

유기용매중에서 Fe(III), Mn(II)과 *p*-aminoazobenzene 및 그 유도체와의 착물형성에 관한 연구

金 垠 洙
군산대학 화학과
(1988. 3. 26 접수)

The Complex Formation of *p*-Aminoazobenzene and its Derivatives with Fe(III) and Mn(II) in Organic Solvents

Eun Soo Kim

Department of Chemistry, Kunsan National University, Kunsan 573-360, Korea

(Received March 26, 1988)

요 약. Fe(III) 및 Mn(II)과 *p*-aminoazobenzene 및 그 유도체가 반응하여 형성된 착물들에 대하여 가시-자외선 및 적외선분광광도법과 전기전도도방법을 이용하여 용매의 효과, donor의 염기도와 착물형성에 미치는 영향 등을 조사하였다. 그 결과 착물의 조성비, 안정도상수 및 몰흡광계수를 구하여 van't Hoff 식으로부터 ΔH° , ΔG° 및 ΔS° 를 계산하였으며 반응성과 등속도관계를 고려하여 반응속도와 평형조절인자를 알게 되었다.

ABSTRACT. The complex formation of *p*-aminoazobenzene and its derivatives with Fe(III) and Mn(II) has been studied by UV and IR spectroscopy and conductometry. The effects of solvents, donor basicity, and other factors on the formation of these complexes have been examined. The ratio of metal to ligand for the complexes formed is 1 : 1, both in the solid state and in solution. The stability constants of Fe(III)-donor and Mn(II)-donor complexes are in the range of $10^2 \sim 10^4$ and 0.1~1, respectively. The absorptivities are $\sim 10^4$ and $\sim 10^3$ l/mol-cm, respectively. Thermodynamic properties such as ΔH° , ΔG° and ΔS° are calculated from their stability constants utilizing Van't Hoff equation.

서 론

금속이온과 azo 화합물과의 반응으로 형성되는 acceptor-donor 착물에 대한 연구는 계속 진행되고 있으며 특히 azo 화합물에 대하여 플라로그래피^{1,2}, IR 스펙트라³, 양자화학적 계산⁴, 가시-자외선스펙트라⁵, 형광분광법⁶ 및 NMR⁷ 등의 연구가 있었으며 donor의 골격구조인 azobenzene의 syn과 anti에 따른 reduction에 의한 분광광도법⁸과 azobenzene 유도체 19종에 대한 basicity⁹와 Pd(II)와의 착물¹⁰에 대하여 보고된 바 있다.

또한 발암성효과가 큰 3'-methyl-4-dimethylaminoazobenzene에 대한 병리조직학적 변화에 대한 연구¹¹ 등도 보고되었다. 그리고 *p*-aminoazobenzene 및 두 종류의 유도체와 Be(II)¹², Al(III)^{13,14}과의 반응성에 대한 고찰도 연구된 바 있으며 이와같이 acceptor-donor 분자 사이의 작용에 의하여 형성되는 착물에 대해 Mulliken¹⁵, Briegleb¹⁶ 및 Hann¹⁷에 의하여 이론과 실험적 결과가 보고되었다. 특히 착물의 적외선 스펙트럼에서 donor의 stretching frequency의 강도증가는 dative coefficient의 변화가 진동에 기여하

는 사실^{17,18}과 용매에 따라 착물의 극대흡수와 평형상수¹⁹, 이온쌍이나 자유이온의 해리²⁰들이 크게 영향을 받는다는 사실이 알려져 있다.

본 연구에서는 d^5 전이원소 이온인 Fe(III) 및 Mn(II)과 정색반응 시약으로 쓰이는 azo 화합물인 *p*-aminoazobenzene(AAB) 및 그 유도체인 N-methylaminoazobenzene(MAB), N,N-dimethylaminoazobenzene(DMAB), 2-methyl-4-dimethylaminoazobenzene(2MeDMAB)와 3'-methyl-4-dimethylaminoazobenzene(3'MeDMAB)과의 반응으로 형성되는 착물을 acetonitrile, methanol 및 ethanol 용매내에서 분광광도법을 이용하여 반응성을 조사하였으며 Benesi-Hildebrand 방법²¹과 Drago-Rose 방법²²에 따라 안정도상수 및 흡광계수를, 몰비방법²³과 연속변화방법²⁴에 따라 착물의 조성비를 결정하였다. 또한 엔탈피, 자유에너지 및 엔트로피변화로 부터 isokinetic relationship²⁵를 고려하여 반응속도 및 평형조절인자를 조사하였다. 전기화학적 성질인 전기전도도²⁶를 측정하므로써 용액내의 해리조성비를 알아 보았으며 적외선분광법에 의하여 착물의 반응성 및 예상구조 등을 검토하였다.

실 험

시약 및 기기. Fe(III)은 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Junsei. 특급), Mn(II)는 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (Shinyo. 특급), AAB(Tokoyo Kasei. 일급), DMAB(National aniline. 특급), MAB(Tokoyo Kasei. 특급), 2 MeDMAB(Aldrich. 특급) 및 3'MeDMAB(Tokoyo Kasei. 특급)를 사용하였으며 용매는 acetonitrile(Tedia) methanol(Kokusan) 및 ethanol(Anachemia) 등 특급시약을 사용하였다.

각 용매에서 donor 및 acceptor와 생성된 착물에 대한 자외-가시선흡수스펙트럼은 일정한 온도에서 온도조절 thermostat가 부착된 Gilford ResponseTM uv-vis spectrophotometer, 적외선스펙트럼은 Bruker analytische GMBH제 Fourier Transform Infrared spectrophotometer IFS 45, 전도도측정은 Switzerland제 Metrohm 660 conductometer로 측정하였으며 각 용매의 굴절율은 AO ABBE Mark III refractometer를 사용하여

얻었다.

Acceptor, Donor 및 착물의 분석. 자외-가시선흡수스펙트럼은 각 용매에 따라 적절히 조제한 용액의 농도에 따라 용매의 증발에 의한 실험오차를 최소화하여 15, 20, 25, 30, 35, 40 및 45°C에서 측정하였으며 착물의 조성비는 몰비방법²⁷과 연속변화방법²⁸으로 25°C에서 구하였다. 적외선스펙트럼은 $10^{-3}M$ acceptor와 donor를 methanol 용액에서 착물을 형성시켜 진공건조하여 얻은 것으로 $400 \sim 4,000cm^{-1}$ 범위내에서 측정하였다. 또한 각 용매에서 부분적으로 해리하는 거동을 알기 위하여 온도계수 2, $25 \pm 0.1^\circ C$ 범위에서 cell 상수가 0.73인 백금흑이 입혀진 immersion measuring cell로 전기화학적 성질인 물전도도를 측정하여 용액내의 해리조성비를 결정하였다. 그리고 용매의 굴절율측정은 25°C에서 실시하였다.

