

2, 3, 4-Pentane-trionetrioxime 의

합성과 산해리 정수

금속·연료 종합연구소

오준석·이광우·전희봉*

(1968. 6. 13. 수리)

The Synthesis of 2, 3, 4-Pentane-trionetrioxime and Acid Dissociation Constants

by

JOON SUK OH, KWANG WOO LEE and HEE BONG JUN*

Research Institute of Mining and Metallurgy, Seoul

(Received June 13, 1968)

ABSTRACT

2, 3, 4-Pentane-trionetrioxime was synthesized from 2, 4-pentanedione(or acetylacetone) and its acid dissociation constants were determined in 50%(v/v) dioxane-water solvent mixture at $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

The color reactions of the ligand with divalent metal ions, Fe(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), and Mn(II) were studied.

서 론

Oxime 화합물인 dimethyl glyoxime, α -furyl-dioxime, 1, 2, 3, -cyclo-hexane-trionetrioxime 등은 Ni(II), Pd(II)의 유기분석시약으로 사용됨이 널리 알려졌으며 산해리 정수 및 몇가지 금속이온과의 안정도 상수등이 보고되었다. (1)~(4)

또한 지방족 oxime 화합물인 2, 4-pentanedione-3-monoxime⁽⁵⁾ 및 2, 4-pentanedionedioxime⁽⁶⁾에 관한 연구는 되어 있으나 2, 3, 4-pentane-trionetrioxime에 대한 연구는 전혀 없었으므로 우선 이를 합성하고 유기 분석 시약으로서의 이용성 여부를 검토하기 위하여 2

가 금속이온, Fe(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Mn(II) 등과의 산성 및 알칼리성 용액에서의 정색 반응을 관찰하였다.

50%(v/v) dioxane-물 유기 혼합용매를 써서 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 산해리 정수값을 측정하였다.

실 험

(1) 실험기구 및 시약

Potentiograph: Metroham Model-303
Perkin-Elmer Model 137-G. Infracord
Dupont- DTA
Micro-Kjeldahl apparatus

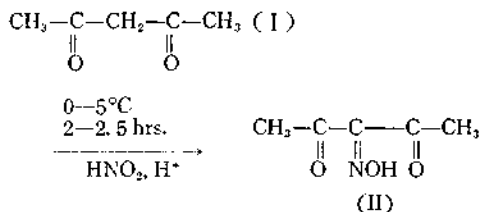
* 한국 과학기술연구소

SARGENT heater & circulator for thermostatic baths

1:4 Dioxane : 일급 시약을 부수 황산구리르 48 시간 처리한 후 약 1m 높이 분별 증류기를 써서 증류, 98.5-100.5°C 사이의 증류분을 받아 사용하였다.

이외 시약은 특급 내지 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

(2) 2, 4-Pentanedione-3-monoxime 의 합성



Molff⁽⁷⁾의 방법에 따라서 2, 4-pentanedione(0.242 mole, 24.2g)을 250ml의 7% H₂SO₄ 용액과 잘 섞은 후 ice bath 속에서 온도를 0°C 근처로 유지하고, 교반기로 잘 저어 주면서 NaNO₂(0.254mole, 17.6g)를 75ml의 물에 녹인 용액을 약 30분에 걸쳐 소량씩 가해 주었다.

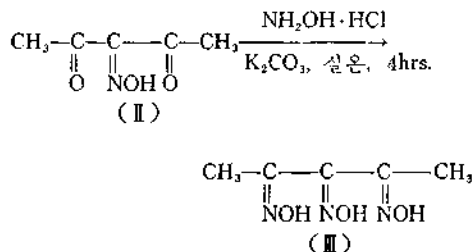
2시간 가량 더 저어주어 반응을 완결시켰다.

이 반응 용액을 에틸에테르 80ml로써 3번에 걸쳐 추출하면 선한 황색의 에테르 용액을 얻는다.

물로 세번가량 씻어주고 2g의 활성탄을 넣고 5분가량 탕진시킨후 걸러서 증류수로 잘 씻어준 후 무수 CaCl₂를 소량 넣어 습기를 제거한 후 걸러서 에틸에테르를 증발점사에서 날려 보내면 비늘모양의 흰 결정 (II)이 얻어진다.

수득량 : 19.3g(62.0%), 녹는점은 75°C로써 문헌치⁽⁷⁾와 잘 일치 하였으며, 순도는 potentiometric titration에 의하여 98% 이상임을 알았다.

