

2, 4-pentanedione -2, 4-dioxime 및 2, 4-pentanedione- 2, 3, 4-trioxime의 코발트(Ⅱ) 착물

김 상 복
공업화학과

[요 약]

2, 4-pentanedione-2, 4-dioxime, 2, 4-pentanedione-2, 3, 4-trioxime의 Co(Ⅱ)착화합물의 형성조건을 검토하여 본 실험과 Co(Ⅱ)착화합물은 Dioxime과 Trioxime이 pH 1~pH 4 범위에서 착화합물을 형성한다. 이 착물들은 중량분석법에 의하여 각각 1 : 2 로 결합하여 CoD₂, CoT₂ 의 착물을 형성함을 일었다.

Metal Complexes of Aliphatic Oximes(Ⅳ)

Kim, Sang Bock
Dept. of Industrial Chemistry

<Abstract>

Formation of Cobalt(Ⅱ) complexes of 2, 4-pentanedione-2, 4-dioxime and 2, 4-pentanedione-2, 3, 4-trioxime were studied. The Co(Ⅱ) complexes of dioxime and trioxime were precipitated in the range of the pH 1 to 4.

The ratio of metal ions to ligands is found to be 1 : 2 complexes, CoD₂, CoT₂ by the gravimetric analysis.

I. 서 론

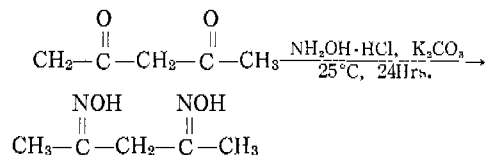
II. 실 험

5 membered ring을 이루는 탄화수소의 더욱 긴 켈레이드 리간드는 이미 널리 알려져있거 특히 디메틸그리옥심은 니켈에 대한 좋은 분석시약이다. 또한 디메틸그리옥심은 니켈, 팔라듐, 플라티늄, 구리의 코발트에 대해서도 Me(DMG)₂의 착분들로 알려져 있다. (1)(2) 본 연구에서는 이미 알려진 2, 4-pentanedione으로부터 2, 4-pentanedione-2, 4-dioxime (3)(4)과 2, 4-pentanedione-2, 3, 4-trioxime (5)(6)(7)(8)을 합성하여 Co(Ⅱ) 착물형성여부와 분석시약으로서의 사용가능성을 우선 정성식으로 조사하였다.

1. 실험기구 및 시약

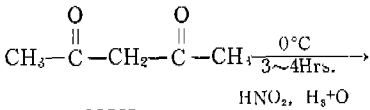
본 실험에 사용한 일차시약은 일급 내지 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 기기로서는 Melting Point Apparatus (Townson and Mercer, U. K.), Even Heat Oven (Townson and Mercer, U. K.), pH-meter (Vibret, U. K.), Unimatic CL 41 Balance 을 사용하였다.

2. 2, 4-pentanedione-2, 4-dioxime의 합성



NH₂OH·HCl(50 g, 0.72 mole)을 증류수 100 ml 에 녹여 K₂CO₃ (50 g, 0.36 mole) 으로 중화시킨 후 걸렸다. 이 걸른액에 2,4-pentanedione (acetylac-tone) (25 g, 0.25 mole)을 넣고 3~4 시간 이상 저어주어 반응시켰다. 이 액을 부피가 반쯤되게 80°C 이하에서 농축시킨 후 냉각시켜 흰 설정을 얻었다. 이를 80°C에서 건조시킨후 에틸알코올로 재결정시 키 순수한 것을 얻었다. 수득량은 17.8 g (54.5%)이 었으며 녹는점은 150°C로서 문헌치⁽⁴⁾와 같 일치하 였다.

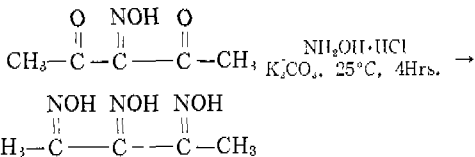
3. 2,4-pentanedione-3-monoxime의 합성



2,4-pentanedione(19.45 g, 0.24 mole) 을 500 ml 삼각플라스크에 넣고 7% H₂SO₄ 200 ml 을 가한 후 잠 저어 쉬었다. 이 용액을 0°C 이하에서 실 저으면서 증류수 60 ml 에 녹인 NaNO₂ (14 g, 0.20 mole)을 분 별검대기에 옮겨 외부공기와 차단 상치한후 500 ml 삼각플라스크에 한 방울씩 시시히 가해주었다. 이 때 반응이 잘되던 NaNO₂를 완전히 기하이 주기전 에 백색침전이 생기기 시작한다. 완전히 기해주 후 계속 온도를 0°C로 유지시키면서 3~4 시간 이상 기계적으로 저어주면 흰 침전이 생긴다. 이것을 걸 러 20°C 이하에서 되려서 비늘과 같은 연한 백색결 성을 얻었다. 이 검김을 에탄에서 재 결정하여 순수 한 것을 얻었다.

