

## 아조벤젠 유도체의 이성질화 반응속도에 관한 연구

梁時榮 · 金鍾珪 · 許永德 · 崔永翔<sup>†</sup>

단국대학교 이과대학 화학과

<sup>†</sup>고려대학교 이과대학 화학과

(1994. 5. 15 접수)

## A Study of the Isomerization Reaction Rates of Azobenzene Derivatives

See Young Yang, Jong Gyu Kim, Young Duk Huh, and Young Sang Choi<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received May 15, 1994)

**요 약.** 아조벤젠 유도체의 시스 → 트랜스 열적 이성질화 반응을 연구하였다. 밀고-당기는 아조벤젠은 이성질화 반응속도의 용매효과가 큼이 확인되었고 이러한 현상으로 밀고-당기는 아조벤젠은 회전 메커니즘에 의해서 이성질화 반응이 일어남을 알 수 있다. 밀고-당기는 아조벤젠이 아닌 화합물은 이성질화 반응속도의 용매효과가 거의 없음이 관찰되었으므로 반전 메커니즘에 의해서 이성질화 반응이 일어남을 확인하였다.

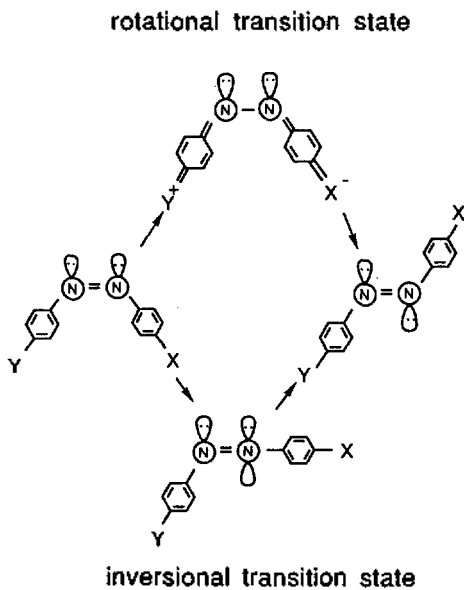
**ABSTRACT.** The *cis* → *trans* thermal isomerization of azobenzene derivatives has been studied. A sizable solvent effect on the rates for thermal isomerization of push-pull azobenzenes are observed. It is suggested that the isomerization proceeds via a rotational mechanism. For non push-pull azobenzenes, the lack of solvent effects on the rate of isomerization was observed. This suggests that the isomerization proceeds via an inversional mechanism for non push-pull azobenzenes.

### 서 론

아조벤젠 유도체는 현재 가장 많이 사용되고 있는 염료인 아조염료의 일종으로 질소-질소 이중결합 ( $N=N$ )을 중심으로 양쪽에 치환된 케널기의 위치에 따라 시스형과 트랜스형의 기하 이성질체를 가진다. 이때 입체 장애에 의해서 트랜스형의 이성질체가 더 안정하게 될 것이다. 이러한 트랜스형의 아조벤젠 유도체는 자연광이나 자외선을 쬐어주면 전자 들뜬 상태를 거쳐 불안정한 시스형으로 이성질화 반응이 일어난다. 그 후 가역적인 열적 이성질화 반응에 의해서 안정한 형태인 트랜스형으로 되돌아간다. 이때 시스형과 트랜스형은 각각 다른 흡광성질을 가지고 있으므로 다른 색상을 나타낸다. 따라서 아조벤젠 유도체는 광 이성질화에 의해 감광색성(photochromism)을 나타내는 감광염료이다. 감

광염료인 아조벤젠 유도체는 섬유, 광학, 광 저장 장치 등의 광범위한 응용성으로 인하여 비상한 관심의 대상이 되고 있다<sup>1-3</sup>.

뿐만 아니라, 아조벤젠 유도체의 시스형 → 트랜스형 열적 이성질화 반응은 다음의 두 가지 메커니즘에 대한 논란의 대상이 되어서 많은 연구가 진행되어 왔었다(Scheme 1). 첫째는 회전 메커니즘(rotational mechanism)으로서  $N=N$  이중결합이 전이상태에서  $N-N$  단일결합이 되면서  $N-N$  단일결합의 자유로운 회전에 의해서 시스형이 트랜스형으로 이성질화되는 메커니즘이다. 둘째는 반전 메커니즘(inversional mechanism)으로  $N=N$  이중결합 중 하나의 질소 원자가 전이상태에서 선형의  $sp$  혼성 궤도함수를 가지면서 치환기 위치가 시스 위치에서 트랜스 위치로 반전되는 이성질화 메커니즘이다. 아



Scheme 1.

조벤젠 유도체의 이성질화 반응에 대한 연구로서 Whitten 등<sup>4</sup>은 이성질화 반응속도의 용매효과를 관찰하여 반응 메카니즘을 설명하였다. 회전 메카니즘의 경우 용매의 극성이 증가할 수록 이성질화 반응속도가 증가하며, 반전 메카니즘의 경우는 이성질화 반응속도에 미치는 용매효과가 크지 않음을 예측할 수 있다. Whitten 등은 4-diethylamino-4'-nitroazobenzene을 관찰한 결과 이성질화 반응속도의 용매효과가 매우 큼을 확인하여 이 화합물은 회전 메카니즘을 선호함을 관찰하였다. Whitten은 4-diethylamino-4'-nitroazobenzene은 한 쪽에는 전자 끄는기가 치환되어 있고 다른 한 쪽에는 전자 주는기가 치환되어 있는 밀고-당기는 아조벤젠(push-pull azobenzene)이므로 전이상태가 공명구조에 의해서 쓰비터 이온(zwitter ion) 형태를 가지게 되어 회전 메카니즘이 일어날 것이라고 설명하였다. 또한 4-diethylamino-4'-nitroazobenzene의 이성질화 반응의 활성화에너지가 용매가 극성이 증가할 수록 감소함을 관찰하였다.