착물의 안정도상수(K)와 흡광계수(ϵ_{max})의 결정. 극대흡수파장(λ_{max})에서 흡광도(A)를 측정하여 Benesi-Hildebrand 방법²¹과 Drago-Rose 방법²²으로 구하였다.

Benesi-Hildebrand 식 :

$$\frac{C_d}{A} = \frac{1}{K \cdot \epsilon_{max}} \cdot \frac{1}{C_a} + \frac{1}{\epsilon_{max}}$$

Drago-Rose 식 :

$$K^{-1} = \frac{A}{\epsilon_{max}} - C_d - C_a - C_a \cdot C_d \frac{\epsilon_{max}}{A}$$

C_a : acceptor의 초기농도

C_d : donor의 초기농도

결과 및 고찰

Acceptor 및 Donor의 흡수스펙트럼

Fe(III)은 acetonitrile, methanol 및 ethanol에서, Mn(II)는 methanol 및 ethanol에서 얻은 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fe(III)의 스펙트럼은 protic solvent인 경우가 aprotic solvent인 경우보다, 그리고 유전상수가 커짐에 따라 bathochromic shift 하고 있으며 520nm 이상의 파장에서는 흡수띠를 보이지 않았다. Mn(II)의 스펙트럼은 methanol이 ethanol보다 유전상수가 크며 hyperchromic effect가 일어나는 것을 볼 수

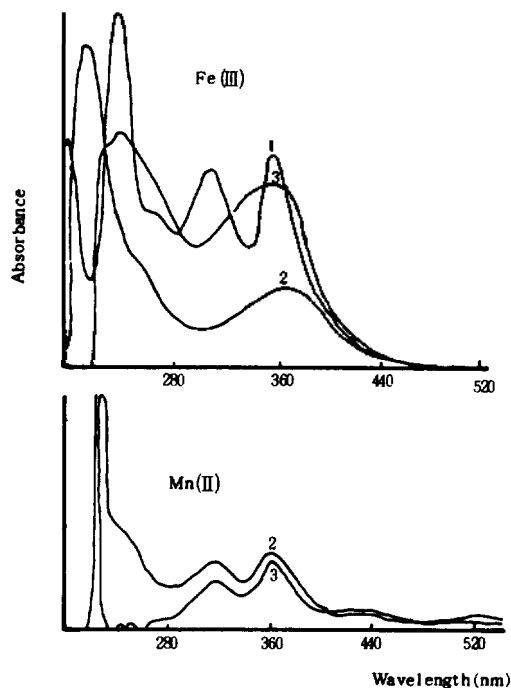


Fig. 1. Absorption spectra of acceptors in various solvents at 25°C. 1: acetonitrile. 2: methanol. 3: ethanol.

Table 1. Absorption maxima (λ_{max}) of donors in various solvents at 25°C (nm)

Donor	Acetonitrile	Methanol	Ethanol
AAB	384	386	388
MAB	400	402	404
DMAB	412	410	415
2MeDMAB	418	415	412
3'MeDMAB	410	408	406

있으며 520nm 부근에서 미소한 흡수가 보이나 착물형성에는 영향이 미치지 못할 정도로 흡광도가 적은 것을 확인하였다.

AAB, MAB, DMAB, 2MeDMAB 및 3'MeDMAB가 acetonitrile, methanol 및 ethanol 용매중에서 얻은 흡수스펙트럼의 λ_{max} 는 Table 1과 같다. AAB와 MAB 및 DMAB가 유전상수와 dipolemoment가 감소함에 따라 장파장쪽으로 이동하였으며 2MeDMAB 및 3'MeDMAB는 반대로 단파장쪽으로 이동함을 볼 수 있다. AAB

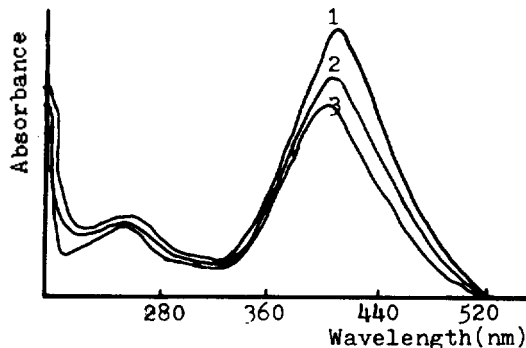


Fig. 2. Absorption spectra of DMAB in various solvents at 25°C. 1: acetonitrile. 2: methanol. 3: ethanol.

Table 2. Absorption maxima (λ_{max}) of complexes in various solvents at 25°C (nm)

Complex	Acetonitrile	Methanol	Ethanol
Fe(III)-AAB	498	500	486
Fe(III)-MAB	506	508	502
Fe(III)-DMAB	514	516	512
Fe(III)-2MeDMAB	512	514	514
Fe(III)-3'MeDMAB	518	518	516
Mn(II)-AAB	—	500	496
Mn(II)-MAB	—	510	504
Mn(II)-DMAB	—	518	516
Mn(II)-2MeDMAB	—	516	514
Mn(II)-3'MeDMAB	—	522	518

구조의 $-NH_2$ 기 부분에 치환된 CH_3 기의 증가와 2-methyl 치환과 3'-methyl 치환효과에 따른 electron donating에 따라 AAB, MAB, 3'MeDMAB, DMAB 및 2MeDMAB 순으로 장파장쪽으로 이동함을 알 수 있으며 *p*-aminoazobenzene과 그 유도체의 pK_b 값^{29,30}과 일치함을 알 수 있다. Fig. 2에는 각 용매에서 얻은 DMAB의 스펙트럼을 나타내었다.

착물들의 흡수스펙트럼

(1) 착물의 흡수스펙트럼: 각 용매에서 Fe(III) 및 Mn(II)과 노란색의 donor에 의하여 생성되는 착물은 붉은색 용액으로 되었으며 acceptor-donor 착물의 형성을 짐작할 수 있다^{31,32}. Table 2에 나타낸 착물의 λ_{max} 를 보면 용매의

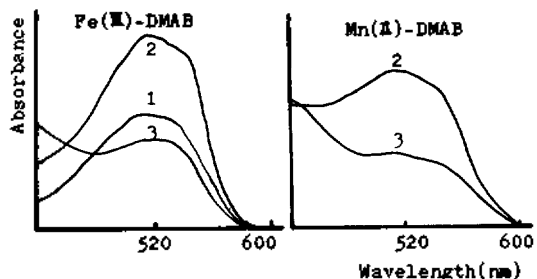


Fig. 3. Absorption spectra of complex in various solvents at 25°C. 1: acetonitrile. 2: methanol. 3: ethanol.

