

아세토니트릴 용매 중에서 Copper-1-(2-pyridylazo)-2-naphthol 착물의 전기화학적 성질

裴俊雄 · 吳相午 · 宋熙鳳 · 朴泰明[†]

경북대학교 자연과학대학 화학과

[†]순천공업전문대학 환경공학과

(1993. 6. 8 접수)

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

Zun-Ung Bae, Sang-O Oh, Hee-Bong Song, and Tae-Myung Park[†]

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

[†]Department of Environmental Engineering, Sooncheon 540-744, Korea

(Received June 8, 1993)

요 약. 아세토니트릴 용매 중에서 copper-1-(2-pyridylazo)-2-naphthol(Cu-PAN) 착물의 전기화학적 성질을 순환 전압전류법, 직류 플라로그래프법, 정전위 전기분해법 및 UV-Vis 분광광도법으로 조사하였다. 아세토니트릴 용액 중에서 Cu-PAN 착물은 3개의 환원파를 보였다. 환원파의 환원전위는 각각 -1.27 V, -1.64 V와 -2.08 V vs. Ag/AgNO₃(AN)였다. 각 환원단계에 관여하는 전자수는 일정전위 전기분해법으로 구하였으며, 전기분해한 전해 생성물의 UV-Vis Spectrum으로부터 전해 생성물을 확인하였다. 이상의 실험 결과로부터 아세토니트릴 용액 중에서 Cu-PAN 착물의 환원 반응기구를 제안하였다.

ABSTRACT. The electrochemical behaviors of copper-1-(2-pyridylazo)-2-naphthol(Cu-PAN) complex in acetonitrile (AN) solution have been investigated by the use of cyclic voltammetry, DC-polarography, controlled potential coulometry and UV-Vis spectroscopy. Cu-PAN complex in acetonitrile exhibit three reduction waves at -1.27 V, -1.64 V and -2.08 V vs. Ag/AgNO₃(AN). The numbers of electron involved in each reduction step was calculated with controlled potential coulometry, and reduction product was identified with UV-Vis spectrum. As the result, we proposed the reduction mechanism of the Cu-PAN complex in acetonitrile.

서 론

비수용매에서 전극 과정을 연구함으로써 얻을 수 있는 장점은 많다. 곧 비수용매를 사용하면 물에 녹지 않는 물질의 전극반응을 연구할 수 있을 뿐만 아니라, 수용액 중에서 반응물질이나 전극반응 생성물이 불안정한 물질들의 연구도 가능하게 한다.

특히 아세토니트릴이나 디메틸 포름아미드와 같은 반양성자성 용매를 사용할 때 얻을 수 있는 장점 중에서 전극반응을 조사할 수 있는 전위 범위의 확대를 들 수 있다. 적허수온 전극을 작업 전극으로

사용할 경우 수용액 중에서 사용 가능한 전위 범위는 $+0.4 \sim -2.0$ V vs. SCE이나, 아세토니트릴 용매에서는 $+0.6 \sim -2.8$ V vs. SCE로 사용 가능한 전위 범위가 확대된다. 또 회전 백금 전극을 작업 전극으로 사용할 경우, 수용액에서 사용 가능한 전위 범위는 $+0.1 \sim -0.1$ V vs. SCE이나, 아세토니트릴 용매에서는 $+1.8 \sim -1.0$ V vs. SCE로 사용 가능한 전위 범위가 넓어진다¹. 또한 수용액에서는 불안정한 물질들이 반양성자성 용매에서는 안정하므로 반양성자성 용매에서는 수용액에서보다 세분된 전극 과정

을 관찰할 수 있다.

본 연구자들은 아세토니트릴에서 아조계 유기화합물의 환원 메커니즘을 조사하여 보고한 바 있다²⁻⁴. 이 결과에 의하면 양성자성 용매에서 2전자 1단계로 환원되는 물질이 반양성자성 용매에서는 1전자 2단계로 환원과정이 세분되었다. 이것은 반양성자성 용매에서 anion radical이 안정해지기 때문이다. 금속 착물의 경우도 반양성자성 용매에서 전극반응은 세분되었다.

