

**vic-다옥심을 리간드로 하는 새로운 니켈(II) 및 팔라듐(II) 착물**

李萬浩\* · 鄭又元 · 金鉉榮 · 金仁煥†  
 경북대학교 공과대학 공업화학과  
 †대구대학교 사범대학 화학교육과  
 (1995. 2. 27 접수)

**New Nickel(II) and Palladium(II) Complexes of vic-Dioxime Ligands**

Man-Ho Lee\*, Woo-Won Jeung, Hyun-Young Kim, and In-Whan Kim†  
 Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea  
 †Department of Chemistry Education, Taegu University, Kyongsan 713-714, Korea  
 (Received February 27, 1995)

옥심화합물은 금속이온과 결합을 이룰 수 있는 질소 및 산소원자를 가지고 있는 리간드로서 이들 착물에 대한 구조연구는 많은 흥미의 대상이 되고 있다.<sup>1</sup> 옥심기(C=NOH)는 약한 염기성인 질소원자와 산성의 히드록시기를 가지고 있어서 양쪽성을 나타낸다. vic-다옥심의 하나인 dimethylglyoxime과 니켈(II)의 반응이 1905년 Tschugaeff<sup>2</sup>에 의해 처음 발견되었으며, 그 후 이 옥심의 니켈(II),<sup>3,4</sup> 팔라듐(II)<sup>4</sup> 및 백금(II)<sup>5</sup> 착물이 사각평면구조를 갖는 것으로 밝혀졌다. Dimethylglyoxime은 니켈(II)과 약산성 내지 염기성 암모니아수용액에서 붉은색 침전을, 그리고 팔라듐(II)과 산성수용액에서 노란색 침전을 만들기 때문에 이들 금속의 정량분석에 이용되고 있다.<sup>6</sup> 그 외에도 여러가지 vic-다옥심화합물들, 즉 glyoxime,<sup>7-10</sup> methylethylglyoxime,<sup>11</sup> 1,2-cyclohexanedionedioxime(nioxime)<sup>12</sup> 등의 금속착물들이 알려져 있다. 특히 이들 다옥심은 니켈(II), 팔라듐(II) 및 백금(II)과 안정한 착물을 생성한다. 이들 다옥심 중에서도 1,2-cyclohexanedionedioxime은 물에 대한 용해도가 상당히 커서 니켈(II) 및 팔라듐(II)의 무게분석에 dimethylglyoxime보다 더 우수하다.<sup>13,14</sup> 본 연구에서는 무게분석을 위한 킬레이트제로서 카르보닐기를 가진 새로운 vic-다옥심 화합물인 2,3,4-pen-

tanetrione-2,3-dioxime(HPTD), 1-phenyl-1,2,3-butanetrione-2,3-dioxime(HPBTD) 및 1-ethoxy-1,2,3-butanetrione-2,3-dioxime(HEBTD)을 리간드로 하는 니켈(II) 및 팔라듐(II) 착물들을 합성하고, 이들 착물의 구조를 측정하였다.

실 험

2,3,4-Pentanetrione-3-monooxime,<sup>15</sup> 1-phenyl-1,

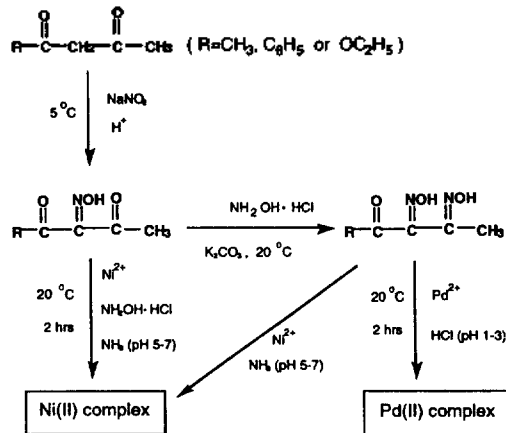


Fig. 1. Scheme for the syntheses of the ligands and their complexes.

