

Azo 계 유기화합물의 플라로그래프법적 거동 (제 3 보). 아세토니트릴중에서 Benzeneazoresorcinol 의 환원

李興洛[†] · 裴俊雄

경북대학교 자연과학대학 화학과
(1983. 9. 8 접수)

Polarographic Behavior of Azo Series Organic Compounds (III). Reduction of Benzeneazoresorcinol in Acetonitrile

Heung Lark Lee[†] and Zun Ung Bae

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Kyungpook National University,
Daegu 635, Korea

(Received September 8, 1983)

요 약. 반양성자성용매인 아세토니트릴 중에서 benzeneazoresorcinol(BAR)의 플라로그래프법적 거동을 직류 플라로그래프법과 정전위전기량법으로 조사하였다. 1.0×10^{-2} 몰농도의 과염소산 테트라에틸암모늄의 아세토니트릴 용액 중에서 BAR 은 1 전자 4 단계의 환원과정을 거쳐 아민 화합물로 환원되었다. 각 환원과는 비교적 확산 지배적이었고, 가역성은 나쁜 편이었다.

ABSTRACT. The polarographic behavior of benzeneazoresorcinol(BAR) in acetonitrile as an aprotic solvent has been investigated by direct current polarography and controlled-potential coulometry. The reduction of BAR in $1.0 \times 10^{-2} M$ tetraethylammonium perchlorate solution proceeds along four one-electron steps to give the corresponding amine compounds. Each reduction wave was considerably diffusion-controlled and not completely reversible.

緒 論

azo系 有機化合物과 이들의 金屬錯物에 대한 플라로그래프법적 거동 및 이 성질을 이용한 금속의 微量分析에 대하여 여러 연구자들이 보고하고 있다. 이들 연구는 모두 水溶液이나 물-알코올 混合溶液 등의 陽性子性 溶媒 중에서 수행되고 있다.

前報^{2,3}에서는 acetonitrile(AN) 용매에서 4-(2-pyridylazo)-resorcinol(PAR)과 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol(PAN)의 플라로그래프법적 거동을 조사하여 그 還元메카니즘을 究明하였다. 본 논문에서는 PAR 과 비슷한 분자구조로 이루어져 있는 benzeneazoresorcinol(BAR)의 플라로그래프법적 거동을 AN 용매 중에서 조사하여 分子構造에 따라 還元反應메카니즘이 어떻게 바뀌는가를 밝히고자 한다.

實 驗

試藥. 용매인 AN 과 支持電解質로 쓴 tetraethylammonium perchlorate(TEAP)의 合成 및 精製方法은 前報²와 같다. 反應物質로 쓴 BAR 은 特級試藥(東京化成)을 精제한 메탄올 중에서 3 회 재결정한 후, 진공건조기에 넣어 $50^{\circ}C$ 에서 충분히 건조하여 사용하였다.

그외의 모든 시약은 특급품을 정제하지 않고 그대로 썼다.

裝置. 플라로그래프의 측정에는 Yanaco, p8-D type, polarograph 를 썼다. 滴水水銀電極의 毛細管特性은 加電位 $-0.5 \text{ volt vs. S.C.E}$ 와 水銀柱높이 44.0cm 에서 $1.0 \times 10^{-2} M$ TEAP 만 들어 있는 acetonitrile 용액 중에서 水銀流出速度 $m=2.29 \text{ mg/sec}$ 이고 水銀방출수명 $\tau=3.6 \text{ sec}$ 이었다. 플라로그래프 측정용 cell 과 三電極의 構成

