

《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 -Naphthol은 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 실험

(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. 이의 시약은 특급을 그대로 사용하였다.

(2) 1, 2-Naphthoquinone Dioxime 의 합성

Marvel⁽⁴⁾의 방법에 따라 합성한 α -Nitroso β -Naphthol을 150ml의 에틸알코올 및 5g의 활성탄으로 정제한 후 에틸알코올과 물 혼합용액에서 결정을 얻었다. 정제한 50.0g(0.29mole)의 α -Nitroso β -Naphthol과 75.0g(1.07mole)의 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 및 묽은염산 3방울을 100ml의 에틸알코올⁽⁵⁾에 녹여 15~20 시간 동안 물 증류에서 반응시킨 후 얼음을 넣은 수산화나트륨용액(100g NaOH/100ml H₂O $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 의 2.3 Mole 배)에 서서히 가해 산성화시켜 얻은 노랑색양금인 1, 2-Naphthoquinone Dioxime을 100ml의 에틸알코올 및 5g의 활성탄으로 처리한 후 에틸알코올 물로 재결정시켰다.

수득량 11.0g(약 20%), 녹는점 160°C(보고치)⁽⁶⁾ 169°C, 원소분석치 질소 계산치 24.89%, 실험치 14.85%(Kjeldahl 방법), 순도는 Potentiometric Method 로써 조사한 결과 99.5% 이상이였다.

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

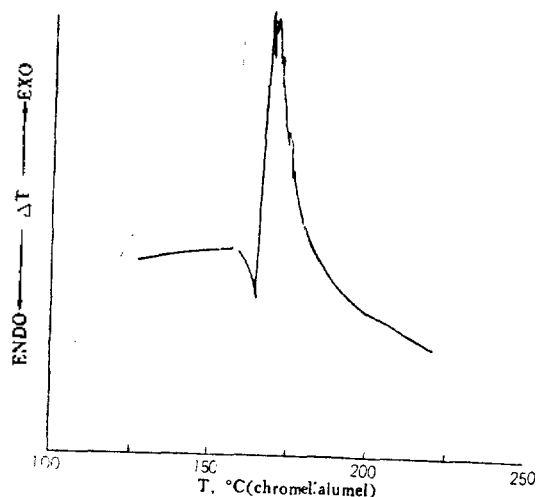


Figure 1. Differential Thermal Analysis of Ligands

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 Dioxime의 75% Dioxane 용액에서의 흡수스펙트럼과 각 pH에 따른 흡수스펙트럼은 Figure 2, 3과 같으며, 최대흡광도를 나타내는 파장에서의 몰흡수계수는 Table 1과 같다.

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

Solvent	Molar Extinction Coefficient			
	$\lambda=268\mu$	$\lambda=277\mu$	$\lambda=350\mu$	$\lambda=390\mu$
75%—dioxane	2.068×10^4	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

