

## Pyrazine의 CrO<sub>3</sub> 화합물의 물성에 관한 연구

梁鼎成

경남대학교 이과대학 화학과

(1988. 5. 14 접수)

## A Study on the Physical Properties of Compound of Pyrazine with Chromium Trioxide

Jung Sung Yang

Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 630-701, Korea

(Received May 14, 1988)

**요 약.** 피라자니움염인 피라지니움 크로코크로메이트와 디피라지니움 트리크로메이트는 HCl용액과 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>용액에 피라진을 각각 녹이고 거기에 CrO<sub>3</sub>를 가하므로 얻었다. 이들 화합물은 모두 비흡수성이나 물에 잘 녹았다. 이들 화합물의 물리적 특성으로 용해도, pH, 전기전도도, 용융점 등을 측정하였다. 이들 화합물은 전기 전도도 측정으로 C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, CrO<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>, Cr<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>2-</sup>이온 등으로 용액 내에 존재하는 것을 알 수 있었다. 또한 DTA에 의해 염의 첫번째 분해시에 CrO<sub>3</sub>가 분리되고 두번째 분해시에는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 변해지고 이때 무게가 감소됨을 알 수 있었다. 특히 동일한 조건하에서 디피라지니움 염은 피리딘으로부터 얻어진 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>의 형태로 존재하리라 예측했던 것이 이소폴리의 형태로 존재함을 알 수 있었다.

**ABSTRACT.** Pyrazinium chlorochromate and dipyrazinium trichromate which are pyrazinium salts were prepared by the each reaction of pyrazine with chromium trioxide under the presence of HCl and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. These compounds were nonhygroscopic and were solved in water very well. Physical properties such as solubility, pH, electrical conductivity, and melting point were measured. These compounds were considered to be ionic; C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, CrO<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>, Cr<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>2-</sup> by the measurement of electrical conductivity. It was found that CrO<sub>3</sub> was formed in the first decomposition process of salts and it was changed into Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the second process as its weight is decreased. It was also found that especially under the same condition dipyrazinium salt was in the form of isopoly (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) anion which has been thought to be in the form of Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> obtained from pyridine.

### 서 론

크롬은 전이원소로서 [Ar] 3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>의 바닥상태 전자배치를 갖는다. 이 원소의 일반적이고 안정한 산화상태는 +2, +3 및 +6으로 알려져 있으며 산화물로는 CrO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CrO<sub>3</sub> 등이 있다.

특히 CrO<sub>3</sub>는 흔히 크롬산이라고 하며 수용액에서는 강한 산성을 띤다. 또한 농도가 낮으면 황색, 높으면 적색 또는 암적색이며 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,

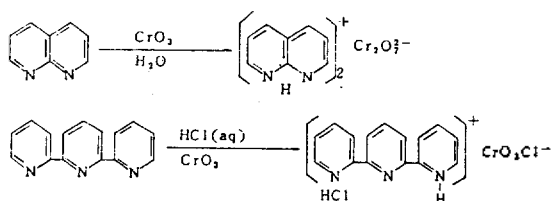
HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 등이 있다. 농도가 큰 경우나 강산성에서는 CrO<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>4</sub>O<sub>13</sub><sup>2-</sup>의 isopoly산을 만드는 경향이 있다.<sup>1</sup> 또 크롬산 이온의 산소를 할로겐으로 치환한 [CrO<sub>3</sub>X]<sup>-</sup>, [CrO<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [CrO<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 등이 있다.<sup>2</sup>

이러한 무기화합물과 다르게 유기화합물인 헤테로고리 아민 화합물은 질소가 고리의 일부가 되고 있는 화합물로서 이 질소 때문에 염기성을 띠고, 산과 공유하는데 이용할 수 있는 한