1-(2-pyridylazo)-2-naphthol(PAN)은 알칼리토류와 희토류 원소 등 많은 금속과 적색의 안정한 착물을 형성한다. 이러한 성질로 인하여 PAN은 여러가지 금속의 정량에 금속 지시약으로 분광학적 발색 시약으로 사용되고 있다. 이 중에서 Cu(II)를 EDTA로 킬레이트 적정할 때 PAN을 지시약으로 사용하는 실험은 현장에서 자주 행해지고 있다⁶.

아조계 금속 착물에 대한 전기화학적 연구가 일부 수행된 바 있으나, 대부분의 연구는 수용액, 알코올 용액, 이들의 혼합용매 등 양성자성 용매 중에서 수행된 바 있다⁷⁻⁸.

본 연구에서는 반양성자성 용매인 아세토니트릴에서 Cu-PAN 착물의 전기화학적 성질을 조사하였다. 환원전류의 유형과 가역성을 순환 전압전류법으로 조사하였고, 반응에 관여한 전자수는 일정전위 전기분해법으로 구하였다. 또 전해 생성물을 UV-Vis 스펙트럼으로 확인하였다. 이러한 실험 결과로부터 아세토니트릴 용매 중에서 Cu-PAN 착물의 환원 메커니즘을 제시하였다.

실 험

시 약. 용매인 아세토니트릴의 정제는 Coetzee의 방법⁹을 사용하였으며, 지지전해질로 쓴 tetraethyl ammonium perchlorate(TEAP)의 합성과 정제는 Kolthoff의 방법¹⁰을 사용하였다. 그리고 킬레이트제로 사용한 PAN은 Sigma 제품이며, Cu-PAN 착물의 합성과 정제는 Ueno의 방법¹¹에 따랐다.

장 치. 직류 폴라로그래프와 순환 전압전류그래프의 측정에는 PAR Model 174A Polarographic analyzer와 PAR Model 175 Universal Programmer를 사용하였다. 모든 전극은 3전극 방식을 이용하여

용액의 저항에 의한 Ohmic IR 강하를 자동 보상했다. 이때 작업 전극으로는 수은전극, 기준전극으로는 Ag/AgNO₃(AN) 전극, 보조전극으로는 백금선을 사용하였다. 기록계는 PAR Model RE0089 X-Y Recorder를 사용하였다.

그리고 일정전위 전기분해 장치로는 PAR Model 173 Potentiostat/Galvanostat와 PAR Model 179 Digital Coulometer를 사용하였다. 이때 작업전극으로는 Hg-pool을, 기준전극으로는 Ag/AgNO₃(AN) 전극을 사용하였으며, 보조전극으로는 백금선을 사용하였다. 또한 전해액의 온도를 조절하기 위해 Neslab RTE-210 항온조를 썼다.

UV-Vis 스펙트럼 측정에는 KONTRON UVIKON 860 Spectrophotometer를 사용하였다.

모든 측정용액은 고순도의 시판 질소를 ammonium metavanadate와 zinc amalgam의 염산용액으로 된 환원 용기, pyrogallol 염기성 용액, 진한 황산 용액, 실리카겔, 오산화인, 실리카겔층의 순서로 통과시켜 용액 중의 산소를 제거하였으며 측정시에도 질소분위기 속에서 실험을 하였다. 이때 사용한 질소는 아세토니트릴 용매로 미리 포화시켜 사용하였다.

결과 및 고찰

순환 전압전류곡선. 아세토니트릴 용매 중에서 $1.2 \times 10^{-5} M$ Cu-PAN 착물의 순환 전압전류곡선은 $-0.8 \sim -2.4 V$ vs. Ag/AgNO₃(AN)의 가전압 범위에서 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 이때 지지전해질로서는 TEAP를 썼으며, G.O.로 나타낸 선은 galvanic 전류가 영인 점을 나타낸다.

