

지방족 옥심유도체의 금속착물에 관하여 (제 3 보)

박 긍 식 · 김 상 복

공업 화학과

〈요 약〉

2,4-pentanedione-2,4-dioxime, 2,4-pentanedione-2,3,4-trioxime의 Pd(II) 및 Pt(II) 치화합물의 형성 조건을 검토하여 본 결과 Pd(II) 치화합물은 Dioxime과 Trioxime이 각각 pH 6~pH 10, pH 1~pH 8 범위에서 Pt(II)는 pH 1.4~7 범위에서 치화합물을 형성한다. 이 치물들은 중량분석법에 의하여 각각 1:2로 결합하여 PdD₂, PdT₂과 PtT₂의 치물을 형성함을 알았다.

Metal Complexes of Aliphatic Oximes (III)

Park, Keung Shik and Kim, Sang Bock

Dept. of Industrial Chemistry

〈Abstract〉

Formation of Palladium(II) and Platinum(II) complexes of 2,4-pentanedione-2,4-dioxime and 2,4-pentane-dione-2,3,4-trioxime were studied. The Pd(II) complexes of dioxime and trioxime were precipitated in the range of the pH 6 to 10 and pH 1 to 8, and on the other hand Pt(II) trioxime complex was precipitated in the range of the pH 1.4~7.

The ratio of metal ions to ligands is found to be 1:2 complexes, PdD₂, PdT₂ and PtT₂ by the gravimetric analysis.

I. 서 론

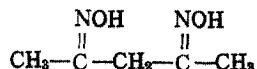
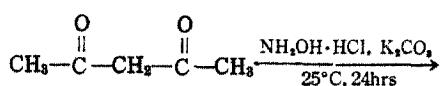
5-membered ring을 이루는 탄화수소의 디옥심킬레이트 리간드는 이미 널리 알려졌으며 특히 디메칠그리옥심은 니켈에 대한 좋은 분석시약이다. 또한 디메칠그리옥심은 팔라디움에 대해서도 좋은 분석시약으로 알려지고 있다.⁽¹⁾ 본 연구에서는 이미 알려진 2,4-pentanedione으로부터 2,4-pentanedione-2,4-dioxime⁽²⁾⁽³⁾과 2,4-pentanedione-2,3,4-trioxime⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾을 합성하여 Pd(II) 및 Pt(II) 치물형성 여부와 분석시약으로서의 사용 가능성을 우선 정성적으로 조사하였다.

II. 실험

1) 실험기구 및 시약

본 실험에 사용한 일반시약은 일급 내지 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였고 Palladium은 Johnson Matthey제인 Spec Pure Metallic Sponge를 사용하였다. 기기로서는 Melting Point Apparatus (Townson and Mercer, U.K.), Even Heat Oven (Townson and Mercer, U.K.), pH meter (Vibret U.K.), Unimatic CL 41 Balance, Beckman Electroscan 30을 사용하였다.

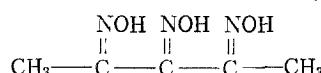
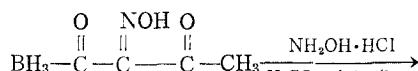
2) 2,4-pentanedione-2,4-dioxime의 합성



NH₂OH·HCl (50g, 0.72 mole)을 종류수 100 ml에

녹여 K_2CO_3 (50g, 0.36 mole)으로 중화시킨 후 건리지, 결론액에 2,4-pentanedione (acetylacetone) (25g, 0.25 mole)을 넣고 3~4시간 이상 저어주어 반응시킨다. 이 액을 부피가 반쯤되게 80°C 이하에서 증발시킨 후 냉각시키면 흰 결정을 얻는다. 이를 80°C에서 건조시킨후 에틸 알코올로 세척강시켜 순수한 것을 얻었다. 수득량은 17.8 g(54.5%)이었으며 녹는점은 150°C로서 문현치⁽²⁾와 잘 일치하였다.