쌍의 전자를 가지고 있으므로 산과 반응하여 쉽게 염을 만든다.<sup>3</sup> 이미 Pyridine과  $\text{CrO}_3$ 을 이용한 Sarett reagent 또는 Colline reagent<sup>4</sup> 로 알려진 dipyridinium chromate와 Pyridinium chlorochromate가 알코올이나 알데히드의 산화제로 사용되었다.<sup>5,6</sup> 1952년에는 lutidines, vinylpyridines, collidine을  $\text{CrO}_3$ 에 반응시켜 Cr(VI)화합물을 합성하였으며,<sup>7</sup> 1973년에는 Corey가 헤테로고리 염기인 3,5-dimethyl pyrazole에  $\text{CrO}_3$ 를 반응시켜  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{HN}_2\text{CrO}_3$ 을 합성하여 알코올 산화제로 사용하였으나<sup>8</sup> 이들의 구조와 물리적 특성은 밝혀지지 않았다. 1979년에는 Corey와 Schmidt는 Pyridinium dichromate인  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 을 합성하여 용해도 및 분광학적 특성도 일부 제시하였다.<sup>9</sup> 1982년에는 2,2-bipyridine chlorochromate와 4-(dimethyl amino) Pyridinium chlorochromate가 합성되어 알코올 산화제로 사용되었으나 구체적인 물리적 성질을 밝혀지지 않았다.<sup>10</sup> 1984년에는 Scheme 1에서와 같이 Naphthyridinium dichromate (Nap DC)와 Tripyridinium hydrochloride chlorochromate (TPCC)가 합성되어, 알코올에 대한 선택적 산화반응에 대한 연구가 있었고 이들의 분광학적 특성도 제시되었다.<sup>11</sup>

NapDC의 구조를 살펴보면 IR스펙트럼에서  $\text{as. CrO}_3$ 가  $930\text{cm}^{-1}$ 에  $\text{sym. CrO}_3$ 가  $902\text{cm}^{-1}$ 와  $883\text{cm}^{-1}$ 에 나타나고  $\text{as. Cr-O-Cr}$ 가  $785\text{cm}^{-1}$ 와  $751\text{cm}^{-1}$ 에 나타났으며, TPCC의 IR스펙트럼은  $\text{as. Cr-O}$ ,  $\text{Sym. Cr-O}$ ,  $\text{Cr-Cl}$ 가 각각  $940$ ,  $899$ ,  $431\text{cm}^{-1}$ 에 나타났다.

본 연구에서는 파리딘이나 나프티리딘과 유사한 성질을 가질 것으로 예상되는 페리진(PZ)과



Scheme 1. The reaction of naphthyridine, tripyridine and chromium trioxide.

Cr(VI)의 착물 형성에 따른 여러가지 물리적 특성, 즉 녹는점, 용해도, pH, TG-DNA, 전기전도도 등을 측정하고 원소분석, IR스펙트럼을 조사하여 분자 구조를 예측하고자 한다.

## 실 험

### 화합물의 합성

(1)  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{HCrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 합성 : 특급시약 (Aldrich Chem. Co.)인  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$  1.802g (22.5m mol)을 0.5N HCl 45.6ml에 온도를  $0^\circ\text{C}$ 이하로 유지하면서 녹인후,  $\text{CrO}_3$  2.3g(23m mol)을 1N HCl 24 ml에 녹인 용액을 한 방울씩 떨어뜨리면서 저어주었다.  $\text{CrO}_3$ 용액을 12ml 가했을 때 오렌지색 침전물이 생기기 시작하였고, 모두 가하여 20분 더 반응시키고 여과한 후 소량의 냉수로 씻고, 물을 용매로 하여 용해도 차를 이용한 방법으로 두번 재결정하여 감압 하에서 건조하여 밝은 오렌지색 결정체 2.778g을 얻었다.