2,3-butanetrione-3-monooxime<sup>16</sup> 및 1-ethoxy-1,2,3-butanetrione-2-monooxime<sup>17</sup>은 각각의  $\beta$ -diketone으로부터 문헌에 따라 합성하였으며, 이들 monooxime과  $\text{NH}_2\text{OH}$ 의 반응으로부터 디옥심(HPTD, HPBTD 및 HBTD)을 합성하였다. 이들 리간드로부터 니켈(II) 및 팔라듐(II)착물의 합성과정은 Fig. 1과 같다.

### 결과 및 고찰

Ni(II)착물은 수용액에서  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , monooxime 및  $\text{NH}_2\text{OH}$ 로부터 template 반응을 이용하여 합성하거나, 또는 디옥심과 니켈(II)의 직접반응으로 합성하였다. 그러나 팔라듐(II)착물은 template 반응을 이용해 합성하지 못하였으며, 디옥심과  $\text{PdCl}_2$ 의 직

접반응으로 합성하였다. 따라서 monooxime은 니켈(II)보다 팔라듐(II)과 더욱 안정한 착물을 형성함으로써 monooxime의 팔라듐(II)착물과  $\text{NH}_2\text{OH}$ 와의 반응이 억제되는 것으로 추정된다.

합성한 니켈(II)착물들의 색깔은 자주색, 팔라듐(II)착물들의 색깔은 노란색이었고 공기중에서 매우 안정하였다. 이 착물들은 물에는 거의 녹지 않았다. 그러나 유기용매에 니켈(II)착물은 상당히 녹았으나, 팔라듐(II)착물은 거의 녹지 않았다. Table 1의 원소 분석 결과에 의하면 모든 착물에서 금속과 디옥심 리간드가 1:2로 결합되어 있었다. Table 2의 전자 흡수 스펙트럼 결과에 의하면 니켈(II)착물에서 397~467 nm에서, 그리고 팔라듐(II)착물에서 366~407 nm에서 약한 흡수가 일어나며, 이것은 반자성 사각평면구조를 갖는 착물에서의 d-d 전이에 의한 흡수로 추정된다.<sup>18</sup> Table 3의 적외선흡수스펙트럼 결과에 의하면 OH 신축진동이  $3300\text{ cm}^{-1}$  근처에서, N-O 신축진동이  $1154\sim 1255\text{ cm}^{-1}$ 에서, 그리고 결합되지 않은 C=O 신축진동이  $1617\sim 1714\text{ cm}^{-1}$ 에서 일어나고 있다. 이들 착물의 N-O 신축진동은 dimethylglyoxime의 니켈(II) 및 팔라듐(II)착물<sup>19</sup>에서 질소에 배위된 N-O 신축진동이 1235 및  $1250\text{ cm}^{-1}$

Table 1. Melting points and elemental analysis data of Ni(II) and Pd(II) complexes

Complex	M.P. (°C)	C(%)	H(%)	N(%)
Ni(PTD) <sub>2</sub>	153	34.80(34.80)	4.18(4.06)	16.50(16.20)
Ni(PBTD) <sub>2</sub>	240	51.02(51.21)	3.66(3.87)	11.69(11.94)
Ni(EBTD) <sub>2</sub>	196	35.60(35.59)	4.43(4.48)	13.63(13.83)
Pd(PTD) <sub>2</sub>	265 <sup>b</sup>	30.42(30.59)	3.58(3.59)	14.08(14.27)
Pd(PBTD) <sub>2</sub>	250 <sup>b</sup>	46.42(46.48)	3.58(3.51)	10.31(10.48)
Pd(EBTD) <sub>2</sub>	255	31.86(31.84)	3.91(4.01)	12.19(12.38)

<sup>a</sup>Numbers in parantheses are calculated values. <sup>b</sup>Decomposition temperature.