아조벤젠 유도체의 반응 메카니즘을 규명하기 위해서 반응속도에 미치는 압력효과도 연구하였다. 이 경우 아조벤젠 유도체가 회전 메카니즘의 경로를 따라서 일어난다면 electrostrictive volume contrac-

tion에 의해서 활성화 부피가 음의 값을 가질 것이다. 이때  $\Delta V^* = -RT(\partial \ln k / \partial P)_T$ 이므로 회전 메카니즘의 경우 압력이 증가할 수록 이성질화 반응속도가 증가함을 예측할 수 있다. 반면 반전 메카니즘은 활성화 부피가 거의 0에 가까우므로 이성질화 반응속도가 압력에 의해 큰 영향을 받지 않음을 예측할 수 있다. Asano<sup>5</sup>는 4-diethylamino-4'-nitroazobenzene을 여러 압력하에서 이성질화 반응속도를 측정 한 결과 benzene 용매에서는 활성화 부피가  $-22.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 으로 회전 메카니즘을 선호하고 hexane 용매에서는 활성화 부피가  $-0.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 으로 반전 메카니즘을 선호함을 관찰하였다. Whitten의 반응속도에 미치는 용매효과와 실험결과에 의하면 Asano의 실험결과가 benzene과 hexane에서 모두 활성화 부피가 매우 큰 음의 값이어야 한다. 특히 Asano의 결과처럼 benzene이나 hexane이 모두 비극성 용매임에도 불구하고 서로 다른 메카니즘을 선호한다는 것은 의문점을 유발한다.

Asano 등<sup>6</sup>은 또한 4-diethylamino-4'-nitroazobenzene의 이성질화 반응속도를 여러 용매하에서 실험한 결과 용매의 유전상수( $\epsilon$ )값이 10 이하인 경우와 유전상수( $\epsilon$ )값이 10 이상인 경우가 서로 다른 반응속도의 경향성을 가짐을 확인하였으며 유전상수값이 10 이하인 비극성 용매의 경우는 반전 메카니즘을 선호하고 유전상수값이 10 이상인 극성 용매 경우는 회전 메카니즘을 선호하는 이중 메카니즘(dual mechanism)으로 설명하였다. 이 결과는 활성화 부피를 측정하여 반응 메카니즘을 설명한 결과와 일치하지 않는다. Whitten 등<sup>7</sup>은 여러 밀고-당기는 아조벤젠 유도체의 이성질화 반응속도를 측정한 결과 화합물의 전자 주는기의 크기에 따라서 이중 메카니즘이 가능함을 관찰하였다. 그 결과 4-diethylamino-4'-nitroazobenzene은 용매와 관계없이 회전 메카니즘을 선호하나 3,5-dimethyl-4-diethylamino-4'-nitroazobenzene의 경우는 비극성 용매의 경우 반전 메카니즘을 선호하고 극성 용매의 경우 회전 메카니즘을 선호하는 이중 메카니즘이 일어남을 관찰하였다. 이 결과는 Asano의 결과와 완전히 일치하지는 않는다.

Asano<sup>8</sup>는 또한 azobenzene의 메카니즘을 좀 더 명확하게 설명하고자 aza crown ether와 결합된

azobenzene을 이용하였다. Aza crown ether와 결합된 azobenzene은 azobenzene의 시스→트랜스 이성질화 반응에서 회전 메카니즘이 거의 불가능하므로 반전 메카니즘의 대표적 화합물이 될 것이다. 특히 이 경우의  $\Delta H^* - \Delta S^*$  관계식을 본 결과 반전 메카니즘이 일어나는 아조벤젠 유도체의  $\Delta H^*$ 와  $\Delta S^*$  관계는 일직선상에 있고 회전 메카니즘에 의해서 이성질화 반응이 일어나는 아조벤젠 유도체는  $\Delta H^* - \Delta S^*$ 의 관계식의 일직선에서 벗어남을 알 수 있었다. Asano는  $\Delta H^* - \Delta S^*$  관계식의 일직선에서 벗어나는 정도가 커질 수록 회전 메카니즘이 더 잘 일어난다고 설명했다. Weiss 등<sup>9</sup>이 azobenzene 이성질화 반응의  $\Delta H^*$ 와  $\Delta S^*$ 를 benzene 등 유기용매와 cholesteric liquid solvent 등에서 측정한 것을 Asano의  $\Delta H^* - \Delta S^*$  관계식을 이용한 결과  $\Delta H^* - \Delta S^*$ 는 모두 일직선상에 있었으므로 모든 용매에서 반전 메카니즘이 일어남을 알 수 있다. 그러나 Weiss는 cholesteric liquid solvent에서는  $\Delta H^*$ 와  $\Delta S^*$ 가 다른 용매보다 크기 때문에 cholesteric liquid solvent에서는 azobenzene이 회전 메카니즘이 일어난다고 설명했다. 그러나 Asano의 결론에 의하면 cholesteric liquid solvent에서도 azobenzene의 시스→트랜스 이성질화 반응은 반전 메카니즘에 의해서 일어난다고 설명해야만 한다.

본 실험은 아조벤젠 유도체의 시스형→트랜스형 이성질화 반응속도에 관한 치환기 효과와 용매효과를 연구하여 이성질화 반응 메카니즘을 규명하고자 한다. 특히 Asano 등이 주장하는  $\Delta H^* - \Delta S^*$ 와의 관계식도 비교할 뿐만 아니라 여러 용매에서의 활성화에너지도 측정하여 앞으로의 아조벤젠 유도체의 이성질화 반응 메카니즘을 설명하는데 필요한 데이터를 제공하고자 한다.

