

I-Isonicotinoyl-2-furfurylidene Hydrazine-Cu(II) 錯化合物에 關한 分析化學的研究

白南豪·崔閔壽*

(Received June 5, 1965)

Nam Ho Paik and Yun Soo Choi: Studies on 1-Isonicotinoyl-2-furfurylidene hydrazine-Cu(II) Complex Compound.

A new organic reagent, 1-isonicotinoyl-2-furfurylidene hydrazine was synthesized from isonicotinic acid hydrazide and furfural, gives precipitate with copper(II), mercury(II) and argent(I), whereas, it gives a water soluble yellow complex with iron(III). Copper complex of the reagent is soluble in EtOH, MtOH, pyridine, dioxane and dimethylformamide with green yellow coloration. The complex has a maximum absorption at 385 m μ and molar ratio of copper: reagent was estimated as 1:1 by continuous variation method, slop method and chelate titration method. Molar extinction coefficient (9600) and apparant formation constant of this complex was spectrophotometrically determined. $K=1.7 \times 10^7$ (Babko's method) $K=2.1 \times 10^7$ (Anderson's method). This reagent reacted with copper so sensitive that it would be available for determination of Cu(II).

pyridine 誘導體 中에서 有機試藥으로서의 特性을 가진 ortho-置換體에 關한 報文은 dipyrilidyl 을 비롯해서 1-picolinoyl-2-(2'-hydroxybenzylidene) hydrazine 等¹⁾ 많이 發表 되어 있으며 特히 salicylaldoxime²⁾ 이나 salicylimine³⁾ 의 誘導體를 가진 化合物이 有機試藥으로 많이 쓰이고 있다. 著者는 pyridine 의 para-置換體인 isonicotinic acid hydrazide (INHA)**와 furfural 로 부터 1-isonicotinoyl-2-furfurylidene hydrazine (IFH) 을 合成하여 本試藥의 有機試藥으로서의 應用을 檢討하였다. 本試藥의 溶液에 各種 金屬 ion 을 作用시켜본 結果 酸性 및 中性 溶液에서 Ag(I)와 Hg(II)에 對해서는 白色의 難溶性 錯化合物이 Fe(III)에 對해서는 黃色 Cu(II)에 對해서는 黃綠色의 難溶性 錯化合物이 各各 生成함을 알았다. 特히 Cu(II)에 對해서는 他金屬 ion 에 比하여 其 着色程度가 顯著히 銳敏하며 IFH-Cu(II)錯化合物은 dioxane, pyridine, EtOH, MtOH, 및 dimethyl formamide 等의 有機溶媒에 잘 溶解됨을 알았다. 本試藥을 分光光度法에 依한 銅의 微量定量에 利用할 目的으로 于先 50% EtOH 溶液中에서 本試藥과 Cu(II) 錯化合物의 吸收極大波長을 測定하였고 IFH-Cu(II) 錯化合物의 吸光度에 對한 pH, EtOH 의 濃度, 및 時間經過 等의 變化에 對한 影響을 檢討하였으며 pH 5~4, 50% EtOH soln. 中에서 生成되는 IFH-Cu(II) 錯化合物의 組成比를 傾斜比法⁴⁾ Job 의 連續變化法⁵⁾ 및 chelate 滴定法⁶⁾ 으로 決定하였고 Beer 의 法則과 Ostwald 의 稀釋率과의 關係式을 利用한

* College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul, Korea.

** The abbreviations used are: INHA, isonicotinic acid hydrazide; IFH, 1-isonicotinoyl-2-furfurylidene hydrazine.

Babko 氏의 方法과 Anderson 氏가 使用한 Job 氏의 變法⁸⁾으로 IFH-Cu(II) 錯化合物의 安定度定數를 測定하였으며 IFH 試藥으로 微量의 銅定量을 試圖하였던바 0.5~6.3 ppm의 範圍內에서 Beer의 法則이 成立하였다.

實驗材料 및 裝置

實驗에 使用한 모든 試藥은 E. Merk 製 特級品을 使用하였으며 IFH는 Yale 法⁹⁾에 따라 製造하였다. 即 精製한 INAH 4.5 g과 새로 蒸溜하여 얻은 furfural 4.1 g을 EtOH 50 ml에 溶解시키고, 水浴上에서 約 1時間 加溫還流시킨다. 反應이 完結되면 室溫에서 冷却시키고, 析出하는 結晶을 濾過 少量의 水 및 EtOH로 數回 洗滌한 後 EtOH 溶液中에서 再結晶하여 純粹한 物質을 얻었으며 收得量은 6.4 g이었다. m.p. 213°C~214°C Anal. Calcd. for $C_{11}H_{10}O_2N_2$; N(NH₂-NH₂); 13.1, Found N(Br₂ titration); 12.9.