이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Cu-PAN 착물은 아세토니트릴 용매 중에서 3개의 뚜렷한 환원파를 나타내었다. 3개 환원파의 봉우리 전위는 각각 -1.27 , -1.64 및 $-2.08 V$ vs. Ag/AgNO₃(AN)이었다. 이 결과를 같은 용매인 아세토니트릴에서 PAN만의 환원파를 측정한 전보의 결과²와 비교해 보면, 환원파는 1개가 더 증가하였고, 전반적으로 환원파가 음전위쪽으로 이동하였음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Cu-PAN 착물의 생성을 의미한다.

환원전류의 유형. 아세토니트릴 용매 중에서 Cu-

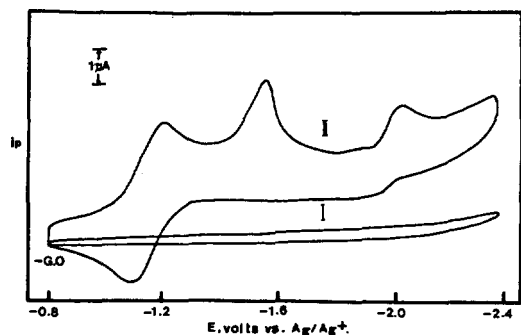


Fig. 1. Cyclic voltammograms $1.2 \times 10^{-5} M$ Cu-PAN complex (b) and residual current (a) in $1.2 \times 10^{-3} M$ TEAP-AN solution at $25^\circ C$, voltage scan rate: 200 mV/sec .

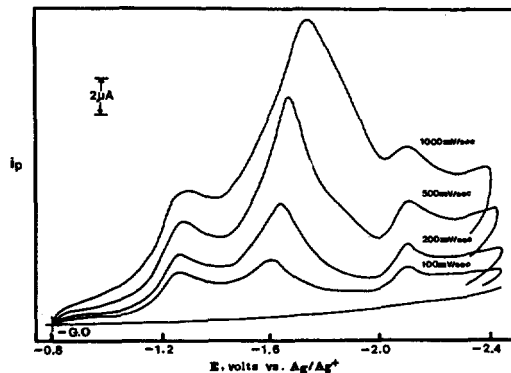


Fig. 3. Cyclic voltammograms of $1.2 \times 10^{-5} M$ Cu-PAN complex in $1.2 \times 10^{-3} M$ TEAP-AN solution with various scan rates at $25^\circ C$.

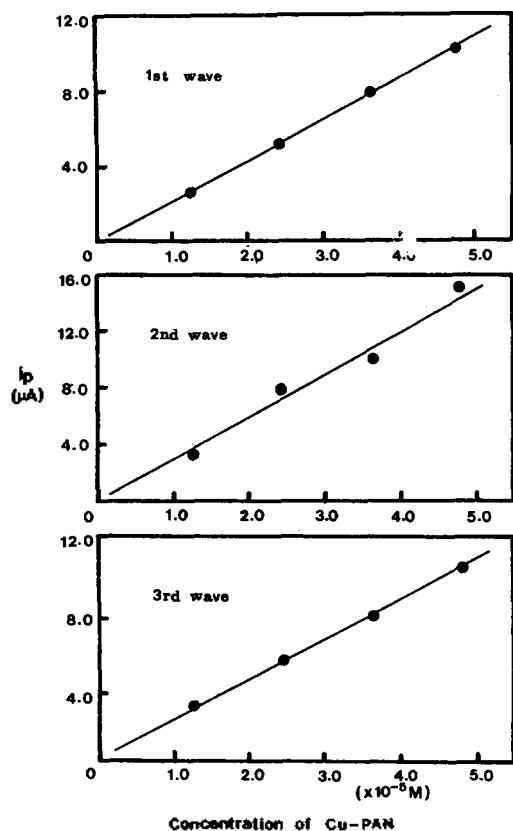


Fig. 2. Relationship between peak current and concentration of Cu-PAN complex in TEAP-AN solution at $25^\circ C$, voltage scan rate: 200 mV/sec .

