

## Thiocatechol 및 그 유도체의 합성과 산해리 정수

금속·연료 종합 연구소

오 준 석 · 이 광 우 · 김 택 제\*

(1967. 11. 20 受理)

### Synthesis of Thiocatechols and Acid Dissociation Constants

by

JOON SUK OH, KWANG WOO LEE and TEK JAE KIM\*

Research Institute of Mining & Metallurgy

(Received November 20, 1967)

#### ABSTRACT

New chelating ligands, thiocatechol and p-chlorothiocatechol, have been synthesized and the acid dissociation constants were determined by potentiometric method in 50 % dioxane-water;  $pK_1$  and  $pK_2$  were 7.23, 10.97 for thiocatechol and 6.37, 10.22 for p-chlorothiocatechol, respectively.

Color reactions with various metal ions were studied. It was found that the above ligands are specific for Bi(III), Mo(VI) and W(VI) as an analytical reagent.

#### 서 론 실 험

지금까지 잘 알려진 유기분석 시약으로서 킬레이트를 형성하는 두 개의 mercapto기를 포함하는 dithiol<sup>(1)(2)</sup>과 두 개의 hydroxyl기를 포함하는 catechol<sup>(3)(4)</sup> 및 tiron<sup>(5)</sup> 등에 관한 연구가 많이 되어 있다.

특히 dithiol은 Mo, W 등과 예민한 정색 반응을 이용한 분석법이 보고되어 있으며, Fe, Ti 등에 대하여는 tiron<sup>(5)</sup> 등 많은 catechol형의 유도체가 사용되고 있다.

Dithiol과 catechol 등은 각각 두 개의 mercapto기 및 hydroxyl기의 동일한 원소로 된 기능기를 갖고 있는데 반하여 본 연구에서는 이들 시약들의 금속 이온에 대한 선택성을 높이기 위하여 catechol 중의 한 개의 hydroxyl 기능기를 mercapto 기능기로 바꿈으로써 보다 선택성이 있는 새로운 리간드인 thiocatechol(1-hydroxy-thiophenol) 및 4-chlorothiocatechol(4-chloro-1-hydroxy thiocatechol)을 합성하고 산해리 정수 및 각종 금속들과의 정색 반응을 조사했다.

#### 1. 시약 및 기기

pH 측정 및 적정에는 potentiograph(Metrohm Model E 336)에 combined glass electrode를 붙여 완충용액(Fisher 4.01, 6.86, 10.40)으로 검정하여 사용하였다. 적정용 KOH 표준용액은 titrisol 0.1 N KOH(E. Merck)를 사용하여 0.1 N KOH 수용액을 만들어 저장하고 0.1 N KOH 100 ml와 디옥산 100 ml를 합하여 0.05 N KOH 50% 디옥산 용액을 만들어 프탈산 수소 칼륨으로 표정하였고, 용액을 만드는데 사용한 물은 증류하여 탈염한 물을 30 min간 끓인 후 질소 기류 중에서 식혀서 사용하였다. 디옥산은 화학용을 무수 황산동으로 탈수한 다음 분별 증류하여 99.5—100.5°C의 것을 사용하고 기타 시약은 화학용 시약을 그대로 사용하였다.

합성한 리간드의 원소 분석은 수증기 증류에 의해 정제한 것을 J. W. Kimhall, R. L. Kramer 및 E. E. Reid의 방법<sup>(6)(7)</sup>에 준하여 TC 및 CTC 중에 함유된 유황원소를 분석하였으며 TC 및 CTC 리간드의 페놀성 히드록시기는 많은 페놀 유도체의 히드록시기와 Fe<sup>2+</sup> 이온과의 정색반응인 보라색 및 청색 계통의 색깔

\* 한국 과학 기술연구소

을 보여 주는 실험으로써 확인하였다.

## 2. 리간드 합성

### (1) Thiocatechol (TC)

진한 염산 60 ml 에 o-aminophenol 37.2 g(약 0.33 mole) 를 60 g 의 에테르를 0°C 로 냉각하여 10%  $\text{NaNO}_2$  (23.5g, 0.34 mole) 의 찬 용액을 서서히 잘 저으면서 가한 후 4°C 이하로 유지하여 diazo 화 시켰다.

한편 potassium ethylxanthate 70 g(약 0.44 mole) 을 물 250 ml 에 용해시켜 70—75°C 로 유지하고 찬 diazo 화된 용액을 서서히 가한 다음 계속 30 min 간 교반시킨 후에 식혀, 용액 하층에 분리된 적갈색의 기름상태인 o-hydroxyphenyl-ethylxanthate 를 불층과 분리해 놓고 불층을 50 ml 에테르로 두 번 추출한 다음 돌로 씻고 에테르층의 물을 무수  $\text{CaCl}_2$  25 g 을 사용하여 제거한 다음, 에테르를 물증탕 상에서 날려 보내고 그 찌꺼기를 앞의 기름에 합쳤다.