(2)  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{H})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 의 합성 :  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$  0.52g(6.5 m mol)을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  20ml에 녹이고  $0^\circ\text{C}$ 이하로 유지하면서  $\text{CrO}_3$  0.6g(6m mol)을 넣고 빠른 속도로 저어주면서 소량의  $\text{H}_2\text{O}$ 를 한 방울씩 가하자 곧 오렌지색의 침전물이 생겼다. 이 고체를 glass-filter로 여과하고 소량의 냉수로 씻고 물을 용매로 하여 용해도 차를 이용한 방법으로 두번 재결정하여 감압하에서 건조시켜 붉은 오렌지색의 결정체 0.73g을 얻었다.

### 화합물의 분석 및 사용기기

(1) 원소분석 : Cr의 정량은 AA Spectrophotometer IL 257로 측정하고 C, H, N의 함량은 Perkin Elmer 240 B형 CHN Analyzer로 측정하였다.

(2) IR스펙트럼의 측정 : 생성물질의 특성 원자단을 확인하기 위하여 Jasco A 202를 사용하여 KBr disk법으로  $4,000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 사이에서 나타나는 IR스펙트럼을 측정하였다. 모든 화합물은 고체로 얻어졌기 때문에 모두 동일한 방법으로 측정하였다.

(3) pH 및 전기전도도 측정 : pH는 Model 10 Corning pH meter로 시료를 물에 녹여  $10^{-2}\text{M}$ 과  $10^{-3}\text{M}$ 에서 측정하였다. 전기전도도는 Model

31 Conductivity Bridge로 10<sup>-2</sup>M과 10<sup>-3</sup>M의 수용액에서 측정하였다.

(4) 용해도 측정: 각 시료들을 여러가지 극성 및 비극성 용매에 녹여서 용해도를 조사하고 온도변화에 따른 물에 대한 용해도를 구하였다.

(5) 녹는점 측정: 녹는점은 Thomas Hoover모세관 녹는점 측정 장치를 사용하여 각각 3회씩 측정하여 그 평균값을 취하였다.

(6) TG-DTA분석: 열무게 분석은 화합물내의

결정수, 결합수 및 흡착수를 알기 위하여 Shimadzu DT 30 Thermal Analyzer를 사용하여 열 및 중량분석을 하였다. 측정온도의 범위는 10°C부터 550°C까지 하고 온도의 증가속도는 10°C/min.로 하였으며 Record Speed는 5.0mm/min.으로 했다. 시료의 양은 20mg으로 하고 내부 표준물질은 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 사용하였다.

결과 및 고찰

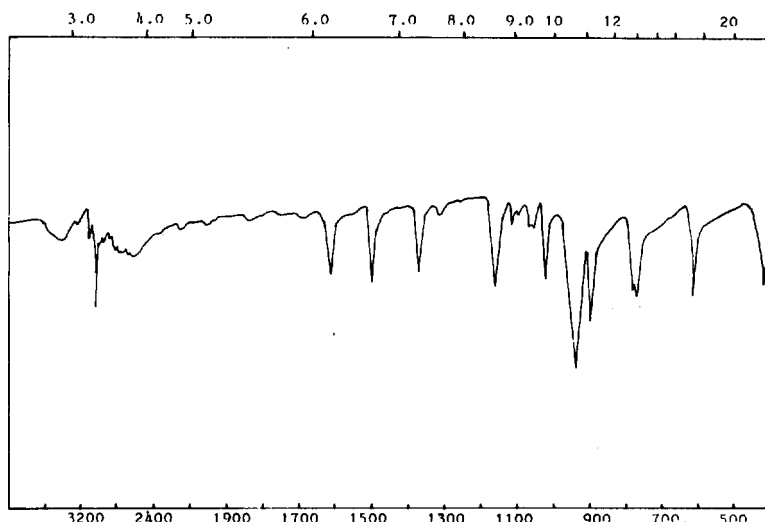


Fig. 1. IR spectrum of pyrazinium chlorochromate.