PAN 착물이 환원될 때 나타나는 전류의 유형을 순환 전압전류법으로 조사하였다.

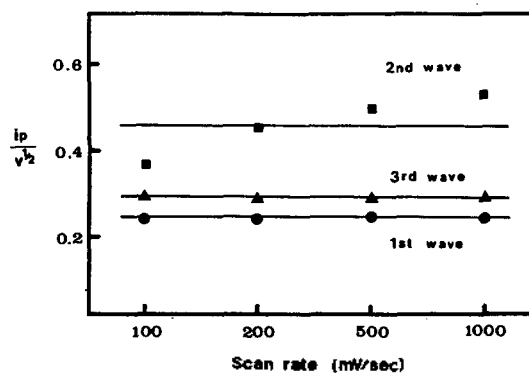


Fig. 4. Plot of $(i_p/v^{1/2})$ vs. v for $1.2 \times 10^{-5} M$ Cu-PAN complex in $1.2 \times 10^{-3} M$ TEAP-AN solution at $25^\circ C$.

순환 전압전류곡선에서 전극반응이 가역적이든 비가역적이든 환원전류가 확산 지배적일 때 봉우리 전류(i_p)는 반응물질의 농도(C)와 전위 주사속도(v)의 평방근에 비례한다¹².

따라서 Cu-PAN 착물의 농도를 $1.2 \times 10^{-5} M$ 에서 $4.8 \times 10^{-5} M$ 까지 바꾸어 가면서 얻은 순환 전압전류곡선으로부터 봉우리 전류(i_p)를 측정하여 봉우리 전류(i_p)와 농도(C)와의 관계를 도출하여 Fig. 2에 나타내었다. 그리고 전위 주사속도(v)를 100 mV/sec 에서 1000 mV/sec 까지 바꾸어 가면서 $1.2 \times 10^{-5} M$ Cu-PAN 착물의 순환 전압전류곡선(Fig. 3)을 얻고, 이 그림에서 측정된 봉우리 전류(i_p)와 전위 주사속도(v)의 평방근의 관계를 도출하여 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3과 4에서 알 수 있는 바와 같이 제 1환원파와

제 2환원파는 Cu-PAN 착물의 농도와 전위 주사속도의 평방근에 비례하였지만 제 2환원파는 Cu-PAN 착물의 농도에는 거의 비례하나 전위 주사속도의 평방근에서는 비례관계에서 약간 벗어났다.

이상의 실험 결과들로부터 아세트오니트릴 용매 중에서 Cu-PAN 착물의 제 1환원파와 제 3환원파의 환원전류는 확산지배적인 전류이나, 제 2환원파는 반응성 전류가 다소 포함된 확산전류를 알 수 있다. 제 2환원파에 포함된 반응성 전류는 반응 첫단계에서 생성된 anion radical과 불순물로 존재하는 proton 파의 반응으로 생각한다.

환원파의 가역성. 아세트오니트릴 용매 중에서 Cu-PAN 착물의 각 환원파의 가역성을 순환 전압전류법으로 조사하였다.

순환 전압전류그램에서 전위 주사속도(v)의 변화에 따라 전극반응이 가역적인 반응인 때는 봉우리 전위(E_p)가 변하지 않지만 비가역적인 반응일 때는 봉우리 전위(E_p)가 변한다. 따라서 전위 주사속도(v)를 바꾸어 가면서 봉우리 전위(E_p)를 측정하여 E_p 와 $\log v$ 의 관계를 도시하면 직선이 얻어지며, 이 직선의 기울기($1.15RT/an_pF$)로부터 전이계수(α)를 구하여 전극 반응의 가역성을 조사할 수 있다. 또한 전위 주사속도(v)를 바꾸어 가면서 봉우리 전류(i_p)와 봉우리 전위(E_p)를 측정하여 $\log i_p$ 와 E_p 와의 관계를 도시하며 직선이 얻어지며, 이 직선의 기울기($-an_pF/2.303RT$)로부터 전이계수(α)를 구하여 전극반응의 가역성을 조사할 수도 있다¹³.