(3) 2, 3, 4-Pentanetrionetrioxime 의 합성



(I)로부터 (III)을 만들기 위해 에틸알코올 용매로 물 중탕 위에서 반응시킨 결과는 분해가 일어남을 알았다.

Ben-Bassat⁽⁶⁾의 방법을 개량해서 2, 4-pentanedione-3-monoxime(II) (0.051 mole, 65g)을 NH₂OH·HCl (0.15 mole, 10.3g) 및 K₂CO₃(0.075 mole, 10.4g)을 25ml의 물에 녹인 용액에 서서히 약 20분에 걸쳐 가해 주고 교반기로 저어 주면서 4시간 가량 실온에서 반응시켰다.

반응의 완결은 반응용액과 Fe(II) 용액을 NH₂OH·NH₄Cl에서 작용시켜 2, 4-pentanedione-3-monoxime에 의한 침색이 없어지고 적색이 나타날때 까지 반응시켰다.

노랑색 반응 용액을 에틸에테르 약 80ml로 3회에 걸쳐 추출했다. 증류수로 3-4회 씻어준 후 무수 CaCl₂ 소량을 넣고 수분을 제거한 후 에테르를 증발시키면 연한 노랑색의 결정이 얻어진다.

활성탄 2g을 넣어 에틸에테르로 정제시켜 약간 노랑색을 띤 2, 3, 4-pentanetrionetrioxime(III) 결정을 얻었다.

수득량 : 4.6g(57.0%)

녹는점 : 116.5°C(136°C에서 분해함)

원소 분석치 :

계산치	실험치
C : 37.83%	38.15%
H : 5.72%	5.80%
N : 26.40%	26.02%

Potentiometric titration에 의하여 순도는 99% 이상임을 알았다.

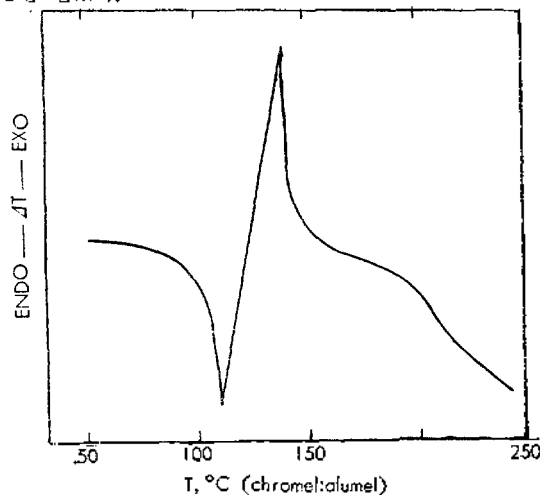


Figure 1. Differential thermal analysis of 2, 3, 4-pentanetrionetrioxime

REF: Glass beads
 Prog. Mode: Heat
 Rate: 20°C/min.
 T scale: 50°C/in.
 T scale: 1°C/in.

2, 3, 4-Pentanetrionetrioxime 의 유기용매에 대한 용해도 시험은 Table 1 에 기록하였다.

Table 1. Solubility test of the 2, 3, 4-pentanetrionetrioxime

Solvent	Solubility	Solvent	Solubility
H ₂ O	Soluble	Benzene	Insoluble
Acetone	"	CHCl ₃	"
Ethyl ether	Very soluble	CCl ₄	"
Ethyl alcohol	Soluble	1:4 Dioxane	Soluble

DTA(Figure 1)로서 분해 과정을 조사할 결과 116.5°C에서 녹기시작하여 136°C에서 급격한 Exothermic peak가 생겨 완전히 분해하여 노랑색으로 부터 흑색으로 변화함을 알 수 있었다.

(4) IR 흡수스펙트럼

KBr-pellet 방법으로 얻은 IR-흡수스펙트럼 곡선은 Figure 2에 있으며, 각각의 파장에서 band의 세기는 M(medium), W(weak), S(strong)로서 표시하였다.

