

## 2-Oximino-1-indanone을 이용한 Pt(IV) Ion의 정량에 관한 연구

김정균 · 유미경 · 원미숙 · 심윤보 · 고영심

부산대학교 자연대학

(Received December 29, 1983)

### Spectrophotometric Determination of Platinum (IV) with 2-Oximino-1-indanone

Jack C. Kim, Mi-Kyung You, Mi-Sook Won, Yon-Bo Shim and Young Sim Koh

College of Natural Sciences, Busan National University, Busan 607, Korea

**Abstract**—A method is described for the spectrophotometric determination of platinum (IV) with 2-oximino-1-indanone based on solvent extraction of Pt:2-oximino-1-indanone complex. The 2-oximino-1-indanone reacted with Pt(IV) to form a dark-orange complex which shows a characteristic maximum absorption at 342nm. The optimum PH for the platinum extraction lies between 5.4~8.0. Beer's law obeys up to 0.98~16.3ppm of platinum (IV) and the molar absorption coefficient is  $1.06 \times 10^4$  L. mol<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>. The relative standard deviation of the method was  $\pm 2.1\%$ . The composition of the complex is estimated to be Pt : In = 1 : 1, by the mole ratio method and ion exchange resin experiment. The optimum condition for the determination of platinum has been studied in detail. The 2-oximino-1-indanone is found to be a selective reagent for the determination of platinum, since the synthesized 2-oximino-1-indanone did not react with other metals such as cobalt, cadmium, copper, manganese, nickel, iron, lead and zinc, to form the complex. In this studies, we have also clarified Sindhwani and Singh's spectrophotometric determination data of various metals with acenaphthenequinone monooxime (*Talanta* 20, 248, 1973), whose results were not correct.

최근 들어 유기 화합물과의 착물형성에 의한 금속의 정량법이 많이 연구되고 있으며 또한 점차 미량화하기 위해 여러가지 분석법<sup>1~7)</sup>이 개발되고 있다. 이를 정량하기 위해 일반적으로 polarography, atomic absorption spectrophotometry, colorimetry, UV-Vis. spectro-photometry 등이 이용되고 있다.

본 논문에서는 첫째로 합성 물질인 2-oximino-1-indanone과 acenaphthenquinone monooxime을 이용하여 여러 금속들의 chelating agent로 개발하고 또 금속을 정량하는 분석법을 연구하고자 했다. 카드뮴, 납, 코발트, 구리, 니켈, 아연, 철, 망간을 비롯한 여러 금속들과 실험해 본 결과 오직 백금과 선택적으로 착물을 형성함을 알아 냈다.

현재 알려진 백금의 정량법으로는 ammonium chloride precipitation method와 stannous chloride를 이용한 spectrophotometric determination<sup>8)</sup> 등이 있다. 그러나 전자는 350°C와 750°C의 고온에서 총 4시간 정도의 가열 시간을 비롯해 12단계 이상의 조작을 필요로 하는 등 그 방법이 복잡하고 후자는 너무 많은 시약을 사용해야 하며 시간이 많이 소비되는 단점이 있다. 그러므로 시간상이나 경제적으로 개선된 백금의 정량법이 요망되고 있다. 본 실험에서는 가열 시간을 60분으로 단축하고 한 시료당 최종 부피도 25ml로 줄여서 용매 추출후 한 시간 내에 흡광도 측정

을 가능케 했다.

백금 착물이 형성되는 조건, 즉 반응온도, 반응 시간 등을 검토하였으며 pH의 영향, chelating agent의 농도에 따른 영향등을 살펴 보았다. 그리고 형성된 착물을 분리하기 위하여 10ml의 클로로포름을 사용한 용매추출법을 사용하였다. 이상의 실험에 의해 얻은 최적의 반응조건에서  $\lambda_{max}$ 에 대해 흡광도를 측정하여 검량선을 작성하였으며 Lambert-Beer법칙으로 부터 정량 한계를 검토하였다.

검량선에서 몰흡광계수를 구하여 Pt(IV)-In 착물은 전하이동(charge transfer)에 의한 착화합물이란 것을 예측하였다. 아울러 몰비법을 이용하여 백금과 2-oximino-1-indanone 착물의 성분비를 밝혔다.

끝으로 과량의 백금과 2-oximino-1-indanone을 반응시켜 암황색의 백금 착물을 분리하였다. 착물 형성의 증거를 뒷받침하기 위하여 IR, NMR, mp, ion-exchange resin 실험등을 행하였다.