Table 2. Electronic absorption bands (in nm) of Ni(II) and Pd(II) complexes

Complex	Absorption maximum (ε, L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )			
	λ (nm)	ε	λ (nm)	ε
Ni(PTD) <sub>2</sub>	467	408	352	258
	(1.4 × 10 <sup>2</sup> )	(4.1 × 10 <sup>3</sup> )	(9.6 × 10 <sup>3</sup> )	(3.4 × 10 <sup>4</sup> )
Ni(PBTD) <sub>2</sub>	456	397	352	271
	(1.4 × 10 <sup>2</sup> )	(2.9 × 10 <sup>3</sup> )	(1.3 × 10 <sup>4</sup> )	(4.9 × 10 <sup>4</sup> )
Ni(EBTD) <sub>2</sub>	467	404	349	242
	(1.4 × 10 <sup>2</sup> )	(4.1 × 10 <sup>3</sup> )	(6.6 × 10 <sup>3</sup> )	(2.0 × 10 <sup>4</sup> )
Pd(PTD) <sub>2</sub>		366	271	240
		(2.4 × 10 <sup>3</sup> )	(3.4 × 10 <sup>3</sup> )	(6.1 × 10 <sup>3</sup> )
Pd(PBTD) <sub>2</sub>		407	285	242
		(4.5 × 10 <sup>3</sup> )	(6.6 × 10 <sup>3</sup> )	(1.1 × 10 <sup>4</sup> )
Pd(EBTD) <sub>2</sub>		407	288	242
		(5.3 × 10 <sup>3</sup> )	(1.8 × 10 <sup>4</sup> )	(3.6 × 10 <sup>4</sup> )

Table 3. Important IR bands (in cm<sup>-1</sup>) of Ni(II) and Pd(II) complexes

Complex	O-H	C=O	N-O
Ni(PTD) <sub>2</sub>	3300w	1690vs	1154s
Ni(PBTD) <sub>2</sub>	3300w	1640vs	1216s
Ni(EBTD) <sub>2</sub>	3300w	1714vs	1185s
Pd(PTD) <sub>2</sub>	3300w	1617vs	1255s
Pd(PBTD) <sub>2</sub>	3300w	1679vs	1169s
Pd(EBTD) <sub>2</sub>	3300w	1713vs	1192s

<sup>w</sup>: weak; <sup>s</sup>: strong; <sup>vs</sup>: very strong.

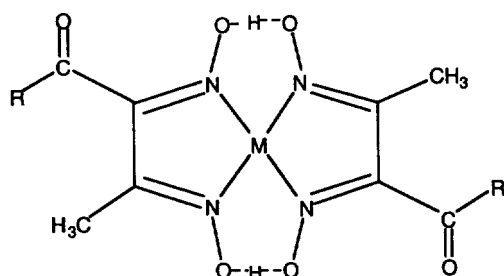
Table 4. <sup>1</sup>H NMR chemical shifts (in ppm) of Ni(II) and Pd(II) complexes

Complex	O-H	N=C-CH <sub>3</sub>	R (J, Hz)
Ni(PTD) <sub>2</sub>	15.42s	2.25s	1.50s
Ni(PBTD) <sub>2</sub>	15.89s	2.08s	7.5~7.8m
Ni(EBTD) <sub>2</sub>	15.89s	2.22s	1.36q(7.2) 4.36t(7.2)
Pd(PTD) <sub>2</sub>	7.05s	2.05s	3.27s

<sup>s</sup>: singlet; <sup>t</sup>: triplet; <sup>q</sup>: quartet; <sup>m</sup>: multiplet.

Table 5.  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts (in ppm) of Ni(II) complexes

Complex	C=O	C=N	CH <sub>3</sub>	R
Ni(PTD) <sub>2</sub>	191.48	157.21	148.57	13.91 31.65
Ni(PBTD) <sub>2</sub>	188.00	145.53	151.61	8.56 127.66~133.70
Ni(EBTD) <sub>2</sub>	157.80	155.17	141.62	14.06 61.15 13.23



M = Ni(II) or Pd(II)

R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OCH<sub>3</sub>, or OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Fig. 2. Proposed structure of Ni(II) and Pd(II) complexes.

