

지방족 옥심유도체의 금속 착물에 관하여 (제 1보)

김 상 복
공업 화학과

<요 약>

2,4-Pentanedionedioxime의 니켈(II), 구리(II) 착물은 용매추출법에 의해서 새로운 화합물을 합성하였다.

이들 착물의 구조는 분석결과로부터 팔면체인 것으로 생각되었다. 또한 상기 착물의 적외선 및 시차열법 분석을 연구 조사하였다.

Metal Complexes of Aliphatic Oximes(I)

Kim, Sang Bock
Dept. of Industrial Chemistry

<Abstract>

Nickel(II) and copper(II) complexes of 2,4-pentanedionedioxime have been prepared by the method of the solvent extraction at a proper pH range.

A structure of these complexes was shown to be octahedral by analytical data.

Infrared spectra and differential thermal analytical method of the complexes were also studied.

I. 서 론

지방족 및 방향족 탄화수소의 다옥심으로서 5 membered ring을 이루는 킬레이트 리간드는 이미 널리 알려져 졌으며 특히 디메틸그리옥심은 니켈에 대한 좋은 분석시약이다. 유기 킬레이트제로서의 다옥심으로서 연구된 것으로는 -furildioxime, heptoxime, 4-methyl-cyclohexanedioxime, cyclohexane-trionetrixime, -naphtoquinonedioxime, o-quinonedioxime 및 oxamidoxime이다. 본 연구에서는 이미 알려진 2,4-pentanedione으로부터 2,4-pentanedionedioxime^(1,2,3)을 합성하여 디메틸그리옥심과의 킬레이트 생성을 비교 검토 함으로서 5membered ring 구조와 6 membered ring 구조 사이의 차이를 조사 하였다. 이를 위하여 니켈(II)와

구리(II) 이온을 사용하여 용매추출법으로 합성가능함을 알았고 이것들의 적외선 스펙트럼과 시차열법 분석을 이용하여 구조 및 열적성질을 조사하였다.

II. 실험

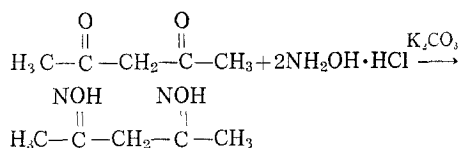
1. 실험기구 및 시약

시약은 Baker Analyzed Reagent인 NH₂OH·HCl과 K₂CO₃, Merck 제인 acetylacetone 및 기타 시약은 일급내지 특급시약을 경제하지 않고 그대로 사용하였다.

기기로서는 Electrothermal Melting point apparatus, Beckman의 Du-2 spectrophotometer, Beckman의 IR-8 Infrared spectrophotometer, Precision scientific Co.의 Heated vacuum Desicc-

ator을 사용하였으며 시차열법분석(D. T. A.)에는 Du pont 900 type를 사용 하였다.

2. 2,4-pentanedionedioxime^(1,2)의 합성



hydroxylamine hydrochloride(50g, 0.72 mole)을 증류수 100ml에 녹여 2,4-pentanedione(25g, 0.25 mole) 및 K_2CO_3 (50g, 0.36 mole)을 넣고 잘 저으면서 약 20시간 반응 시킨다. 이 용액을 걸른 후 거른액을 80°C 이하에서 부피가 반쯤 될때까지 증발시키 냉각시킨후 일운 흰결정을 80°C에서 건조시켰다. 수득량: 17.8g(54.5%), 녹는점: 150°C(문헌치 150°C)⁽¹⁾

3. 니켈(II) 착물의 합성

0.1M 2,4-pentanedionedioxime 용액 60ml에 0.1M 질산니켈용액 20ml을 가하고 0.1M NaOH 용액으로 pH 7.5~8.10으로 맞춘다. 이때 용액의 색이 갈색으로 되었다. 이 혼합용액은 분별간대기에 넣지 CHCl_3 약 80ml을 넣고 추출하여 퀼레이트와 같은 CHCl_3 층으로 온었다. 화합물의 분해를 각각 1회 CHCl_3 은 약 5ml 끝까지 진동 증류하여 증기압으로 기온조각에서 건조시켜 색이 갈색으로 되었다.