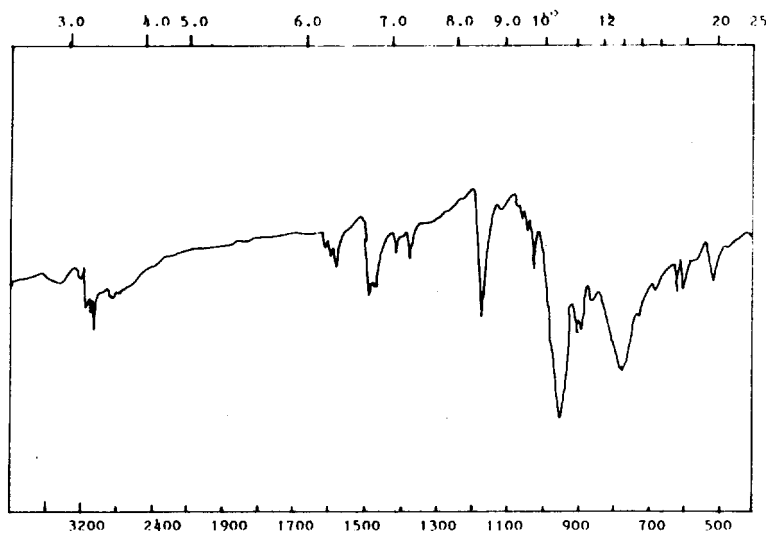


Fig. 2. IR spectrum of dipyrazinium trichromate.

## 적외선 스펙트럼

(1)  $C_4H_5N_2HCrO_3Cl \cdot 2H_2O$ 의 적외선 스펙트럼 (Fig. 1): 크롬과 산소 간의 신축진동은  $900 \sim 950cm^{-1}$ 사이에서 특성적인 흡수를 나타내고 있는데 as.Cr-O는  $940cm^{-1}$ 부근에서 강하게 나타나고, sym.Cr-O는  $902cm^{-1}$ 부근에서 강하게 나타났으며 Cr-Cl은  $423cm^{-1}$ 부근에서 특성적으로 나타났다. 이런 결과는 L. Helmholtz<sup>13</sup> 등의  $KCrO_3Cl$ 에서의  $CrO_3Cl$ -스펙트럼과 잘 일치하였다.

피라진의 방향족 고리의 C-H, N-H 신축진동은  $3,000 \sim 3,150cm^{-1}$ 사이에서 C-H, N-H 굽힘진동은  $620cm^{-1}$ ,  $780cm^{-1}$ 에서 나타났다.  $1,620cm^{-1}$ ,  $1,380cm^{-1}$ 의 피이크들은 C=C, C=N의 aromatic ring stretching에 의한 것으로  $1,160cm^{-1}$ ,  $1,023cm^{-1}$ 는 C=C, C=N의 ring bending진동에 의한 것으로 예측된다. 이 피이크들은 Arenas<sup>14</sup> 등의 피라진의 IR스펙트럼과도 아주 유사함을 보였다.  $3,425cm^{-1}$ 에서 나타난 것은 O-H 신축진동인데 흡착수에 의한 것으로 예측된다.

(2)  $(C_4H_5N_2H)_2Cr_3O_{10}$ 의 적외선 스펙트럼 (Fig. 2): 가장 특성적인 as.Cr-O는  $940cm^{-1}$ 부근에서 강하게 sym.Cr-O는  $900cm^{-1}$ 와  $880cm^{-1}$ 부근에서 나타났다. 새로운 피이크 as.Cr-O-Cr가  $770cm^{-1}$ 부근에서 강하게 나타났으며 이 피이크는 H.

Stammreich<sup>15</sup> 등의  $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 의  $Cr_2O_7^{2-}$  원자단 스펙트럼과 아주 유사하였다. C-H신축진동과 N-H신축진동은  $3,000 \sim 3,150cm^{-1}$ 사이에서 나타났고  $C_4H_5N_2HCrO_3Cl$ 과 거의 같았다.

## 원소분석

합성한 화합물의 원소분석 결과는 3회 측정하여 평균한 것으로 계산치와 측정치가 좋은 일치를 보여주었다.