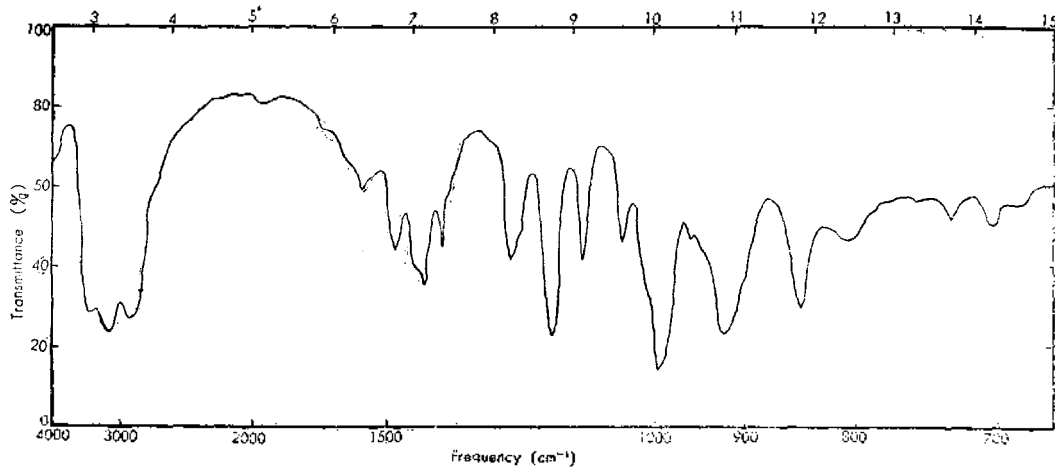


Figure 2. IR-absorption spectrum of 2, 3, 4-pentanetrionetrioxime (in KBr)

IR-흡수대 $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3140 (S), 2870 (S), 1620 (W), 1478 (M), 1400 (M), 1360 (M), 1220 (M), 1143 (S), 1098 (M), 998 (S), 922 (M), 846 (M), 930 (W), 704 (W)

Figure 2에서 파수 3140cm⁻¹에 나타난 흡수대는 -OH 기에 의한 것이며, 2,870cm⁻¹에 나타난 흡수대는 CH₃ 기의 C-H 신축진동에 의한 것이고 1,478cm⁻¹, 1,360cm⁻¹은 각각 C-CH₃의 asymmetrical bending 과 symmetrical bending에 의한 것이다. 1620cm⁻¹은 C=N 신축진동 및 998cm⁻¹과 922cm⁻¹는 N-O의 신축진동에 의한 것이며, 730cm⁻¹, 704cm⁻¹는 C-H skeletal 진동에 의한 것이라 추측된다. (8,9)

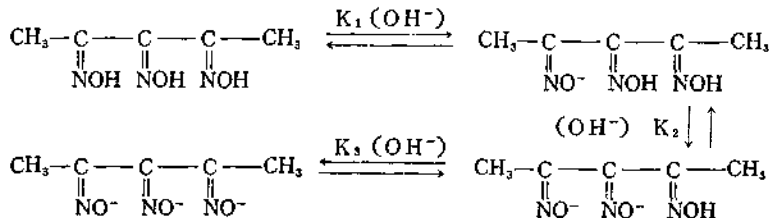
(5) 산해리 정수

1×10⁻² M 2, 3, 4-pentanetrionetrioxime 의 50%(v/v) dioxane-물 용액 25ml 을 취하여 산을 넣어 적정

하는 보통방법 (10)에 따라 용액의 내부로부터 N₂ gas를 통과시켜 주면서 적정 cell에 연결된 황은조를 20°C로 유지하여 automatic titrator로 0.1M KOH 용액을 소량씩 가하여 적정곡선(Figure 3)을 얻었다.

여기서 두개의 inflection은 뚜렷이 나타났으나, 셋째번 것은 거의 나타나지 않았다.

이것은 다음과 같은 중화반응에 의한 것이라 생각되며, pH 적정치로부터 K₁, K₂, K₃의 계산은 Freiser (10)의 식을 사용하였으며, 그 값을 Table 2에 수록하였다.



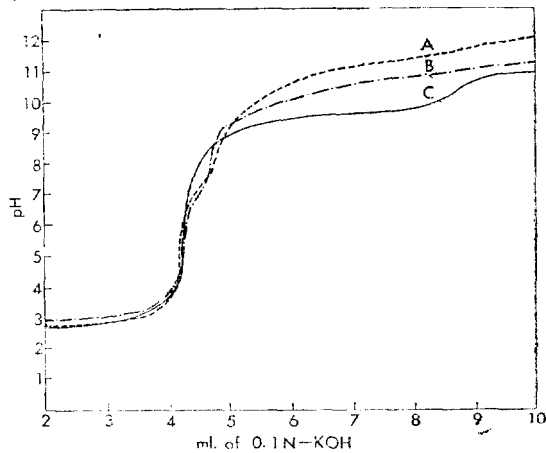


Figure 3. Tritration curves of oximes in the presence of nitric acid (50% (v/v) dioxane-water at $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$)

- A. 2,4-pentanedioxime
B. 2,3,4-pentanetrionetrioxime
C. 2,4-pentanedione-3-monoxime

(6) 금속 이온에 대한 정성시험

0.1 M 2,4-pentanedione-3-monoxime 용액 1 ml, buffer 용액 2 ml 및 1×10^{-3} M 금속용액을 가하여 관찰한 결과는 Table 3 과 같다.

Table 2. Acid dissociation constants of oximes.