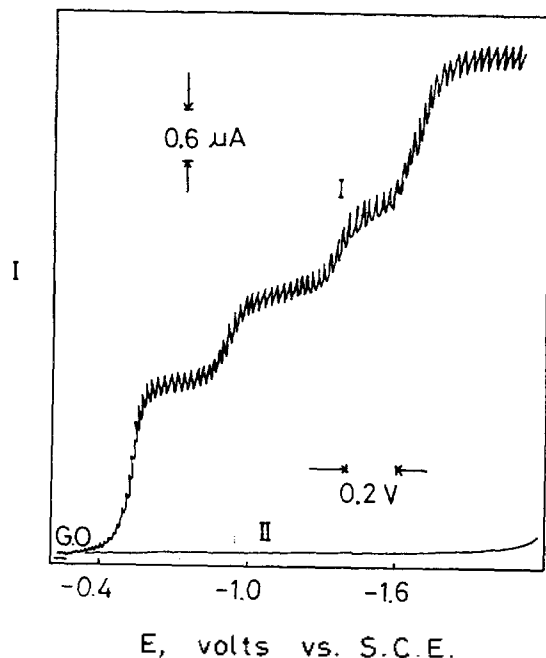


Fig. 1. DC polarograms of $2.0 \times 10^{-4} M$ BAR(I) and its residual current(II) in $2.0 \times 10^{-2} M$ TEAP-AN solution at $25^\circ C$.

및測定操作은 前報^{2,3}와 같다.

또 定電位電氣分解用 容器는 前報³의 Fig. 1과 같은 cell의 小形을 만들어 썼다. 陽極으로는 螺旋形의 白金線을 쓰고, 陰極으로는 高인수는 전극을 썼으며, 두 電極은 매우 高온 유리가투막으로 분리하였다. 定電位電解裝置로는 Yanaco, p8-AV type potentiostat을 썼다.

結果 및 考察

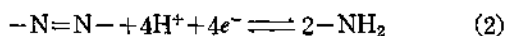
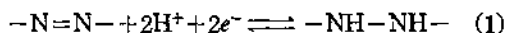
직류폴라로그래피. AN 용매 중에서 $2.0 \times 10^{-2} M$ TEAP를 支持電解質로 써서 $2.0 \times 10^{-4} M$ BAR의 직류폴라로그래피를 $0 \sim -2.0$ volts vs. S. C. E.의 加電位範圍에서 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 G.O로 나타낸 선은 galvanic current가 zero인 지점이다. 이 그림에서 보면 BAR은 AN 용매 중에서 4개의 양호한 還元波를 나타낸다. 곧 BAR은 反陽性이性 溶媒인 AN 중에서 4段階의 還元過程을 거치게 됨을 알 수 있다. 이러한 실험결과를 AN 용매 중에서 PAR²이나 PAN³이 2개의 환원파를 나타낸다는 前報

Table 1. DC polarographic half wave potentials and diffusion currents of $2.0 \times 10^{-4} M$ BAR in $2.0 \times 10^{-2} M$ TEAP acetonitrile solution

	$E_{1/2}$ (Volts vs. S. C. E)	I_d (μA)
1st wave	-0.56	0.85
2nd wave	-0.94	0.54
3rd wave	-1.38	0.30
4th wave	-1.70	0.50

의 결과와는 다르다. Fig. 1의 폴라로그래피로부터 각 환원파의 半波電位($E_{1/2}$)와 擴散電流值(I_d)를 交點法으로 구하여 Table 1에 나타내었다.

化合物의 還元反應메카니즘은 용매의 종류, 용액의 液性 및 置換基의 종류에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다. 前報⁴에서 綜合整理한 바와 같이 azo系 化合物의 폴라로그래피적 환원반응메카니즘은 용매의 組成에 따라 다양하게 바뀐다. 물이나 알코올과 같은 陽性이性 溶媒 중에서 용액이 酸性으로 되면 化合物은 2電子 1段階의 환원반응을 거쳐 hydrazo 化合物이 되고(식1), 용액이 鹽基性으로 되면 4電子 1段階의 환원반응을 거쳐 amine 化合物이 된다(식2).



또 전환기가 電子를 밀어 주느냐 끄느냐에 따라 환원반응메카니즘이 달라진다⁵.