## 용해도 측정

이들 화합물의 용해도는 핵산, 디클로로메탄,

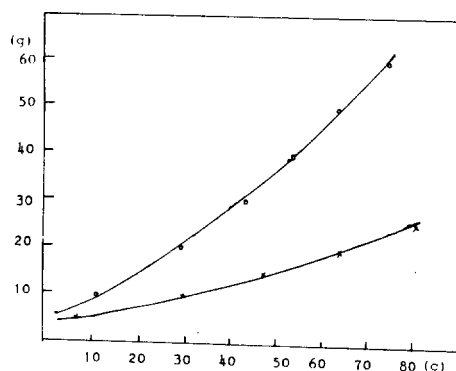


Fig. 3 The solubility curve of changeable temperature in aqueous solution. O: Dipyrazinium trichromate. X: pyrazinium chlorochromate.

Table 1. Assignment of the IR spectrum ( $cm^{-1}$ )

Compound	asCr-O	symCr-O	Cr-Cl	Cr-O-Cl	N-H	C-H
$PzHCrO_3Cl \cdot 2H_2O$	940(vs)	902(s)	423(s)		3100(w)	3080(s)
$(PzH)_2Cr_3O_{10}$	940(vs)	880(ms)		770(s)	3100(w)	3080(s)
	960(vs)	900(ms)				

Table 2. Elemental analytical data pyrazinium salts

Compound	Element			
	C %	H %	N %	Cr %
$C_4H_5N_2CrO_3Cl \cdot 2H_2O$	19.2	3.83	11.3	25.1
	(19.1)	(3.6)	(11.1)	(25.4)
$(C_4H_5N_2)_2Cr_3O_{10}$	19.13	2.22	11.75	32.68
	(20.09)	(2.11)	(11.72)	(32.62)

Table 3. Solubility of pyrazinium chlorochromate (g/100 ml H<sub>2</sub>O)

Temp. : °C

PzHCrO <sub>3</sub> Cl · 2H <sub>2</sub> O	Water	Soluble temp. (t <sub>1</sub> )	Deposition temp. (t <sub>2</sub> )	Average temp.	Solubility
0.5g	10ml	8	6	7	5
1.0g	10ml	31	28	29.6	10
1.5g	10ml	49	45	47	15
2.0g	10ml	65	62	63.5	20
2.5g	10ml	82	78	80	25

Table 4. Solubility of dipyrazinium trichromate (g/100 ml H<sub>2</sub>O)

Temp. : °C

(PzH) <sub>2</sub> Cr <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Water	Soluble Temp. (t <sub>1</sub> )	Deposition temp. (t <sub>2</sub> )	Average temp.	Solubility
1.0g	10ml	12	10	11	10
2.0g	10ml	31	27	29	20
3.0g	10ml	45	41	43	30
4.0g	10ml	55	51	53	40
5.0g	10ml	64	61	62.5	50
6.0g	10ml	76	72	74	60

Table 5. pH and molar conductivity (ohm<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>) ( ) : pH

Concentration compounds	10 <sup>-2</sup> M Solution	10 <sup>-4</sup> M Solution
PzHCrO <sub>3</sub> Cl · 2H <sub>2</sub> O	160(2.3)	170(3.15)
(PzH) <sub>2</sub> Cr <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	170(2.1)	210(3.0)

사염화탄소, 벤젠에는 전혀 녹지 않았고, 아세트니트릴, 에테르, 아세톤, DMSO, 메탄올, 에탄올 등에는 약간 녹으며 천천히 반응했다. 또 물과 피리딘에는 아주 잘 녹았고 DMF에서는 쉽게 잘 녹았지만 쉽게 분해됨을 알 수 있었다.

