

## 아세토니트릴 용매 중에서 Copper-1-(2-Thiazolylo)- 2-naphthol 착물의 전기화학적 거동

張俊雄<sup>†</sup> · 李興洛 · 朴泰明 · 徐武龍\*

경북대학교 자연과학대학 화학과

\*경상대학교 자연과학대학 화학과

(1991. 3. 25 접수)

## Electrochemical Behaviors of Copper-1-(2-Thiazolylo)- 2-naphthol Complex in Acetonitrile

Zun Ung Bae<sup>†</sup>, Heung Lark Lee, Tae Myung Park, and Moo Lyong Seo\*

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

(Received March 25, 1991)

**요약.** 비양성자성용매인 아세토니트릴 중에서 Copper-1-(2-thiazolylo)-2-naphthol(이하 Cu(II)-TNA 으로 줄임) 착물의 전기화학적 성질을 조사하였다. 착물의 직류폴라로그래프으로부터 환원전류의 유형과 가역성 및 양성자 주체인 물의 첨가에 따른 영향을 검토하였다. 그리고 환원반응에 관여한 전자수는 일정전위 전기분해법으로 구하였다. 또 일정전위 전기분해한 전해생성물의 UV-Vis Spectrum으로부터 전해생성물을 확인하였다. 이상의 실험 결과로부터 아세토니트릴 용매 중에서 Cu(II)-TAN 착물은 3단계의 환원과정을 거쳐 최종적으로 아민화합물이 됨을 알았다. 이 때 1단계 환원과정에서는 anion radical이 생성되는 과정이고, 2단계 환원과정에서는 dianion이 생성되는 과정이다. 또 1단계와 2단계의 환원과정은 모두 가역성이 좋은 편이었으나 3단계 환원과정은 가역성이 매우 나쁜 편이었다. 또한 각 단계의 환원전류는 확산 지배적이었다.

**ABSTRACT.** The electrochemical behaviors of copper-1-(2-thiazolylo)-2-naphthol [Cu(II)-TAN] complex in acetonitrile (AN) solution have been investigated by the use of polarography, controlled potential coulometry and UV-Vis spectroscopy. Cu(II)-TAN complex exhibit three reduction waves at  $-0.91$  V,  $-1.34$  V and  $-1.65$  V vs. S.C.E. in acetonitrile solution containing  $5.0 \times 10^{-3}$  M tetraethylammonium perchlorate. Every reduction wave is diffusion controlled. The first reduction wave is considerably reversible and this process is attributed to the formation of anion radical. The second reduction process to the dianion is followed by a chemical reaction producing a complex of hydrazo complex. The third reduction process produce Cu (Hg) amalgam and amine compound.

### 서 론

유기킬레이트 시약인 아조화합물에 대한 전기화학적인 연구는 여러 연구자들에 의하여 발표되었다<sup>1-6</sup>. 그리고 아조화합물의 전기화학적 성질을 이용하여 미량금속을 정량한 연구도 많이 발표되었다<sup>7,8</sup>. 그러나 아조화합물의 금속착물에 대한 전기화학적 반응에 대한 연구는 많지 않다. 수행된 연구도 대부분

본이 수용액이나 알코올 용액 또는 물-알코올 혼합 용매 등의 양성자성용매 중에서 수행되었다<sup>9</sup>. 본 연구실에서는 양성자성용매가 아닌 비양성자성용매 중에서 이들 유기킬레이트 시약, 특히 아조화합물의 전기화학적 거동을 조사하고 있다. 곧 본인 등은 아조기의 치환체가 달라짐에 따라 아조화합물의 전기화학적 환원 메카니즘이 어떻게 달라지는가를 풀

라로그래프적 방법으로 연구해 왔다<sup>10-14</sup>. 본 논문에서는 아세토니트릴용매 중에서 Cu(II)-TAN 착물의 전기화학적 성질을 직류플라로그래프법으로 조사하고 정전위전해법으로 반응에 관여한 전자수를 구하였다. 또 전해생성물을 UV-Vis spectrum으로 확인하여 Cu(II)-TAN 착물의 환원 메카니즘을 규명하고자 한다.