극성이 커짐에 따라 대개 장파장쪽으로 이동하고 있는 현상은 바닥상태와 들뜬 상태가 모두 안정화되지만 들뜬 상태에서 배위구조의 기여로 더 큰 극성을 띄게 되므로 더욱 안정화되어 bathochromic shift 한다고 생각할 수 있다. Fig. 3 에는 각 용매에서 얻은 Fe(III)-DMAB 및 Mn(II)-DMAB 착물의 스펙트럼을 나타내었다.

(2) 극대흡수파장에 대한 donor의 염기도 및 methyl기의 치환효과: 착물의 λ_{max} 위치는 용매에 의하여 크게 영향을 받고 있으며 같은 용매에 이 donor의 methyl기가 치환됨에 따라 λ_{max} 가 장파장쪽으로 이동함은 methyl기의 전자주개효과에 의하여 donor는 염기도가 증가하고 methyl 치환기와 aromatic ring과의 상호작용에 의하여 AAB의 이온화퍼텐셜보다 높아지는 반면 착물은 methyl기의 치환수가 증가함에 따라 이온화퍼텐셜이 더 낮아 λ_{max} 가 장파장쪽으로 이동하게 된다고 생각된다.

(3) 극대흡수파장에 미치는 용매효과: 착물의 λ_{max} 와 용매의 유전상수 및 굴절율과의 관계는 유전상수가 큰 용매인 acetonitrile 및 methanol이 ethanol에 비하여 착물의 λ_{max} 가 bathochromic shift¹⁹하고 있다. 이는 생성된 착물의 들뜬 상태가 바닥상태보다 극성이 커지게 되며 극성이 큰 용매에 의하여 더 안정화되어 전이에너지가 적게 필요하기 때문인 것으로 생각되며 McRae²⁷가 제안한 용매의 굴절율함수 $\frac{n^2-1}{2n^2+1}$ 와 착물의 ν 에 대하여 검토한 결과 직선성을 나타내었다. 그리고 착물들의 $1/\lambda_{max}$ 와 굴절율과의

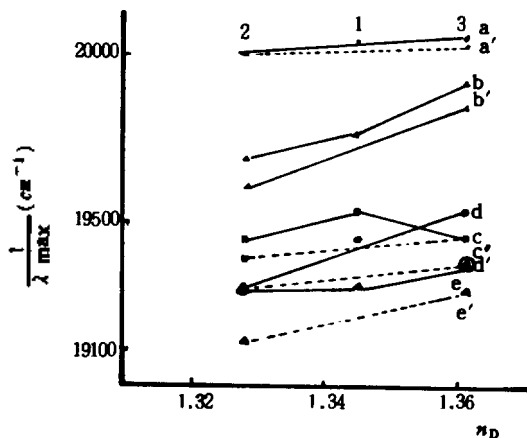


Fig. 4. Effect of refractive index (n_D) of solvent on $\frac{1}{\lambda_{max}}$ of complexes. 1: acetonitrile. 2: methanol. 3: ethanol. a: Fe(III)-AAB complex. a': Mn(II)-AAB Complex. b: Fe(III)-MAB. b': Mn(II)-MAB. c: Fe(III)-DMAB. c': Mn(II)-DMAB. d: Fe(III)-2MeDMAB. d': Mn(II)-2MeDMAB. e: Fe(III)-3'MeDMAB. e': Mn(II)-2MeDMAB.

관계를 Fig. 4에 나타낸 결과 최대극대흡수를 보여주는 용매는 굴절율 n_D 가 1.3281인 methanol임을 알 수 있다.

(4) 착물의 조성비측정: 각 용매에서 Fe(III)과 Mn(II)의 농도는 일정하게 하고 donor의 농도를 다르게 하여 얻은 착물의 최대흡수가 구성성분에 의하여 영향을 받지 않으며 장파장쪽에서 나타내도록 하는 몰비방법²³과 같은 농도의 acceptor와 donor를 여러가지 부피비로 혼합하여 전체부피를 일정하게 하는 연속변화방법²⁴에 의하여 측정한 결과 중 연속변화방법으로 얻은 결과를 Fig. 5에 나타내었으며 화학양론적으로 조성비가 1:1임을 알 수 있다.

착물의 안정성 및 열역학적성질

(1) 착물의 안정도상수 및 흡광계수의 측정: 각 용매에서 acceptor 및 donor와 착물들의 흡광도를 측정하여 Benesi-Hildebrand와 Drago-Rose 방법을 이용하여 구하였다. 각 온도에 따라 acetonitrile 용매에서 측정한 Fe(III)-DMAB

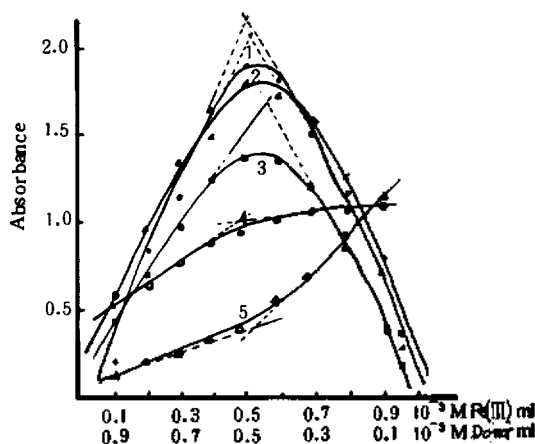


Fig. 5. Continuous variation plot of Fe(III)-donor complexes in acetonitrile at 25°C. 1: Fe(III)-AAB. 2: Fe(III)-MAB. 3: Fe(III)-DMAB. 4: Fe(III)-2MeDMAB. 5: Fe(III)-3'MeDMAB.

착물에 대한 결과를 Fig. 6에 나타내었으며 좋은 직선이 얻어지므로 1:1 착물이 형성됨을 알 수 있다.

그리고 Fe(III)-donor와 Mn(II)-donor 착물의 안정도상수와 몰흡광계수를 Table 3에 나타내었다. 안정도상수는 Fe(III)-donor 착물에서 용매의 극성이 감소하고 온도가 상승함에 따라 감소하고 있으며 $K=10^2 \sim 10^4$ 을 나타내고 있다. 이는 기체상태의 생성엔탈피외에 donor와 acceptor의 solvation 에너지의 합과 착물의 solvation 에너지 차 만큼 더 필요하게 되며, 착물의 생성에서 용매의 극성에 따른 엔트로피의 변화가 형성엔탈피변화 효과에 비해 작기 때문에 용매의 극성이 크면 클수록 평형이 착물의 생성방향으로 이동하여 안정도상수가 커지게 됨을 알 수 있다. 이와 반대로 Mn(II)-donor 착물에서 $K=0.1 \sim 1$ 임은 d^5 전이원소중 CFSE가 없는 관제로 착물형성이 불안정하여 에너지가 더 필요함을 나타내고 있다.