따라서 전위 주사속도(v)를 100 mV/sec에서 1000 mV/sec까지 바꾸어 가면서 얻은 Fig. 3의 순환 전압전류곡선으로부터 Cu-PAN 착물의 봉우리 전위(E_p)와 봉우리 전류(i_p)의 값을 구하여 이들 값으로부터 E_p 와 $\log v$ 의 관계 및 $\log i_p$ 와 E_p 의 관계를 도시하여 얻은 직선의 기울기로부터 전이계수(α)를 구하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 아세트오니트릴 용매 중에서 Cu-PAN 착물의 제 1환원파의 전이계수가 0.98이므로 매우 가역성이 좋으나 제 2환원파와 제 3환원파의 전이계수는 0.24와 0.31 정도로 비가역성을 나타냈다. 물론 Fig. 1의 순환 전압전류그램에서 알 수 있듯이 제 1환원파의 재산화파는 환원파와 거의 같은 크기로 나타났으나, 제 2 및 제 3환

Table 1. Transfer coefficient (α) of Cu-PAN complex at each reduction step at 25°C

Reduction step	Transfer coefficient (α)	
	E_p vs. $\log v$	$\log i_p$ vs. E_p
1st step	0.98	0.97
2nd step	0.24	0.31
3rd step	0.31	0.21

원파의 재산화파는 없는 것으로 보아, 가역성에 대한 위의 정량적인 계산이 합당함을 알 수 있다.

환원반응에 관여한 전자수의 결정. 각 환원단계에 관여하는 전자수를 일정 전위 전기분해법으로 구하였다. 곧 $4.0 \times 10^{-5} M$ Cu-PAN 착물을 포함하는 아세트오니트릴 용액 10 ml를 전기분해 용기에 넣고 미리 아세트오니트릴을 포화시킨 질소를 통과시키면서 각 환원단계의 한계전류를 나타내는 전압범위인 $-1.3 V$ 와 $-1.8 V$ 그리고 $-2.2 V$ vs. Ag/AgNO₃ (AN)에서 전기분해하였다.

이때 용액을 완전히 전기분해하는데 소비된 전기량(Q)을 Digital Coulometer로 측정하여 이 값을 Faraday 식에 적용하므로써 각 환원단계에 관여하는 전자수를 구하였다.

실험 결과 아세트오니트릴 용매 중에서 Cu-PAN 착물의 환원반응에서 제 1단계와 제 2단계에 관여하는 전자수는 각각 1개이었고, 제 3단계에 관여하는 전자수는 4개이었다.

물 첨가에 따른 환원파의 변화. 아세트오니트릴 용액에 양성자 주체인 물을 첨가함에 따라 Cu-PAN 착물의 각 환원파가 어떻게 변하는지를 조사하여 Cu-PAN 착물의 환원반응 과정에 anion radical이 존재하는지를 조사하여 보았다.

즉, $8.0 \times 10^{-5} M$ Cu-PAN 착물이 포함된 5 ml의 아세트오니트릴 용액을 전해용기에 넣고 여기에 양성자 주체의 세기가 비교적 약한 증류수를 소량씩 첨가하면서 측정한 폴라로그래프의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 증류수의 첨가량이 증가함에 따라 3개의 환원파의 반파전위가 보다 양전위쪽으로 이동하며, 제 2파의 파고가 감소하면서 제 1파의 파고가 증가하여 결국 제 1파와 제 2파가 하나로 합쳐짐을 알 수 있었다. 이와 같은 실험

결과는 여러 연구자들의 결과^{14,15}와 일치하며, 이것은 제 I 단계의 환원생성물이 anion radical이라는 증거가 된다.

