

분광광도법에 의한 8-(*p*-Ethylbenzenesulfonamido)
quinoline 과 구리와 의 착물에 관한 연구

李 興 洛* · 朴 永 圭 · 李 哲 熙

영남대학교 공과대학 화공과
(1971. 4. 9 접수)

Spectrophotometric Study on the Complex of the Copper
by 8-(*p*-Ethylbenzenesulfonamido)quinoline

Heung Lark Lee*, Yung Kyu Park and Chul Heui Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Yung Nam University, Taegu, Korea

(Received April 8, 1971)

Abstract A new analytical reagent 8-(*p*-ethylbenzenesulfonamido)quinoline(EBSQ) has been synthesized, and identified its structure.

EBSQ forms copper chloroform-soluble complex in a basic solution (pH=7.5~10.5). The other optimum conditions for the spectrophotometric study of Cu-EBSQ have been established at 380 m μ .

Beer's law is followed in the concentration range of 0~44.5 μ g per 10 ml of chloroform. The composition of complex has been found to be Cu(EBSQ-H)₂ and the over-all instability constant is calculated to be 1.22×10^{-7} .

The absorption coefficient of the Cu(EBSQ-H)₂ complex is $\epsilon=15,800$.

서 론

Billman¹씨와 그 공동 연구자들은 처음으로 설펜산아미드를 킬레이트제로 사용하였다. 곧 그들은 설펜산아미드 유도체를 합성하여 Co(II), Cu(II), Pb(II) 등과 같은 중금속의 유기침전제로 사용하기도 하고,^{1,2} 분광 광도법에 의하여 Cu(II)를 정량³ 하기도 하였다. 또 Haworth⁴씨는 8-quinolyl-*p*-toluenesulfonamide를 이용하여 Cu(II)는 흡광 광도법⁴으로, Zn(II), Cd(II)은 형광 광도법⁵으로 정량하였다.

*경북대학교 문리과대학 화학과

우리는 8-aminoquinoline과 *p*-ethylbenzenesulfonyl chloride로부터 8-(*p*-ethylbenzenesulfonamido)quinoline(EBSQ)을 합성하여 원소 분석 IR, NMR 등으로 그 구조를 확인하고, 여러 가지 금속이온과의 반응을 조사한 결과 Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) 등이 클로로포름 유기용매층에서 갈색 내지 황색의 금속 착물을 이루는 것을 확인하였다. 그 중에서 우선 Cu(II)를 분광 광도법으로 정량하기 위하여 Cu-EBSQ 착물의 기본 성질과 조성 및 Cu(II) 정량의 가능성을 조사하였다.

실 험

시약 및 기기 사염화 탄소와 클로로포름, 브롬화칼륨은 spectrograde 시약을, 기타 시약은 특급 내지 일급품을 정제하지 않고 사용하였으며, 완충 용액은 NH₃-NH₄Cl 과 CH₃COOH-CH₃COONa로 만들었다.

기기는 Beckman DU Spectrophotometer, Hitachi EPI-G₂ Grating Infrared Spectrometer, Japan Electron Optics Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, Coleman Elemental Analyzer 및 MRK pH meter를 사용하였다.

EBSQ의 합성, 분석 및 그 반응기구 0.03 mole의 8-aminoquinoline을 100 ml 삼구 플라스크에 넣고, 50 ml의 pyridine에 녹여 motor 교반기를 써서 잘 저으면서 빙수욕에 잠기게 한다. 여기에 0.03 mole의 *p*-ethylbenzenesulfonyl chloride를 2시간 동안에 소량씩 적하하여 반응시킨 다음, 반응 생성물을 잘 저으면서 200 ml의 얼음 물에 부어 넣으면 적자색 고체로 분리된다. 분리된 침전을 여과하여 물로 잘 씻고, 50 V/V% 알코올 수용액에 넣어 재침전시키면 흰색 고체가 얻어진다. 생성물의 수율은 70%이며 용점은 142~144°C이다.