## 실 험

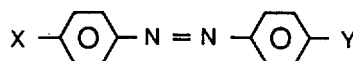
**시 약.** 일반 시약용 염료는 분산제 및 광 안정제와 같은 여러가지 첨가제가 첨가되어 있으며, 이들 첨가제가 경우에 따라 반응속도에 큰 영향을 미치므로 본 연구에서는 일반 시약용 염료를 사용할 수가 없었다. 화합물 1~3은 이미 알려진 합성방법에 따라서 합성하였다<sup>10</sup>. 4-dimethylaminoazobenzene 합

성은 다음과 같이 합성하였다.

(1) Aniline 9.3 g을 증류수 100 ml에 녹인 후 얼음 100 g을 가하여 교반시킨다. 여기에 1.0 N HCl 25 ml을 가하여 aniline을 완전히 용해시킨다.

(2)  $\text{NaNO}_2$  7.2 g을 증류수 30 ml에 녹이고 이 액을 (1)에 가하여 diazo화 시킨다.

(3) *N,N*-diethylanilin 14.9 g을 증류수 100 ml, 초산 200 ml와 함께 가하고 여기에 얼음 100 g을 가하여 0~5°C로 유지시킨다. (2)의 diazo화한 액을 서서히 가하고 나서, 0°C에서 2시간, 상온에서 10시간 가량 교반시킨 후 여과, 수세척하여 건조시킨다. 4-diethylaminoazobenzene은 indicator급(Jassen Chemica, Japan)을 재결정하여 사용하였다. 유기용매는 HPLC 등급을 사용하였다. 본 실험에서 사용한 아조벤젠 유도체는 다음과 같다.

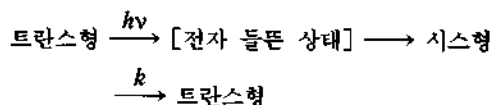


- 1)  $\text{X} = \text{NO}_2$ ,  $\text{Y} = \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$
- 2)  $\text{X} = \text{NO}_2$ ,  $\text{Y} = \text{NH}_2$
- 3)  $\text{X} = \text{NO}_2$ ,  $\text{Y} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$
- 4)  $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{Y} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$
- 5)  $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{Y} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

**기기 및 장치.** 분광광도계는 Shimadzu UV-Vis 2100s를 사용하였고, 온도 조성은 Shimadzu CPS 240 cell unit와 CPS unit controller를 이용하였다. 분해 광원은 Xenon camera-flash lamp를 사용하였다.

## 결과 및 고찰

본 연구는 아조벤젠 유도체의 시스형→트랜스형 이성질화 반응속도를 측정하였다. 전반적인 과정은 다음과 같다.



여기서  $k$ 는 시스형→트랜스형 이성질화 반응속도 상수이다. 이성질화 반응이 일차반응속도 법칙을 만족하므로 아래와 같은 식이 성립된다.

$$-\frac{d[trans]}{dt} = \frac{d[cis]}{dt} = k[cis]$$

반응속도 상수를 측정하기 위해서는 시간에 대한 시스형이나 트랜스형의 농도의 변화를 관찰하면 되나 트랜스형의 흡광도를 측정하는 것이 시스형의 흡광도를 측정하는 것보다 실험상 편리하므로 트랜스형의 흡광도의 변화를 측정하여 농도의 변화량을 계산하였다. 따라서 측정 파장은 트랜스형의 흡수 파장에 고정시킨 후 순간적으로 flash lamp를 쬐어준 후 흡광도의 변화를 관찰하였다. 이때 반응속도는 온도에 영향을 크게 받으므로 반응 용기인 UV cell은 온도가 평형에 도달하도록 충분한 시간 동안 cell unit내에서 방치한 후 flash lamp를 cell unit에 가까이 접근시켜서 순간적으로 빛을 쬐어준 후 흡광도의 변화를 관찰하였다. 본 실험에서는 시중에서 쉽게 구입할 수 있는 Xenon camera-flash lamp를 사용했다. Xenon camera-flash lamp의  $\lambda_{exc}$ 는 300 nm의 UV 영역부터 Vis의 전 영역까지 포함하고 있다. 따라서 본 실험에서는 트랜스형의 구조가 어떤 특정 파장에 의해서 전자 들뜬 상태를 거쳐서 일어났는지는 알 수 없다. 그러나 본 실험에서 측정하고자 하는 시스 → 트랜스 열적 이성질화 반응속도는 트랜스형에서 전자 들뜬 상태를 거쳐 시스형으로 일어나는 과정에 비해서 매우 느리므로 특정  $\lambda_{exc}$ 를 사용함에 따라 시스 → 트랜스 이성질화 반응속도에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 따라서 flash lamp의  $\lambda_{exc}$ 의 영역이 트랜스 구조의 흡수파장을 포함하면 본 실험의 flash lamp로서 충분한 역할을 하게 된다.

반응속도 상수  $k$ 를 구하는 방법은 다음과 같다. 이성질화 반응이 일어나는 동안 다른 반응이 일어나지 않으므로 트랜스형의 농도가 감소한 만큼 시스형의 농도가 증가하게 될 것이다. 따라서  $[trans]_{\infty} = [trans]_t + [cis]_t$ 가 성립된다.  $[trans]_{\infty}$ ,  $[cis]_t$ 는 flash lamp를 쬐어준 후 시간  $t$ 에서의 트랜스와 시스의 농도를 의미한다.  $[trans]_{\infty}$ 는 빛을 쬐 후 시간이  $\infty$ 만큼 흐른 후의 트랜스의 농도이다. 다시 말하면 이성질화 반응이 일어나는 동안 다른 반응이 일어나지 않으므로 반응이 시작한 후 시간이  $t$ 에서 시스형과 트랜스형의 농도의 합은 결국 반응이 완전히