에서 각각 일어나는 것과 비슷하다. Table 4의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼결과에 의하면 니켈(II)착물의 OH 피크가 15.42~15.89 ppm에서, 그리고 =C-CH<sub>3</sub> 피크가 2.08~2.25 ppm에서 나타나고 있다. Pd(PTD)<sub>2</sub> 착물의 OH 피크는 7.05 ppm에서, 그리고 =C-CH<sub>3</sub> 피크는 2.50 ppm에서 일어나고 있다. OH 피크의 화학적 이동으로 보아 팔라듐(II)착물에서 보다 니켈(II)착물에서 OH의 수소결합이 더 세게 일어나고 있음을 알 수 있다. 이들 착물에서 수소결합의 세기 차이는 금속이온의 크기에 따른 OH...O 거리의 변화 때문으로 추정된다. 즉, 이온크기에 있어서 니켈(II)보다 팔라듐(II)이 크기 때문에 팔라듐(II)착물에서의 OH...O 거리가 증가하게 되어 수소결합이 약화되는 것으로 추정된다. 이러한 현상은 dimethylglyoxime의 니켈(II) 및 팔라듐(II) 착물들에서도 관찰되고 있다.<sup>20</sup> 팔라듐(II)착물들은 대부분 용해도가 매우 낮아서 핵자기공명스펙트럼을 얻기가 어려웠다. Table 5의  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼결과에 의하면 니켈(II)착물에서 C=O 피크가 157.80~191.48 ppm에서, 두 C=N 피크가 141.62~155.17 ppm에서 두 개로, 그리고 CH<sub>3</sub> 피크가 8.56~14.06 ppm에서 나타나고

있다. 이들  $^1\text{H}$  및  $^{13}\text{C}$  NMR 결과에 의해 이들 착물은 대칭적인 구조를 갖고 있음을 알 수 있다.

이들 결과들을 종합하여 보면 모든 니켈(II) 및 팔라듐(II)착물들은 Fig. 2와 같이 두 개의 디옥시미리간드가 모두 옥시미(C=NOH)의 질소들만을 통해서 금속에 배위된 사각평면구조를 갖는 것으로 추정된다. 디옥시미 금속이온에 결합할 때 두 개의 히드록시수소원자중에서 한 개의 수소원자가 떨어져 나갔다. 그리고 리간드의 카르보닐기는 금속에 결합되지 않았다. 이들 착물들은 모두 물에 대한 용해도가 매우 낮아서 앞으로 니켈(II) 및 팔라듐(II)의 무게분석, 용매추출 등에 이용될 수 있을 것이다.

## 인용문헌

1. Chakravorty, A. *Coord. Chem. Rev.* 1974, 13, 1 and references are therein.
2. Tschugaeff, L. *Ber.* 1905, 38, 2520. *Z. Anorg. Chem.* 1905, 46, 144.
3. Godycki, L. E.; Rundle, R. E. *Acta Crystallogr.* 1953, 6, 487.
4. Williams, D. E.; Wohlaer, G.; Rundle, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 755.
5. Frasson, E.; Panattoni, C.; Zannetti, R. *Acta Crystallogr.* 1959, 12, 1027. E.B.
6. Kolthoff, I. M.; Sandell, E. B.; Meehan, E. J.; Bruckenstein, S. *Quantitative Chemical Analysis*, 4th Ed.; Macmillan: London, 1969.
7. Galleri, M.; Ferraris, G.; Viterbo, D. *Acta Crystallogr.* 1967, 22, 468.
8. Schlemper, E. O.; Murmann, R. K. *Acta Crystallogr.* 1967, 23, 667.
9. Galleri, M.; Ferraris, G.; Viterbo, D. *Inorg. Chim. Acta* 1967, 1, 297.
10. Ferraris, G.; Rundle, R. E. *Acta Crystallogr.* 1953, 6, 487.
11. Bowers, R. H.; Banks, C. V.; Jacobson, R. A. *Acta Crystallogr. Sec. B* 1972, 28, 2318.
12. Prout, C. K.; Wiseman, T. J. *J. Chem. Soc.* 1964, 497.
13. Voter, R. C.; Banks, C. V. *Anal. Chem.* 1949, 21, 1320.
14. Voter, R. C.; Banks, C. V.; Diehl, H. *Anal. Chem.* 1948, 20, 653.
15. Welcher, F. J. *Organic Analytical Reagent* 1955, 3, 280.

16. Lee, M. H.; Oh, D. S.; Lee, K. W. *J. Korean Chem. Soc.* **1978**, *22*, 191.
17. Adams, R. *Organic Reactions* **1960**, *7*, 353.
18. Lever, A. B. P. *Inorganic Electron Spectroscopy*; Elsevier: Amsterdam, 1968.
19. Bling, R.; Hadzi, D. *J. Chem. Soc.* **1958**, 1536.
20. Williams, D. E.; Wohlaer, G.; Rundle, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 755.