이상의 방법으로 합성한 시약의 원소분석결과를 Table I에 나타내었다. 이 원소 분석 결과를 보면 추정 구조식과 반응 생성물이 일치함을 알 수 있다.

Table I Elemental analysis data for reagent EBSQ

	C	H	N	S
Calculated(%)	65.38	5.13	8.97	10.26
Found(%)	65.86	5.31	8.51	10.20

또 사염화탄소 용제법과 브롬화칼륨 정제법으로 반응물질과 합성한 시약의 적외선 흡수 스펙트럼을 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. Fig. 1-B에서 보는 바와 같이 일급 아민의 N-H 신축 진동은 3365 cm⁻¹와 3465 cm⁻¹ 진동수의 에너지를 흡수하여 2개의 흡수 peak이 나타나,

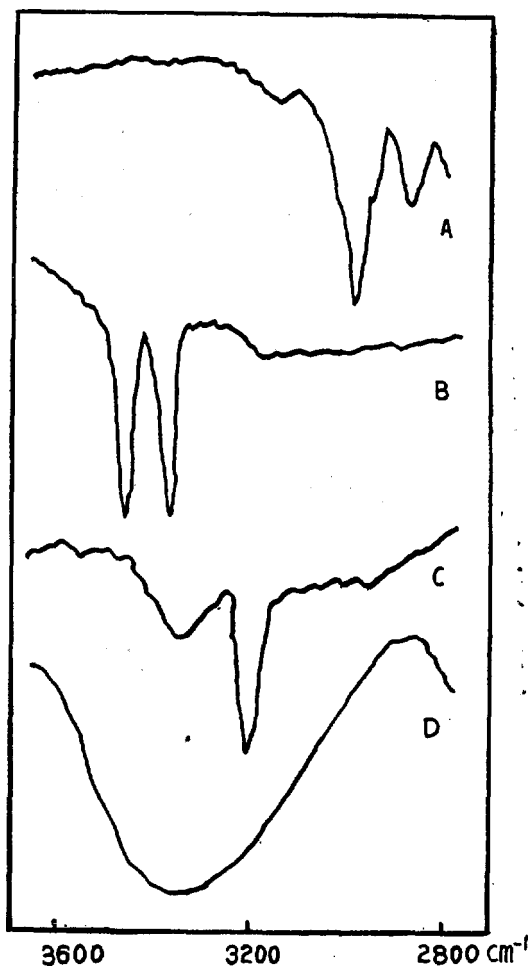


Fig. 1 Infrared absorption spectrum
A. *p*-Ethylbenzenesulfonylchloride
B. 8-Aminoquinoline
D. Cu(EBSQ)₂

Fig. 1-C에 있는 합성된 시약의 회합 N-H는 3225 cm⁻¹에서 1개의 흡수 peak이 나타난다.

그리고 합성한 시약을 중수소화아세톤에 녹여서 핵자기 공명 흡수 스펙트럼을 그려 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 τ=8 부근에서는 용매의 불순물, τ=8.95에서의 triplet은 (d)의 -CH₃기, τ=7.45에서의 quartet은 (c)의 -CH₂-기, τ=2.54에서의 quartet은 (b)의 벤젠 핵의 proton, τ=1.7~2.3 부근의 multiplet은 나머지 (a)의 proton에 의하여 나타내는 signal이다.

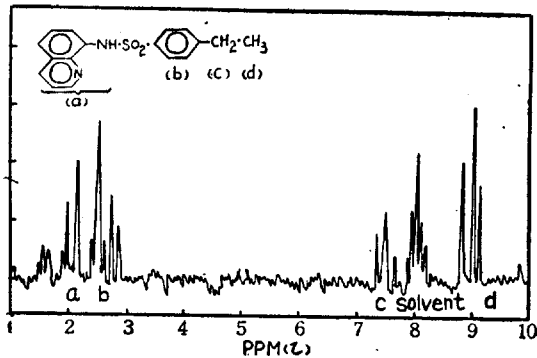
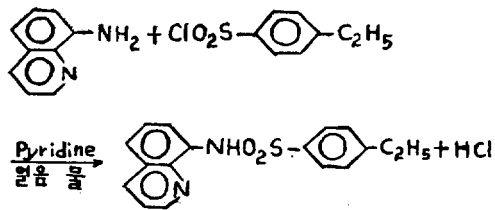