끝난 후 안정한 트랜스 형태로만 존재하게 될 때의 농도와 같게 될 것이다. 앞의 두 식을 이용하면,

$$\frac{d[trans]_t}{dt} = k[cis]_t = k([trans]_{\infty} - [trans]_t)$$

가 성립된다. 이것을 적분하면,

$$\ln([trans]_{\infty} - [trans]_t) = -kt + \ln([trans]_{\infty} - [trans]_0)$$

이 된다. 여기서  $[trans]_0$ 는 빛을 쬐어준 직후의 트랜스형의 농도이다. 본 실험에서는 아조벤젠의 농도가  $10^{-5} M$  정도이므로 Beer-Lambert법칙이 성립되며, 흡광도와 농도는  $A = \epsilon l[trans]$ 가 되므로 앞의 식은  $\ln(A_{\infty} - A_t) = -kt + \ln(A_{\infty} - A_0)$ 가 된다. 여기서  $A$ 는 트랜스형의 특정한 파장에서의 흡광도이다. 따라서  $\ln(A_{\infty} - A_t)$ 를 시간에 대한 그림을 도시하면  $k$  값을 얻을 수 있다.

Fig. 1은 THF 용매에서 4-anilino-4'-nitroazobenzene의 트랜스형 최대 흡수 파장 470 nm( $\lambda_{max}$ )에서 시간에 따른 흡광도의 변화를 관찰한 것이다. 측정된 data를  $\ln(A_{\infty} - A_t)$  대 시간을 도시하여 Fig. 2에 나타내었다. 좋은 선형 관계임을 확인할 수 있었으므로, 아조벤젠 유도체의 시스형 → 트랜스형 반응이 1차 반응임을 알 수 있었고, 이 직선의 기울기  $-k$ 로부터 반응속도 상수  $k$ 를 구할 수 있었다. Fig. 3은 4-anilino-4'-nitroazobenzene의 여러 용매에 대해서 시

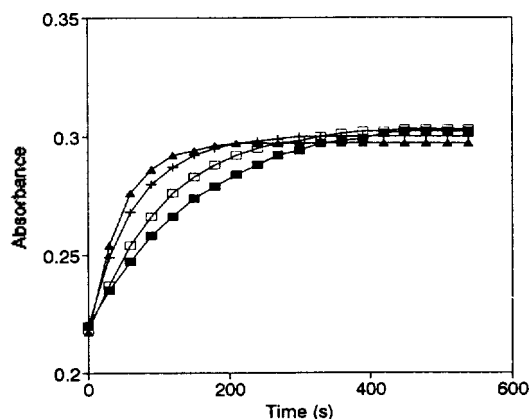


Fig. 1. Plots of absorbance vs. time (sec) for the isomerization reaction of 4-anilino-4'-nitroazobenzene in THF solution: ■, 10°C; □, 15°C; +, 20°C; ▲, 25°C.

스형 → 트란스형 이성질화 반응속도 상수를 구한 그림이다. Fig. 4는 4-anilino-4'-nitroazobenzene의 반응속도 상수  $k$ 를 여러 온도에서 측정하여 이를 Arrhenius 식에 의해서  $\ln k$  대  $1/T$  도시하여 활성화 에너지를 구한 그림이다. Table 1~3은 여러 용매와 여러 온도에서 측정된 4-anilino-4'-nitroazobenzene, 4-amino-4'-nitroazobenzene 그리고 4-(*N,N*-ethyl-2-hydroxyethyl)amino-4'-nitroazobenzene의 반응속도 상수값이다. Table 4는 25°C의 여러 용매

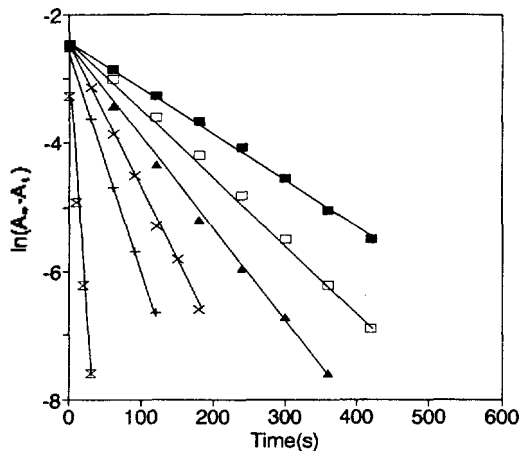


Fig. 2. Plots of  $\ln(A_\infty - A_t)$  vs. time (sec) for isomerization reaction of 4-anilino-4'-nitroazobenzene in the THF at various temperatures: ■, 10°C; □, 15°C; ▲, 20°C; ×, 25°C; +, 30°C; ⌘, 50°C.

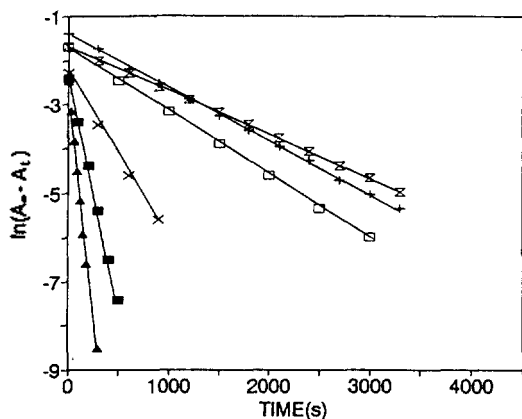


Fig. 3. Plots of  $\ln(A_\infty - A_t)$  vs. time (sec) for isomerization reaction of 4-anilino-4'-nitroazobenzene in various solvents at 25°C: ⌘, cyclohexane; +, *n*-hexane; □, benzene; ×, ethyl ether; ■, ethyl acetate; ▲, THF.