두번째 S.K. Sindhvani와 Singh에 의해 'Talanta'지에 발표된 논문<sup>9)</sup>의 실험 결과에 대한 재고찰을 위해 논문과 같은 방법으로 실험을 행하였다. IR, NMR 스펙트럼 및 m.p. 측정, 그리고 UV spectrum을 측정하여 위 논문<sup>9)</sup>에서 사용한 acenaphthen quinone emonooxime의 합성<sup>10)</sup>에 관한 불확실성을 조사하였다.

## 실험 방법

시약—Pt(IV)표준용액(0.01M)은 platinum wire 0.20467g을 뜨거운 aqua regia를 사용하여 녹인 후 건조 상태까지 증발시키고 여기에 소량의 HCl을 가하여 증발시키는 과정을 반복하여 니트로소 착물을 파괴시킨다. 마지막 증발 후에는 HCl 5ml를 첨가하고 이 용액을 3차 증류수를 사용하여 100ml로 만들었다.<sup>15,16)</sup> ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ )

2-oximino-1-indanone은 문헌<sup>17)</sup>에 의해 합성한 후 Merck제 특급 메탄올에 녹여서 사용하였다.

기기 및 기구—기기는 Shimadzu model UV-210A ultraviolet spectro-photometer에 U-125MU recorder를 부착하였다. 가열 장치는 수조에 MRK thermo-unit motor와 regulator를 장치하여 사용하였다. IR스펙트럼은 KBr-disk를 만들어 Perkin Elmer IR spectrophotometer와 JASCO DS-710G diffraction grating IR spectrophotometer로써 얻었다. NMR 스펙트럼은 DMSO용매 상에서 Varian EM 360A H-NMR spectrophotometer로써 얻었다. 용점 측정은 electrothermal capillary melting point apparatus를 사용하여 측정하였다.

실험과정—25ml 용량 플라스크에 15~390 $\mu$ g의 Pt(IV)를 포함하는 용액 5ml를 넣었다. 0.2M acetic acid-sodium acetate용액 10ml로 pH를 5.6 $\pm$ 0.2되게 조절한다.  $1.00 \times 10^{-8}$ M, 2-oximino-1-indanone 5ml를 넣고 3차 증류수로 눈금까지 채운다. 항온조 속에서 80°C를 유지하면서 60분간 가열하고 실온에서 30분간 방치한다.

클로로포름 10ml를 사용하여 5분간 진탕하여 클로로포름 층을 모아 동일한 조건에서 준비한 reference에 대해  $\lambda_{max}$ 를 측정한다.

몰비법—각각  $10^{-3}$ M의 Pt용액과 2-oximino-1-indanone을 준비한다. 50ml 용량 플라스크에 Pt 용액 10ml를 넣고 리간드 용액을 각각 2.5ml, 5ml, 7.5ml, 10ml, 15ml, 20ml, 30ml씩 넣는다. Acetic-acetate buffer로 pH를 5.0으로 조정한 후 3차 증류수로 눈금까지 채운다. 80°C 항온조에서 60분간 가열하고 식힌 후 클로로포름 25ml로 5분간 진탕시킨다. Reagent blank에 대해  $\lambda_{max}$ 를 측정한다.

착물의 분리—0.01M Pt-용액 50ml, buffer 100ml, 0.04M 2-oximino-1-indanone 50ml을 넣고 2차 증류수로 250ml까지 채운 후 80°C 항온조에서 60분간 가열하고 하룻밤 방치한다. 생성된 침전물을 여과하여 찬 증류수와 메타놀로 수 차례 세정한 다음 진공오븐에 말려 암황색의 백금 착물을 얻었다.

[TLC : R<sub>f</sub>=0.86, 전개용매 CHCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>OH(7 : 1 V/V), mp; 165~170°C, IR; 3150cm<sup>-1</sup>, 1719, 1640, 1605, 1469, 1400, 1328, 1300, 1260, 1195, 1150, 900, 558, 472, 412, 333 [Pt(IV)-In complex], 275, NMR(DMSO) : -2.5(S, 1H), 2.1~2.8cm, 6.25(S, 2H) UV; 342.2nm (ε=1.06×10<sup>4</sup>L, mol<sup>-1</sup>, cm<sup>-1</sup>)]

**Ion-exchange Resin 실험**—Dowex 50W hydrogen form 150~200mesh (cationic) 와 Dowex 50W chloride form 150~200mesh (anionic)형의 resin으로 colume를 만들어 각각 3M HCl과 perchloric acid, 그리고 2차 증류수를 사용하여 잘 용리시킨 후 분리된 착물을 클로로포름에 녹인 시료를 두개 준비하여 각각 두 종류의 resin에 통과시키고 용리되는 액의 색깔과 colume에 나타나는 band를 관찰해 보았다.