수득량: 0.2g, 녹는점: 145°C에서 녹기 시작하여 270°C에서 분해된다. Ni(II)함량: 16.62%

4. 구리(II) 착물의 합성

0.1M 2,4-pentanedionedioxime 용액 100ml에 0.1M 질산구리용액 20ml을 가하고 0.1M NaOH 용액으로 pH 4.0~5.0으로 맞춘다. 이 용액의 색이 갈색으로 되었다. 이 혼합용액을 분별간대기에 넣지 CHCl_3 약 150ml을 넣고 추출하여 퀼레이트 화합물은 CHCl_3 층으로 온었다. 이에서의 각각 CHCl_3 은 약 5ml 끝까지 진동 증류하고 마지막 1회 CHCl_3 은 약 5ml 끝까지 건조시켜 색이 갈색으로 되었다. 수득량: 0.3g, 녹는점: 170°C에서 분해한다. Cu(II)함량: 17.01%

5. 금속이온에 대한 정성시험

2,4-pentanedionedioxime의 알코올용액(95% 알코올)에 금속이온을 가하여 pH 4.6과 pH 10.8의 완충용액으로 산성 및 알칼리성으로 하여 침전상태와 색인 변화를 관찰하였다. 이때 리간드의 농도는 금

속이온농도의 약 10배로 하였다. 이 결과는 Table I과 같다.

Table I Color reactions with metal ions.

금속이온	pH4.6	pH10.8
Mn(II)	no ppt. colorless	white ppt.
Co(II)	no ppt. light brown	brown ppt.
Ni(II)	no ppt. green	white ppt.
Cu(II)	no ppt. light green	no ppt. green color
Fe(III)	brown ppt.	green ppt.
Zn(II)	no ppt. colorless	white ppt.
Mg(II)	no ppt. colorless	white ppt.
Cd(II)	no ppt. colorless	white ppt.
Cd(II)	no ppt. colorless	white ppt.
Al(III)	no ppt. colorless	white ppt.

Fe(III), Ag(I) 및 Pb(II) 이온을 pH 1에서 조사한 결과는 침전이 생기지 않고 Fe(III)은 brown, Ag(I)은 white 및 Pb(II)은 무색을 나타냈다.

6. 적외선 스펙트럼

적외선 스펙트럼은 KBr-pellet 방법 및 CHCl_3 을 용매로 하여 측정하였다. 리간드인 2,4-pentanedionedioxime과 착화합물에서의 작용기의 고유 진동수를 비교 검토하기 위하여 이미 알려진 dimethylglyoxime과 그것의 니켈(II) 착물에 대하여도 조사하여 다음의 Table I과 II에 기록하였다.

Table II Infrared spectra of dimethylglyoxime and its nickel (II) complex

Assignment	Dimethylglyoxime (DMG) frequency, cm^{-1}	Ni(DMG) ₂ frequency, cm^{-1}
δ -CH ₃ (C-H)	1430 w, 1370 s	1360 s
δ -OH in oxime	1430 w, 1370 s	1360 s
ν -NO in oxime	978 v. s, 905-875 b	935 w, 960-870 m
bending(C-H)	1140 s	1080 s
>C=N in oxime		1550 s

b:broad, m:medium, s:strong v.s.:very strong, w:weak δ :deformation ν :stretching

적외선 스펙트럼에서 우리가 알고자 했던 것은 작용기의 피크가 어디에서 나타나는가를 아는 것이었다. dimethylglyoxime에서 δ -CH₃은 deformation C-H가 1430 cm^{-1} 에서 weak peak를 나타냈고 1370 cm^{-1} 에 strong peak가 나타났다. 이것은 oxime에서의 deformation OH도 마찬가지로 1430

Table III Infrared spectra of 2,4-pentanedionedioxime and nickel(II), copper(II) complexes

assignment	2,4-pentanedionedioxime	Nickel(II) complex	Copper(II) Complex
>CH ₂ twisting	1310 s 1270 w 1250 s 1190 v. s.	1260 m 1290 m	1290 s
>CH ₂ wagging	1310 s 1270 w 1250 s	1370—1360 m 1260—1290 m	1290 s
δO—H in oxime	1475—1400 m 1300 s	1370—1350 w	1380 w
νO—H	3330—2810 b	3200—3130 m 2920—2810 m	3340—3100 m 2920 w
νN—O in oxime	1050 s 980 s 900—850 b 820—785 m	1045—1020 m	
νC=N in oxime	1685—1610 m	1625 s	1525—1600 m

cm⁻¹ 및 1370 cm⁻¹에서 겹쳐 나타났다. 완전한 평면구조를 하고 있는 니켈(II) 착물에서는 deformation C—H가 1360 cm⁻¹에서 strong peak로 나타났고 oxime 에서의 deformation O—H, 1360 cm⁻¹와 겹치게 되었다. IRSCOT⁽⁴⁾에 의하면 지방족 탄소수소에서 CH₂의 twisting와 wagging을 생각하면 twisting인 경우 1300—1190 cm⁻¹에서 wagging인 경우 1350—1240 cm⁻¹에서 피이크가 나타나는 것으로 되어있다. bending C—H가 상기 영역에서 나타날 수 있는데 dimethylglyoxime의 경우 약간 장파장 쪽으로 옮겨 1140 cm⁻¹에서 예민한 피이크가 나타났고 니켈(II) 착물에서는 더 장파장 쪽인 1080 cm⁻¹에서 피이크가 나타났다. oxime의 N—O stretching frequency는 978 cm⁻¹에서 대단히 예민한 피이크가 나타났고 905—875 cm⁻¹에서 broad한 피이크가 나타났다. 가장 주목할 것은 Ni—N 결합에 의한 진동수가 700 cm⁻¹ 근방에서 상당히 broad하게 나타남을 알았다.