## 실 험

**시약.** 용매인 아세토니트릴과 지지전해질로 쓴 tetraethylammonium perchlorate (TEAP)의 합성 및 정제방법은 Coetzee<sup>15</sup> 방법에 따랐다. 반응물질로 쓴 TAN은 Fluka Co.로부터 구한 특급시약을 그대로 썼고, Cu(II)는 과염소산염을 이용하였으며, Cu(II)-TAN 착물은 Kurahashi<sup>16</sup> 방법에 따라 합성하고 확인하였다.

**장치.** 플라로그래프의 측정에는 Yanaco P8-D type polarograph를 썼다. 적하수은전극의 모세관 특성은 가전압 0 volt vs. S.C.E.와 수은주 높이, 165 cm에서  $5.0 \times 10^{-3} M$  TEAP만 들어 있는 acetonitrile 용액 중에서 수은 유출속도,  $m = 1.6 \text{ mg/sec}$ 이고 수은방울수명,  $\tau = 4.37 \text{ sec}$  이었다. 플라로그래프 측정용기와 3전극의 구성은 전보<sup>10</sup>와 같다. 또 일정전위 전기분해시 작업전극으로는 Hg-pool을 이용하였으며, 기준전극으로는 S.C.E.를 이용하였으며, 보조전극으로는 백금선을 사용하였다. 그리고 일정전위 전기분해장치로는 Yanaco P8-D type polarograph를 썼으며, UV-Vis spectrum의 측정에는 Simadzu UV-210A Double Beam Spectrophotometer를 썼다. 플라로그래프를 측정하기 전에 잘 정제된 질소로 용액을 탈산소화시켰으며 측정 도중에도 질소를 용액 위로 계속 통과시켰다.

## 결과 및 고찰

**직류 플라로그래프.** AN용매 중에서 Cu(II)-TAN 착물의 플라로그래프를 0 ~ -2.0 volts vs. S.C.E.의 가전위범위에서 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 지지전해질로서는 사급암모늄염인 TEAP를 썼으며, G.O로 나타낸 선은 galvanic current가 zero인 점을 나타낸다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이

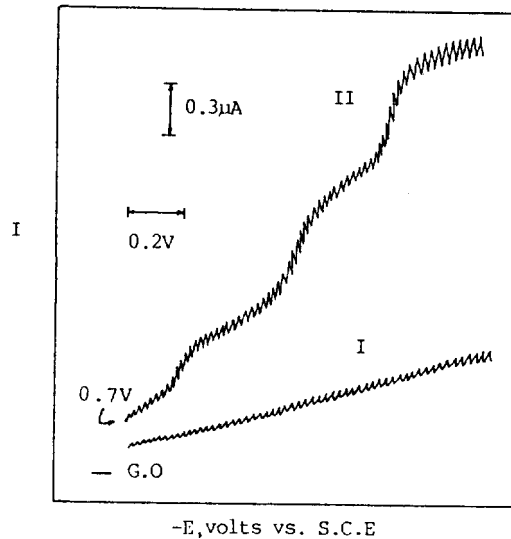


Fig. 1. The DC polarograms of  $5.0 \times 10^{-3} M$  Cu(II)-TAN complex (II) and residual current (I) in  $5.0 \times 10^{-3} M$  TEAP-AN solution at  $25^\circ C$ .