Fig. 2 60Mc Nuclear magnetic resonance absorption spectrum 8-(*p*-Ethylbenzenesulfonyl)quinoline (EBSQ) in CD_3COCD_3 with TMS as internal standard at $60^\circ C$

따라서 위와 같은 세 결과로부터 8-aminoquinoline 과 *p*-ethylbenzenesulfonyl chloride 가 다음식과 같이 반응하여 EBSQ 가 만들어진다고 볼 수 있다.



결과 및 고찰

금속이온의 침전시험 0.1 몰농도의 금속이온 용액은 가능한 한 질산염으로 만들었다. 경우에 따라서는 염화물, 황산염, 나트륨염, 칼륨염도 사용하였다. 0.1 몰 농도의 시약 EBSQ 용액은 95 V/V % 알코올 수용액에 녹여 조제하였다. EBSQ 와 여러 가지 금속이온과의 반응을 조사하기 위하여 위와 같이 만든 금속이온 용액 2 ml 를 10 ml 들이 원심관에 넣고, 완충 용액 1 ml 를 가한 다음, 시약 EBSQ 용액 2 ml 를 더 넣는다. 10분간 물중탕에서 $70^\circ C$ 로 가운하고, 냉각하여 침전의 생성 여부를 조사하였다. 이 원심관에 클로로포름 5ml 를 더 넣고, 잘 저은 다음 10분 후에 클로로포름층에 나타나는 색을 조사하여 그 결과를 Table II 에 나타내었다.

일반적 실험방법 여러 가지 실험 조건에 적당한 $Cu(II)$ 용액($10^{-3} \sim 10^{-4} M$) 일정량을 분석 깔대기에 넣고, NH_3-NH_4Cl 과 $CH_3COOH-CH_3COONa$ 완충용액 1ml 를 넣어 pH 를 조절한다. 여기에 질산나트륨을 넣어 이온 강도를 0.1 로 조절한 다음, 물을 넣어 전체가 10 ml 되도록 한다. 여기에 $10^{-3} M$ EBSQ 시약의 클로로포름 용액을 적당한 양만큼 넣고, 클로로포름으로 전체가 5 ml 되도록 하여 충분히 흔들어 반응을 완

Table II. Qualitative precipitation test

Ions	pH	Observation	
		At aqueous alcoholic solution	$CHCl_3$ layer after extraction
Sb^{3+}, Bi^{3+}	1.0	White ppt. *1	colorless clear soln. **
Sn^{2+}	4.8	"	"
Hg_2^{2+}	4.8	Black ppt.	"
$Hg^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}$	4.8	Colorless clear soln.	"
$Ag^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-}$	8.3	Colorless clear soln.	"
Cu^{2+}	8.3	Brown ppt.	Brown soln.
Cd^{2+}, Zn^{2+}	8.3	Colorless clear soln.	Yellowish-green soln.
Co^{2+}	8.3	Colorless clear soln.	Yellowish-brown soln.
Ni^{2+}	8.3	Colorless clear soln.	"

*1 ppt.; precipitate, ** soln.; solution

결사킨다. 평형이 이루어진 다음 새로 클로로포름 5 ml를 더 넣어 클로로포름층을 맑게하고, 석영제 셀에 넣어 클로로포름을 대조액으로 하여 흡광도를 측정하였다.

EBSQ와 Cu-EBSQ 착물의 광흡수곡선 $10^{-3} M$ EBSQ 클로로포름 용액의 흡광도를 350~520 $m\mu$ 의 각 파장에서 측정한 결과는 Fig. 3의 I과 같다. Fig. 에서 보는 바와 같이 350 $m\mu$ 이상에서 급격히 흡광도가 작아져서 380 $m\mu$ 이상의 파장에서는 광흡수가 거의 나타나지 않는다.