3) 2,4-pentanedione-2,3,4-trioxime의 합성



$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (2.1g, 0.03 mole)을 증류수 5ml에 녹인후 K_2CO_3 (2.1g, 0.015 mole)로 중화시켜 잘저어 결든다. 결론액에 2,4-pentane-3-monoxime⁽⁶⁾ (1.3g, 0.01 mole)을 조금씩 넣어주면서 녹인다. 이때 온도는 25~30°C를 유지한다. 계속 Magnetic stirrer로 저어주면서 약 4시간 반응시킨다. 이 용액은 에델로 추출하여 에델총을 증발시키면 연한 노란색을 띠는 결정을 얻는다. 이 결정을 에델에 녹여 활성탄으로 탱진시킨 후(약 5분간) 걸러 달려서 순수한 결정을 얻었다. 수득량은 1.1g (84.0%)이었으며 녹는점은 129°C를 나타내어 문현치⁽⁴⁾와 잘 일치하였다.

4) 표준 Palladium용액

Pd금속 약 100 mg 은 6 N HCl로 3번 씻는다. 씻은 후 HCl을 잘 말아내고 Oven에서 말린후 정화히 청정하여 Aqua Regia를 가한후 Infrared Lamp로 살기 용액을 조이주면 Pd은 녹아 Dark Red Solution을 만든다. 녹은 용액을 Heater로 가열하면 I.R. Lamp를 켜어 용액이 거의 없어질때까지 증발, 농축, 건조시킨 후 conc. HCl을 10 ml 넣고 다시 가열 농축시킨후 두번 되풀이 한다. 농축된 용액에 0.1N HCl로 watch glass와 watch glass걸이를 잘 씻고 이를 100 ml volumetric flask에 둘힌다. (pH는 약 1.4로 된다.) 따라서 100 ml당 Pd(II) 366.2 mg 을 가짐으로 1 ml는 3.662 mg 을 가지게 된다.

5. 표준 Platinum용액

Pd solution 제조법과 같이 0.1014 g의 Pt를 100 ml

Beaker에 Aqua Regia 10 ml를 넣고 I.R. Lamp를 쪽이면지 서서히 Heating하여 준다. Beaker위에 유리막대고리 3개를 걸친후 watch glass를 얹어 놓는다. 용액이 거의 없어질때까지 농축시킨후 conc. HCl을 10 ml 넣고 다시 가열 농축시킨후 2번 되풀이 한다. 농축된 용액에 0.1N HCl로 watch glass와 watch glass걸이를 잘 씻고 이를 100 ml volumetric flask에 둘힌다. 따라서 100 ml당 Pt 101.4 mg 을 가진 황색(연한) 용액을 만든다.

6) 금속이온에 대한 정성시험

2,4-pentanedione-2,4-dioxime 및 2,4-pentanedione-2,3,4-trioxime의 수용액에 금속이온 Pd(II), Pt(II)를 가하여 pH 1.4, pH 7.5, 및 pH 10의 환증용액에서 카탈리스 성상과 색상변화를 관찰하였다. 이 결과는 Table 1과 같다. Pd(II)의 경우 dioxime은 pH 7.5에서 yellowish brown 침전이 생겼고, trioxime은 산성에서 연한 황색침전이 소량 생겼다. Pt(II)의 경우는 trioxime이 산성에서 yellowish brown침전이 생기고 알칼리에서는 침전이 생기지 않았다.

Table 1. Color reactions with metal ions

금속 이온	pH 1.4	pH 7.5	pH 10
Pd(II) _{D₂}	no ppt.	Yellowish brown ppt.	no change
Pd(II) _{T₂}	light Yellow ppt.	no change	no ppt.
Pt(II) _{T₂}	Yellowish brown ppt.	no ppt.	no ppt.

7) Bis (2,4-pentanedione-2,4-dioximato)palladium(II)

2,4-pentanedione-2,4-dioxime 0.21 g 을 증류수 40ml에 녹여 20 ml Pd(II) 용액(0.02048 g)을 가한 후 0.1 N NaOH로 pH 7.5로 맞춘다. 이때 황색침전이 생겼다. 수득량은 0.0460 g (65.1%)이고 녹는점은 185°C에서 분해하며 Pd(II) 함량은 29.02 %로서 이론값인 29.01 %와 좋은 일치를 보여 주었다.