**TLC**—Merck제 Silicagel G type 60을 형광제와 배합하여 0.5mm 두께의 TLC판을 만들어 UV-lamp에서 발색시켰다. 전개 용매는 CHCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>OH(7 : 1 V/V)의 혼합 용매를 사용하였다.

### 실험 결과 및 고찰

**착물의 성질**—2-oximino-1-indanone이 금속과 착물을 형성함에 있어 배위되는 경우로는 아래의 두가지를 생각할 수 있다.

그리고 2-oximino-1-indanone은 2가지 형태의 이성질체를 생각할 수 있는데 IR 및 NMR등의 해석으로부터 II a형의 이성질체는 존재하지 않거나 있더라도 매우 적은 양이 있을 것으로 보고하고 있다.<sup>17)</sup>

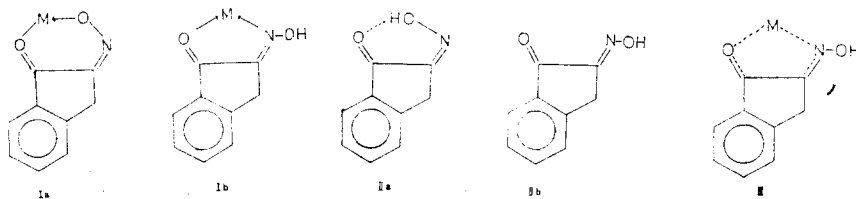
이와 연관시켜 볼때 착물은 I b의 형태로 배위할 가능성이 커진다. 이는 백금 착물을 분리하여 IR 스펙트럼을 얻은 결과와도 잘 일치한다.

즉 Pt(IV) 착물의 carbonyl IR 흡수띠는 1719cm<sup>-1</sup>에서 나타났으며 이는 2-oximino-1-indanone의 1732cm<sup>-1</sup>에 비해 10~13cm<sup>-1</sup> 정도 감소한 값이다. 또 —C=N기의 흡수띠는 1660cm<sup>-1</sup>에서 1640 로 20cm<sup>-1</sup>정도 감소했으며 그 intensity도 매우 작아져 있었다.

또한 3200cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나는 —OH peak가 백금 착물에서는 여전히 나타나는 것으로 미루어 볼 때 I b의 형태로 킬레이트 되어 있다고 결론 지을 수 있다.

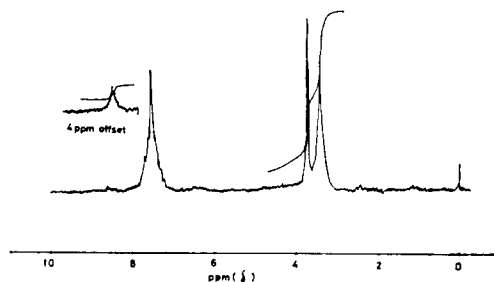
진동수의 감소는 2-oximino-1-indanone이 금속과 킬레이트 됨에 따라 —C=O와 =C=N의 이중결합 성격이 단일결합의 성격으로 바뀌게 되고(III), 결합 길이의 증가는 force constant의 감소를 가져와 진동수가 감소되는 것으로 설명될 수 있다.

리간드와 착물의 IR data를 Table I에 비교 수록하였다.



**Table I**-Selected IR spectral data (max, cm<sup>-1</sup>) of the ligand complex.

Ligand		Complex	
2-oximino-1-indanone		Pt(IV)-In	
Band	Assignment	Band	Assignment
3,200(wide)	$\nu(\text{C}=\text{O})$	3,200	$\nu(\text{O}-\text{H})$
2,925s			
1,730m	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1,719m	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1,660m	$\nu(\text{C}=\text{N})$	1,640vs	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1,615		1,520s	

**Fig. 1**-NMR spectrum of Pt(IV)-2-oximino-1-indanone complex. (DMSO)

한편 배위 모양이 Ib라는 것은 NMR data로도 설명될 수 있는 결론이다. NMR data에 의하면  $\tau$ -2.5에서 broad한 OH proton peak가 여전히 나타나는 것으로 보아 oxime의 nitrogen이 complex에 참여하고 있다고 본다. Pt(IV) 착물의 NMR spectrum을 Fig. 1에 나타내었다.