에서의 측정된 아조벤젠 유도체의 반응속도값이다. 이때 측정된 반응속도값의 오차 범위는  $\pm 10\%$ 이다.

4-anilino-4'-nitroazobenzene, 4-amino-4'-nitroazobenzene 그리고 4-(*N,N*-ethyl-2-hydroxyethyl)amino-4'-nitroazobenzene은 한 쪽에는 전자 끄는기(electron withdrawing group)가 치환되어 있고 다른 한 쪽에는 전자 주는기(electron donating group)가 각각 치환기를 가지는 화합물이다. 이와 같은 구조를 밀고-당기는 아조벤젠(push-pull azobenzene)이라 한다. 이런 화합물은 전이상태가 공명구조에 의해서 쓰비터 이온(zwitter ion) 형태를 가지게 될 것이다. 이러한 쓰비터 이온 형태는 *N,N* 단일 결합을 형성하여 회전 전이상태(rotationla transition state)가 가능하게 되므로 시스형 → 트란스형 이성질화 반응 메카니즘은 회전 메카니즘(rotational mechanism)을 선호할 것이다. 회전 메카니즘의 특징은 쓰비터 이온 형태의 전이상태가 극성 용매에서 안정화되므로 용매의 극성이 증가할 수록 반응속도가 증가하게 된다. Table 4에 의해서 밀고-당기는 아조벤젠에 해당되는 4-anilino-4'-nitroazobenzene, 4-amino-4'-nitroazobenzene, 4-(*N,N*-ethyl-2-hydroxyethyl)amino-4'-nitroazobenzene은 용매가 비극성인 *n*-hexane에서 약간 극성인 ethyl acetate로 변해도 반응속도는 수 십배에서 수 백배 증가함을 알 수 있다.

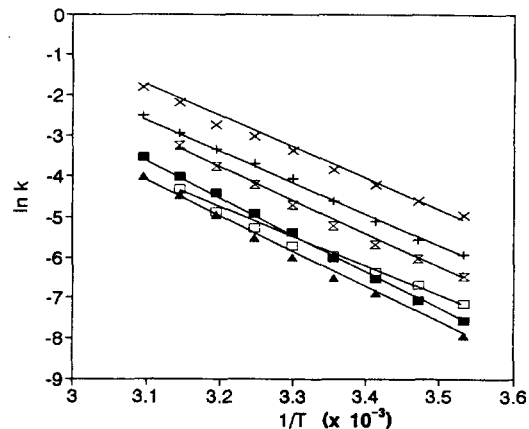


Fig. 4. Plots of  $\ln k$  vs.  $1/T$  for isomerization reaction of 4-anilino-4'-nitroazobenzene in various solvents: ▲, toluene; □, *n*-hexane; ■, benzene; ×, THF; ⌘, ethyl ether; +, ethyl acetate.

Table 1. The data for the first-order rate constants of isomerization reaction of 4-anilino-4'-nitroazobenzene in various solvents at various temperatures

Solvent	Rate constant $\times 10^3$ (s <sup>-1</sup> )								
	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C
n-hexane		0.78	1.24	1.75	2.62	3.33	5.18	7.60	13.4
cyclohexane	0.49	0.69	0.99	1.56	2.47	3.80	6.36	10.2	16.1
benzene	0.51	0.85	1.45	2.45	4.70	7.36	12.2	18.0	29.0
toluene		1.03	1.50	2.50	4.00	7.10	11.6	18.0	
ethyl ether	1.55	2.40	3.45	5.46	9.13	15.0	23.1	38.5	
ethyl acetate	3.85	6.10	10.1	17.5	25.0	35.2	52.5	80.5	
THF	10.0	15.0	21.5	34.3	48.5	64.8	111	164	
acetone			970	1190	1550				

Table 2. The data for the first-order rate constants of isomerization reaction of 4-amino-4'-nitroazobenzene in various solvents at various temperatures

Solvent	Rate constant $\times 10^3$ (s <sup>-1</sup> )								
	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C
n-hexane			2.75	4.30	5.50	8.03	10.0	13.7	
cyclohexane				2.60	4.30	5.20	7.40	11.6	16.2
1,4-dioxane	2.50	3.31	4.47	6.42	7.80	10.1	13.5	17.7	
toluene		1.77	2.37	3.98	6.20	8.57	13.5	20.0	
ethyl ether			16.0	23.0	34.0	52.4	68.0	106	
ethyl acetate		53.0	68.2	90.4	112	135	154	200	
THF		11.0	15.0	21.2	26.0	35.0	111	164	

Table 3. The data for the first-order rate constants of isomerization reaction of 4-(N,N-ethyl-2-hydroxyethyl) amino-4'-nitroazobenzene in various solvents at various temperatures

Solvent	Rate constant $\times 10^3$ (s <sup>-1</sup> )								
	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C
n-hexane		2.47	4.16	7.12	9.50	15.0	20.0		
cyclohexane		1.85	3.35	5.05	8.00	13.8	17.7	34.2	47.5
1,4-dioxane	15.0	23.0	30.0	48.0	79.1	100	190		
benzene		26.4	33.0	53.3	66.1	93.0	107	145	169
toluene		15.3	23.0	37.0	51.0	76.0	115	143	
ethyl ether	35.0	45.0	68.1	104	138				
ethyl acetate	320	440	620	800					

이에 반하여 4-(dimethyl)aminoazobenzene과 4-(diethyl)aminoazobenzene은 한 쪽에만 전자 주는기 (electron donating group)만 있으므로 밀고-당기는 아조벤젠과 같이 쓰비터 이온 형태의 전이상태를 가질 수 없다. 따라서 이성질화 반응 메카니즘은 반전 메카니즘(inversional mechanism)을 선호하게 될 것이다. 이런 경우는 전이상태가 N=N 이중결합 중