한편 反陽性이性 溶媒중에서는 還元 中間生成物인 anion radical(R^-)이 안정해지므로 2電子 1段階이던 azo系 化合物의 還元反應이 1電子 2段階 反應으로 더욱 細分化되기도 한다^{2,3,6}.

BAR의 還元反應메카니즘이 前報^{2,3}의 PAR이나 PAN과 다른 것은 BAR의 還元中間生成物인 hydrazo 化合物이 PAR이나 PAN에서 보다는 불안정하여 amine 化合物까지 還元反應이 더욱 계속되기 때문인 것으로 해석된다. 물론 鹽基性 溶媒中에서처럼 hydrazo 化合物이 매우 불안정하면 식(2)와 같이 hydrazo 化合物이 확인되지 않고 바로 amine 化合物이 되는 4電子 1段階의 환원반응을 거치는 것으로 관찰될 것이

다. 이와 같은 실험결과는 BAR이 PAR이나 PAN과는 다른 分子構造를 가지고 있기 때문인 것으로 생각된다. 곧 還元反應이 일어나는 azo 基에 결합된 置換基가 pyridyl 基일 때 (PAR과 PAN)와 phenyl 基일 때 (BAR)의 電子밀어내기 와 電子끌기의 差異에 의한 것으로 생각된다. 실험결과를 보면 pyridyl 基가 phenyl 基보다 電子를 끄는 힘이 세울 알 수 있다. 이러한 설명은 azo 系 化合物의 폴라로그래프법적 還元反應에 있어서 azo 基의 電子密度가 커질수록 안정해 지므로 환원이 어렵다고 보고한 Klotz 등⁷과 Florence 등⁸의 결과와 같다.

還元電流의 類型. BAR의 폴라로그래프로부터 각 파의 還元電流가 어떤 類型의 것인지 조사하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다. 곧 환원파의 擴散電流(I_d)와 수은통 높이의 평방근($h^{1/2}$)사이의 관계($I_d/h^{1/2}$)를 조사하여 Table 2에 나타내었다. 이 Table로부터 제1, 제2, 제3의 환원파는 모두 I_d 가 $h^{1/2}$ 에 비례함을 알 수 있으나, 제4의 환원파는 비례관계가 성립하지 않았다. 또 실험온도범위(25.0~32.0°C)에서 擴散電流의 溫度係數($\frac{1}{I_d} \cdot \frac{dI_d}{dT}$)를 구하여 그 평균값을 Table 3에 나타내었다. 이 Table를 보면 4개

Table 2. DC polarographic $I_d/h^{1/2}$ values of BAR in TEAP-AN solution at 25°C

h(cm)	$I_d/h^{1/2}$ ($\mu A/cm^{1/2}$)			
	1st wave	2nd wave	3rd wave	4th wave
60.0	0.103	0.065	0.036	0.052
65.0	0.109	0.060	0.037	0.057
70.0	0.102	0.065	0.035	0.059
75.0	0.100	0.065	0.034	0.064

Table 3. Temperature coefficients of DC Polarographic currents of BAR in TEAP-AN solution

Temperature coefficients		Temp. range
	$\frac{1}{I_d} \times \frac{dI_d}{dT}$ (%)	
1st wave	5.47	25~32°C
2nd wave	5.48	
3rd wave	5.21	
4th wave	6.01	

의 환원파가 모두 5~6%의 온도계수 값을 나타내고 있다. 마지막으로 BAR의 농도를 $5.0 \times 10^{-5} \sim 4.0 \times 10^{-4} M$ 의 농도범위로 바꾸면서 농도변화에 따른 각 환원파의 파고를 측정하여 檢定線을 구했으며, Fig. 2에는 제1파와 제2파에 대해서만 대표적으로 나타내었다. 이와 같은 실험에서 4개의 환원파는 모두 각 파의 I_d 가 BAR의 농도에 비례함을 알 수 있었다.