몰흡광계수가 Fe(III)-donor 착물에서 $\sim 10^4$, Mn(II)-donor 착물에서 $\sim 10^3$ 은 그 생성속도와 흡광도에도 Fe(III)와 Mn(II)이 용매의 영향을 받고 있음을 짐작할 수 있으며 acceptor-donor 착물들의 몰흡광계수가 $10^3 \sim 10^5$ l/mol·cm 임과

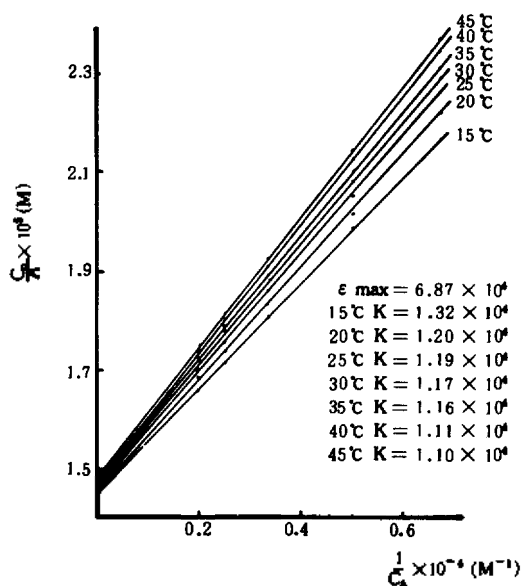


Fig. 6. Benesi-Hildebrand plot of Fe(III)-DMAB complex in acetonitrile at various temperatures. ($\lambda_{max}=514nm$).

잘 일치하고 있다³¹.

그리고 착물과 각 성분사이의 평형의 위치변화는 용매가 자유 donor 및 acceptor와 착물을 solvation시키는 능력에 따라 달라짐으로 Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 용매의 극성이 증가함에 따라 안정도상수가 증가하는 것은 donor와 acceptor를 desolvation 시킴으로서 착물의 생성을 쉽게 하기 때문이라고 생각할 수 있으며, amino기에 methyl기가 치환됨에 따라 이온화 퍼텐셜이 낮아지며 전자주개성질에 의하여 염기도가 증가하기 때문에, 착물은 용매의 극성이 클수록 온도가 낮을수록 안정도상수가 커지며 methyl기가 치환됨에 따라 극성이 큰 용매와 동일한 온도에서 안정도상수가 증가하고 있다. 그러나 Mn(II)-donor 착물은 ethanol 용매에서 온도가 높아짐에 따라 안정도상수가 증가하고 있으며 hyperchromic shift 함을 확인할 수 있다. 이는 용매의 solvation과 용매-용질 상호작용이 acceptor와 donor 사이의 반응력보다 착물형성에 크게 영향을 미치고 있음을 짐작할 수 있다.

Table 3. Stability constants and molar absorption coefficients of complexes in various solvents and temperatures

Complex	Solvent	Stability constant (<i>K</i>)							ϵ_{\max}
		15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	
Fe(III)-AAB	CH ₃ CN	5.39×10 ⁴	4.39×10 ⁴	3.72×10 ⁴	3.29×10 ⁴	2.91×10 ⁴	2.75×10 ⁴	2.30×10 ⁴	4.51×10 ⁴
	CH ₃ OH	5.99×10 ³	4.69×10 ³	4.35×10 ³	4.04×10 ³	3.78×10 ³	3.40×10 ³	2.68×10 ³	1.39×10 ⁴
	C ₂ H ₅ OH	5.50×10 ²	5.29×10 ²	5.11×10 ²	4.82×10 ²	4.65×10 ²	4.55×10 ²	4.38×10 ²	9.35×10 ³
Fe(III)-MAB	CH ₃ CN	10.30×10 ⁴	8.25×10 ⁴	7.35×10 ⁴	6.70×10 ⁴	5.86×10 ⁴	5.41×10 ⁴	4.90×10 ⁴	5.73×10 ⁴
	CH ₃ OH	6.83×10 ³	6.56×10 ³	5.71×10 ³	5.20×10 ³	4.78×10 ³	4.33×10 ³	4.18×10 ³	2.08×10 ⁴
	C ₂ H ₅ OH	2.98×10 ²	2.79×10 ²	2.69×10 ²	2.59×10 ²	2.53×10 ²	2.43×10 ²	2.43×10 ²	1.86×10 ⁴
Fe(III)-DMAB	CH ₃ CN	1.32×10 ⁴	1.20×10 ⁴	1.19×10 ⁴	1.17×10 ⁴	1.16×10 ⁴	1.11×10 ⁴	1.10×10 ⁴	6.87×10 ⁴
	CH ₃ OH	5.94×10 ³	5.10×10 ³	4.89×10 ³	4.07×10 ³	3.72×10 ³	3.44×10 ³	3.41×10 ³	1.45×10 ⁴
	C ₂ H ₅ OH	2.73×10 ²	2.42×10 ²	2.44×10 ²	2.40×10 ²	2.38×10 ²	2.39×10 ²	2.33×10 ²	8.63×10 ³
Fe(III)-2MeDMAB	CH ₃ CN	2.26×10 ³	2.14×10 ³	2.06×10 ³	1.99×10 ³	1.93×10 ³	1.85×10 ³	1.73×10 ³	1.69×10 ⁵
	CH ₃ OH	1.68×10 ⁴	1.34×10 ⁴	1.22×10 ⁴	1.09×10 ⁴	0.97×10 ⁴	0.88×10 ⁴	0.79×10 ⁴	4.62×10 ⁴
	C ₂ H ₅ OH	2.90×10 ³	2.56×10 ³	2.48×10 ³	2.35×10 ³	2.27×10 ³	2.17×10 ³	2.11×10 ³	1.51×10 ⁴
Fe(III)-3'MeDMAB	CH ₃ CN	1.18×10 ³	1.10×10 ³	1.04×10 ³	1.01×10 ³	1.01×10 ³	1.00×10 ³	0.98×10 ³	2.25×10 ⁵
	CH ₃ OH	3.84×10 ³	3.52×10 ³	3.24×10 ³	2.98×10 ³	2.72×10 ³	2.54×10 ³	2.39×10 ³	2.40×10 ⁴
	C ₂ H ₅ OH	5.54×10 ²	5.26×10 ²	5.22×10 ²	5.16×10 ²	5.17×10 ²	5.08×10 ²	4.90×10 ²	2.84×10 ³
Mn(II)-AAB	CH ₃ OH	1.07	1.00	0.98	0.97	0.95	0.92	0.89	3.11×10 ³
	C ₂ H ₅ OH	2.67	2.84	2.91	3.16	3.32	3.28	3.33	2.03×10 ³
Mn(II)-MAB	CH ₃ OH	1.33	1.34	1.36	1.35	1.33	1.31	1.31	3.16×10 ³
	C ₂ H ₅ OH	1.08	1.11	1.17	1.23	1.23	1.27	1.27	4.42×10 ³
Mn(II)-DMAB	CH ₃ OH	2.55	2.25	2.19	2.12	2.12	2.10	2.01	2.02×10 ³
	C ₂ H ₅ OH	1.76	1.86	1.90	1.97	2.04	2.08	2.09	1.70×10 ³
Mn(II)-2MeDMAB	CH ₃ OH	0.17	0.15	0.15	0.14	0.14	0.14	0.13	5.11×10 ⁴
	C ₂ H ₅ OH	0.43	0.40	0.40	0.38	0.36	0.35	0.33	7.53×10 ³
Mn(II)-3'MeDMAB	CH ₃ OH	0.067	0.069	0.071	0.072	0.073	0.074	0.075	7.33×10 ⁴
	C ₂ H ₅ OH	0.49	0.52	0.53	0.54	0.55	0.57	0.60	3.45×10 ³