Cu(II) $10^{-4} M$ 수용액 7ml에 NH_3-NH_4Cl 완충 용액 2 ml를 넣어 pH를 8.3으로 조절 한 다음 $10^{-3} M$ EBSQ 클로로포름 용액 5 ml를 가하고, 약 2분간 잘 흔들어 추출하고 다시 클로로포름 5 ml를 가한 다음 클로로포름층의 Cu(EBSQ-H)₂ 착물의 흡광도를 측정한 결과는 Fig. 3의 II와 같다. Fig. 에서 보는 바와 같이

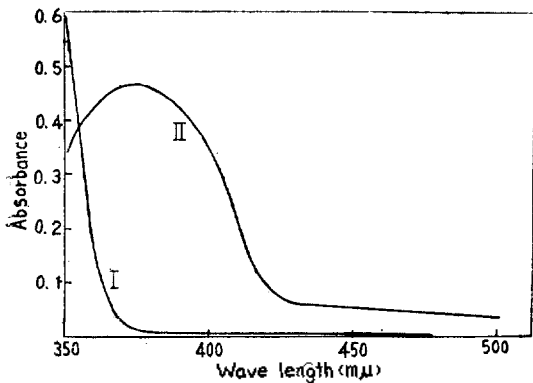


Fig. 3 Absorption spectrum

I : reagent EBSQ($5 \times 10^{-4} M$)
 II : Cu(II)-EBSQ complex ($[Cu(II)] = 7 \times 10^{-4} M$) blank; $CHCl_3$, room temperaturg. ($25^\circ C$)

Cu(II)의 금속착물은 370 $m\mu$ 에서 최대의 흡광도를 나타내나, 시약의 흡광도를 무시할 수 있는 380 $m\mu$ 을 흡광도의 측정 파장으로 선정하였다.

착물의 추출율과 안정성 금속 착물생성에 대한 pH와 시간의 영향을 조사하고자 흡광 곡선을 만들 때와 같은 실험 조건에서 Cu-EBSQ 착물형

성에 대한 pH의 영향을 pH에 따른 추출율로 구하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 에서 보는 바와 같이 pH 7.5~10.5에서는 거의 100%가 추출 되는 것을 알 수 있다.

또 시간 변화에 대한 착물의 흡광도를 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 에서 보는 바와 같이 2분간 충분히 흔들어 준 다음 5분 내지 40분까지는 흡광도가 거의 변하지 않음을 알 수 있다.

따라서 본 연구에서는 pH는 8.3, 시간은 추출 평형이 시작되고 난 다음 20분만에, 온도는 $25^\circ C$ 를 선정하였다.

착물의 조성 위에서 결정한 최적실험조건에서 Cu-EBSQ 착물의 조성을 몰비법^{8,12,13}과 연속 변화법^{9,10,11}으로 조사하였다.^{8,9}

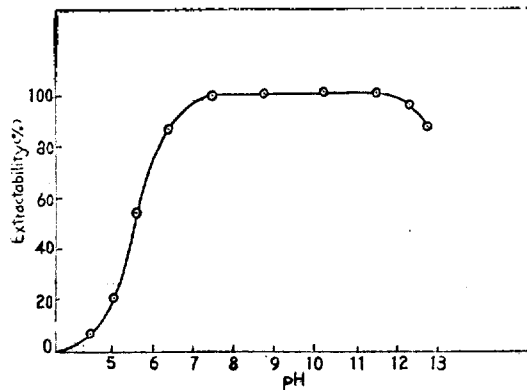


Fig. 4 Effect of pH on extractability at 380 $m\mu$.