위에서 얻은 o-hydroxy phenyl ethylxanthate 를 95% 에틸 알코올 250 ml 에 녹이고 수산화 칼륨 고체 80 g 을 가한 다음 8 시간 동안 환류시켜 가수분해를 시키고 물증탕 상에서 에틸 알코올 약 200 ml 를 증류해 내었다. 다시 물 100 ml 를 가한 다음 6N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  약 150 ml 을 첨가시켜 pH 2—3 되도록 산성화시킨 다음 냉각하여 얻은 기름 상태의 물질에서 대부분의 물을 제거하고 질소 기류 중에서  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:2) 30 ml 와 아연가루 1 g 을 넣고 수증기 증류시켰다.

증류액을 에테르로 추출하여 에테르를 증류해 낸 후 연노랑색의 기름 상태에서 무색의 thiocatechol 을 218—220°C/760 mmHg 에서 얻었다.

수득량(기름) : 12.1 g(약 30%)

TC 중의 유황 함유량 분석치 :

25.21%(이론치 25.42%)

### (2) p-Chlorothiocatechol (CTC)

2-Amino-4-chlorophenol 14.4 g(0.1 mole) 을 물 50 ml 와 진한 염산 20 ml 에 녹이고 6°C 이하로 냉각한 용액에 5°C 이하로 차게 한 20%  $\text{NaNO}_2$  (6.9g, 0.1 mole) 용액을 천천히 가하며 diazo 화 시킨 다음, o-amino benzoic acid 로부터 o-mercaptobenzoic acid 를 합성하는 Allen 및 Mackay 의 방법<sup>(8)</sup>에 준하여 이황화 나트륨과 디아조 화합물의 반응에 의하여 적갈색의 1,1'-dihydroxy-4,4'-dichloro-2,2'-diphenyldisulfide 를 합성하여 정제하였다.

위의 이황화물을 소량의 빙초산에 녹이고 아연 가루 5g 을 조금씩 가하면서 환류하여 환원시킨 후 황산 (1:2) 20 ml 를 가하면서 질소 기류 하에 수증기 증류하였다.

증류액을 냉각시켜 무색의 p-chlorothiocatechol 를 걸러 질소 기류하의 진조기에서 말렸다.

수득량(고체) : 3.2 g(약 20%)

mp 49°C, bp 259°C—260°C/760 mmHg

CTC 중의 유황 함유량 분석치 :

19.77%(이론치 19.96%)

## 3. 산해리 정수

TC 및 CTC 일정량을 50% dioxane 물 용매 50 ml 에 녹이고 dioxane 과 KCl 용액을 가하여 마지막 적정 용액에서 50% dioxane 물 용액 및 이온 강도가 0.1 이 되게 하였다.

용액 내부로 질소를 통하면서 0.05 N KOH 50% dioxane 물 용액으로 0.5 ml/min 속도로 적정하면서 자동 기록하였다. 적정 곡선은 Fig. 1 과 같으며 적정 곡선으로부터 정한 산해리 정수는 Calvin-Bjerrum 식<sup>(10)</sup> 을 사용하여 계산한 값을 Table 1 에 모았다.

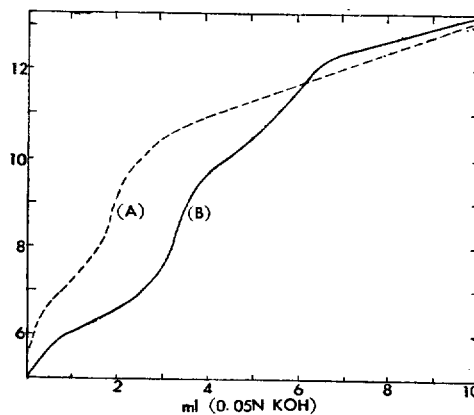


Figure 1. The titration curve of TC(A) and CTC(B)

Table 1. Acid dissociation constants

	Medium	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>
Thiocatechol	50% dioxane-water	7.28	10.97
Chlorothiocatechol	"	6.37	10.22
Catechol <sup>(9)</sup>	75%(v/v) dioxane-water	13.7	14.20
Dithiol <sup>(11)</sup>	Extrapolated value in water	5.40	—
8-Hydroxyquinoline <sup>(10)</sup>	50%(v/v) dioxane-water	3.97	11.54
8-Mercaptoquinoline <sup>(11)</sup>	"	1.74	9.20

## 4. 금속과의 정색 반응

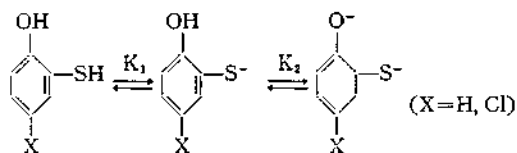
원층용액 또는 6N 황산 10 ml 씩 시험관에 취하여 각 금속 이온 용액 1 ml 씩을 가하고 0.04 M TC 또는 CTC 용액 1 ml 를 가한 다음 생성되는 침전의 색깔 및 유기용매 5.0 ml 를 가해 추출한 다음 유기용매 층의 정색반응을 각 산도에 따라 Table 2 에 모았다.

