《Note》

1, 2-Naphthoquinone Dioxime 의 합성과 그 성질 및 산해리정수

Aliphatic Dioxime 중에서 특히 Dimethyl Glyoxime[1] 등은, Ni(Ⅱ), Pd(Ⅱ)의 정성 및 정량분석에 이용되며 산해리정수 및 금속이온과의 안정도상수[2],[3] 등이 보고되었다.

그러나 Aromatic Oxime 특히 β-Naphthol 유도체 중에서 α-Nitroso β-Naphthol 은 Co(Ⅱ), Cu(Ⅱ), Fe(Ⅱ) 및 Pd(Ⅱ)의 정량시약으로서 사용되며 그 산해리정수 및 금속이온과의 안정도상수가 측정되었지만 Dioxime 인 1, 2-Naphthoquinone Dioxime 에 대한 연구는 없으므로 우선 상기 리간드와 비교하기 위하여 이 화합물을 합성하여 각 금속이온과의 반응성 및 산해리정수를 측정하였다.

실 험

(1) 장치 및 시약

Potentiograph: Netrohm Model E 336

Differential Thermal Analyzer: Dupont 900 Beckman DB & Beckman DU Spectrophotometer

Dioxane: 일급 시약을 무수황산구리로 24 시간 처리한 후 4-feet 높이 분별증류기를 써서 99.5~100.5°C 사이에서 받아 사용하였다. 이외 시약은 특급을 그대로 사용하였다.

(2) 1, 2-Naphthoquinone Dioxime 의 합성

Marvel[4]의 방법에 따라 합성한 α-Nitroso β-Naphthol 을 150ml 의 에틸알코올 및 5g 의 활성탄으로 정제한 후 에틸알코올과 물 혼합용액에서 결정을 얻었다. 정제한 50.0g(0.29mole)의 α-Nitroso β-Naphthol 과 75.0g(1.07mole)의 $NH_2OH \cdot HCl$ 및 묽은염산 3 방울을 100ml 의 메틸알코올[5]에 녹여 15~20 시간 동안 물중탕에서 반응시킨 후 얼음을 넣은 수산화나트륨용액 (100g NaOH/100ml H_2O $NH_2OH \cdot HCl$ 의 2.3 Mole 배)에 서서히 가해 산성화시켜 얻은 노랑색앙금인 1, 2-Naphthoquinone Dioxime 을 100ml 의 에틸알코올 및 5g 의 활성탄으로 처리한 후 에틸알코올 물로 재결정시켰다.

수득량 11.0g(약 20%), 녹는점 160°C(보고치[5] 169°C, 원소분석치 질소 계산치 24.89%, 실험치 14.85%(Kjeldahl 방법), 순도는 Potentiometric Method 로써 조사한 결과 99.5% 이상이었다.

DTA(Fig. 1)로써 분해과정을 조사한 결과 164°C 에서 녹기 시작하여 169°C 에서 급격한 Exothermic Peak 가 생겨 완전히 분해하며 노랑색으로부터 흑색으로 변화함을 알 수 있었다.

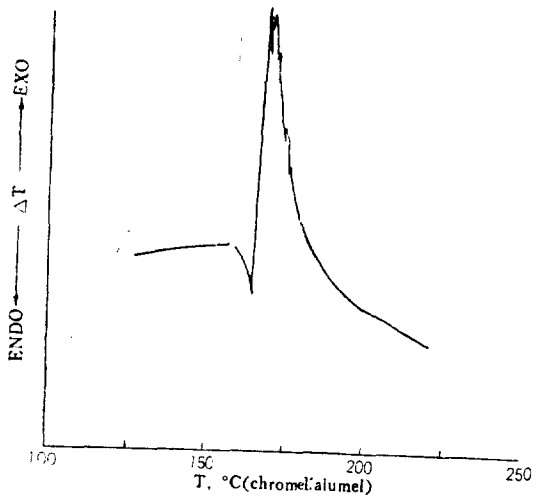


Figure 1. Differential Thermal Analysis of Ligands

REF.: Glass beads
PPOG. MODE.: Heat
Rate: 20°C/min.
T Scale: 50°C/in
ΔT Scale : 1°C/in

(3) 흡수스펙트럼

1, 2-Naphthoquinone Dioxime 의 75% Dioxane 용액에서의 흡수스펙트럼과 각 pH 에 따른 흡수스펙트럼은 Figure 2, 3 과 같으며, 최대흡광도를 나타내는 파장에서의 몰흡수계수는 Table 1 과 같다.