Cu(II)-TAN 착물은 AN용매 중에서 3개의 양호한 환원과를 나타내었다. 곧 Cu(II)-TAN은 비양성자성용매인 AN용매 중에서 3단계의 환원과정을 거침을 알 수 있다. 아조화합물의 환원반응 메카니즘은 용매의 종류, 용액의 액성 및 치환기의 종류에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다<sup>17-19</sup>. 이것은 AN과 같은 비양성자성용매 중에서 anion radical이 안정해지기 때문이다. 지금까지 연구보고된 양성자성용매 중에서 아조화합물의 착물의 환원 메카니즘은 중간 단계인 anion radical 생성단계를 거치지 않고, 바로 hydrazo 화합물의 착물이 되든지, 또는 환원이 더욱 진행되어 유리금속과 아민화합물로 된다고 보고하고 있다<sup>9</sup>. 본 연구의 결과를 보면 양성자성용매의 경우보다 한 단계 환원과정을 더 거치는 것으로 보아 AN용매 중에서는 중간 단계인 anion radical이 비교적 안정하게 존재하는 것으로 추측된다. Fig. 1의 플라로그래프로부터 Cu(II)-TAN의 각 환원과의 반과전위( $E_{1/2}$ )와 확산전류( $i_d$ )의 값을 구하여 Table 1에 나타내었다.

**환원전류의 유형.** Cu(II)-TAN 착물의 플라로그래프로부터 각 환원과의 환원전류가 어떤 유형인가를 알아보기 위하여 수은통 높이의 평방근( $h^{1/2}$ )과 환원전류의 비례성, 환원전류에 대한 온도계수 및

Table 1. DC polarographic half wave potentials ( $E_{1/2}$ ) and diffusion currents ( $i_d$ ) of  $5.0 \times 10^{-5} M$  Cu(II)-TAN complex in acetonitrile solution at 25°C

Reduction step	$E_{1/2}$ (volts vs. S.C.E.)	$i_d$ ( $\mu A$ )
1st wave	-0.91	0.26
2nd	-1.34	0.39
3rd	-1.65	0.54

Table 2. The temperature coefficients of DC polarographic currents of  $5.0 \times 10^{-5} M$  Cu(II)-TAN complex in acetonitrile solution

Reduction step	Temp. coeff. ( $1/i \times di/dt$ ) (%)	Temp. range (°C)
1st wave	1.7	
2nd	2.1	10~25
3rd	2.3	

Cu(II)-TAN 착물의 농도와 환원전류의 비례성 등을 조사하여 그 결과를 각각 Table 2와 3 및 Fig. 2에 나타내었다. 이상의 결과를 종합해 보면 각 환원파의 전류가  $h^{1/2}$ 에 비례하고 온도계수의 값이 2.0% 근처이며, 또 측정 농도범위( $4.0 \times 10^{-5} M \sim 7.0 \times 10^{-5} M$ )에서 환원전류가 Cu(II)-TAN 착물의 농도에 비례하는 것으로 보아 세 개의 환원파 모두가 확산지배적임을 알 수 있다<sup>20,21</sup>.

**일정전위 전기분해.** 각 환원단계에 관여하는 전자수를 구하기 위하여 Cu(II)-TAN 착물의 AN 용액을 다음과 같이 일정전위 전기분해 하였다. 곧 일정한 농도의 Cu(II)-TAN 착물을 포함하는 AN 용액을 전해용기에 넣고 미리 AN용매를 포화시킨 질소를 통과시키면서 일정전위에서 전기분해 하였다. 전기분해 전위는 각 환원파가 plateau를 나타내는 전위로 하였다. 곧 제 1파와 제 2파, 그리고 제 3 파가 plateau를 나타내는 전위인 -1.2 volt, -1.5 volt와 -1.8 volt에서 일정 시간 동안 전기분해 한다. 이 때 전기분해하기 전과 후의 파고를 측정하여 이 값( $i_d$ )을 다음 식에 적용하여 각 환원반응에 관여하는 전자수를 구하였다<sup>22</sup>.

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

여기서  $M$ 은 반응물질의 분자량(g),  $F$ 는 Faraday

Table 3. DC polarographic  $i_d/h^{1/2}$  ( $\mu A/cm^{1/2}$ ) values of  $5.0 \times 10^{-5} M$  Cu(II)-TAN complex in acetonitrile solution at 25°C

$h$ (cm)	$i_d/h^{1/2}$ ( $\mu A/cm^{1/2}$ )		
	1st wave	2nd wave	3rd wave
65	0.032	0.045	0.067
60	0.031	0.041	0.069
55	0.031	0.044	0.069
50	0.030	0.045	0.067

$h$ ; the height of mercury head.