수득량은 9.5 g (52.0%) 였으며 녹는점은 75°C로 서 문헌치⁽⁷⁾의 같 일치하였고 순도는 선위차식법에 의하여 99.25% 임을 얻었다.

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



NH₂OH·HCl(2.1g, 0.03mole)을 증류수 5ml에 녹인 후 K₂CO₃ (2.1 g, 0.015 mole)도 중화시켜 잘 저어 걸 려다. 걸른액에 2,4-pentane-3-monoxime⁽⁹⁾(1.3g, 0.01mole)을 소금씩 넣어주면서 녹였다. 이때 온 도는 25°C~30°C를 유지하면서 계속 Magnetic

Stirrer 로 저어주면서 약 4시간동안 반응시켰다. 이 용액을 에탄으로 추출하여 에탄층을 증발시켜 연한 노 란색을 띄는 설정을 얻었다. 이 검김을 에탄에 녹 이 환성탄으로 당진시킨후(약 5분간) 걸러 되려서 순수한 결정을 얻었다. 수득량은 1.1 g(84.0%)이었 으며 녹는점은 129°C를 나타내어 문헌치⁽⁶⁾와 같 일 지하였다.

5. 금속이온에 대한 정성시험

2,4-pentanedione-2,4-dioxime 및 2,4-pentane-dione-2,3,4-trioxime의 수용액에 금속이온 Co(II) 를 가하여 pH 1, pH 4, pH 7 및 pH 10의 완충용액에 서 착물생성 상태의 색 및 변화는 뒤감히었다. 이 검 과는 Table 1과 같다.

Table 1. Color reactions with metal ions

금속이온	pH 1	pH 4	pH 7	pH 10
Co(II)D ₂	light brown ppt.	brown ppt.	no ppt.	no ppt.
Co(II)T ₂	reddish brown ppt.	reddish brown ppt.	no ppt.	no ppt.

pH 1~pH 4에서 dioxime 은 brown 침전이 생겼고 trioxime 은 reddish brown 침전이 생겼다. 중성 및 알칼리성에서는 침전이 생기지 않았다.

6. Bis(2,4-pentanedione-2,4-dioximate)-Cobalt (II)의 합성

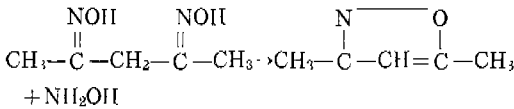
0.1 M 2,4-pentanedione-2,4-dioxime 용액 45 ml 에 0.1 M cobaltous acetate 용액 15 ml 를 가하고 0.1 M acetic acid 로 pH 3.5~4.0 로 맞추었다. 이 때 금속침전이 생겼다. 이를 80°C에서 건조시켰다. 수득량은 0.359 gr. (61%)이고 녹는점은 142°C에서 분해하였다. Co(II) 함량은 18.48%로서 이론값인 18.45% 와 같 일치함을 보여주었다.

7. Bis(2,4-pentanedione 2,3,4-trioximate) Cobalt (II)의 합성

0.1 M 2,4-pentanedione-2,3,4-trioxime 용액 45 ml 에 0.1 M cobaltous acetate 용액 15 ml 를 가하고 0.1M acetic acid 용액을 가하여 pH 2.5~pH 3.5 로 맞추었다. 이때 reddish brown 의 침전이 생겼 다. 이를 80°C에서 건조시켰다. 수득량은 0.2610 gr. (51%)이고 녹는점은 134°C 이었다. Co(II) 함량은 15.66% 로서 이론값인 15.61% 와 같 일치함을 보 여 주었다.

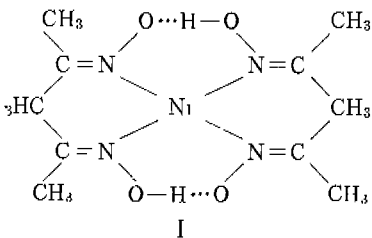
II. 결과 및 고찰

2,4-pentanedione-2,4-dioxime은 약 50% 수득량을 보였으나 형성과정에서 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 를 충분히 중화할 수 있는 K_2CO_3 를 넣으면 K_2CO_3 고체가 일부 용액용액상에 남게된다. 따라서 반응 시초에 2,4-pentanedione과 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 을 반응비로 넣고 K_2CO_3 를 기한후 과잉의 K_2CO_3 를 걸러내고 남은 용액으로부터 화합물을 검정화시키는 것이 좋으며 열에 대하여 극히 불안정하여 80°C 이상에서 전조시키면 다음 반응에 의하여 dimethylisoxazol⁽⁸⁾이 생긴다.