지금까지 연구 보고된 양성자 용매 중에서 아조

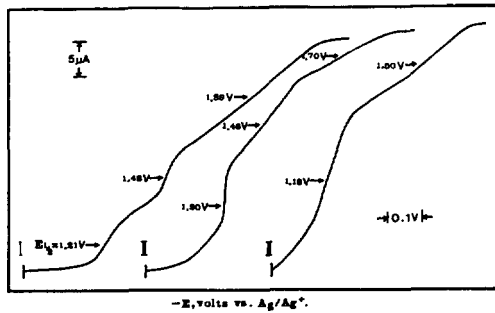


Fig. 5. Change of DC polarograms of $8.0 \times 10^{-5} M$ Cu-PAN complex in $8.0 \times 10^{-3} M$ TEAP-AN solution by adding water (initial AN volume: 5 ml) water contents; (I) 1 ml, (II) 0.05 ml, (III) 0.10 ml.

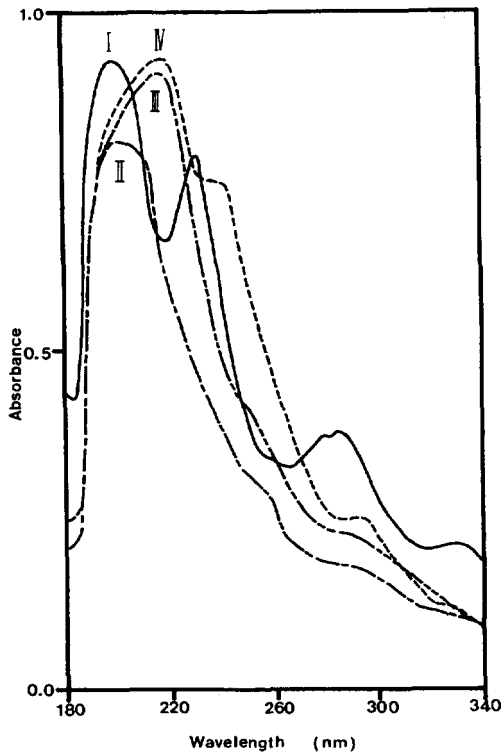


Fig. 6. Change of UV-Vis spectra of $4.0 \times 10^{-5} M$ Cu-PAN complex in $4.0 \times 10^{-3} M$ TEAP-AN solution with electrolysis time at $-2.2 V$ vs. $Ag/AgNO_3(AN)$, (I) 0 min, (II) 40 min, (III) 90 min, (IV) 150 min.

화합물의 착물에 대한 메카니즘은 중간단계인 anion radical 생성단계를 거치지 않고, 바로 하이드라조 화합물의 착물이 되든지, 또는 환원이 더욱 진행되어 유리금속과 아민 화합물로 된다고 보고하고 있다^{7,8}.

그러나 본 연구의 결과를 보면, 비양성자성 용매인 아세토니트릴 중에서는 양성자성 용매의 경우보다 한 단계 환원과정을 더 거치는 것으로 보아 아세토니트릴 용매 중에서는 중간단계인 anion radical이 비교적 안정하게 존재하는 것으로 생각된다.

환원 생성물의 UV-Vis 스펙트럼. 아세토니트릴 용매 중에서 Cu-PAN 착물의 최종 환원생성물을 확인하기 위하여 마지막 환원과 한계 전위인 $-2.2 V$ vs. $Ag/AgNO_3(AN)$ 에서 전해시간을 0~150분까지 바꾸어 가면서 전기분해하여, 이때의 UV-Vis 스펙트럼의 변화를 Fig. 6에 나타내었다.