또한 donor의 amino기에 methyl기가 치환됨에 따라 λ_{\max} 가 증가하며 안정도상수가 증가하는 경향은 AAB의 구조에 변화가 없으므로 methyl기의 입체효과보다 전자주개 효과를 크게 하기 때문이며 벤젠핵의 2-methyl치환과 3'-methyl치환에서는 전자가 후자보다 그 효과가 크게 될 수 있다. 그러나 전자주개원자단이 치환되어 있더라도 그 위치와 크기가 다를 때 전자주개효과보다 입체효과에 따라 안정도상수³³와 λ_{\max} 가 감소하게 된다. 본 실험에서는 치환기의 위치에 따라 입체효과와 전자주개효과의

영향을 받는 범위에 속하며 AAB, MAB 및 DMAB는 전자주개효과에, 2MeDMAB와 3'MeDMAB는 입체효과에 따른 전자주개효과가 착물형성에 영향을 있음을 알 수 있다.

(2) 착물의 열역학적 성질 : 착물에 대한 엔탈피변화(ΔH°), 엔트로피변화(ΔS°) 및 자유에너지변화(ΔG°)가 착물의 성질이나 결합의 세기와 관계하더라도 안정도상수와 온도변화로부터 van't Hoff 식에 따라 계산하였다.

$$d \ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{R} d\left(\frac{1}{T}\right), \quad -\Delta G^\circ = RT \ln K$$

Table 4. Thermodynamic properties of complexes in various solvents

Complex	Thermodyn. propert.	CH ₃ CN	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
Fe(III)-AAB	-ΔH°	4.888	4.021	1.402
	-ΔG°	6.282	5.001	2.587
	-ΔS°	-4.598	-3.232	-3.908
Fe(III)-MAB	-ΔH°	4.318	3.248	1.253
	-ΔG°	6.696	5.161	3.355
	-ΔS°	-7.864	-6.318	-6.933
Fe(III)-DMAB	-ΔH°	1.040	3.572	0.698
	-ΔG°	5.646	5.034	3.310
	-ΔS°	-15.194	-4.821	-8.617
Fe(III)-2MeDMAB	-ΔH°	1.512	4.355	1.803
	-ΔG°	4.574	5.605	4.686
	-ΔS°	-10.100	-4.120	-9.510
Fe(III)-3'MeDMAB	-ΔH°	1.007	2.926	0.556
	-ΔG°	4.186	4.819	4.510
	-ΔS°	-10.490	-6.240	-15.160
Mn(II)-AAB	-ΔH°	—	0.937	-5.681
	-ΔG°	—	-0.021	0.676
	-ΔS°	—	3.163	-20.983
Mn(II)-MAB	-ΔH°	—	0.182	-1.140
	-ΔG°	—	0.173	0.106
	-ΔS°	—	0.027	4.098
Mn(II)-DMAB	-ΔH°	—	1.201	-1.063
	-ΔG°	—	0.470	0.404
	-ΔS°	—	2.412	4.849
Mn(II)-2MeDMAB	-ΔH°	—	1.286	-0.606
	-ΔG°	—	-1.157	-1.587
	-ΔS°	—	8.060	3.237
Mn(II)-3'-MeDMAB	-ΔH°	—	1.085	-1.081
	-ΔG°	—	-0.588	-0.368
	-ΔS°	—	5.517	2.350

(ΔH° : kcal/mol, ΔG° : kcal/mol, ΔS° : e. u.).

$$-\Delta S^\circ = \frac{\Delta G^\circ - \Delta H^\circ}{T}$$

각 착물에 대하여 $\log K$ 와 $\frac{1}{T}$ 에 따라 기울기를 구하여 ΔH° , ΔG° 및 ΔS° 를 계산하였으며 Table 4에 그 값을 정리하였다. Orgel 및 Mulliken²⁴에 의하면 앞에서 구한 안정도상수 및 열역학적인 상수만으로는 실험치 K 가 $\sum K_i$ 이므로 단일형태와 여러 형태의 conformation을 갖는 1:1 착물의 혼합체인지를 설명하기에 불충분하며, 결합력이 약한 착물에서는 각 성분의 회전자유도로 인하여 conformation이 다른 여러

형태의 착물이 형성될 수 있으며, 착물마다 생성엔탈피가 실험에서 구한 값에 다르므로

$$\Delta H^\circ = \frac{\sum \Delta H_i K_i}{K}$$

로 볼 수 있다. 또한 $\log K$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 그래프가 직선을 나타내기 위하여는 모든 형태의 1:1 착물은 온도에 무관한 같은 ΔH_i 값을 가져야 한다. 그리고 에너지가 다른 1:1 착물들이 존재한다면 $\epsilon_{\max} = \sum K_i \epsilon_i / K$ 는 온도에 따라 변하게 될 것이므로 $\log K$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 그래프가 일직선을 보이며 ϵ_{\max} 가 온도에 무관하므로 착물의 각 성분이 상당한 회전자유에너지를 가진