한편 ion-exchange resin에서, 백금표준용액은  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 구조로 되어 있는데 이때 Pt는 4가이며 6배위수를 갖는다.



착물 형성 이전의 백금은 (1) 식의 상태로 존재하며 2-oximino-1-indanone과 1:1착물을 이룬다면 (2)식과 같이 중성으로 존재할 것이다. 또 리간드와 1:2 착물을 형성한다면 (3)식에 의해 +2가로 양전하를 띠게 될 것이다.

중성의 화합물은 H<sup>+</sup>형과 Cl<sup>-</sup>형 모두에 통과될 것이고 1:2 착물인 경우에는 H<sup>+</sup> 형태의 resin에서 이온교환이 일어날 것이다.

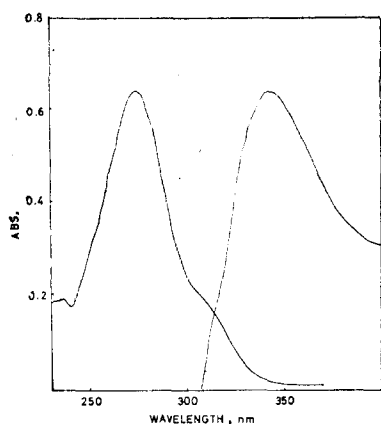
암황색의 Pt(IV) complex를 클로로포름에 녹여 두가지 resin에 각각 통과시킨 결과 노란 빛을 띤 액이 용리되는 것으로 보아 Pt(IV) complex는 1:1 조성임을 확인하였다. 이는 몰비법의 결과와도 잘 일치된다.

흡수스펙트럼—Pt(IV) complex에 대한 흡광스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다.  $\lambda_{\text{max}}$ 는 342.2nm이며 이는 리간드인 In보다 70nm 정도의 red shift가 일어난 것이다.

이 Pt(IV)-In 착물( $\epsilon=1.06 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )은 금속원자와 리간드 간의 전하이동(charge transfer)에 의한 것으로 완전히 허용된 전자전이로서 흡수띠의 강도가 매우크다.<sup>18)</sup> ( $\epsilon_{\text{max}} > 10,000$ )

**착물형성시 반응조건—1) pH의 영향**: Robinson buffer와 acetic-acetate buffer를 사용하여 pH의 영향에 대한 실험을 행하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 pH 5.4~8.9 사이에서 착물형성이 용이하며 이는 Pt(IV)와 In착물의 배위 모양과도 연관시켜 설명될 수 있는 결과이다. Robinson buffer 사용시에는 흡수스펙트럼의 끝이 갈라지는 현상을 보이므로 acetic-acetate buffer를 택하여 pH를 5.6으로 조절하였다.

**2) 가열시간의 영향**: 가열시간의 변화에 따른 흡광도를 비교 검토하여 Fig. 4에 나타내었다. 40분 부터는 거의 일정한 높이의 peak를 보이며 60분 이후부터 일정한 모양의 peak가 얻어졌다.

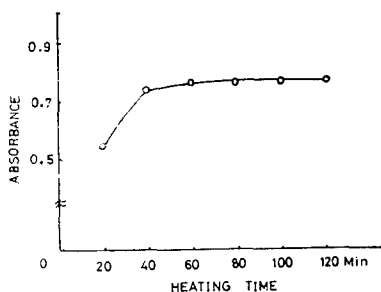


**Fig. 2**-Absorption spectra of Pt(IV)-In complex.  
 curve 1 : Pt(IV)-In complex  
 curve 2 : 2-oximino-1-indanone

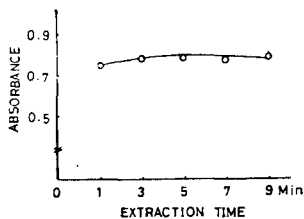
리게 진행되고 90°C 이상에서는 bumping이 생기므로 반응온도를 80°C로 유지하여 실험에 입했다. Pt(IV) complex에 대한 반응온도의 영향을 Table II에 수록하였다.