吸光度는 Beckmann Spectrophotometer Du Type로 pH는 Beckmann pH meter model G로 測定하였다.

實驗結果 및 考察

吸收曲線의 作成

IFH의 吸收曲線.—IFH를 $2 \times 10^{-4} M$, $5 \times 10^{-4} M$ 및 $1 \times 10^{-3} M$ 의 50% EtOH soln.이 되도록 調製하고 50% EtOH Soln.을 對照液으로 吸光度를 測定하여 吸收曲線을 作成하였으며 (Fig. 1) IFH의 吸收極大 波長은 $330 m\mu$ 이었다.

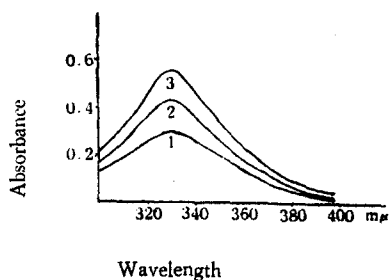


Fig. 1.—Absorption spectra of IFH in 50% EtOH soln.

- 1) $2 \times 10^{-4} M$ soln.
- 2) $4 \times 10^{-4} M$ " "
- 3) $1 \times 10^{-3} M$ " "

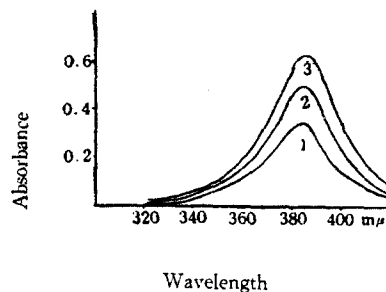


Fig. 2.—Absorption spectra of IFH-Cu(II) in 50% EtOH soln.

- 1) IFH; $1 \times 10^{-4} M$, Cu(II); $3.5 \times 10^{-5} M$
- 2) " " " " $5 \times 10^{-5} M$
- 3) " " " " $6 \times 10^{-5} M$

IFH-Cu(II) 錯化合物의 吸收曲線.— $3.5 \times 10^{-4} M$, $5 \times 10^{-4} M$, $6 \times 10^{-4} M$ $CuSO_4$ soln.과 $1 \times 10^{-3} M$ IFH EtOH soln.을 각 5 ml씩 取하여 50 ml measuring flask에 넣고 EtOH 및 H₂O를 加하여 50% EtOH soln.이 되도록 調節하여 標線까지 채우고 IFH 50% EtOH soln.을 對照液으로 吸光度를 測定하여 吸收曲線을 作成했으며 (Fig.2) IFH-Cu(II) 錯化合物의 吸收極大 波長은 $385 m\mu$ 이었고 分子吸光係數는 9600 이었다.

IFH-Cu(II) 錯化合物의 吸光度에 對한 pH의 影響.— $5 \times 10^{-4} M$ $CuSO_4$ soln.과 $1 \times 10^{-3} M$ IFH EtOH soln.을 각 6 ml씩 取하여 50 ml measuring flask에 넣고 各種 pH의 buffer

soln. 20 ml 과 EtOH 20 ml 을 加하여 標線까지 채우고 吸光度를 測定한 結果 (Fig. 3) pH 2~6 에서는 吸光度가 同一하게 나타났으나 pH 7 以上에서는 漸漸 吸光度가 上昇함을 알 수 있었다.

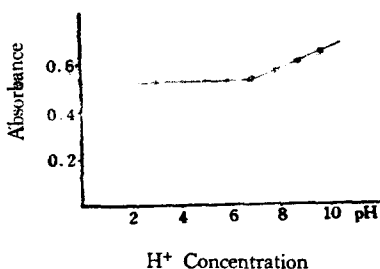


Fig. 3.—Effect of pH on absorbancy of IFH-Cu(II) complex.
IFH; $1 \times 10^{-4} M$, Cu(II); $5 \times 10^{-5} M$.
Wave length; 385 $m\mu$.

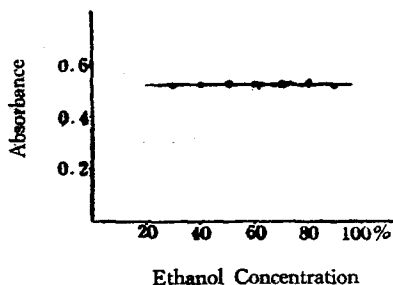


Fig. 4.—Effect of EtOH conc. on absorbancy of IFH-Cu(II) complex.
IFH; $1 \times 10^{-4} M$, Cu(II); $5 \times 10^{-5} M$.
pH; 4. Wave length 385 $m\mu$.