하나의 질소가 sp 혼성 궤도함수를 가질 뿐 쓰비터 이온 구조와 같이 극성을 나타내지 않으므로 용매 효과가 거의 없을 것이다. Table 4에 의하면 4-(dimethyl)aminoazobenzene과 4-(diethyl)aminoazobenzene은 용매의 극성이 증가함에도 불구하고 반응속도가 크게 변하지 않음을 알 수 있다. Fig. 5는 아조벤젠 유도체의 측정된 반응속도 상수를 ln k 대

Table 4. The data for the dielectric constants and first-order rate constants in various solvents at 25°C

Solvent	Dielectric constant ( $\epsilon$ )	Rate constant $\times 10^3$ ( $s^{-1}$ )				
		push-pull AB <sup>a</sup>			non push-pull AB	
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
<i>n</i> -hexane	1.88	1.24	2.75	4.16	1.53	1.30
cyclohexane	2.02 <sup>b</sup>	0.99		3.35		
1,4-dioxane	2.21		4.47	30.0		
benzene	2.28	1.45		33.0	0.80	0.93
toluene	2.38	1.50	2.37	23.0	0.60	2.10
ethyl ether	4.34 <sup>b</sup>	3.45	16.0	68.1	0.45	0.66
ethyl acetate	6.02	10.1	68.2	620		
THF	7.58	21.5	15.0		0.13	0.37
sec-butyl alcohol	16.6				0.36	0.76
<i>n</i> -butyl alcohol	17.5				0.53	0.56
IPA	19.9				0.27	0.23
acetone	20.6	970				
acetonitrile	35.9				0.07	0.09

<sup>a</sup>AB: azobenzene, (1) 4-anilino-4'-nitroazobenzene, (2) 4-amino-4'-nitroazobenzene, (3) 4-(*N,N*-ethyl-2-hydroxyethyl)amino-4'-nitroazobenzene, (4) 4-dimethylamino azobenzene, (5) 4-diethylamino azobenzene. <sup>b</sup>Dielectric constant at 20°C.

용매의 유전 상수에 대하여 도시한 것이다. Table 4에서 확인된 것처럼 밀고-당기는 아조벤젠의 경우는 용매의 극성이 증가함에 따라 반응속도가 비례적으로 증가함을 보여주고 있으나 한 쪽 위치에만 전자 주는 치환기가 있는 아조벤젠은 용매의 극성에 따른 반응 속도의 증가를 볼 수 없으며 매우 불규칙한 관계를 나타내고 있음을 볼 수 있다. 따라서 밀고-당기는 아조벤젠 유도체는 회전 메커니즘을 선호하고 이에 반하여 한 쪽에만 전자 주는기만 있는 아조벤젠은 반전 메커니즘을 선호함을 확인하였다. 이와 같은 결과는 Whitten 등<sup>4</sup>이 주장한 결과와 일치함을 알 수 있다. 그러나 Asano 등<sup>6</sup>이 주장한 밀고-당기는 아조벤젠 유도체의 경우도 유전상수( $\epsilon$ )값이 10 이하인 경우도 반전 메커니즘을 유전상수( $\epsilon$ )값이 10 이상인 경우는 회전 메커니즘을 가진다는 이중 메커니즘을 가진다는 이중 메커니즘을 확인하기 힘들었다. 그 이유는 극성용매인 acetone이나 ethanol에서는 반응속도가 매우 빠르므로 기존의 UV-Vis 분광기로 반응속도를 측정하기 힘들었기 때문이다. 그러나 Fig. 5의 결과를 분석해 보면 본 실험의 결과는 용매의 유전상수( $\epsilon$ )값이 10 이하인 경우도 3개의 밀고-당기는 아조벤젠 유도체와 2개의 한 쪽

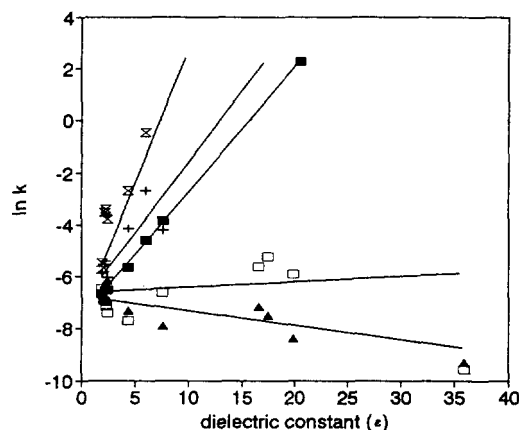


Fig. 5. Plots of  $\ln k$  vs. dielectric constant ( $\epsilon$ ) for various azobenzene derivatives. ■: 4-anilino-4'-nitroazobenzene; +: 4-amino-4'-nitroazobenzene; ×: 4-(*N,N*-ethyl-2-hydroxyethyl)amino-4'-nitroazobenzene; □: 4-dimethylaminoazobenzene; ▲: 4-diethylaminoazobenzene.

에만 전자 주는기만 있는 아조벤젠의 반응속도에 미치는 용매효과가 뚜렷하게 차이가 있음을 확인할 수 있다. 따라서 본 실험에서 사용된 3개의 밀고-당기는 아조벤젠 유도체(화합물 1~3)은 비극성 용매에서도 회전 메커니즘에 의해서 이성질화 반응이

일어남을 확인할 수 있다. Whitten 등<sup>7</sup>은 밀고-당기는 아조벤젠의 경우 전자주는기의 크기에 따라서 비극성 용매에서는 반전 메카니즘을 선호하고 극성 용매에서는 회전 메카니즘을 선호하는 이중 메카니즘과 비극성 용매와 극성용매 모두에서 회전 메카니즘을 선호하는 화합물로 분리하였다. 본 연구에서 사용된 밀고-당기는 아조벤젠 유도체(화합물 1~3)은 비극성 용매와 극성 용매의 전 영역에서 회전 메카니즘이 일어나는 화합물의 경우가 된다고 결론지을 수 있다. 특히, 밀고-당기는 아조벤젠의 경우 용매의 극성이 증가하면서 반응속도의 증가하는 정도가 치환기인 *N*-alkyl group의 전자 주는 효과 및 공명 효과에 따라서 큰 차이가 생김을 확인할 수 있다. 용매의 극성이 커질수록 반응속도의 증가율도 커지는데 그 증가의 크기는 4-(*N,N*-ethyl-2-hydroxyethyl)amino-4'-nitroazobenzene > 4-amino-4'-nitroazobenzene > 4-anilino-4'-nitroazobenzene의 순으로 나타난다.