Table 2. Qualitative test of metal ions

	pH=9.5		pH=4.5		5 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	Aquo.	Org.	Aquo.	Org.	Aquo.	Org.
Ag (I)	Yellow green ppt.	Yellow ppt.	Yellow green ppt.	Yellow ppt.	Yellow green ppt.	Colorless
Bi (III)	Yellow ppt.	Yellow ppt.	Yellow ppt.	Yellow	Yellow soln.	Yellow soln.
Cu (I)	Brown ppt.	Brown ppt.	Yellow green ppt.	Yellow green ppt.	Grey ppt.	Black brown ppt.
Fe (III)	Blue soln.	No-extra.				
Hg (I)			White ppt.	colorless		
Mo (VI)			Red-brown soln.	Red-brown	Purple ppt.	Purple
Pb (II)	Yellow ppt.	Yellow ppt.	Green yellow ppt.	Green yellow ppt.		
W (VI)			Yellow soln.	Yellow		

## 결과 및 고찰

TC 및 CTC의 산해리 정수와 유사체인 catechol(C) 및 dithiol(DT)의 산해리 정수 pK 값을 비교(Table 1) 하면  $DT < CTC < TC < C$ 의 순서로 되며 이는 인접한 hydroxyl기 및 mercapto기의 전자 음성도의 차에 기인한 것이다. TC의 pK 값이 CTC의 값보다 큰 이유는 염소 치환기의 전자 인력기로서의 유발효과와 공명 효과로 인하여 CTC의 hydroxyl기와 thiol기의 산성도를 증가시켜 준다고 생각된다. 따라서 TC 및 CTC의 이온화 방정식은 다음과 같이 표시되며



이 방정식은 oxine과 thio oxine의 산해리 정수의 경향과 잘 일치한다.

TC 및 CTC의 금속과의 정색 반응은 동일하였으며 Table 2에서 대부분의 금속 이온들이 수용액에서 황색 계통의 침전이 생기며 에테르 등 산소를 포함하는 유기 용매에도 잘 녹지 않고 유기 용매층과 수용액층 사이에 침전으로 분리되었으며 특히 Fe(III)는 알칼리성 용액에서 청색으로 착색되나 유기 용매로 추출되지 않으며 Bi(III)와 W(VI)는 산성에서 추출되나 W(VI)는 진한 산성에서 정색반응이 없었다.

특히 Mo(VI)는 예민한 정색반응을 나타내며 진한 산성에서 에테르, 에스테르, 케톤 등 산소를 포함한 유기 용매와 CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 등 비극성 용매 등에 추출되었다.

기타 다른 금속 이온 즉 Al(III), As(III), Ba(II),

Cd(II), Co(II), Cr(III), Mg(II), Mn(II), Ni(II), Sn(II), Th(IV), U(VI), Zn(II), Zr(IV) 등은 TC 및 CTC와 아무런 정색 반응을 나타내지 않았다.

결론적으로 thiocatechol 및 그 유도체는 Mo(VI), W(VI), Bi(III) 등에 선택성 있는 정색 반응을 나타내는 새로운 리간드로서 이들 금속의 분석 시약으로 쓸 수 있을 것이다.

## 인용 문헌

1. T. W. Gilbert and E. B. Sandell; *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1087 (1960)
2. C. C. Miller; *J. Chem. Soc.*, 792 (1941)
3. R. Weinland; *Chem. Abst.*, **20**, 717 (1962)
4. A. K. Barko; *Chem. Abst.* **41**, 2654 (1947)
5. J. Schubert; *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3442 (1954)
6. I. M. Kolthoff and R. Belcher; *Volumetric Analysis*, Interscience Publishers Inc., N. Y., Vol (III) (1957), p. 387-389.
7. J. W. Kimball, R. L. Kramer and E. E. Reid; *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1199 (1921)
8. *Organic Synthesis*, John Wiley and Sons, Inc., N. Y., 2nd Edition, Col. Vol. II (1963) P. 580-583.
9. V. T. Athravals, L. H. Prahln and D. G. Vartak; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1237 (1966)
10. A. E. Harvey, Jr. and D. L. Mauning; *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4488 (1950)
11. A. Corsini, Q. Fernando, and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **35**, 1424 (1963)