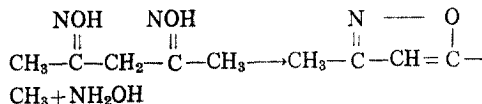
7. 시차열법 분석

시차열법 분석방법(DTA)으로 부터 합성한 리간드인 2,4-pentanedionedioxime 과 니켈(II) 및 구리(II) 착물의 열적 성질을 조사할 수 있었다. 리간드는 합성한 즉시는 150°C의 예민한 흡열 피이크를 나타냈으나 상당한 기간 공기 중에 놓아두면 흡열 피이크가 130°C 근방으로 이동됨을 알았다.

니켈(II) 착물에서는 145°C 근방에서 점차적으로 흡열 피이크가 크게 나타났고 270°C에서 큰 발열 피이크를 나타냈다. 구리(II) 착물에서는 70°C 근방에서 일차 흡열 피이크가 있었고 125°C부터 나타나기 시작한 발열 피이크가 170°C에 가면 크게 나타남을 알았다. 즉 170°C에서 완전한 분해가 일어나는 것을 알수 있다.

III. 결과 및 고찰

2,4-pentanedionedioxime은 약 50%의 수득량을 보였으나 합성과 정에서 NH₂OH·HCl를 충분히 증화할 수 있는 K₂CO₃를 넣으면 K₂CO₃ 고체가 일부 혼합용액중에 남게된다. 따라서 반응시초에 2,4-pentanedione 과 NH₂OH·HCl를 반응비로 넣고 K₂CO₃를 가한후 과잉의 K₂CO₃를 걸러내고 맑은 용액으로부터 화합물을 결정화 시키는 것이 좋으며 열에 대하여 극히 불안전 하며 80°C 이상에서 건조시키면 다음 반응에 의하여 dimethylisoxazol⁽⁶⁾이 생긴다.



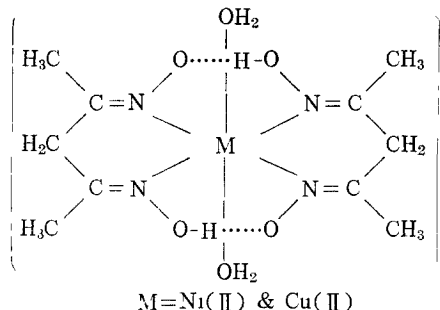
이 분해반응은, 비단 온도상승에 의하여만 생길뿐 더러 장시간 수용액 중에 놓아 둬므로서도 진행되는 것 같다. 이 문제는 새로운 유기화학에서의 반응을 연구해 볼 가치가 있다고 생각된다. 이 사실은 DTA 곡선으로 부터도 알 수 있다싶이 장기간 보관한 것은 일부 분해하는 사실을 보았다.

금속이온과의 정성시험에서 코발트(II) 이온은 산성에서 갈색으로 변색하며 2,4-pentanedione-3-monoxime⁽³⁾에서는 변화가 없다.

Mn(II), Mg(II), Zn(II), Cd(II) 및 Al(II)은 산성에서 변화가 없고 알칼리성에서 수산화물인 침전⁽⁶⁾이 생겼다. 이 사실은 이러한 금속들과는 안정한 킬레이트 화합물이 생기지 못함을 말해주는 것이다.

착물합성에서 니켈(II) 착물을 합성하는데 리간드를 알코올에 녹여 혼합용매를 사용하여 CHCl₃에 추출한 결과 얻은 것은 분석결과 12.29%의 니켈 함량을 나타내며 착물자체가 극히 끈적끈적 하였다. 따라서 리간드를 충분한 물(즉 0.1M 정도면 좋다.)에 녹여 얻은 결과는 16.62%의 니켈 함량이 된