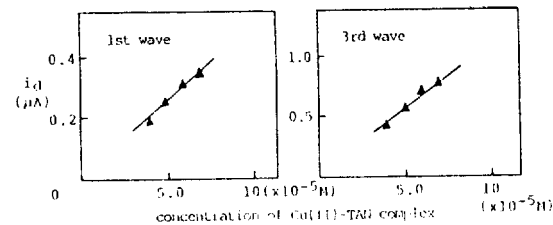


Fig. 2. The relationship between diffusion currents ( $i_d$ ) and concentration of Cu(II)-TAN complex.

상수,  $i_0$ 와  $i_t$ 는 전기분해 하기 전후의 확산전류값(A),  $V$ 는 전해액량(L),  $C$ 는 반응물질의 초기농도(g/L)이다. 이 때 같은 실험조건에서 지지전해질만 포함된 용액을 같은 전위에서 같은 시간 동안 전기분해한 다음 바탕전류값을 구하여 전류값을 보정하였다. 이 실험결과, Cu(II)-TAN 착물의 환원반응에 있어서 제 1단계와 제 2단계에 관여하는 전자수는 각각 1개 이었고, 제 3단계에 관여하는 전자수는 4개이었다.

**환원파의 가역성.** AN 중에서 착물의 각 환원파의 가역성을 다음과 같이 조사하였다. 곧 각 환원파의 반파전위 주위의 가전압( $E$ ) 변화에 따른 환원전류값( $i$ )을 구하고 또 각 환원파의 확산전류( $i_d$ ) 값을 이용하여, 가전압( $E$ )과  $\log(i - i_d)/i$ 를 plot 한다. 이 plot에서 기울기값을 구하였던 바, 각각 75, 86, 57 mV로 나타났다. 이와 같은 결과는 위의 실험에서 구한 1단계나 2단계에서 Cu(II)-TAN 착물의 환원이 anion radical과 dianion이 생성되는 1전자 환원과정임을 전제할 때, 가역성이 비교적 좋은 편이라 할 수 있다. 그러나 3단계의 경우, 4전자 환원과정임을 고려할 때, 환원파의 가역성은 매우 나쁜 편이다.

**물 첨가에 따른 환원파의 변화.** 비양성자성용매 중에서 양성자 주체인 물을 첨가했을 때 Cu(II)-TAN 착물의 각 환원파가 변하는 모양을 조사하여

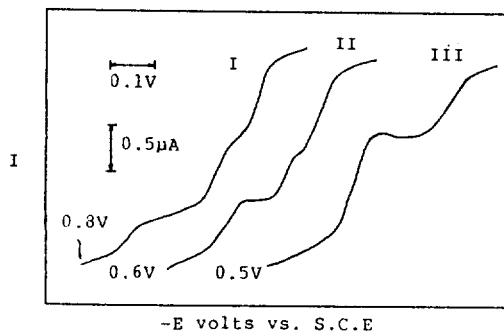


Fig. 3. The change of DC polarograms of  $5.0 \times 10^{-5} M$  Cu(II)-TAN complex in  $5.0 \times 10^{-3} M$  TEAP-AN solution by adding water.

Water contents: I=0, II=0.1, III=1.0 (ml) initial AN solution volume: 5 ml. Arabic figures are initial potential.

Cu(II)-TAN 착물의 환원반응 과정에 anion radical이 존재하는지를 다음과 같이 조사하였다. 곧  $5.0 \times 10^{-5} M$ 의 Cu(II)-TAN 착물이 포함된 5 ml의 AN 용액을 플라로그래프용 전해용기에 넣고 여기에 증류수를 소량씩 첨가하면서 측정된 플라로그래프의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 증류수의 첨가량이 증가함에 따라 3개의 환원파의 반파전위가 보다 양전위쪽으로 이동하며 제 2파의 파고가 감소하고 그 감소량만큼 제 1파의 파고가 증가함을 알 수 있고, 결국 1파나 2파는 합쳐진다. 이와 같은 실험결과는 여러 연구자<sup>22,23</sup>들의 결과와도 잘 일치하며 이것은 제 1단계의 환원 생성물이 anion radical이라는 증거가 된다.