IFH-Cu(II)의 吸光度에 미치는 EtOH 濃度の 影響.— $5 \times 10^{-4} M$ $CuSO_4$ soln. 및 $1 \times 10^{-3} M$ IFH EtOH soln. 을 各 5 ml 씩 50 ml measuring flask 에 取하고 pH 3~4 의 buffer soln. 을 加한 後 EtOH 및 H_2O 를 加하여 20%~95% EtOH soln. 이 되도록 調製하여 吸光度를 測定한 結果 (Fig. 4) EtOH 의 濃度에는 無關하게 同一한 吸光度를 얻었다.

IFH-Cu(II) soln. 의 安定性.— $5 \times 10^{-4} M$ $CuSO_4$ soln. 과 $1 \times 10^{-3} M$ IFH EtOH soln. 을 各 5 ml 씩 50 ml measuring flask 에 取하고 pH 4 의 buffer Soln. 20 ml 및 EtOH 20 ml 을 加하여 標線까지 채우고 每 5 分마다 吸光度를 測定한 結果, (Fig. 5) 最初 10 分間은 吸光度에 變化가 있었으나 其後로는 同一한 吸光度를 나타내었다.

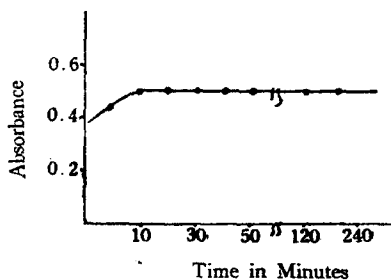


Fig. 5.—Effect of standing time on absorbancy of IFH-Cu(II) complex.
IFH; $1 \times 10^{-4} M$, Cu(II); $5 \times 10^{-5} M$.
pH; 4. Wave length; 385 $m\mu$.

IFH-Cu(II)의 組成決定

傾斜比法에 依한 方法⁴⁾.—Cu(II)의 濃度를 $5 \times 10^{-5} M$ 로 一定하게 固定하고 IFH 의 濃度를 變化시켜서 其 吸光度를 測定하고 또 IFH 를 $5 \times 10^{-5} M$ 로 固定하고 Cu(II)의 濃度를 變化시켜서 吸光度를 測定하여 본 結果 Fig. 6에 表示된 바와 같이 IFH-Cu(II) 錯化合物이 1:1의 組成比를 가짐을 알았다.

連續變化法에 依한 方法⁵⁾.—Cu(II)와 IFH 와의 全濃度를 $1 \times 10^{-4} M$ 로 固定하고 이 두 成分의 比를 變化시켜서 其 吸光度를 測定한 結果 (Fig. 7) 傾斜比法과 同一하게 1:1의 組成比를 가짐을 알았다.

Chelate 滴定法에 依한 方法⁶⁾.—pH 3~4 에서 反應시켜 얻은 IFH-Cu(II) 錯化合物을

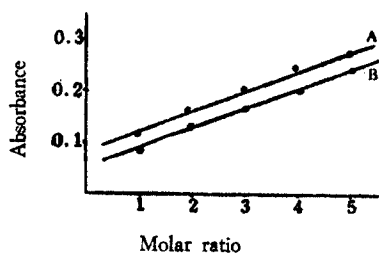


Fig. 6. —Molar ratio of IFH-Cu(II) determined by slope method. A: conc. of IFH was kept constant $5 \times 10^{-5} M$, conc. of Cu(II) was varied $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5} M$; B: conc. of Cu(II) was kept constant $5 \times 10^{-5} M$, conc. of IFH was varied $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5} M$. pH; 4. Wave length; $385 m\mu$.

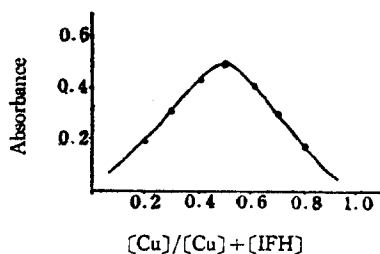


Fig. 7. Molar ratio of IFH-Cu(II) determined by continuous variation method. Total conc. of [Cu] and [IFH]; $1 \times 10^{-4} M$. pH; 4. Wave length; $385 m\mu$.