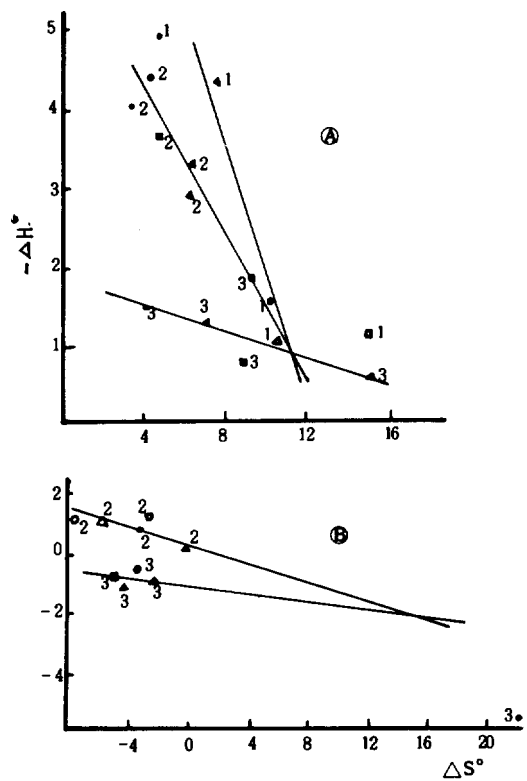


Fig. 7. Plot of $-\Delta H^\circ$ against, ΔS° for Mn(II)-donor and Fe(III)-donor complexes in various solvents. 1: acetonitrile. 2: methanol. 3: ethanol. donor: ● AAB ▲ MAB ■ DMAB ○ 2MeDMAB △ 3'MeDMAB. complex: ④ Fe(III)-donor. ⑤ Mn(II)-donor.

1:1 착물로 볼 수 있다.

각 착물의 ΔH° 값이 별로 크지 않은 것은 donor와 acceptor 결합이 약한 전형적인 값임을 알 수 있으며 용매의 극성이 큰 경우에는 그 값이 크다. Fe(III)-donor 착물은 $\Delta H^\circ < 0$ 이며 donor가 DMAB, 2MeDMAB 및 3'MeDMAB에서는 CH_3OH , CH_3CN 및 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 로 큰 값을 나타내고 있다. 특별히 Mn(II)-donor 착물에서는 ethanol인 경우 $\Delta H^\circ > 0$ 인 것은 온도상승에 따라 K 값이 상승하는 것으로 보아 착물형성에서 흡열반응의 현상이 일어나는 것으로 생각되며 methanol 용매에서는 $\Delta H^\circ < 0$ 인 것은 온도상승에

따라 K 값이 감소하는 것으로 보아 발열반응인 것으로 짐작할 수 있다. 이는 용매의 solvation과 관계되며 용매-용질상호작용이 K 값의 온도의존성에 크게 영향을 미치고 있기 때문인 것으로 생각된다.

또한 $\Delta G^\circ < 0$ 인 것은 donor 자체의 염기도와 용매의 극성에 따라 착물을 형성할 때 각 성분 분자들의 desolvation이 어렵기 때문에 평형의 위치가 생성분자들이 자유로이 존재하는 방향으로 기울어지므로 안정도상수가 1보다 커지기 때문이다.

ΔS° 는 Fe(III)-donor 착물에서 $\Delta S^\circ > 0$ 이며 acetonitrile에서 가장 크며 유전상수가 작아짐에 따라 증가하며 AAB, MAB, DMAB, 2MeDMAB 및 3'MeDMAB 순으로 착물은 그 값이 커지고 있다. 이것은 donor와 acceptor가 착물에 비하여 극성이 크며 용매의 solvation에 의한 자유도 효과가 커지므로 착물이 생성될 경우 donor 및 acceptor의 자유도회복과 착물생성에 의한 자유도손실의 차이 만큼 ΔS° 가 용매의 극성이 클수록 더욱 증가하므로 용매-용질의 상호작용에 의하여 착물의 안정성에 영향이 나타난다고 생각된다. 또한 Mn(II)-donor 착물에서는 $\Delta S^\circ < 0$ 인 것은 착물형성에서 용질-용매의 상호작용이 acceptor-donor 상호작용보다 크므로 온도가 상승함에 따라 용매의 solvation에 의한 자유도손실을 방지할 수 있는 경향을 나타내 주는 것으로 생각된다.

(3) ΔH° 와 ΔS° 의 관계: 여러 용매에서 같은 착물에 대한 $-\Delta H^\circ$ 와 ΔS° 의 상관관계를 볼 때 Fe(III)-donor 착물은 methanol 용매내에서 $-\Delta H^\circ > 0$ 가 크며 $\Delta S^\circ > 0$ 가 비교적 적은 범위내에서 안정된 착물이 형성되었으며 donor의 methyl기 치환효과와 용매에 따른 상대적인 변화가 안정성에 큰 영향을 받고 있으나 Mn(II)-donor 착물은 그 변화가 적은 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

그리고 일정한 용매에서 같은 acceptor와 각 donor의 methyl 치환으로 생기는 착물에 대한 $-\Delta H^\circ$ 와 ΔS° 과의 관계를 Fig. 7에 나타내었으며 Andrew와 Keefer³⁵가 나타낸 결과와 같이

Table 5. Molar conductance of complexes in various solvents
(temp. : $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, %deg. : 2, cell constant : 0.73)