다. 여기서 니켈의 분석은 EDTA에 의한 complexometric titration^(7,8)과 가시부 분광광도법⁽⁹⁾에 의하여 안 결과이다. 분석결과 니켈(II) 착물이 dimethylglyoxime 착물과 같이 완전한 평면 4사각형 구조를 하고 z축에 물 분자가 없다고 생각하면 니켈 함량이 18.49%를 가져야 할것이나 단일 2개의 물 분자를 z축에 가지고 있다고 가정하면 즉 팔면체 구조를 하고 있다고 하면 이론치 16.45%이다. 이 값은 분석치 16.62%와 극히 가까운 값이며 이 사실을 뒷받침하는 DTA 곡선은 약 80°C 근방부터 서서히 흡열 피크가 나타나기 시작하다가 145°C에서 크게 나타나는 것을 보더라도 킬레이손이 되기 않은 물분자가 유하게 z축에 2개 있음을 말해주는 것이다. 따라서 니켈(II) 착물은 다음과 같은 구조를 하고 있으리라 믿어진다.



구리(II) 착물역시 니켈(II) 착물과 같은 방법으로도 감성하여 두가지 방법^(10,11)으로 구리를 분석하였다. 구리(II) 착물은 Jahn-Teller 효과에 의한 distorted octahedral 이라고 생각하면 2개의 물분자가 z축에 있게 되며 이론치 17.78%의 구리함량이 된다. 감성한 착물에서는 구리분석치가 17.01%나 역시 근사하며 DTA 곡선 역시 니켈(II) 착물보다 낮은 온도인 70°C 근방에서 큰 흡열 피크가 있는 것으로 보아 불안정하게나마 즉 elongated octahedral 구조로 물분자가 2개 있다고 단정할 수 있다. 따라서 구리(II) 착물역시 니켈(II) 착물구조와 같은 구조를 가지고 있으리라 생각된다.

용매추출방법에 의하여 합성한 착물임에도 불구하고 물분자를 가질 수 있다는 사실은 CHCl_3 에 물이 약간 녹는다는 사실로서 충분히 설명할 수 있다.

적외선 스펙트럼에 관하여는 Table III에 적어 놓았으며 리간드에서 나타나는 피크가 착물이 되므로서 어떤 영향을 받는가를 조사하였다. 표에서 보다시피 C=N(in oxime), O-H(in oxime) 및 N-O(in oxime)에서 리간드가 나타내는 피크가

착물이 됨으로 장파장 쪽으로 이동하며 특히 C=N(in oxime)에서는 리간드에서 1685—1610 cm^{-1} (m)로 나타나는데 반하여 착물에서는 1525—1600 cm^{-1} (m)로 이동하여 있다. 결론적으로 구조상 inner complex가 되기 위하여 6 membered ring chelate compound인 이 착물도 5 membered ring chelate compound인 dimethylglyoxime 착물같이 2개의 수소는 수소결합으로서 interlocked chelate system으로 평면상에 리간드가 있고 z축에 2개의 물 분자가 있다고 생각된다. 이 연구결과 2,4-pentanedione-dioxime은 용매추출에 의한 금속이온 특히 니켈, 구리 및 코발트 분석에는 이용할 수 있을 것이며 지방족 탄화수소에서 유도되는 디옥심은 5 membered ring chelate ligand 만이 직접 수용액에서의 분석시약으로서 활용성이 있음을 말해주고 있다. 단일 나아가서 방향족 탄화수소에서 유도되는 6 membered ring chelate ligand를 합성하여 조사 연구함으로써 좀더 명백한 결론과 그의 활용성 여부를 논할 수 있을것 같다.

참 고 문 헌

- HARRIES, C. & HAGA, T., Ber., **32**, 1191 (1899)
- BEN-BASSAT & BINENBOYM, Chem. Analyst, **52**, 103 (1963)
- OH, J.S. et al., Daehan Hwahak Hwojee, **12**, 150 (1968)
- MELLER, R.G.J. et al., IRSCOT, Table I & III, Heyden & Son (1964), ibid, Table V (1965), ibid, Table VI (1966)
- TAFEL J. & PFEFFERMANN E., Ber., **36**, 219 (1903)
- MOELLER, T. Qualitative Analysis, p. 129, McGraw-Hill, New York (1958)
- DALE J.M. & BANKS, C.V., Treatise on Analytical Chemistry, Part II, Vol. 2, p. 393 & 412, Interscience, New York (1962)
- WELCHER F.J., The Analytical Uses of EDTA, p. 50, 61, 234 & 241, D. van Nostrand, New York (1961)
- MITCHELL, A.M., Ind Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 380 (1945)

10. COOPER, W.C. Treatise on Analytical Chemistry, Part II, Vol.3, p.8 & 36, Interscience, New York (1961)

11. SCHWARZENBACH G., Translated by H. Irving, Complexometric Titrations, 82, Methuen, New York (1960)