이상의 실험결과를 종합하여 acetonitrile 용매 중에서 BAR의 각 환원파에 대한 還元電流의 類型을 一般的인 方法⁹에 따라 검토해 보면, 환원파의 擴散電流는 수은통 높이의 평방근에 비례하고(제4파는 약간 벗어남), 또 BAR의 농도와도 비례하며, 溫度係數의 값도 5~6% 이므로 약간의 反應性電流가 포함되어 있기는 하나 거의 擴散支配의인 還元波인 것으로 결론지을 수 있다.

還元波의 波形解析. 각 환원파의 可逆성과 각 단계의 환원반응에 관여하는 電子의 수를 조사하기 위하여 다음과 같이 각 환원파의 波形을 해석하였다.

BAR의 폴라로그래프로부터 각 환원파의 擴散電流值(I_d)를 구하고, 환원파가 나타나는 근처의 여러 加電位(E)에서의 電流值(I)를 구하여 각 加電位(E)에 대한 $\log(I_d - I/I)$ 의 관계를 plot 하였다. 이렇게 얻은 log plot의 기울기값을 계산해 보니, 제1파는 79mV, 제2파는 106mV,

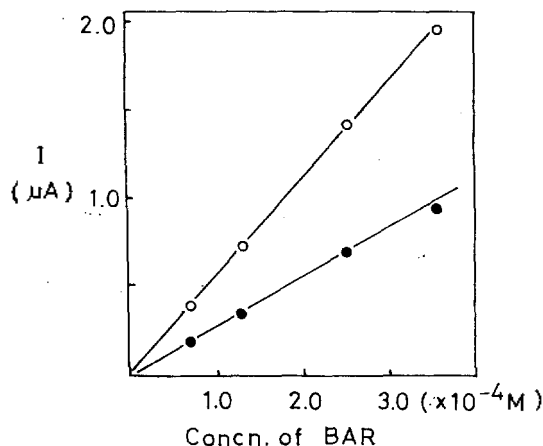


Fig. 2. Relationship between I_d and BAR concentration. ○:1st wave, ●:2nd wave.

제 3 파는 86mV 이며 제 4 파는 106mV 였다.

일반적으로 log plot 의 기울기 값은 理論적으로 $1.983 \times 10^{-4} T/\alpha$ (여기서 α 는 transfer coefficient) 로 알려져 있다. α 가 1 이면 反應은 완전히 가역적이나, 이 값이 1 보다 작아질수록 反應의 可逆性은 작아지고, 따라서 log plot 의 기울기 값은 커진다. 실험은도 25°C 에서 $n=1$, $\alpha=1$ 이라면 log plot 의 이론적인 기울기 값은 59.2mV 이다. 각 환원파에 관여하는 전자의 수가 1 개라고 보면, 본 실험결과에 의한 각 환원파의 가역성은 매우 나쁨을 알 수 있다. 특히 제 1 파와 제 3 파보다 제 2 파와 제 4 파의 가역성이 더욱 나쁜데, 이러한 실험결과는 제 1 파와 제 3 파의 還元生成物이 anion radical 이라는 推測을 가능하게 해준다. 이러한 推測은 前報^{2,3} 및 여러 연구자들의 결과¹⁰와 매우 잘 일치하고 있다.

水分添加에 따른 還元波의 變化. 反陽性이성 溶媒인 acetonitrile 중에서 BAR 의 환원반응에 카니즘을 조사하기 위하여 시료용액에 陽性子주계로 작용하는 水分을 소량씩 첨가하면서 BAR 의 환원파가 어떻게 변하는지를 다음과 같이 검토하였다. 곧 $1.0 \times 10^{-4} M$ 의 BAR 을 포함하는