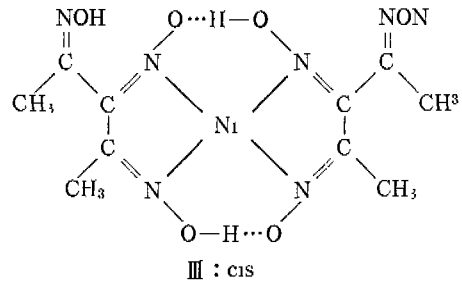
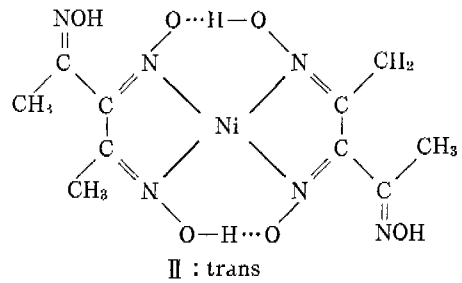


이 분해반응은 비단 온도상승에 의하여만 생긴편 더더 강시간 수용액 중에 놓아 놓으므로지는 진행하는 것 같다. 이 사실은 differential thermal analysis 곡선으로부터도 알 수 있는 바와 같이 장기간 보관한 시료 일부 분해한다는 사실이 나타났다. 급속이온의 정정시점에서 Co(II) 이온은 2,4-pentanedione-2,4-dioxime의 경우 산성에서 침전이 생성되었고 trioxime의 경우도 산성에서 직관색 침전이 생겼다.

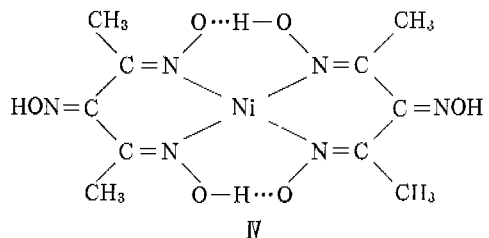
착물합성에서 Co(II) 착물을 형성하는데 수용액상에서 하였다. 착물들은 김선시 삼암하에 걸러내기 힘들어 진공대시제이타르 얼치적으로 건조한후 oven에서 장시간 건조시킴으로서 번색 또는 분해는 방지하였다. 분석결과 Co(II) 와 dioxime 및 trioxime의 비가 1:2로 결합됨을 알 수 있었다. Cobalt(II) dimethylglyoxime의 구조는 square planar structure로 이는 Ni(II) , Pd(II) 및 Pt(II) 의 구조와 같이 유사하게 된 것으로 알려지고 있다.⁽¹⁰⁾ 2,4-pentanedione-2,4-dioxime의 경우도 Ni(II) 에서는 I과 같은 6자리고리 화합물의 구조로서 알려지고 있다.⁽⁶⁾



니켈디코발트착물은 X-선 분석결과 평면구조를 가지며 수소결합을 이루고 있음이 널리 알려져있고 또한 구조 I도 니켈디에틸그리옥심과 같이 수소결합을 띠므로써 인정한 자발이 형성된다. Co(II) 의 경우도 I과 같은 구조로 생각할 수 있겠으나 이 문제는 분광분석학적 연구가 Co(II) dimethylglyoxime과 같이 더 필요하다고 생각된다. Ni(II) 의 trioxime의 구조는 II, III의 구조와 같이 cis와



trans의 두이성질체를 생각할 수 있다.⁽⁶⁾ U. B. Talwar의 Bis-(isonitrosoacetylacetonato) Pd(II) ⁽¹¹⁾ 착물 역시 6-membered ring 보다 5-membered ring이 더 안정한 것으로 NMR 및 자기과열 연구로 발표되었으며 K. S. Bose의 Bis(isonitrosoacetylacetonocimino) Palladium(II)⁽¹²⁾의 경우도 6-membered ring 보다 5-membered ring이 더 안정한 착물이라는 실으로 미루어 보아 II, III, IV의 구조는 앞으로 더 연구해 볼 가치가 있다고 본다. Co(II) 의 trioxime의 경우에는 II, III, IV의 구조중 어느 것에 속하는지 또는 이에 유사한 구조인지의 여부는 앞으로 연구할 과제이다. 급속착물합성에서 Co



(II)의 dioxime과 trioxime의 착물이 dimethylglyoxime과 같이 즉시 생기지 않은 것으로 보아 분석시 아요르셔의 시지는 별로 없으며 장차 반응조건을 달리하여 합성방법을 더 연구할 필요가 있다고 본다. 본 실험비는 문교부 연구조성비로 충당하였음을 밝히고 감사드린다.

References

1. SIDGWICK, "Chemical Elements and their compounds", Vol. II, p.1564, Oxford (1952)
2. BURGER, K., RUFF, I. and RUFF, F., J. *Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 180 (1965)
3. KIM, S.B., *UTI Report*, **2**, 17 (1971).
4. HARRIES, C. and HAGA, T., *Ber.*, **32**, 1191 (1899).
5. OH, J.S., et al., *J. Korean Chem. Soc.*, **12**, 150 (1968)
6. KIM, S.B., *M.Sc. Thesis*, Sogang Univ. (1970)
7. BEILSTEIN HANDBUCH DER ORGANISCHE CHEMIE, *Band 1*, p.807.
8. TAFEL, J. and PFEFFERMANN, E., *Ber.*, **36**, 219 (1903).
9. KIM, S.B., *UIT Report*, **3**, 45 (1972).
10. Reference **2**, p.186.
11. TALWAR, U.B. and HALDAR, B.C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 213 (1970).
12. BOSE, K.S., et al., *Inog. Chem.*, **12**, 120 (1973).