

지방족 옥심유도체의 금속착물에 관하여 (제 3 보)

박 경 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) 착화합물의 형성 조건을 검토하여 본 결과 Pd(II) 착화합물은 Dioxime과 Trioxime이 각각 pH 6~pH 10, pH 1~pH 8 범위에서 Pt(II)는 pH 1.4~7 범위에서 착화합물을 형성한다. 이 착물들은 중량분석법에 의하여 각각 1:2로 결합하여 PdD₂, PdT₂과 PtT₂의 착물을 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

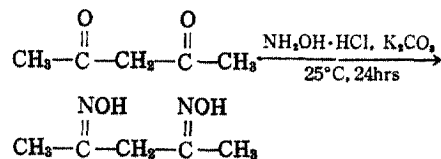
5-membered ring을 이루는 탄화수소의 디옥심켈레이트 리간드는 이미 널리알려졌으며 특히 디메틸그리옥심은 니켈에 대한 좋은 분석시약이다. 또한 디메틸그리옥심은 팔라디움에 대해서도 좋은 분석시약으로 알려져 있다. (1) 본 연구에서는 이미 알려진 2, 4-pentanedione으로부터 2, 4-pentanedione-2, 4-dioxime^{(2) (3)}과 2, 4-pentanedione-2, 3, 4-trioxime^{(4) (5) (6)}을 합성하여 Pd(II) 및 Pt(II) 착물형성여부와 분석시약으로서의 사용 가능성을 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 증류수 100 ml에

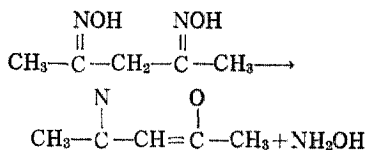
침전을 얻는다. 수득량은 0.0567 g (71.2%)이고 녹는점은 98°C에서 분해하며 Pd(II)함량은 27.31%로서 이론값인 27.49%에 비하여 1:2로 결합됨을 알 수 있다.

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

2, 4-pentanedione-2, 3, 4-trioxime 0.053 g 을 증류수 20 ml 에 녹여 20 ml Pt(II) 용액(0.01761 g)을 가한다. 2~3일후 황갈색의 침전이 산성(pH 1.4) 용액에 생긴다. 이를 감압메시케이타에서 증발건조시킨다. 이 ? 전을 Even Heat Oven에서 20°C로하여 잘 건조시키면 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 일치함을 보여 주었다.

III. 결과 및 고찰

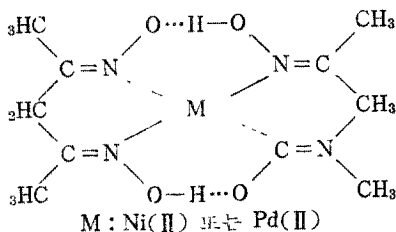
2, 4-pentanedione-2, 4-dioxime은 약 50% 수득량을 보였으나 합성과정에서 NH₂OH·HCl를 충분히 중화할 수 있는 K₂CO₃를 넣으면 K₂CO₃ 고체가 일부 혼합용액중에 나게된다. 따라서 반응 시료에 2, 4-pentane dione과 NH₂OH·HCl을 반응비로 넣고 K₂CO₃를 가한후 과잉의 K₂CO₃를 걸러내고 맑은 용액으로부터 화합물을 결정화시키는 것이 좋으며 열에 대하여 극히 불안정하여 80°C이상에서 건조시키면 다음 반응에 의하여 dimethylisoxazol⁽⁷⁾이 생긴다.



이 분해반응은 비단 온도상승에 의하여만 생길뿐더러 장시간 수용액 중에 놓아 두어도 침전하는 것 같다.

이 사실은 differential thermal analysis 곡선으로부터도 알 수 있다싶이 장기간 보관한 것은 일부 분해한다는 사실을 보였다. 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.

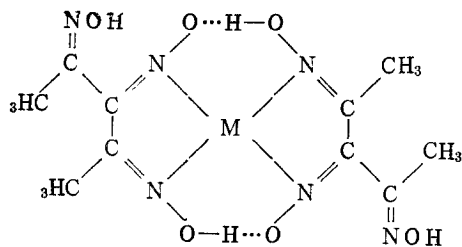
착물합성에서 Pd(II)착물을 합성하는대는 수용액상에서 쉽게 되었다. Pt(II)착물 역시 수용액상에서 합성되었다. 착물들은 침전시 감압하에 걸르기가 힘들어 진공메시케이타로 일차적으로 건조한 후 20°C 이하 oven에서 장시간 건조시킴으로써 변색 또는 분해를 방지하였다. 분석결과 Pd(II)와 dioxime 및 trioxime의 비가 1:2로 결합됨을 알 수 있었으며 Pt(II)의 경우도 trioxime의 경우 1:2로 결합됨을 알 수 있었다. 그 구조를 2, 4-pentanedione-2, 4-dioxime의 경우 Ni(II)⁽⁸⁾에서와 같이 Pd(II)도 6자리고리 화합물로서 구조 I 과 같이 생각된다.



구조 I

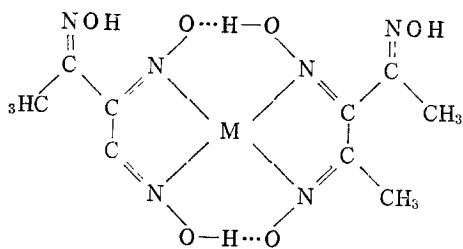
니켈디칼리옥심에 X-선 분석결과 평면구조를 가지며 수소결합을 이루고 있음이 널리 알려졌다고 또한 구조 I도 니켈디테틸그리옥심과 같이 수소결합을 함으로써 안정한 착물이 형성되리라 생각되나 Pd(II)의 경우 아직 석의선스펙트럼으로 조사되지 못하였다. 그러나 Ni(II)의 경우 >C=N기가 적외선스펙트럼에서 1670 cm⁻¹인 것이 착물인 경우 니켈(II) 착물이 1550cm⁻¹으로 장파장쪽으로 옮겨짐으로서 금속과 결합⁽⁹⁾됨이 알려졌다며 주기율표에서 Ni(II)와 같은 족의 전이금속으로 유사성을 고려할 때 Pd(II)의 경우도 예외는 아닐것으로 생각된다. 그러나 이 문제는 분광분석학적 연구가 더 필요하다고 생각된다. 2, 4-pentanedione-2, 3, 4-trioxime의 경우 역시 Ni(II)⁽⁸⁾에서와 같이 Pd(II) 및 Pt(II)의 같은 족에서의 유사성을 미루어 보아 구조 II, III과 같이 cis와 trans의 두 이성질체를 고려할 수 있다. U. B. Talwar의 Bis-(isonitrosoacetylacetonato) Pd(II)⁽⁸⁾ 착물 역시 6-membered ring 보다 5-membered ring

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



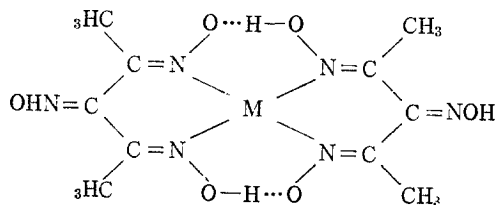
M : Ni(II) 또는
Pd(II)
Pt(II)

구조 II 트란스



M : Ni(II) 또는
Pd(II)
Pt(II)

구조 III 시스



M : Ni(II)

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

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