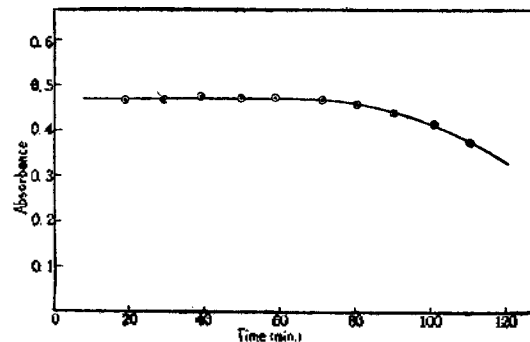


Fig. 5 Effect of time on absorbance at 380 $m\mu$

1. **몰비법** 25.4 μg 의 Cu(II) 을 포함하는 수용액 10 ml를 취하고, $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ M}$ 의 시약 EBSQ 용액을 소량씩 가하여 $[\text{EBSQ}]/[\text{Cu(II)}]$ 의 몰비를 변화시켜서 클로로포름의 흡광도를 측정할 결과 *Fig. 6*과 같다. 흡광 곡선의 교점이 1.92인 것으로 보아 착물의 조성을 몰비로 나타내면 $\text{Cu(II)} : \text{EBSQ} = 1 : 2$ 임을 알 수 있다. 또 파장의 EBSQ는 착물의 생성에 별로 영향을 끼치지 않는다.

2. **연속 변화법** 클로로포름 유기 용매층의 EBSQ와 수용액층의 Cu(II) 의 몰농도의 합이 마지막 부피에서 $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 이 되도록 여러 가지 비율로 적당히 조제하여 클로로포름으로 금속착물을 추출한 다음 그 흡광도를 측정하여 *Fig. 7*

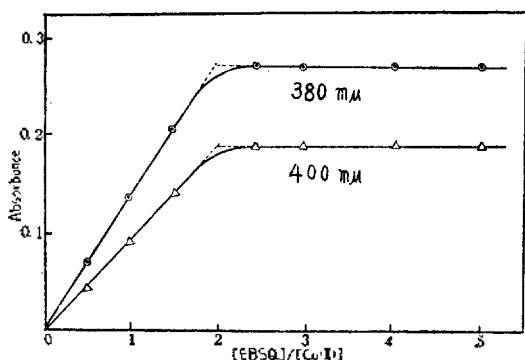


Fig. 6 Relationship between molar ratio and absorbance $[\text{Cu(II)}] = 4.0 \times 10^{-5} \text{ Mol/l}$

에 나타내었다. *Fig.*의 $[\text{Cu(II)}]/[\text{Cu(II)}] + [\text{EBSQ}] = 0.34$ 에서 교점이 나타나므로 착물의 조성은 $\text{Cu(II)} : \text{EBSQ} = 1 : 2$ 임을 알 수 있다.

또 pH 8.3에서 $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 의 Cu(II) 용액 50 ml를 $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ EBSQ 클로로포름 용액 50 ml로 추출하여 유기층의 클로로포름을 증류, 제거하고 남은 고체를 브롬화칼륨 정제법으로 적외선 흡수 곡선을 측정하여 *Fig. 1-D*에 나타내었다.

*Fig. 1*의 C와 D를 비교하여 보면 금속 착물은 3225 cm^{-1} 에서 강한 흡수 peak이 나타나지 않으므로 EBSQ의 NH결합 중의 N과 Cu(II) 이 결합함을 알 수 있다.

이상의 3가지 결과로부터 EBSQ와 Cu(II) 은

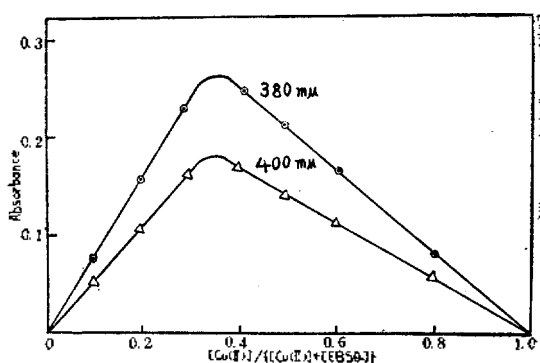
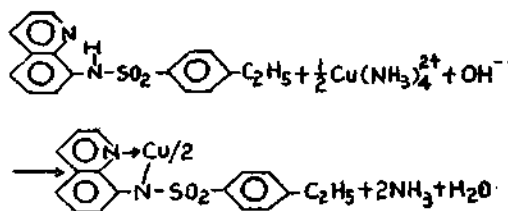