Table 5는 밀고-당기는 아조벤젠의 활성화에너지를 측정된 값이다. 이때 측정된 활성화에너지는 오차 범위는  $\pm 10\%$ 이다. 이 경우 용매의 극성이 증가하면 활성화에너지가 약간 감소함을 확인할 수 있으나 뚜렷한 경향성은 확인할 수 없었다. 4-(dimethyl)aminoazobenzene과 4-(diethyl)aminoazobenzene의 경우는 반응속도가 매우 느리므로 여러 온도와 여러 용매에서 반응속도를 모두 측정하지 못했다. 따라서 활성화에너지의 용매효과를 확인할 수 없었다. 그러나 반응속도의 용매효과가 거의 없으므로 활성화에너지도 용매의 극성에 따라 큰 변화가 없을 것으로 예측된다.

Asano<sup>8</sup>는 azobenzene의 메카니즘을 정확히 규명하기 위해서 aza crown ether와 결합된 azobenzene을 이용하였다. 이 경우도 aza crown ether와 결합된 azobenzene은 시스  $\rightarrow$  트랜스 이성질화 반응에서 완전히 반전 메카니즘으로 일어남을 확인하였다. 뿐만 아니라  $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$  관계식을 연구한 결과 반전 메카니즘에 의해서 이성질화가 일어나는 것으로 알려진 아조벤젠 유도체는  $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ 의 관계에서 일직선상에 있음을 확인하였다. Asano의 결론에 의하여 아조벤젠 유도체가 회전 메카니즘에 의해서 일어나는 경우는 반전 메카니즘에서 일어나는 경우

Table 5. The data for the dielectric constants and activation energy ( $E_a$ ) in various solvents

Solvent	Dielectric constant ( $\epsilon$ )	$E_a$ (kJ/mol)		
		push-pull	AB <sup>a</sup>	
		(1)	(2)	(3)
<i>n</i> -hexane	1.88	61.8	50.1	64.8
cyclohexane	2.02 <sup>b</sup>	69.7	58.9	74.7
1,4-dioxane	2.21	—	43.1	62.6
benzene	2.28	80.5	—	43.6
toluene	2.38	77.1	64.8	60.6
ethyl ether	4.34 <sup>c</sup>	71.3	60.1	52.9
ethyl acetate	6.02	66.7	33.9	44.9
THF	7.58	61.2	70.5	—
acetone	20.6	35.8	—	—

<sup>a</sup>AB: azobenzene, (1) 4-anilino-4'-nitroazobenzene, (2) 4-amino-4'-nitroazobenzene, (3) 4-(*N,N*-ethyl-2-hydroxyethyl)amino-4'-nitroazobenzene, <sup>b</sup>Dielectric constant at 20°C.

의  $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$  관계식의 일직선상에서 벗어남을 의미한다. 본 연구에서는 앞서도 언급한 바와 같이 회전 메카니즘에 의해서 이성질화 반응이 일어나는 밀고-당기는 아조벤젠(화합물 1~3)이 Asano가 주장한  $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$  관계식에 적합하게 설명되는지를 확인하기 위해서  $\Delta H^\ddagger$ 와  $\Delta S^\ddagger$ 를 계산하였다.  $\Delta H^\ddagger$ 는  $\ln(k/T)$ 를  $1/T$ 에 대해서 도시하였을 때 기울기 ( $-\Delta H^\ddagger/R$ )로부터 구하였다.  $\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$ 와  $K^\ddagger = hk/k_B T$ 로부터  $\Delta G^\ddagger$ 를 구할 수 있고  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$  관계식으로 이용하여  $\Delta S^\ddagger$ 를 계산하였다. Table 6은 밀고-당기는 아조벤젠 유도체(화합물 1~3)의 여러 용매에서의  $\Delta H^\ddagger$ 와  $\Delta S^\ddagger$ 값을 표시한 것이다. Fig. 6은 Asano<sup>8</sup>와 Weiss<sup>9</sup> 등의 데이터를 포함하여  $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$  관계식을 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 완전히 반전 메카니즘에 의해서 이성질화가 일어나는 화합물은  $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$  관계식이 일직선상에 있음을 알 수 있다. 그리고 Asano의 데이터 중 4-dimethylamino-4'-nitroazobenzene은 회전 메카니즘에 의해서 일어나므로 반전 메카니즘에 해당되는 일직선상에서 벗어남을 알 수 있다. 본 실험에서 사용된 3개의 밀고-당기는 아조벤젠 유도체(화합물 1~3)도 반전 메카니즘에 해당되는 일직선상에서 벗어남을 확인할 수 있다. 특히 주목할 점은 회전 메카니즘이 일어나는 화합물은  $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$  관계식에



Table 6. Thermodynamic parameters for the *cis*-to-*trans* thermal isomerization in various solvents