(1) 물에 대한 용해도 측정 : 정확히 측정된 시료를 증류수 10ml가 든 시험관에 넣고 물 증탕으로 가열하여 완전히 녹았을 때 온도를 측정하고(t<sub>1</sub>), 또 온도를 천천히 낮추어서 결정이 석출하는 온도를 측정하여(t<sub>2</sub>) 이 두 온도를 평균하여 온도변화에 따른 용해도를 구하였다. (Fig. 3 참조)

**pH 및 전기전도도**

pH 및 전기전도도는 Table 5와 같으며, 같은 농도에서 강전해질로 알려진 KCl(141)과 BaCl<sub>2</sub>(124)의 전기전도도<sup>16</sup>에 비교했을 때 상당히 큰 값을 나타내어 강한 전해질임을 알 수 있었다. pH는 2.1~3.15를 띠며 이것은 약염기인 피라진(pK<sub>a</sub> 0.65)과 강산인 크롬산에 의하여 생긴염이므로 산성을 나타내었다.

**녹는점**

모세관에 의한 녹는점 측정에 의하면 녹는점에 도달하기 전에 이미 검게 변하였는데 이것은 지방족 아민염의 성질과 유사하였다. 각 녹는점은 Pyrazinium Chlorochromate가 149~150°C, dipyrazinium trichromate가 127~129°C였다. 이 값은 TG-DTA 데이터와 잘 일치하였다.

연소 실험에서 급격한 연소 반응을 보였으며 그 재는 암록색인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 변하였다. 이들 화합물의 가루는 후각으로 매운 감을 느낄 수 있었고, 햇빛에는 쉽게 변하였으며, 건조하고 빛이 없는 곳에서는 매우 안정하였다. 이들 물질들은

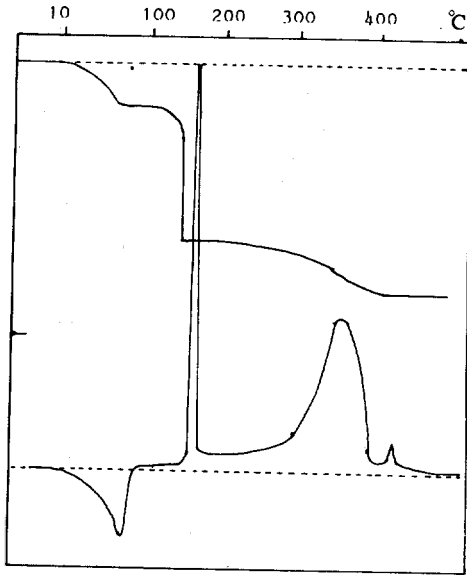


Fig. 4. TG-DTA of pyrazinium chlorochromate.

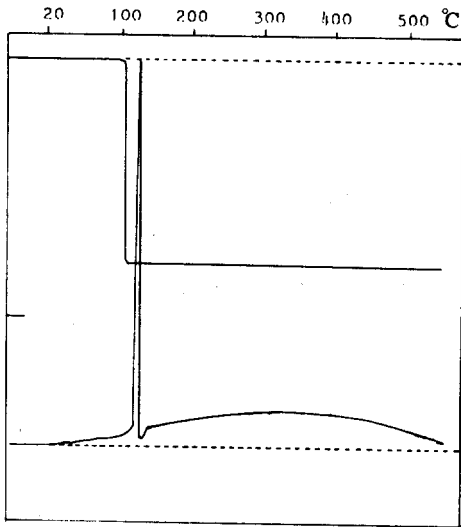
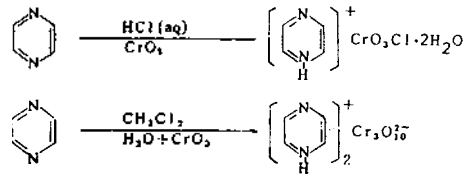


Fig. 5. TG-DTA of pipyrazinium trichromate.

모두 비흡습성이었고 BaCl<sub>2</sub>수용액에서는 즉시 노란색 침전이 생겼다.