이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 200, 231

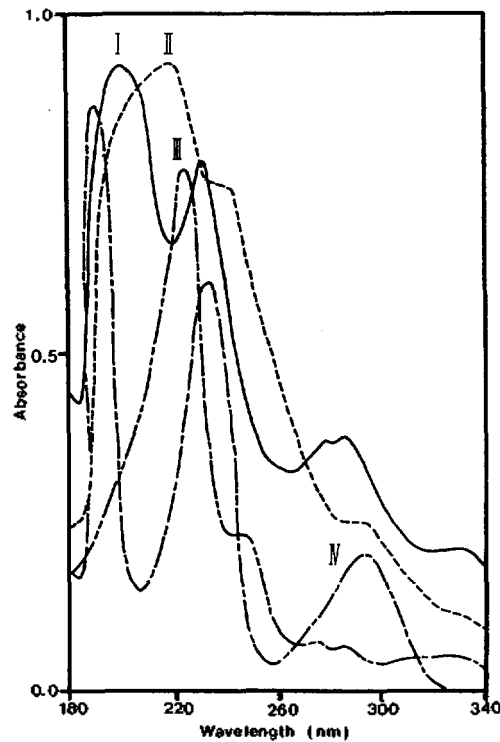


Fig. 7. UV-Vis spectra of $4.0 \times 10^{-5} M$ Cu-PAN complex in $4.0 \times 10^{-3} M$ TEAP-AN solution before (I) and after (II) controlled potential electrolysis at $-2.2 V$ vs. $Ag/AgNO_3(AN)$, (III) 1-amino-2-naphthol hydrochloride, (IV) α -aminopyridine.

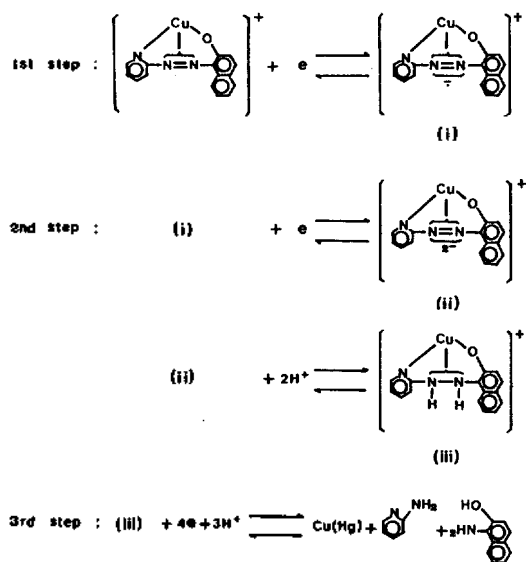


Fig. 8. A proposed reduction mechanism of Cu-PAN complex in acetonitrile solvent.

및 286 nm에서의 Cu-PAN의 흡수 봉우리는 전해시간이 지남에 따라 점점 사라지고, 220, 240 및 290 nm 부근에서 새로운 흡수 봉우리가 나타났다. 이 새로운 흡수 봉우리는 전해 생성물의 흡수 봉우리일 것이라고 생각된다.

또한 환원 생성물로 예측되는 1-amino-2-naphthol (C₁₀H₉NO)과 α-aminopyridine(C₅H₆N₂)의 UV-Vis 스펙트럼과 -2.2 V vs. Ag/AgNO₃(AN)에서 Cu-PAN 착물을 전해하여 얻은 UV-Vis 스펙트럼을 Fig. 7에 함께 나타내었다.

이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 200 nm와 240 nm 부근에서의 새로운 흡수 봉우리는 1-amino-2-naphthol의 흡수 봉우리 위치와 일치하고, 290 nm 부근에서의 새로운 흡수 봉우리는 α-aminopyridine의 흡수 봉우리 위치와 일치한다.

따라서 아세토니트릴 중에서 Cu-PAN 착물은 최종적으로 naphtholamine과 pyridylamine까지 환원되는 것으로 생각된다.