4) 추출시간의 영향 : 진탕시간에 따른 착물의 추출 정도를 시험한 결과를 Fig. 5에 나타내었으며 3분 이상 진탕시 95% 이상이 유기층으로 옮겨감을 알았다.

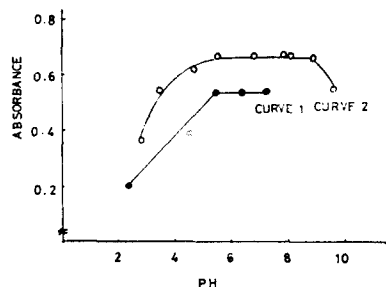
5) 추출용매의 선택 : 추출용매로서 클로로포름, 벤젠, 사염화탄소, MIBK등을 사용한 결과



**Fig. 4**-Effect of heating time on Pt(IV)-In complexation.



**Fig. 5**-Effect of extraction time on Pt(IV)-In complex.



**Fig. 3**-Effect of pH on Pt(IV)-In complexation.  
 Curve 1 : Robinson buffer  
 Curve 2 : 1.0M acetate buffer

반응 온도의 영향 : Pt(IV)와 In의 반응시 일정 농도에 대하여 반응 온도가 높을수록 peak가 증가하며 50°C이하에서는 반응이 매우 느

**Table II**-Effect of reaction time on Pt(IV)-In complexation.

Reaction temp.	Reaction time	$\lambda_{max}$	Absorbance
30	60	342	0.189
		436	0.230
50	60	342	0.202
		436	0.248
70	60	342	0.582
90	60	342	0.723

**Table III**-Choice of organic solvent.

Rolvent	$\lambda_{max}$	Absorbance	Remark
CHCl <sub>3</sub>	342nm	1.020	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	342nm	0.944	not separate
CCl <sub>4</sub>			no absorption peak
MIBK	342nm	0.588	not easily separate

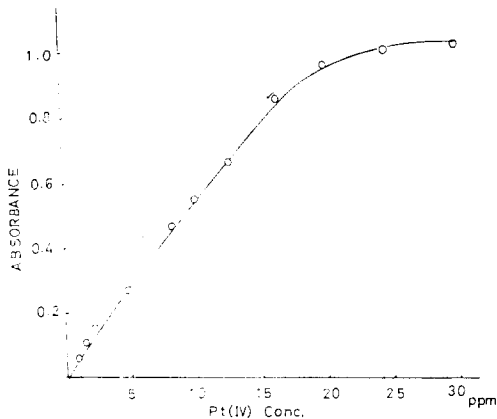


Fig. 6-Calibration curve of Pt(IV).

를 30ppm까지 변화시켜가며 실험한 결과 0.9~16.37ppm까지 Lambert-Beer<sup>20)</sup> 법칙이 성립함을 알았다. 몰 흡광계수는  $1.06 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이며 상대표준편차는  $\pm 2.11\%$ 이다.

알의 실험에서 얻은 최적 조건에서 작성한 검량선을 Fig. 6에 나타내었다.

**Pt(IV)-In 착물의 조성**—몰비법에 의해 얻은 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 실험적인 오차를 고려해 볼 때 리간드/금속 비가 1:1 이상에서 일정한 흡광도를 가지므로 Pt(IV)은 In과 1:1 착물을 이룬다고 단정할 수 있다.

In은 bidentate ligand로 작용하여 이 백금 착물은 구조상 6배위의 pseudo octahedral type으로 예상된다. 기타 다른 금속과의 착물 여부를 알아보기 위하여 코발트, 카드뮴, 구리, 아연, 납, 니켈, 망간, 철등의 금속을 사용하여 백금과 동일한 반응 조건에서 실험한 결과 자외선과 가시광선 두 영역에서 흡수 peak가 나타나지 않았다.

이는 리간드 물질인 In의 carbonyl과 oxime의 결합이 five-membered ring에 매우 단단하게 결합되어 free rotation이 불가능하므로 비교적 이온 반경이 큰 백금과 같은 금속과 착물을 형성한다는 결론에 도달할 수 있다.

그러므로 In은 백금의 선택적인 정량에는 매우 유용한 물질이라 하겠다.