8) Bis(2,4-pentanedione-2,3,4-trioximato)palladium(II)

2,4-pentanedione-2,3,4-trioxime 0.06 g 을 증류수 50 ml에 녹여 20 ml Pd(II) 용액(0.02001 g)을 가한다. 이때 pH 1.4에서 황색침전을 얻었다. 이를 전용액에 풀어 흔들면 24시간이상 건조하면 light yellow

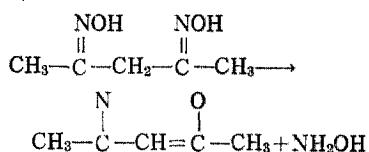
침전을 얻는다. 수득량은 0.0567 g (71.2%)이고 녹는점은 98°C에서 분해하며 Pt(II) 함량은 27.31 %로서 이론값인 27.49 %에 비하여 1:2로 결합됨을 알 수 있다.

9) Bis (2,4-pentanedione-2,3,4-trioximato) platinum(II)

2,4-pentanedione-2,3,4-trioxime 0.053 g을 중류수 20 ml에 녹여 20 ml Pt(II) 용액(0.01761 g)을 가한다. 2~3일 후 칭산색의 침전이 산성(pH 1.4) 용액에 생긴다. 이를 간이네시케이타에서 중발전조 시킨다. 이 침전은 Even Heat Oven에서 20°C로 하여 잘 전조시키면 yellowish brown 침전을 얻는다. 수득량은 0.0278 g (59.5%)이고 녹는점은 116°C에서 분해하며 Pt(II) 함량은 38.15 %로서 이론값인 38.11 %와 좋은 일치를 보이 주었다.

III. 결과 및 고찰

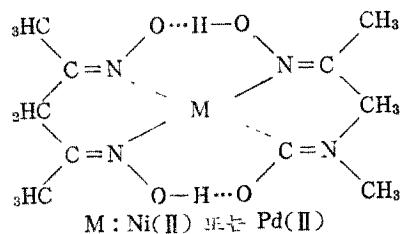
2,4-pentanedione-2,4-dioxime은 약 50 % 수득량을 보였으나 합성과정에서 NH₂OH·HCl를 충분히 중화할 수 있는 K₂CO₃를 넣으면 K₂CO₃ 고체가 일부 혼합용액중에 나게된다. 따라서 반응 시초에 2,4-pentane dione과 NH₂OH·HCl을 반응비로 넣고 K₂CO₃를 가한후 과잉의 K₂CO₃를 걸러내고 맑은 용액으로부터 화합물을 결정화시키는 것이 좋으며 열에 대하여 극히 불안전하여 80°C 이상에서 전조시키면 다음 반응에 의하여 dimethylisoxazol(⁷)이 생긴다.



이 분해반응은 미단온도상에서 위하여 반 생길뿐더러 장시간 수용액 중에 놓아 둘으로서도 진행하는 것 같다.

이 사실은 differential thermal analysis 곡선으로 부터도 알수 있다. 실제로 장기간 보관한 것은 일부 분해한다는 사실을 보았다. 금속이온의 경성시험에서 Pb(II)이온은 2,4-pentanedione-2,4-dioxime의 경우 중성에서 침전이 생성되었고 trioxime의 경우는 산성에서 쉽게 연한 황색침전이 생겼다. Pt(II)는 trioxime의 경우 산성에서 황갈색 침전이 생겼다.

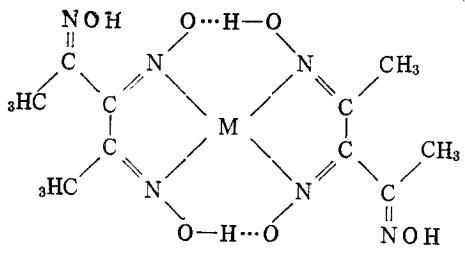
착물합성에서 Pd(II)착물을 합성하는데는 수용액상에서 쉽게 되었다. Pt(II)착물 역시 수용액상에서 합성되었다. 착물들은 침전시 감압하에 결르기가 힘들이 진공네시케이타로 일차적으로 건조한 후 20°C 이하 oven에서 장시간 건조시킴으로서 변색 또는 분해를 방지하였다. 분석결과 Pd(II)와 dioxime 및 trioxime의 비가 1:2로 결합됨을 알 수 있었으며 Pt(II)의 경우도 trioxime의 경우 1:2로 결합됨을 알 수 있었다. 그 구조를 2,4-pentanedione-2,4-dioxime의 경우 Ni(II)⁽⁶⁾에서와 같이 Pd(II)도 6자리고리 화합물로서 구조 I과 같이 생각된다.