acceptor	Donor	Complex	Solvent	Molar conductance ($\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)					
				Concentration (10^{-4}M)					
				0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Fe(III)			CH ₃ CN	125.20	104.30	96.93	94.00	90.40	89.33
	AAB		CH ₃ CN	49.00	24.70	16.07	14.35	11.56	8.77
	MAB		CH ₃ CN	60.25	30.10	24.67	20.30	20.76	18.60
	DMAB		CH ₃ CN	51.40	28.00	18.60	14.25	11.48	8.63
	2MeDMAB		CH ₃ CN	44.42	23.80	15.47	12.45	9.40	8.13
	3'MeDMAB		CH ₃ CN	39.60	21.40	14.20	12.20	9.60	8.67
		Fe(III)-AAB	CH ₃ CN	105.80	101.50	98.80	96.50	96.00	95.70
		Fe(III)-MAB	CH ₃ CN	123.60	112.90	104.33	102.00	96.00	92.33
		Fe(III)-DMAB	CH ₃ CN	141.60	117.75	102.27	95.80	92.00	91.67
		Fe(III)-2MeDMAB	CH ₃ CN	120.20	103.90	100.18	99.00	98.80	97.30
		Fe(III)-3'MeDMAB	CH ₃ ON	123.20	103.00	101.93	99.50	100.80	100.00
	Fe(III)			CH ₃ OH	249.20	198.00	182.67	169.50	164.00
AAB			CH ₃ OH	73.44	42.50	32.60	13.50	8.52	59.97
MAB			CH ₃ OH	35.38	21.40	15.00	8.22	17.68	16.30
DMAB			CH ₃ OH	28.24	13.61	19.73	16.65	16.56	8.03
2MeDMAB			CH ₃ OH	33.02	17.13	11.90	9.45	7.92	6.87
3'MeDMAB			CH ₃ OH	28.24	13.39	8.67	7.24	6.22	5.89
		Fe(III)-AAB	CH ₃ OH	297.40	212.00	204.67	201.00	196.80	190.33
		Fe(III)-MAB	CH ₃ OH	234.00	262.00	222.70	220.50	216.40	211.70
		Fe(III)-DMAB	CH ₃ OH	226.80	224.00	232.00	227.00	222.00	218.00
		Fe(III)-2MeDMAB	CH ₃ OH	187.40	186.00	171.33	165.00	156.40	152.33
		Fe(III)-3'MeDMAB	CH ₃ OH	197.60	181.10	163.30	158.00	147.20	141.33
Fe(III)				C ₂ H ₅ OH	33.86	31.80	31.73	30.70	29.56
	AAB		C ₂ H ₅ OH	22.78	11.60	7.83	5.83	4.81	4.04
	MAB		C ₂ H ₅ OH	23.88	11.87	8.08	5.91	4.93	4.06
	DMAB		C ₂ H ₅ OH	23.36	12.79	7.86	5.96	4.65	4.06
	2MeDMAB		C ₂ H ₅ OH	24.48	12.15	8.18	6.08	4.90	4.09
	3'MeDMAB		C ₂ H ₅ OH	23.14	11.68	7.81	6.12	4.86	3.98
		Fe(II)-AAB	C ₂ H ₅ OH	66.60	52.70	47.73	44.70	43.20	41.80
		Fe(III)-MAB	C ₂ H ₅ OH	63.60	54.10	50.00	47.20	45.36	43.60
		Fe(III)-DMAB	C ₂ H ₅ OH	65.60	50.90	48.20	37.70	35.52	32.90
		Fe(III)-2MeDMAB	C ₂ H ₅ OH	64.80	53.40	48.00	44.15	41.88	39.20
		Fe(III)-3'MeDMAB	C ₂ H ₅ OH	64.20	54.20	47.93	43.55	40.28	38.07
	Mn(II)			CH ₃ OH	183.40	139.10	132.00	128.00	123.60
		Mn(II)-AAB	CH ₃ OH	187.40	161.20	148.00	139.00	109.67	128.33
		Mn(II)-MAB	CH ₃ OH	138.80	160.70	146.67	138.50	110.33	127.33
		Mn(II)-DMAB	CH ₃ OH	184.60	159.20	148.00	139.00	111.00	127.67
		Mn(II)-2MeDMAB	CH ₃ OH	189.80	161.40	148.67	139.00	110.67	128.33
		Mn(II)-3'MeDMAB	CH ₃ OH	189.20	161.90	147.33	140.00	110.67	129.00

Mn(II)		C ₂ H ₅ OH	33.20	23.80	24.60	24.90	24.48	24.13
	Mn(II)-AAB	C ₂ H ₅ OH	54.00	42.10	37.60	34.40	32.60	31.03
	Mn(II)-MAB	C ₂ H ₅ OH	53.80	42.00	37.00	34.35	32.36	31.10
	Mn(II)-DMAB	C ₂ H ₅ OH	52.20	41.70	37.47	34.10	32.24	31.07
	Mn(II)-2MeDMAB	C ₂ H ₅ OH	54.00	42.30	37.73	34.45	32.60	31.27
	Mn(II)-3'MeDMAB	C ₂ H ₅ OH	53.40	42.30	37.80	34.15	33.32	31.23

일정한 점에서 만나는 것을 볼 수 있다. 이것으로부터 용매의 영향을 받지 않는 어떤 가상적인 구조를 가진 착물을 생각할 수 있으며 $-\Delta H^\circ$ 와 ΔS° 는 Fe(III)-donor 착물에서 0.9와 11, Mn(II)-donor 착물은 -2와 16 정도임을 알 수 있다. 이 때 $-\Delta H^\circ$ 는 ΔS° 에만 관계되며 엔트로피변화에 가장 큰 영향을 주는 것이 용매의 desolvation이라 한다면 엔트로피변화도 용매의 desolvation에만 관계되리라고 생각된다.

(4) 착물에 대한 등속도관계: 일반적으로 ΔH 와 ΔS 는 반응계열에서 비례하므로³⁶ $\Delta H = \beta \Delta S$ 관계는 상호메카니즘이 하나일 때 $\partial \Delta G = \beta \left(1 - \frac{T}{\beta}\right) \partial \Delta S$ 가 적용되므로 상대적인 반응성 혹은 평형의 반전온도인 isokinetic temperature β 가²⁵ Fig. 7의 모든 경우 실험온도 $T \cong 300 + 15$ 보다 낮으므로 반응속도 및 평형이 주로 용매효과에 기인하는 entropy 조절현상으로, 특히 Mn(II)-AAB와 Mn(II)-DMAB는 T 보다 높은 상태이므로 착물형성에 전자효과에 기인하는 enthalpy 조절현상으로 생각된다.

전기화학적 성질과 착물구조의 특성

(1) acceptor, donor 및 착물의 몰전도도 측정: 각 용매와의 반응 및 용매내에서 해리하는 거동을 알기 위하여 몰전도도를 측정함 결과 Table 5에 나타내었다. donor와 acceptor의 몰전도도는 농도가 묽을 때 그 합은 착물의 값과 비슷하며 Fe(III)-donor 착물은 acetonitrile에서 90~120, methanol에서 140~200, ethanol에서 40~70 ohm⁻¹.cm².mol⁻¹이며 Mn(II)-donor 착물은 methanol에서 105~180, ethanol에서 24~55 ohm⁻¹.cm².mol⁻¹를 나타내므로 Geary²⁶의 연구결과와 비교하면 반응물 및 착물들은 부분적으로 해리하는 1:1 전해질로 행동함을 알 수 있다.

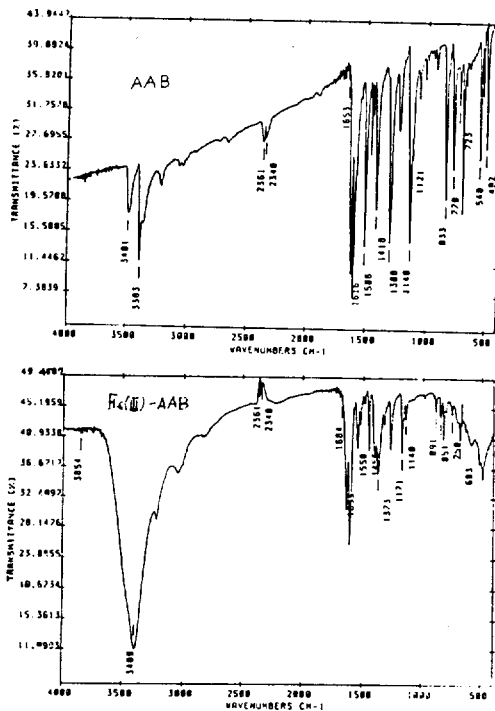


Fig. 8. IR spectrum of AAB and Fe(III)-AAB complex.