Fig. 7. Continuous variations test $[\text{Cu(II)}] + [\text{EBSQ}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ Mol/l}$

알칼리성 용액에서 다음 반응식에 따라 반응하는 것으로 볼 수 있다.^{2,3}



Cu-EBSQ 착물의 불안정도 정수를 연속변화법¹⁵으로 부터 계산한 값은 1.22×10^{-7} 이었다.

검량선 이상에 검토한 최적 조건에서 일반적인 실험방법과 같은 조작으로 검량선을 작성하여 *Fig. 8*과 같은 결과를 얻었다.

Cu(II) 의 양의 수용액 10 ml 중에 0~44.5 μg

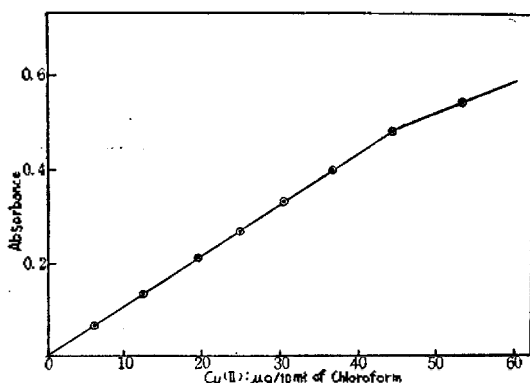


Fig. 8 Calibration curve EBSQ: $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ at final volume. pH: 8.3 (ammonia buffer soln)

Table III. Effect of foreign ions

Foreign Ion	Compound Taken	Added Ion(ppm)	Cu(II) Found(ppm)	Relative Error(%)
O	Cu(NO ₃) ₂	25.4	25.4	0.0
Mg ²⁺	MgCl ₂	243	25.2	-0.8
Mn ²⁺	MnCl ₂	549	25.7	1.2
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	401	25.7	1.2
Ba ²⁺	Ba(NO ₃) ₂	1273	25.7	1.1
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂	587	28.6	12.0
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂	589	30.5	20.1
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂	1124	51.2	101.0
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂	654	77.4	240.0
I ⁻	KI	1270	25.4	0.0
NO ₂ ⁻	KNO ₂	230	25.3	-0.4
Br ⁻	KBr	799	25.6	0.8
AsO ₂ ⁻	NaAsO ₂	535	25.2	-0.8
PO ₄ ³⁻	NaH ₂ PO ₄	475	24.9	-2.1
CrO ₄ ²⁻	K ₂ CrO ₄	286	26.5	4.3
CN ⁻	KCN	260	1.7	-93.3

일 때 Beer 법칙이 잘 성립함을 알 수 있다. 클로로포름층에서의 Cu(EBSQ-H)₂ 착물의 molar absorptivity는 15,800으로 계산된다.

共存이온의 影響 Cu(II)와 공존하는 이온들이 정량에 미치는 영향을 조사하기 위하여 일정량의 Cu(II)용액에 농도 기지의 이온을 적당량 가하고 빛 방법으로 흡광도를 조사하였다. Table III의 결과를 보면 Cd(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), CN⁻, PO₄³⁻, CrO₄²⁻ 등은 본 실험을 방해하나, 그 외의 이온들은 영향을 나타내지 않는다.

끝으로 EBSQ의 NMR Spectrum 측정과 원소 분석을 하여주신 일본 Mitsui Toatsu Kagaku Co., Fertilizer Technical Part, Toshio Yoshita 감사를 드린다.