Table 1. Molar Extinction Coefficient of 1,2-Naphthoquinone

Solvent	Molar Extinction Coefficient			
	λ=268mu	λ=277mu	λ=360mu	λ=390mu
75%—dioxane	$2,068\times10^4$	1.807×10^4	5.35×10^3	—
pH= 1.0	—	—	5.78×10^3	—
pH= 5.3	—	—	6.01×10^3	—
pH=12.4	—	—	5.28×10^3	7.89×10^3

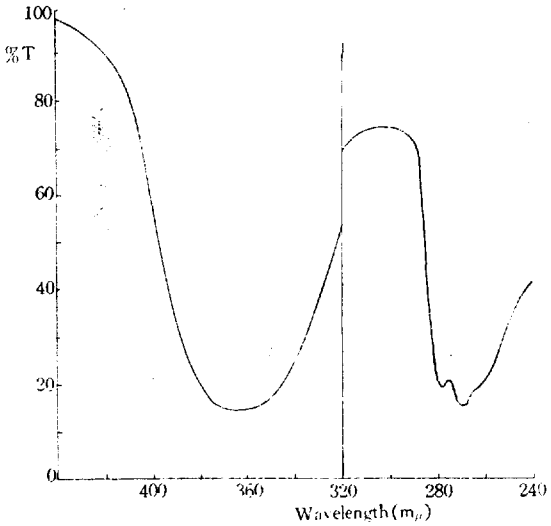


Figure 2. Visible and UV Absorption Spectra of 1,2-Naphthoquinone Dioxime

Solvent: 75%-dioxane-water

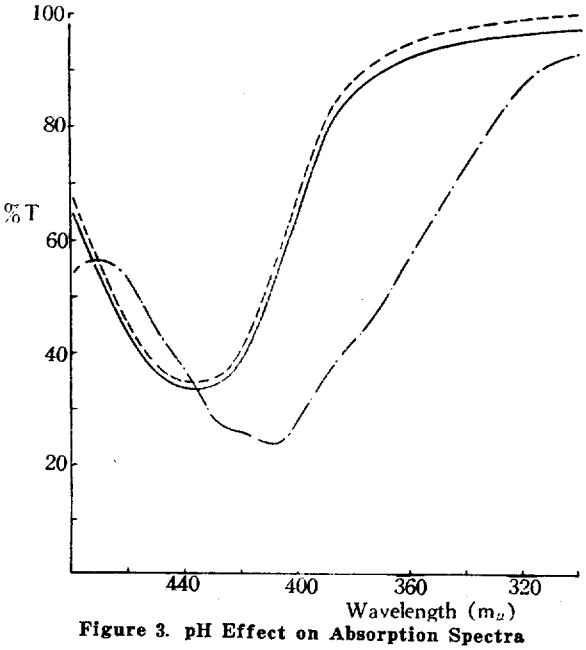


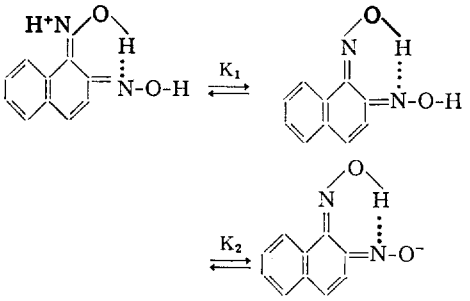
Figure 3. pH Effect on Absorption Spectra

——————pH=1.00
————————pH=5.30
—·—·—pH=12.40

(4) 산해리 정수

질산칼륨으로 이온의 세기를 0.1로 마춘 후 7.0×10^{-3}M 1,2—Naphthoquinone Dioxime의 75% Dioxane 용액 50ml을 취하여 산을 넣어 적정하는 보통 방법[6]에 따라 용액의 내부로 N_2 Gas로 통과시켜 주면서 25°C로 유지하여 Automatic Titrator로 0.1M 수산화나트륨용액을 소량씩 가하여 적정곡선(Fig. 4)을 얻었다.

여기서 두 개의 Inflection은 다음과 같은 중화반응에 의한 것이라고 생각된다.



pH 적정치로부터의 K_1, K_2의 계산은 Freiser의 식[6]을 사용하여 계산하였으며 $pK_2=10.28$이었다.

(5) 금속이온에 대한 정성 실험

0.01M 1,2—Naphthoquinone Dioxime의 Dioxane 용액 1ml와 완충용액 1ml 또는 염산산성용액에 1×10^{-3}M 금속 용액 1ml을 가하여 그 변화를 관찰한 결과는 Table 2, 3과 같다.