Ligands	Solvent	Temp.	pK ₁	pK ₂	pK ₃
2,4-Pentanedione-3-monoxime	50% Dioxane	20°C	3.20	8.33	—
2,4-Pentanedione dioxime	50% Dioxane	"	3.14	8.20	—
2,3,4-Pentanetrionetrioxime	50% Dioxane	"	3.95	8.18	11.80
Dimethyl glyoxime ⁽¹²⁾	"	25°C	2	12.84	—
Dimethyl glyoxime-o-monomethyl ether	"	"	2	12.92	—

Table 3. Color Reactions with metal ions

Metal ions	Acidic soln. (pH=4.6)	Basic soln. (pH=9.6)
Fe(II)	—	Blue
Co(II)	—	Yellow orange

0.05M 2,3,4-pentanetrionetrioxime 용액 1 ml, buffer 용액 2 ml 및 금속 용액을 가했을때의 산성 및 알칼리성에서의 관찰결과는 Table 4 에 수록하였다.

Table 4. Color reactions with metal ions

Metal ions	Acidic soln. (pH=4.6)	Basic soln. (pH=9.6)
Fe(II)	—	Red
Co(II)	—	Orange
Mn(II)	—	Slightly-orange
Ni(II)	—	Yellow-orange
Cu(II)	—	Dark yellow

결과 및 고찰

반응생성물 (III)은 (I)과 (II)와는 현저히 다른 녹는 점을 가졌으며, 원소분석치와 IR spectra 로 보아 2,3,4-pentanetrionetrioxime 이다.

2,4-pentanedione 의 3-monoxime^{(6),(7)} 및 2,4-dioxime⁽⁸⁾은 알려져 있으며 2,3,4-trioxime 은 새로운 화합물이다.

2,3,4-Pentanetrionetrioxime 의 pK₁ 값(Table 2)은 2,4-pentanedione 의 monoxime 이나, dioxime 보다 높은 값을 나타내고 있다.

또한 Table 3 과 4 에서 보는바와 같이 산성용액에서는 아무런 변화를 볼수 없었으나, 알칼리성 용액에서는 특히 Fe(II)에 대해 현저히 다른 색의 변화를 관찰할 수 있었다.

따라서 Fe(II)의 정성 시약으로 사용될 수 있으리라 보며, 정량분석 시약으로서의 이용가능성도 있다.

금속 이온과의 정성 실험에서 Mg(II), Al(III), W(VI), Ba(II), Zn(II), Cd(II), As(III), Ag(I), Pb(II) 등은 산성 및 알칼리성에서 반응이 없었다.

그러나 상기한 Fe(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Cu(II) 등은 알칼리성에서 양금이 생기므로 분석 시약으로서의 이용성이 있다고 보겠다.

인용 문헌

- 1) Frierson, W. J., and N. Marable, *Anal. Chem.*, **34**, 210(1962).
- 2) Frierson, W. J., and N. Marable, *ibid*, **33**, 1096(1961).
- 3) *Ind. Eng. Chem., (Anal. Ed.)*, **16**, 111(1944).
- 4) Oscar Menis and T. C. Rains, *Anal. Chem.*, **27**, 1932(1955).
- 5) Thomas Weston Johns, Taylor, *J. Chem. Soc.*, 1926, 2818.
- 6) A. H. I. Ben-Bassat and I. Binboym, *Chemist-Analyst*, **52**, 103(1963).

- 7) *Beilstein Handbuch der Organische Chemie*, Band I, p. 807.
- 8) L. J. Bellamy, *The IR Spectra of Complex Molecules* (New York, John Wiley & Sons, 1959).
- 9) C. N. Rao, *Chemical Applications of IR-Spectroscopy* (Academic Press)
- 10) H. Freiser, R. G. Charles, and W. D. Jonstone, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1383(1952).
- 11) H. Freiser, *Analyst*, **77**, 830(1952).
- 12) L. G. Van Uitertand and W. C. Fernelius, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 375(1954).