**환원생성물의 UV-Vis Spectrum.** 위에서 제안한 환원반응메카니즘을 확인하기 위하여 일정농도의 Cu(II)-TAN 착물 용액 10 ml를 전해용기에 넣고 3번째 환원파의 plateau 전위인  $-1.8$  volt에서 전기분해 하였다. 이 때 사용한 전해용기는 대형(50 ml)의 실린더형 용기를 만들어 썼다. 작업전극으로는 Hg-pool을 사용하였으며, 기준전극으로는 S.C.E를 썼고 보조전극으로는 백금선을 썼다. 이 때 생성된 전해생성물의 UV-Vis spectrum과 생성물로 예측되는 thiazolylamine과 naphtholamine의 UV-Vis spectrum을 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 (I)은 전기분해하기 전의 Cu(II)-TAN 착물의 UV-Vis spectrum을 나타낸 것이다. 여기서 350 nm에

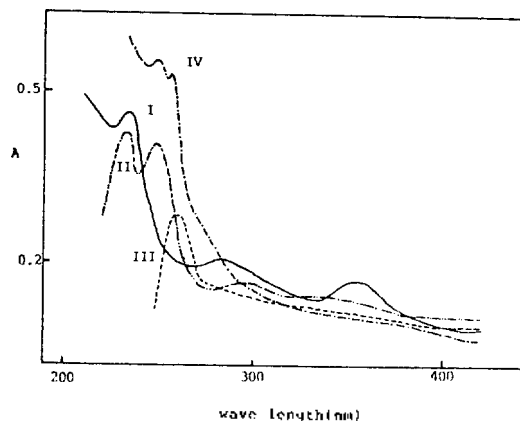


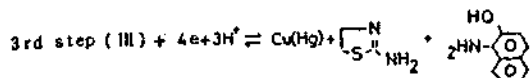
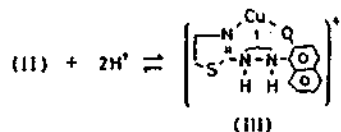
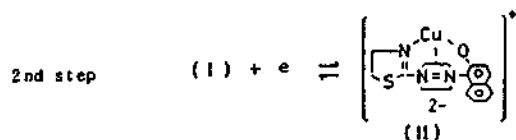
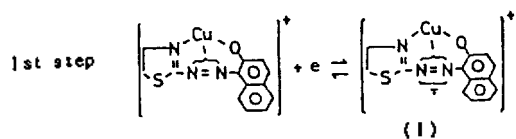
Fig. 4. UV-Vis spectra of  $5.0 \times 10^{-5} M$  Cu(II)-TAN complex in TEAP-AN solution before (I) and after (IV) controlled potential electrolysis at  $-1.8$  volt vs. Hg-pool, (II): 1-amino-2-naphthol, (III): 2-amino-thiazole.

서의 약한 흡수피크는  $-N=N-$ 의  $n-\pi^*$  전이에 해당하며, 225 nm와 272 nm에서의 흡수피크는 naphthol의  $n-\pi^*$ ,  $n-\pi^*$  전이에 해당한다<sup>25</sup>. (II)는 생성물로 예측되는 1-amino-2-naphthol의 UV-Vis spectrum이며 225 nm와 250 nm에서 naphthol의 흡수피크가 나타난다. 그리고 (III)은 2-amino-thiazole의 UV-Vis spectrum으로서 258 nm에서 흡수피크가 있다<sup>26</sup>. (IV)는 Cu(II)-TAN 착물을 전기분해한 후의 UV-Vis spectrum이다. 이들 spectrum을 비교하여 보면, 전해환원이 진행됨에 따라 350 nm에서 나타났던  $-N=N-$ 기의 흡수피크가 없어지고 250 nm와 258 nm에서 새로운 흡수피크가 나타났다. 이는 착물의 환원이 아조기에서 일어나는 것의 증거이며, 또 새로이 생성된 250 nm 및 258 nm의 흡수피크는 최종생성물로 예상되는 thiazolyl amine과 naphthol amine의 흡수피크와 동일하다. 따라서 비양성자성용매인 AN 중에서 Cu(II)-TAN 착물은 thiazolyl amine과 naphthol amine까지 환원됨을 알 수 있다.