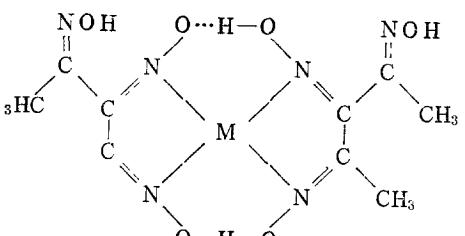
구조 I

니켈디클리옥сим이 X-선 분석결과 명면구조를 가지며 수소결합을 이루고 있음이 널리 알려졌고 또한 구조 I도 나켈디메틸그리옥심과 같이 선수소결합을 함으로서 안전한 착물이 형성되리라 생각되나 Pd(II)의 경우 아직 쇠의 선스페드럼으로 조사되지 못하였다. 그러나 Ni(II)의 경우 >C=N<가 쇠의 선스페드럼에서 1670 cm⁻¹인 것이 착물인 경우 니켈(II) 착물이 1550 cm⁻¹으로 장파장쪽으로 옮겨짐으로서 금속과 결합⁽⁵⁾됨이 알려졌으며 주기율표에서 Ni(II)와 같은 죽의 전이금속으로 유사성을 고려할 때 Pd(II)의 경우도 예외는 아닐것으로 생각된다. 그러나 이 문제는 분광분석학적 연구가 더 필요하다고 생각된다. 2,4-pentanedione-2,3,4-trioxime의 경우 역시 Ni(II)⁽⁶⁾에서와 같이 Pd(II) 및 Pt(II)의 같은 죽에서의 유사성을 미루어 보아 구조 II, III과 같이 cis와 trans의 두 이성질체를 고려할 수 있다. U. B. Talwar의 Bis-(isonitrosoacetylacetone imino) palladium(II)⁽⁸⁾ 착물 역시 6-membered ring보다 5-membered ring

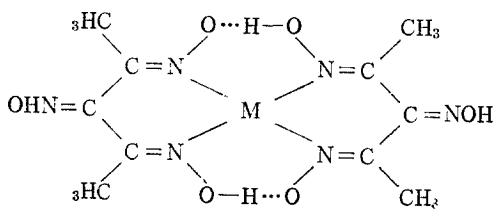
이 더 안정한 것으로 NMR 및 자기화율 연구로 발표하였으며 K. S. Bose의 Bis(isonitrosoacetylacetone imino) palladium(II)⁽⁹⁾의 경우도 6-membered ring보다 5-membered ring이 더 안정한 착물이라는 점으로 미루어 보아 구조 II, III, IV는 앞



구조 II 트란스



구조 III 시스



구조 IV

으로 더 연구해 볼 가치가 있다고 본다.

Trioxime의 금속착물 합성에서 Pd(II)의 경우는 침전이 잘 생기므로 Pd^(10,11) 정량을 위한 분석시약으로 이용될 가능성이 있다고 생각된다.

참 고 문 헌

- SIDGWICK, "Chemical Elements and their Compounds", Vol. II, p.1564, Oxford(1952)
- C. Harries and T. Haga, Ber., 32, 1191(1899)
- S. B. KIM, UIT Report 2, 17(1971)
- J. S. Oh, et al., Daehan Hwahak Hwaejee, 12, 150 (1968)
- S. B. KIM. M.Sc. Thesis, Sogang Univ. (1970)
- S. B. KIM, UIT Report 3, 45(1972)
- J. Tafel and E. Pfeffermann, Ber., 36, 219 (1903)
- U. B. Talwar and B.C. Haldar, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 213(1970)
- K. S. Bose, et al., Inorg. Chem., 12, 120 (1973)
- F. E. Beanish, "The Analytical Chemistry of the Noble Metals", p.281~2, Pergamon Press (1966)
- K. S. Park, J. of Radioanal Chem., 5, 43 (1970)