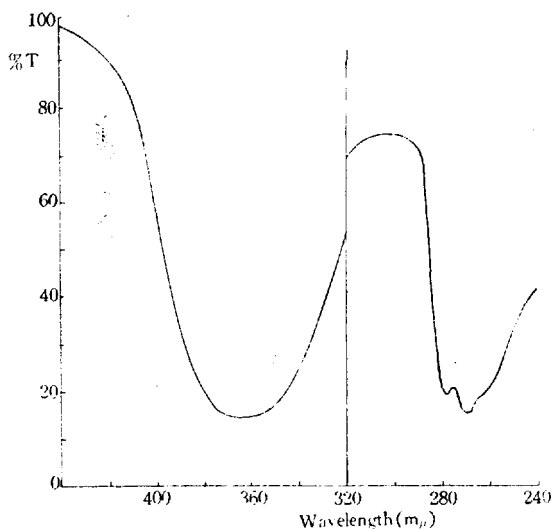


Figure 2. Visible and UV Absorption Spectra of 1,2-Naphthoquinone Dioxime

Solvent: 75%—dioxane—water

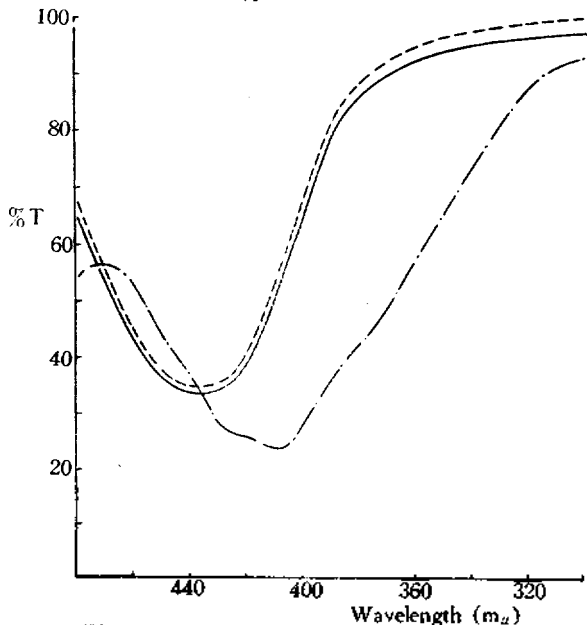
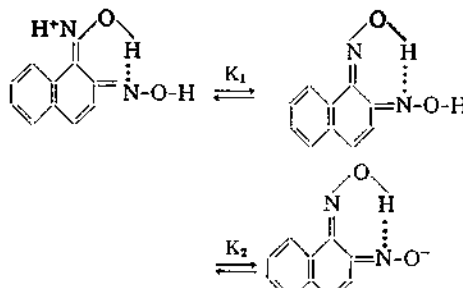


Figure 3. pH Effect on Absorption Spectra

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

(4) 산해리 정수

질산칼륨으로 이온의 세기를 0.1로 만든 후 $7.0 \times 10^{-3}M$ 1,2-Naphthoquinone Dioxime 의 75% Dioxane 용액 50ml 을 취하여 산을 넣어 적정하는 보통 방법⁽⁶⁾ 에 따라 용액의 내부로 N_2 Gas 로 통과시켜 주면서 25°C 로 유지하여 Automatic Titrator 로 0.1M 수산화나트륨용액을 소량씩 가하여 적정곡선(Fig.4)을 얻었다. 여기서 두 개의 Inflection 은 다음과 같은 중화반응에 의한 것이라고 생각된다.



pH 적정치로부터의 K_1, K_2 의 계산은 Freiser 의 식⁽⁶⁾ 을 사용하여 계산하였으며 $pK_2=10.28$ 이었다.

(5) 금속이온에 대한 정성 실험

0.01M 1,2-Naphthoquinone Dioxime 의 Dioxane 용액 1 ml 와 완충용액 1 ml 또는 염산산성용액에 $1 \times 10^{-3}M$ 금속 용액 1 ml 을 가하여 그 변화를 관찰할 결과는 Table 2, 3 과 같다.

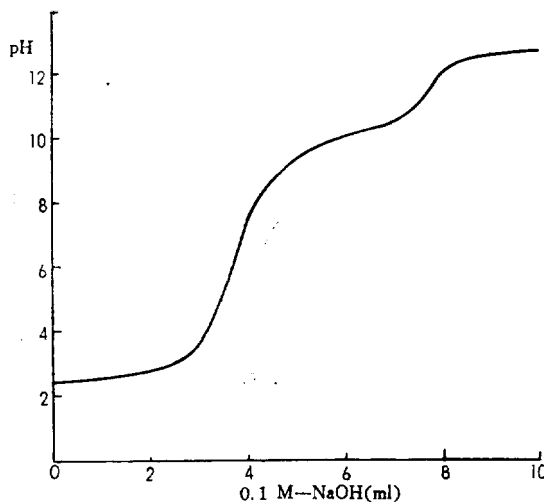


Figure 4. The Titration Curve of 1,2-Naphthoquinone Dioxime

$\mu=0.1$ 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

Metallic 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 Dioxime 은 다른 Aromatic Mono oxime 이나, Dimethyl Glyoxime 보다 작은 pK_2 값 (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 경성실험에서 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 양금이 생기므로 분석시약으로서 이용할 수 있으리라 본다.

Table 4. Acid Dissociation Constants of Oximes

Ligand	Solvent	Temp.	pK_1	pK_2
dimethyl-glyoxime ⁽⁹⁾	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 무
한국 과학 기술 연구소
전 희 봉

(1967. 10. 11. 受理)