EtOH 溶液中에서 再結晶시키고 $105^{\circ}C$ 에서 約 1 時間 乾燥시켰다. 이 乾燥된 IFH-Cu(II) 錯化合物 約 500 mg 을 正秤하여 $C-H_2SO_4$ 5 ml 와 30% H_2O_2 2 ml 로 直火에서 完全히 分解시킨 다음 純水를 加하여 1 l 로 稀釋하였다. 이 液 10 ml 을 取하여 erlenmeyer flask 에 넣고 NH_4OH-NH_4Cl buffer Soln. 을 加하여 pH 8 로 調節한 다음 0.01 M EDTA 標準波으로 murexide 를 指示藥으로 하여 滴定하였다. Anal. Calcd. for $C_{11}H_9O_2N_3Cu$: Cu; 25.92, Found: Cu; 25.8.

이 結果에서도 1:1 의 組成을 가진 錯化合物임을 알 수 있었다.

IFH-Cu(II) 錯化合物의 安定度定數 測定

IFH-Cu(II) 錯化合物의 安定度定數를 測定하기 爲하여 buffer soln., K_2SO_4 soln. 및 EtOH 를 加하여 pH 4, ion 強度 0.1, 50% EtOH soln. 이 되도록 調節하고 다음과 같은 方法으로 測定하였다.

Babko 法⁷⁾. —Ostwald 의 稀釋率과 Beer 의 法則으로부터 求한 解離定數와 光學密度와 의 關係式을 利用하여 ion 強度 및 pH 를 一定히 維持하면서 稀釋시켜서 其 吸光度를 測定하여 安定度定數를 算出した 結果 $K=1.7 \times 10^7$ 이라는 値를 얻었다.

Job 의 變法⁸⁾. —吸光度가 同一하고 Cu(II)와 IFH 의 濃도比가 相異한 2 種의 溶液으로부터 生成된 錯化合物의 濃도를 方程式에 依하여 求하고 其 安定度定數를 算出した 結果 $K=2.1 \times 10^7$ 의 値를 얻었다.

IFH 에 依한 Cu 의 檢量線 作成

IFH-Cu(II) 錯化合物은 上述한 바와 같이 pH 2~6 의 넓은 範圍에서 1:1 의 一定한 組成을 가지며 安定度定數가 2×10^7 程度로서 比較的 安定한 錯化合物이고 extinction coefficient 가 9600 으로 發色이 대단히 銳敏하므로 微量의 銅定量에 利用하기 爲하여 IFH 를 發色劑로 Cu 의 檢量線을 作成하였다.

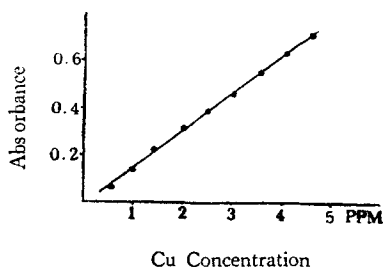


Fig. 8.—Calibration curve.
IFH; 0.01% EtOH soln. pH; 4.
Wave length; 385 m μ ;

0.5~6.3 ppm 의 Cu(II)를 함유하는 標準溶液을 10 ml measuring flask 에 넣고, 0.1% IFH EtOH soln. 1 ml 를 加한後 EtOH 및 buffer soln. 을 加하여 pH 3~4. 50% EtOH soln. 이 되도록 하여 標線까지 채운다음 波長 385 m μ 에서 吸光度를 測定하여 檢量線을 作成하였다. (Fig. 8) 其 對照液으로 0.01% IFH EtOH soln. 1 ml 과 標準液에서 使用한 同一量의 buffer soln. 및 50% EtOH soln. 이 되도록 H₂O 와 EtOH 를 加하여 標線까지 채운液을 使用하였다. 其 結果 Cu(II) 0.5~6.3 ppm 에서 Beer 의 法則이 成立함을 알았다.

REFERENCES

1. 杉井, 圃, 日本分析化學 4, 386, (1963).
2. D.E. Howe and M.G. Mellon, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12, 448, (1940).
3. F.R. Duke; *ibid.*, 16, 750, (1944).
4. Vosburg and Copper, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 436, (1941).
5. P. Job, *Ann. Chim.*, 11, 97, (1936).
6. 上野, Chelate 滴定法, 9th. ed., 250(1962).
7. A.K. Babko, *Zavodskayalab.*, 23, 9(1947) (*C.A.*, 41, 7175^b(1947)).
8. S.E. Turner, and R.C. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 912, (1949).
9. Yale *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 912, (1954).
10. 武藤, 比色分析法, 4th. ed., 203, (1959).
11. A.E. Martell, and M. Calvin, *Chemistry of the metal chelate compounds* 3rd. ed., 76, (1962).
12. Bailar, *The chemistry of Coordination compounds*, 2nd. ed., 152, (1956).