이상의 실험 결과들로부터 아세토니트릴 중에서 Cu-PAN 착물의 환원반응 메커니즘은 중간단계인 anion radical을 거쳐 아민 화합물이 된다고 결론지을 수 있다. 그리고 이들 반응을 후속 반응까지 고려한다면 Cu-PAN 착물의 환원반응 메커니즘은 Fig.

8과 같이 추측할 수 있다.

곧 제 1단계는 배위자인 PAN의 아조기에 1전자 환원이 일어나 anion radical이 되고 제 2단계는 anion radical이 된 아조기에 다시 1전자 환원이 일어나 dianion이 되며, 이 dianion은 용매 또는 불순물로 존재하는 물의 H⁺이 첨가되는 후속 반응이 일어나 하이dra조 형태의 착물이 되리라 생각한다. 이어서 제 3단계에서는 4개의 전자가 관여하는 환원반응이 일어나는데 이것은 하이dra조 화합물이 2전자 환원이 일어나 아민 화합물이 되는 전위와 유리된 금속인 구리의 2전자 환원이 거의 같은 전위에서 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

결론

비양성자성 용매인 아세토니트릴 중에서 Cu-PAN 착물의 전기화학적 성질을 조사하였다.

착물의 순환 전압전류그림으로부터 환원전류의 유형과 가역성 그리고 직류 폴라로그래프으로부터 양성자주계인 물의 첨가에 따른 영향을 검토하였다. 그리고 환원반응에 관여한 전자수는 일정전위 전기분해법으로 구하였다. 또 일정전위 전기분해한 전해 생성물의 UV-Vis 스펙트럼으로부터 전해 생성물을 확인하였다. 이상의 실험 결과로부터 아세토니트릴 용매 중에서 Cu-PAN 착물은 3단계의 환원과정을 거쳐 최종적으로 아민 화합물이 됨을 알았다. 이때 1단계 환원과정에서는 anion radical이 생성되는 과정이고, 2단계 환원에서는 dianion이 생성되는 과정이다. 또 1단계 환원과정은 가역성이 매우 좋은 편이나 2단계와 3단계의 환원과정은 가역성이 매우 나쁜 편이었다. 또한 1단계와 3단계의 환원전류는 확산지배적인 전류였으나 2단계의 환원전류는 반응성 전류가 다소 포함된 확산전류였다. 그리고 환원 반응에 관여한 전자수는 1단계와 2단계 환원과정에서는 각각 1개였으며 3단계 환원과정에서는 4개였다.

본 연구는 교육부 기초과학육성 연구비의 지원으로 수행된 바, 이에 감사함을 전합니다.

인용문헌

1. Reginald R. T. Tomkins and Orest Popovych,

- "Nonaqueous Solution Chemistry", p. 377, Wiley-Interscience Publication, 1981.
- Z. U. Bae and H. L. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **27**, 24 (1983).
 - Z. U. Bae and H. L. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 130 (1984).
 - Z. U. Bae, H. L. Lee and M. L. Seo, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **10**, 258 (1989).
 - Z. U. Bae, H. L. Lee, M. L. Seo, and T. M. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **35**, 405 (1991).
 - T. Iwamoto and K. Kanamori, *Anal. Chim. Acta*, **26**, 167 (1962).
 - T. Takahashi and N. Tanaka, *J. Japan Chem. Soc.*, **83**, 1185 (1962).
 - T. Takahashi and N. Tanaka, *Nippon Kagaku*, **91**, 339 (1970).
 - J. F. Coetzee, *Anal. Chem.*, **34**, 1139 (1962).
 - I. M. Kolthoff and J. F. Coetzee, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 870 (1957).
 - K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3066 (1957).
 - R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
 - A. M. Bond, "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry", Marcel Dekker, New York, 1980.
 - M. E. Peover, *J. Electroanal. Chem.*, **2**, 1 (1967).
 - O. Popovych, "Nonaqueous Solution Chemistry". Chap. 9, p. 372, 1981.