한편 분리해 낸 백금착물을 출발 물질인 In과 비교하여 TLC, mp등을 측정해 본 결과 In은 TLC : Rf 0.75, mp; 207~216°C(분해)(문헌치 210~220°C)이었고 백금착물은 TLC : Rf 0.86, mp; 165~170°C(darkening & shrinkage at 165~170°C)로 변화하였다. 이러한 물리적 성질의 변화로부터 착화합물이 형성되었다는 것을 확인할 수 있었다.

마지막으로 백금착물을 분리하여 IR스펙트럼을 얻은바 In이 Pt(IV)와 착물을 형성해 감에 따라  $370\text{cm}^{-1}(\nu_1)$ 과  $249\text{cm}^{-1}(\nu_2)$ 에서 나타나던 peak가 사라지고  $333\text{cm}^{-1}$ 에서 새로운 peak가 나타났다. 사라진  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ 는 In의  $\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 의 bending motion에 관계되는 것으로 oxime과 carbonyl이 five-membered ring이 단단하게 결합되어 있는 상태이므로 낮은 frequency영역에서 진동 운동을 하고 있다가 백금과 착물을 형성 함에 따라 사라진 것으로 생각된다. 또  $333\text{cm}^{-1}$ 의 새로운 peak는 문헌<sup>21~22)</sup>에 수록된  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 의  $\nu_1$ 값과 비교해 본 결과  $A_{1g}(\nu_1)$  mode가  $15\text{cm}^{-1}$  정도 감소되었다.

Table IV-IR spectral data ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) of the ligand and complex.

Ligand	Complex
2-oximino-1-indanone	Pt(IV)-In
553	558
475	472
408	412
370	333
275	275
249	

Table III에서와 같이  $\text{CHCl}_3$ 가 가장 좋은 추출 용매임을 알았다.

검량선—클로로포름  $10\text{cm}^3$ 당 Pt(IV)의 농도

이는  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (IV)가 In 한 분자와 결합함에 따라 Pt—Cl<sub>2</sub> 대신 Pt—O—N<sup>-</sup>의 형성에 기인한 것으로 생각할 수 있다. 이러한 사실은 앞의 실험결과와도 잘 일치한다.

리간드와 Pt(IV) 착물의 600~200cm<sup>-1</sup> 영역에서의 IR data를 Table IV에 수록하였다.

## 문 헌

1. J.E. Plodoski, *Anal. Chem.* **52**, 1142 (1972).
2. Ohtal and M. Suzuki, *Talanta* **23**, 560 (1976).
3. E.A. Edmond J.M. *Adv. Chem. Ser.* **147**, 44 (1975).
4. G.W. Schieffer and W.T. Blaedel, *Anal. Chem.* **50**, 99 (1980).
5. K. Matsamoto, *Rev. Polaro.* **7**, 1 (1959).
6. T.M. Florence, J. Electro, *Anal. Chem.* **27**, 273 (1970).
7. W.Frech and A. Cedergrene, *Anal. Chem. Acta.* **88**, 51 (1977).
8. Snell-Etter, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Interscience Press* **17**, p. 254.
9. S.K. Sindhvani and R.P. Singh, *Talanta* **20**, 248 (1973).
10. J.R.A. Pollock and R. Stevens, *Dictionary of Org. Cpds.* Vol. 1, Oxford Press, 1965, p. 5.
11. H. Nakamura and M. Takagi, *Anal. Chem.* **52**, 1668 (1980).
12. K.S. Patel and R.M. Verma, *Anal. Chem.* **54**, 52 (1982).
13. S. Yamaguchi and N. Oyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **54**, 3735 (1981).
14. L.H. Shen and S.J. Yeh, *Anal. Chem.* **52**, 1882 (1980).
15. F. Basolo and R.G. Pearson, *Mechanisms of Inorgaonic Reactions, A Study of Metal Complexes in Solution* John Wiley and SonsInc. Press, p. 4 (1967).
16. J.C. Ballar and H.J. Emeieus, *Comprehensive Inorganic Chemistry* Perhamon press, p. 3.
17. J.C. Kim, Y.T. Lee, M.S. Kim, *Bull. Korean Chem Soc.* **3**, 119 (1982).
18. Y.S. Son, *Progress in Chemistry & Chemical Industry* **21**, 344 (1981).
19. E.B. Sendel, *Problems, and Experiments in Instrumental Analsis* Wiley press p. 8, (1959).
20. K. Nakamoto *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coodination Compounds*, Wiley-Interscience, p. 153, (1962).
21. M. Debeau and M. Krauzman, *Compt. Rend.* **264B**, 1724 (1967).