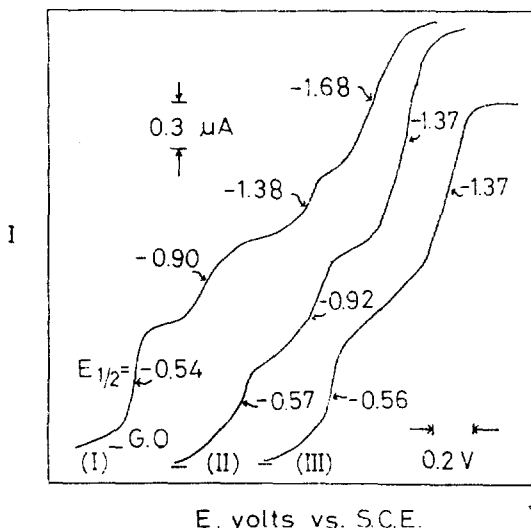


Fig. 3. Change of DC Polarogram of $1.0 \times 10^{-4} M$ BAR in $1.0 \times 10^{-2} N$ TEAP-AN solution by adding water. Water contents: I=0, II=0.2, III=1.5(ml), initial AN solution=5ml, Arabic figures are the half wave potentials.

$1.0 \times 10^{-2} M$ 의 TEAP 의 acetonitrile 용액 5.0ml 를 폴라로그래피용 電解容器에 넣고, 여기에 증류수를 소량씩 가하여 폴라로그래프를 그려서 Fig. 3에 나타내었다.

이 그림에 나타낸 바와 같이 소량의 물을 첨가하면 제 4 파가 작아지면서 제 3 파의 파고가 증가하였으며, 물을 더욱 많이 첨가하였을 때는 제 2 파도 없어져서 제 1 파에 합쳐지고, 마침내는 4 개의 환원파가 2 개로 됨을 알 수 있었다. 이러한 실험결과는 前報^{2,3} 및 Peover¹⁰ 등의 결과와도 일치하는데, 이것은 제 1 파와 제 3 파의 還元生成物이 anion radical 이며, 이들 anion radical 이 비교적 안정하기 때문인 것으로 해석된다.

定電位電解. 각 환원반응에 관여하는 電子의 수를 구하기 위하여 BAR 의 acetonitrile 용액을 다음과 같이 定電位電解하였다.

$2.5 \times 10^{-5} M$ BAR 을 포함하는 $10 \times 10^{-3} M$ TEAP 의 acetonitrile 용액 2.0ml 를 小形의 "H"字形 電解容器에 넣고, 질소를 통과시키면서 一定電位에서 電氣分解시켰다. 이때 사용한 陰極은 고인水銀電極이며, 電解電位는 각 환원파가 plateau 를 나타내는 電位로 하였다. BAR 의 4 개의 환원파가 plateau 를 나타내는 電位는 각각 -0.7, -1.2, -1.45 및 -1.85 volts vs. S. C. E. 이후였다. 제 1 파와 제 3 파가 plateau 를 나타내는 電位에서 一定時間동안 電解하여 電解前後의 각 환원파의 파고를 측정하였다. 이 값을 Reynold 式¹¹에 적용하여 각 환원반응에 관여하는 電子의 수를 구하여 Table 4에 나타내었다.

Reynold 式은 다음과 같으며, 이 식은 反應物質의 농도와 파고 사이에 비례관계가 성립되는 범위에서 적용할 수 있다.

Tabl 4. Results of the controlled-potential coulometry

Controlled potential (volts vs. S. C. E.)	Electrolysis time (min)	Diffusion current (μA) i_0^*	Diffusion current (μA) i_t^*	Number of electron (n)
-0.70	380	0.89	0.39	1.15
-1.45	120	2.90	1.32	3.37

Composition of sample solution; $2.5 \times 10^{-5} M$ BAR in $2.5 \times 10^{-3} M$ TEAP AN solution, sample volume; 2.0ml. i_0^* ; before electrolysis, i_t^* ; after electrolysis.