Compound No.	X	Y	Solvent	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (eu)
1	NO <sub>2</sub>	NH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	Benzene	18.7	-8.9
1	NO <sub>2</sub>	NH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	Toluene	17.8	-11.6
1	NO <sub>2</sub>	NH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	Ethyl ether	16.5	-14.5
1	NO <sub>2</sub>	NH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	Cyclohexane	16.1	-18.3
1	NO <sub>2</sub>	NH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	Ethyl acetate	15.4	-16.2
1	NO <sub>2</sub>	NH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	<i>n</i> -Hexane	14.2	-24.5
1	NO <sub>2</sub>	NH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	THF	14.0	-19.2
1	NO <sub>2</sub>	NH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	Acetone	7.9	-32.0
2	NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	THF	16.3	-12.6
2	NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Toluene	14.9	-20.5
2	NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Ethyl ether	13.8	-20.5
2	NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Cyclohexane	13.5	-25.9
2	NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	<i>n</i> -Hexane	11.4	-32.1
2	NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	1,4-Dioxane	9.7	-36.8
2	NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Ethyl acetate	7.5	-38.8
3	NO <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)	Cyclohexane	17.3	-12.3
3	NO <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)	<i>n</i> -Hexane	14.9	-19.6
3	NO <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)	1,4-Dioxane	14.4	-17.1
3	NO <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)	Toluene	13.7	-19.9
3	NO <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)	Ethyl ether	12.1	-23.5
3	NO <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)	Ethyl acetate	10.2	-25.5
3	NO <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)	Benzene	9.8	-32.3

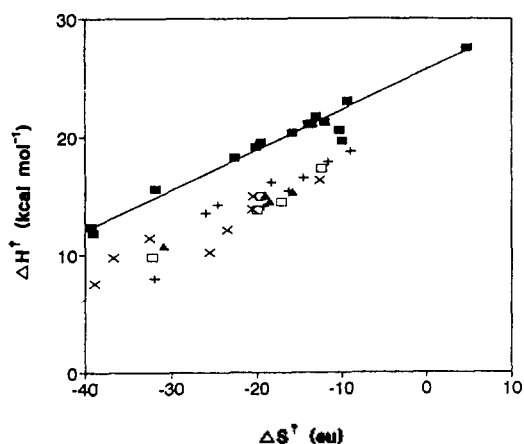


Fig. 6.  $\Delta H^\ddagger$ - $\Delta S^\ddagger$  compensation relationship. +: 1 in various solvents; x: 2 in various solvents; □: 3 in various solvents; ▲: 4-dimethylamino-4'-nitroazobenzene in various solvents (cited from ref. 8); ■: cited from ref. 8, ref. 9.

서 새로운 직선이 만들어진다는 것이다. 즉, 최전 메카니즘은  $\Delta H^\ddagger$ 와  $\Delta S^\ddagger$ 가 모두 작은 경우에서 일어남을 알 수 있다.

본 연구에서 사용된 4-dimethylaminoazobenzene과 4-diethylaminoazobenzene의 경우 반응속도가 매우 느리므로  $\Delta H^\ddagger$   $\Delta S^\ddagger$ 를 여러 용매를 측정하지 못했다. 앞으로 이 화합물에 대한 연구를 더 진행할 예정이다. 앞서서도 언급한 바와 같이 용매효과가 반응속도에 미치는 결과를 보면 이들 화합물은 반전 메카니즘에 의해서 이성질화 반응이 일어나므로  $\Delta H^\ddagger$ - $\Delta S^\ddagger$  관계식에서 반전 메카니즘에 해당되는 일직선상에 해당되는  $\Delta H^\ddagger$ 와  $\Delta S^\ddagger$ 값을 가짐을 예측할 수 있을 것이다. 본 연구의 결과  $\Delta H^\ddagger$ 와  $\Delta S^\ddagger$  관계식으로부터 아조벤젠 유도체의 반응 메카니즘을 설명하는 것이 단순히 반응속도 상수의 용매효과로부터 반응 메카니즘을 설명하는 것보다 더 타당성이 있음을 확인할 수 있었다.

## 결 론

아조벤젠 유도체의 *cis* → *trans* 이성질화 반응 속도를 측정하였다. 밀고-당기는 아조벤젠은 용매의 극성이 증가할 수록 반응속도는 증가함을 확인하였

다. 따라서 밀고-당기는 아조벤젠은 전이상태가 쓰비터 이온 형태를 가지는 회전 메커니즘을 선호함을 알 수 있다. 또한  $\Delta H^* - \Delta S^*$  관계식을 이용한 결과 밀고-당기는 아조벤젠은 회전 메커니즘을 용매의 극성에 관계없이 선호함을 확인할 수 있었다. 그러나 밀고-당기는 아조벤젠이 아닌 화합물은 반응속도의 용매효과가 거의 없음이 확인되었으므로, N=N 이중결합 중 하나의 질소가 sp 혼성 궤도함수를 가지는 전이상태를 거쳐서 반전되어 이성질화가 일어나는 반전 메커니즘을 선호함을 예측할 수 있다.

이 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구비(931-0300-015-2)로 수행된 것입니다. 이에 재단에 감사를 드립니다.

#### 인 용 문 헌

1. Zollinger, H. *Color Chemistry*; VCH: Weinheim,

Germany, 1987; Chap. 7.

2. Brown, G. H.; In *Techniques of Chemistry, Photochromism*; Wiley: New York, U. S. A., 1971; Vol. 3, Chap. 5.
3. Liu, Z. F.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *Nature* **1990**, *347*, 658.
4. Wildes, P. D.; Pacifici, J. G.; Irick, G.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2004.
5. Asano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1205.
6. Asano, T.; Okada, T. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4387.
7. Shin, D. M.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5206.
8. Asano, T.; Okada, T.; Shinkai, S.; Shigematsu, K.; Kusano, Y.; Manabe, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5161.
9. Nerbonne, J. M.; Weiss, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5953.
10. 김공주; 이종문; 조순재, *염료화학*; 대광서림, 1993; p 407~408.