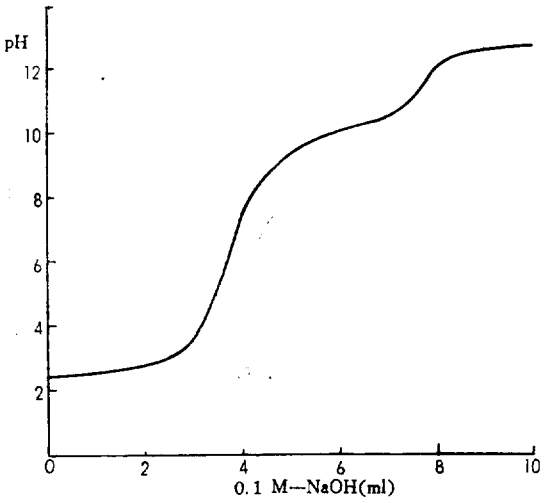


Figure 4. The Titration Curve of 1,2—Naphthoquinone Dioxime

μ=0.1 at 25°C
75% Dioxan- Water

Table 2

Metallic Ion	Acidic Soln. (pH=4.6)	Basic Soln. (pH=8.5)
Co(Ⅱ)	brown ppt	—
Cu(Ⅱ)	rod-brick ppt	red-brick ppt
Fe(Ⅱ)	black ppt	black ppt
Fe(Ⅲ)	brown ppt	—
Ni(Ⅱ)	black-brown ppt	brown ppt
Ag(Ⅰ)	yellow orange ppt	yellow
U(Ⅵ)	yellow	—
Zr(Ⅳ)	yellow orange	yellow orange

Table 3

Mtallic Ion	1N−HCl	4N−HCl
Co(Ⅱ)	light brown ppt	brick ppt
Cu(Ⅱ)	red-brick ppt	brick ppt
Ni(Ⅱ)	light-brown ppt	black brown ppt

결과 및 고찰

1, 2-Naphthoquinone Dioxime은 다른 Aromatic Mono oxime이나, Dimethyl Glyoxime보다 작은 pK_2값(Table 4)을 가지며, 이는 Resonance Effect 때문에 수소결합이 서로 다른 수소로써 교환될 수 있어서 그렇다고 생각되며, 이에 대하여는 금속 이온과의 안정도상수를 조사해봄으로써 설명할 수 있을 것이다. 금속이온과의 정성실험에서 Hg(Ⅱ), Mn(Ⅱ), Pb(Ⅱ), Cd(Ⅱ), Mg(Ⅱ), Zn(Ⅱ), Sn(Ⅱ), Bi(Ⅲ), Al(Ⅲ), As(Ⅲ), Th(Ⅳ), Mo(Ⅵ) 및 W(Ⅵ)은 산성 및 알칼리성용액에서 반응이 없었다. 염산산성에서 Co(Ⅱ), Cu(Ⅱ), Ni(Ⅱ)은 앙금이 생기므로 분석시약으로서 이용할 수 있으리라 본다.

Table 4. Acid Dissociation Constants of Oximes

Ligand	Solvent	Temp.	pK_1	pK_2
dimethyl-glyoxime[3]	50%-dioxane	25°C	<2	12.84
α-nitroso β-naphthol[2]	50%-dioxane	25°C	—	11.60
β-nitroso α-naphthol[20]	50%-dioxane	25°C	—	11.20
1, 2-naphthoquinone dioxime	75%-dioxane	25°C	—	10.28

References

(1) R. C. Voter and C. V. Banks, *Anal. Chem.*, **21**, 1320 (1949)

(2) L. G. Van Uitert and W. C. Fernelius, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 375 (1954)

(3) R. G. Charles and H. Freiser, *Analyt. Chim. Acta*, **11**, 101 (1954)

(4) "Organic Syntheses", John Wiley & Son's N. Y. 2nd edition (1963) collective Vol. 1 p. 411

(5) Beilstein Handbuch der Organischen Chemie, Band Ⅶ., Isocyclische Reihe, Edwards Brothers Inc. U. S. A. Reprint (1943) p. 718

(6) H. Freiser, R. G. Charles and W. D. Jonston, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1383(1952)

금속 연료 종합 연구소

오 준 석 · 이 광 우

한국 과학 기술 연구소

전 희 봉

(1967. 10 11. 受理)