## 결 론

이상의 실험결과로부터 비양성자성용매인 AN 중에서 Cu(II)-TAN 착물의 환원반응 메카니즘은 중간단계인 anion radical을 거쳐 amine 화합물이 된다고 결론지을 수 있다. 그리고 이들 반응을 후속

반응까지 고려한다면 Cu(II)-TAN 착물의 반응 메카니즘을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



그리고 Cu(II)-TAN 착물의 각 단계의 환원전류는 확산지배적이었고, 1단계와 2단계의 각 환원과의 가역성은 비교적 좋은 편이었으나 3단계의 환원과정은 매우 나쁜 편이었다.

본 연구는 1989~1990년 문교부 기초과학 육성연구비의 지원으로 수행된 바, 이에 깊은 감사함을 전한다.

### 인용문헌

1. T. M. Florence, *Aust. J. Chem.*, **18**, 609, 619(1965).
2. G. R. Rao and L. Meites, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3620 (1970).
3. S. G. Maironovski and R. G. Baisheva, *Elektrokhi-miya*, **6**, 224(1970).
4. J. L. Sadler and A. J. Bard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 1979(1968).
5. D. Moller and H. Heckner, *J. Phys. Chem.*, **25**,

- 80(1972).
6. I. M. Issa, Y. M. Temark, T. M. Florence, D. A. Johnson, and G. E. Batey, *J. Electroanal. Chem.*, **50**, 113(1974).
7. H. H. Willard and J. A. Dean, *Anal. Chem.*, **22**, 1264(1950).
8. G. W. Latimer, *Talanta*, **15**, 1(1968).
9. T. Takahashi and N. Tanaka, *J. Jap. Chem. Soc.*, **83**, 1185(1962).
10. H. L. Lee and Z. U. Bae, *J. Kor. Chem. Soc.*, **26**, 389(1982).
11. H. L. Lee and Z. U. Bae, *ibid.*, **27**, 24(1983).
12. H. L. Lee and Z. U. Bae, *ibid.*, **28**, 130(1984).
13. Z. U. Bae and M. L. Seo, *ibid.*, **15**, 32(1988).
14. Z. U. Bae, H. L. Lee, and M. L. Seo, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **258**, 10(1989).
15. (a) J. F. Coetzee, *Anal. Chem.*, **34**, 1139(1962); (b) I. M. Kolthoff and J. F. Coetzee, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1870(1957).
16. M. Kurahashi and A. Kawase, *Bull. Jpn. Chem. Soc.*, **49**(1), 127(1976).
17. J. L. Sadler and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1979(1968).
18. I. M. Koltz and W. C. Loh Ming, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4159(1953).
19. T. M. Florenec, *Aust. J. Chem.*, **18**, 609, 619(1965).
20. P. Zuman, "Organic Polarographic Analysis", p.24, Pergamon press, London, 1964.
21. I. M. Kolthoff, "Polarographic Techniques", p.125, 138 and 203, Interscience press, New York, 1955.
22. M. E. Peover, *J. Electroanal. Chem.*, **2**, 1(1967).
23. O. Popovych, "Nonaqueous Solution Chemistry", Chap. 9, p.372, 981.
24. C. F. Reynold and H. I. Shalgosky, *Anal. Chem. Acta*, **10**, 386(1954).
25. D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, "Introduction to spectroscopy", p.208-207, W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1979.
26. CRC Press, 56th Edition, Organic compound.