(2) 적외선스펙트럼: AAB와 Fe(III)-AAB 착물에 대한 스펙트럼을 Fig. 8에 나타내었다. 또한 조성비가 밝혀진 착물의 성질과 구조를 관찰하기 위하여 착물의 스펙트럼을 donor에 대한 스펙트럼과 비교하여 해석한 결과 착물들의 스펙트럼은 ν_{NH} 가 3,400cm⁻¹ 근처에서 강하고 예리하며 1,700~700cm⁻¹에서 donor 작용기의 ν 및 δ 가 착물이 형성됨에 따라 단파장방향으로 이동하였다. 이것은 acceptor의 electron withdrawing effect와 아미노기에 치환된 methyl기의 영향으로 분자전체에 전자가 비편재화하는데

mesomerie effect 보다 acceptor 와 donor 에 치환된 methyl 기의 inductive effect 가 큰 것으로 생각된다. 그리고 Fe(III)-donor 와 Mn(II)-donor 착물에서 donor 가 AAB, MAB, DMAB, 2MeDMAB 및 3'MeDMAB 순으로 장파수쪽으로 이동하는 경향이 나타났다.

결 론

Fe(III) 및 Mn(II)과 p-aminoazobenzene 및 4종의 유도체와 반응하여 형성된 착물을 acetonitrile, methanol 과 ethanol 용매중에서 검토한 결과 acceptor-donor 분자사이의 작용에 의하여 형성된 붉은 색을 띤 착물이었다. methyl 기 치환에 따른 donor 의 염기도는 AAB, MAB, 3'MeDMAB, DMAB 및 2MeDMAB 순으로 증가하며 극대흡수파장은 유전상수가 큰 용매일수록 그리고 protic solvent 에서 bathochromic shift 하고 있으며 최대극대흡수를 나타내는 용매는 n_D 가 1.3281 인 methanol 이었다. 그리고 착물의 조성비는 1:1 이며 용액중에서 물전도도가 40~200ohm⁻¹·cm²·mol⁻¹ 임으로 부분적으로 해리하는 1:1 전해질처럼 행동하였다. Fe(III)-donor 착물에서는 안정도상수가 10²~10⁴, 몰흡광계수는 ~10⁴/mol·cm 이며 Mn(II)-donor 착물에서는 안정도상수가 0.1~1, 몰흡광계수는 ~10³/mol·cm 이었다. 또한 isokinetic temperature β 를 고려한 결과 반응속도 및 평형이 주로 용매효과에 기인하는 entropy 조절현상이었으며 벤젠핵과 아미노기에 치환된 methyl 기의 inductive effect 와 donor 의 전자주게효과에 따라 형성된 착물, 즉 ligand-to-metal charge transfer complex 이라고 짐작된다.

감사. 본 연구는 1987년도 문교부 학술연구조성비(일반과제)지원으로 이루어진 것으로 이에 감사사를 드립니다.

인 용 문 헌

- I. Gemzova and V. Jehlicka, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **37**(11), 3994 (1972).
- F. Wolf, U. Koch and S. Keil, *Melliand Textilber. Int.*, **54**(1), 61 (1973).
- E. Uhlemann and F. Dietze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **353**(1-2), 26 (1967).
- N. N. Kharabaev, V. A. Kagan, O. A. Osipov and I. I. Zakkarov, *Teor. Eksp. Khim.*, **12**(3), 398 (1976).
- N. F. Lisenko, E. N. Dolzhnikova, G. S. Petrova and E. N. Tsvatkov, *Zh. Anal. Khim.*, **34**(2), 256 (1979).
- M. Shimomura and T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5175 (1987).
- C. L. Forber, E. C. Kelusky, N. J. Bunce and M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5884 (1985).
- P. Neta and H. Levanon, *J. Phys. Chem.*, **81**(24), 2288 (1977).
- S. J. Yeh and H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3279 (1959).
- Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, P. A. Grutsch, M. Santhanam, and C. Kutal, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8153 (1985).
- 민홍기, 정경숙 "한국생활과학연구원 논문집", **37**, 195 (1987).
- E. S. Kim, *Ph. D. Thesis, Jeonbuk National Univ.*, (1984).
- E. S. Kim, *Kunsan National Univ., Theses Collect.*, **11**, 319 (1985).
- E. S. Kim, *Kunsan National Univ. Theses Collect.*, **12**, 153 (1986).
- R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 811 (1952).
- G. Briegleb and J. Czekalla, *Angew. Chem.*, **72**, 401 (1960).
- M. W. Hanna and D. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5358 (1968).
- H. B. Friedrich and W. B. Person, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2161 (1966).
- P. H. Emslie and R. Foster, *Rec. Trav. Chem.*, **84**, 255 (1965).
- H. Kainer, D. Bijl and A. C. Rose-Innes, *Naturwiss.*, **41**, 303 (1954).
- H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).
- N. J. Rose and R. S. Drago, *J. Amer. Chem.*

- Soc.*, **81**, 6138 (1959).
23. J.H. Yoe and A.L. Jone, *Ind. Eng. Chem. Anal. Edit.*, **16**, 111 (1944).
24. W.C. Vosburgh and G.R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 437 (1941).
25. J.E. Leffler, *J. Org. Chem.*, **31**, 533 (1966).
26. W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
27. E.G. McRae, *J. Phys. Chem.*, **61**, 562 (1957).
28. E.M. Voigt, *J. Phys. Chem. Ithaca.*, **70**(2), 598 (1966).
29. Reginald P.T. Tomkins and Orest Popovych, "Nonaqueous Solution Chemistry" p. 50, Wiley-Intersci, Pub., Newyork, 1981.
30. A.D. James and B.H. Robinson, *J. Chem. Soc. Faraday Transact. I*, **74**(1), 10 (1978).
31. A.B.P. Lever, *J. Chem. Educ.*, **51**(9), 612 (1974).
32. Michael R.J. Dack, *J. Chem. Educ.*, **50**(3), 169 (1973).
33. R. Foster and C.A. Fyfe, *J. Chem. Soc.*, (B), 926 (1966).
34. L.E. Orgel and R.S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4839 (1957).
35. R.M. Keefer and L.J. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2164 (1955).
36. J.E. Leffler, *J. Org. Chem.*, **20**, 1202 (1955).