**TG-DTA 분석**

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H·CrO<sub>3</sub>Cl·2H<sub>2</sub>O의 열무게 : 시차 열분석은 Fig. 4에 나타냈으며 10~60°C 사이의 흡열 피이크는 흡착수의 증발에 의한 것이며,



Scheme 2. The reaction of chromium trioxide and pyrazine.


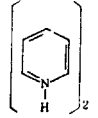

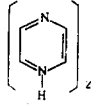
약 16% 정도의 무게 감소가 생겼는데 이는 2분자의 흡착수가 증발된 것으로 생각된다. 140~150°C의 발열피이크와 열무게 감소(72%)는 C·H·N의 분해로 여겨진다. 250~350°C에서 발열과 함께 무게가 감소한 것은 1차 분해에서 남은 CrO<sub>3</sub>가 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 변한 것으로 여겨진다.

(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>CrO<sub>3</sub>의 열무게 : 시차열분석은 Fig. 5에 나타냈으며 110~120°C 사이에 급격한 발열반응과 무게감소(81%)가 나타났다. 특히 이 물질은 열에 매우 불안정함을 보였다.

**결론**

피라진과 CrO<sub>3</sub>를 반응시킬 때 사용한 용매에 따라서 Scheme 1과 같은 Cr(VI) 화합물이 만들어짐을 알 수 있으며, 묽은 염산의 첨가에 위해서는 Pyrazinium Chlorochromate, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>에서는 dipyrazinium trichromate가 합성되어짐을 알 수 있었다.

이들 물질들은 비흡습성으로 안정하고 물에 아주 잘 녹으며, pH 측정에서 산성을 띠고, 전기전도도 측정에서는 이온성을 띠어 C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, CrO<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>, Cr<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>3-</sup>의 존재를 알 수 있었으며, Cr(VI)염을 이루는 피리딘과 피라진의 Cr(VI) 화합물의 비교는 다음과 같다.

Pyridine Complex	 CrO <sub>3</sub> Cl	 Cr <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
Pyrazine Complex	 CrO <sub>3</sub> Cl	 Cr <sub>3</sub> O <sub>10</sub>

## 인 용 문 헌

1. J. D. Lee, Concise Inorganic Chemistry, Heung-Sul Press, Seoul, 225 (1939).
2. H. K. Saha, S. K. Chosh and S. S. Mandal, *J. Indian Chem. Soc.*, **75**, 985 (1983).
3. H. H. Sisler, J. D. Bush and D. E. Countiuc, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3827 (1948).
4. J. C. Collins and W. W. Hess, *Tetrahedron Letters*, **30**, 3363 (1978).
5. E. J. Corey and J. W. Suggs, *Tetrahedron Letters*, **31**, 2647 (1975).
6. E. J. Corey and D. L. Boger, *Tetrahedron Letters*, **28**, 2461 (1978).
7. H. H. Sisler, Wan Chen Loh Ming, E. Metter, and F. R. Hurley, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 446 (1953).
8. E. J. Corey and G. W. H. Fleet, *Tetrahedron Letters*, **45**, 4499 (1973).
9. E. J. Corey and Greg Schmidt, *Tetrahedron Letters*, **5**, 399 (1979).
10. F. S. Guzied and F. A. Luzzio, *J. Org. Chem.*, **47**, 1787 (1982).
11. H. B. Davis, R. M. Sheets, W. W. Pandler, and G. L. Gardm *Heterocycles*, **22**, 2029 (1984).
12. H. B. Davis, R. M. Sheets, and J. M. Branfors, *Heterocycles*, **20**, 2029 (1950).
13. L. Helmholtz and W. R. Foster, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4971 (1950).
14. J. F. Arenas *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **81**, 405 (1985).
15. H. Stammreich, D. Bassi, O. Sala, and H. Siebert, *Spectrochimica Acta.*, **13**, 192 (1958).
16. Luder and Vernon, *J. Chem. Education*, **16**, 239 (1939).