3,3'-diaminobenzidine의 공중합체와는 비슷하게 나타나고, (N, N', N'', N'''-tetrasalicylidene-1, 2, 4, 5-tetraaminobenzenato) Zr(IV) 중합체보다는 작은 분자량을 가지고 있었으며, bis[2, 2'-(4-[(3-isocyanato-4-methylphenyl)amino]-1, 2-phenylene) bis-(nitri-lemethylidene)] bis[phenolato](2)-(N, N', O, O') Zr(IV) 중합체보다는 약간 높은 분자량을 가지고 있는 것으로 나타났다.

결 론

새로운 두자리 리간드를 갖는 8-배위 Zr(IV) 착물인 bis(2-mercaptopyrimidinato) bis(salicylaldehydato) Zr(IV)을 합성하여 그 구조를 확인하였으며, 이 8-배위 착물을 1,4-diaminobenzene과 축합반응시켜 새로운 Schiff-염기를 갖는 선형 8-배위Zr(IV)

중합체를 합성하였다. 이 중합체의 구조를 확인하고 물성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Salicylaldehyde와 2-mercaptopyrimidine을 두 자리 리간드로 반응시켜 새로운 8-배위 Zr(IV) 착물을 72%의 수율로 얻었으며, 이의 구조를 ¹H-NMR, IR 스펙트럼, 질량 및 원소분석에 의하여 확인하였다.
2. 새로운 두자리 리간드를 갖는 8-배위 Zr(IV) 착물과 1,4-diaminobenzene을 축합반응시켜 새로운 Schiff-염기를 갖는 선형 8-배위 Zr(IV) 착물 중합체를 얻었으며, 이의 구조를 ¹H-NMR, IR 스펙트럼에 의하여 확인 하였다.
3. 중합체의 열적 특성을 조사한 결과 537K까지 열적으로 안정한 것을 알았다.
4. 중합체의 유기 용매에 대한 용해도는 대체로 좋지 않으나, 용매의 극성이 증가하면 용해도가 약간 증가하는 경향을 보였으며, DMSO에서는 60°C 이상에서 높은 용해도를 보였다.
5. 중합체의 평균 분자량은 60°C DMSO용매에서 측정된 상대점도로 부터 10650임을 알았다.

감사의 글 : 본 연구는 1991년 교육부지원 한국학술진흥 재단의 자유공모(지방대학육성)과제학술연구구조성비의 지원으로 이루어 졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. C. Carrahar, *J. Chem. Educ.*, **58**, 921 (1981).
2. L. Holliday, *Inorg. Macromol. Rev.*, **1**, 3 (1970) and subsequent papers in the volume dated 1970-1972.
3. E. M. Natanson and M. T. Bryk, *Russ. Chem. Rev.*, **41**, 671 (1972).
4. S. B. Brown and M. J. S. Dewar, *Inorg. Chim. Acta.*, **34**, 221, (1979).
5. J. T. Wroblewski and D. B. Brown, *Inorg. Chem.*, **18**, 2734 (1979).
6. J. B. Davison and K. J. Wynne, *Macromolecules*, **11**, 186 (1978) and references cited therein.
7. R. S. Bottei and C. P. McEachern, *J. Thermal. Anal.*, **6**, 37 (1974) and references cited therein.

8. D. W. Van Krevelen, *Chem. and Ind.*, **49**, 1396 (1971).
9. D. W. Van Krevelen, *Textile progress*, **8**, 124-5, 156 (1976).
10. B. P. Block, H. D. Gillman, and P. Nannelli, "The Synthesis and Characterization of the Poly(Metal Phosphinates)", ONR Contract N00014-69-C-0122, Final Report, June 1977, P2.
11. R. D. Archer, W. H. Batschelet and M. L. Illingsworth, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A16(1)**, 216 (1981).
12. R. D. Archer, N. L. Illingsworth, D. N. Rau, and C. J. Hardiman, *Macromolecules*, **18**, 7 (1985).
13. M. L. Illingsworth and A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, **26**, 4312 (1987).
14. R. D. Archer and B. Wang, *Inorg. Chem.*, **29**, 39 (1990).
15. E. J. Corey and J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.*, 2647 (1975).
16. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, and D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals" 3rd Ed. (1988).
17. P. J. Marini, K. S. Murray, and B. O. West, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 143 (1983).
18. G. W. Kasmai, F. W. Villascusa, and T. E. Wollner, *Synthesis*, 763 (1989).
19. R. D. Archer and W. Tong, *Inorg. Chem.*, **31**, 3332 (1992).