Reference

- 1) J. H. Billman, N. S. Janetos, R. Chernin, *Anal. Chem.*, **32**, 1342(1960).
- 2) J. H. Billman, R. Chernin, *ibid*, **34**, 408(1962).
- 3) J. H. Billman, R. Chernin, *ibid*, **36**, 552(1964).
- 4) D. T. Haworth, R. H. Boeckeler, *J. Microchem.*, **13**, 158(1968).
- 5) D. T. Haworth, J. H. Munroe, *Anal. Chem.*, **41**, 529(1969).
- 6) N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* (1964), p. 383
- 7) J. Sary, *The Solvent Extraction of Metal Chelates* (Pergamon Press, 1964), p. 22.
- 8) A. E. Harvey, D. L. Manning, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4488 (1950), **74**, 4744(1952)
- 9) J. L. Gerlach, R. C. Frazier, *Anal. Chem.*, **30**, 1142(1958).
- 10) P. Job, *Chim. (Paris)*, **9**, (10), 113(1928).
- 11) W. C. Vosburgh, G. R. Cooper, *J. Am. Soc.*, **63**, 437(1941).
- 12) J. H. Joe, A. L. Jones, *Ind. Eng.*

- Chem., Anal. Ed.*, **16**, 111(1944). *Soc.*, **68**, 2267(1946).
 13) K. Momoki, et al., *Anal. Chem.*, **41**, 1286 (1969). 15) A. E. Martell, M. Calvin, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds* (Prentice-Hall, 1956), p. 98.
 14) M. Calvin, C. H. Barkeley, *J. Am. Chem.*

Addendum to the Wang-Ree-Eyring Paper

[This Journal, **15**, 265 (1971)]

Conversion Factors of θ to the Adsorbed Amount V

The θ in Eqs. (11) and (13) of the Wang-Ree-Eyring paper [*J. Korean Chem. Soc.*, **15**, 265 (1971)] is changed to $V(\text{cc/g})$ or $V(\mu\text{ mole/g})$, the volume (S. T. P.) or micromoles of gas adsorbed per gram of graphite, by using the equations, $V(\text{cc/g}) = \theta V_{\beta}$ or $V(\mu\text{ mole/g}) = \theta n_{\beta}$, where the proportionality constants V_{β} and n_{β} are given in the literature,^{9,10,16} and also in Ross-Oliver's "On Physical Adsorption," Interscience Publishers (a Division of John Wiley and Sons, Inc.), New York, 1964, pp. 187, 207. We assumed that the temperature dependence of V_{β} is

$$V_{\beta}(T_1)/V_{\beta}(T_2) = [d(T_1)/d(T_2)]^{2.3}$$

where $d(T_1)$ and $d(T_2)$ are the liquid densities at T_1 and T_2 , respectively. $n_{\beta}(T_1)/n_{\beta}(T_2)$ is also represented by a similar equation. The density data are obtained from "International Critical Tables." The values of $V_{\beta}(T)$ are as follows: for A, 3.68 (77.3°K) and 3.52 (90.1°K); for N₂, 3.15 (77.3°K) and 2.96 (90.1°K); the values of n_{β} are: for CHCl₃, 81 (323.2°K),

82.6 (298.4°K), 83 (288.4°K), 83.7 (268.2°K), and 86.2 (248.7°K); for CCl₄, 78(323.2°K), 79.5 (296.0°K), 80 (288.4°K), and 80.4 (278.2°K).

Values of Moments of Inertia

In the calculation of J 's by using Eqs. (25) and (28), the following values of moments of inertia are used: for N₂, 13.6×10^{-40} g·cm²; for CCl₄, 487.60×10^{-40} g·cm²; for CHCl₃, $A=B=258 \times 10^{-40}$ g·cm², $C=501 \times 10^{-40}$ g·cm². The CHCl₃ data are calculated by using Eqs. (45) and (47) in E. A. Moelwyn-Hughes' "Physical Chemistry," Pergamon Press, New York, 1961, p. 506. The necessary molecular data for the calculation of moments of inertia are referred to "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions," the Chemical Society, London, 1958.

Correction

Caption of Figure 1: The following sentence is added at the end of the caption: The pressures for the solid and dotted curves are represented by the lower and upper scales, respectively.