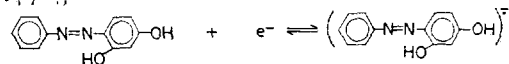
$$n = M \cdot t \cdot (i_0 + i_t) \cdot i_0 / 2F(i_0 - i_t) V \cdot C \quad (3)$$

여기서 M 은 반응물질의 분자량, F 는 Faraday 常數, i_0 와 i_t 는 電解前後의 擴散電流值(μA), V 는 電解液量(ml), C 는 반응물질의 初期濃度(mM)이다.

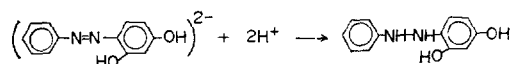
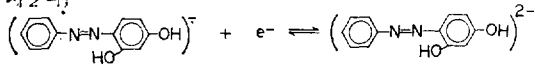
Table 4에 나타난 실험결과로부터 BAR의 환원반응에 있어서 제 1 단계에 관여하는 電子의 수는 1개이고, 제 3 단계까지에 관여하는 電子의 총수는 3개이므로, acetonitrile 용매 중에서 BAR의 還元過程이 1電子 4段階인 것으로 推定할 수 있다.

이상의 실험결과로부터 反陽性子性 溶媒인 acetonitrile 중에서 BAR의 還元反應에 카니즘은 1電子 4段階의 환원반응을 거쳐 amine 化合物로 된다고 결론지을 수 있다. 이들 반응을 後續反應까지 고려한다면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

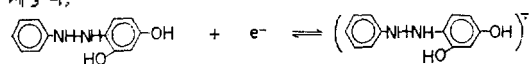
제 1 파;



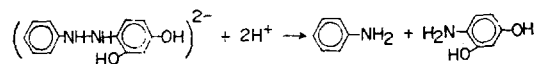
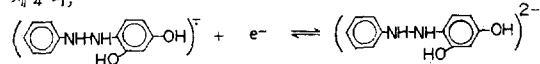
제 2 파;



제 3 파;



제 4 파;



또 각 단계의 환원과는 약간의 反應電流가 포함되기는 하나 거의 擴散支配의이었으며, 각 還元反應의 可逆性은 비교적 나쁜 편이었다.

인 용 문 헌

- (a) G. W. Latimer, Jr., *Talanta*, **15**, 1 (1968); (b) S. H. Khan, S. M. H. Rizvi, A. A. Khan and S. M. F. Rahman, *J. Electroanal. Chem.*, **27**, 471 (1970); (c) I. M. Issa, R. M. Issa, Y. M. Temark and M. R. Mahmood, *Electrochim Acta*, **18**, 139 (1973); (d) T. M. Florence, D. A. Johnson and G. E. Batley, *J. Electroanal. Chem.*, **50**, 113 (1974).
- 李興洛, 裴俊雄, 大韓化學會誌, **26**, 389 (1982).
- 李興洛, 裴俊雄, 大韓化學會誌, **27**, 24 (1983).
- 李興洛, 裴俊雄, 化學과 工業의 進歩, **22**, 201 (1982).
- T. M. Florence, *Aust. J. Chem.*, **18**, 609, 619 (1965).
- J. L. Sadler and A. J. Bard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 1979 (1968).
- I. M. Klotz and W. C. Loh Ming, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4159 (1953).
- T. M. Florence and Y. J. Farrar, *Aust. J. Chem.*, **17**, 1085 (1964).
- P. Zuman 著, 小野宗三郎, 高木正之助 共譯, “有機ポーログラフ分析,” 共立出版, P. 24, 1967.
- (a) S. Wawzonek, *Talanta*, **12**, 1229 (1965); (b) 藤永太郎, 新居敏男, 化學, **19**, 641 (1964); (c) M. E. Peover and A. J. Bard, “*Electroanalytical Chemistry*,” Vol. 2, Marcel Dekker, 1967, P. 1.
- C. F. Reynolds and H. I. Shalvosky, *Anal. Chim. Acta*, **10**, 386 (1954).