

Azo계 유기화합물의 풀라로그래프법적 거동(제 2 보).
아세토니트릴 중에서 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol 의 환원

李興洛[†] · 裴俊雄

경북대학교 자연과학대학 화학과

(1982. 8. 30 접수)

Polarographic Behavior of Azo Series Organic Compounds (II).
Reduction of 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol in Acetonitrile

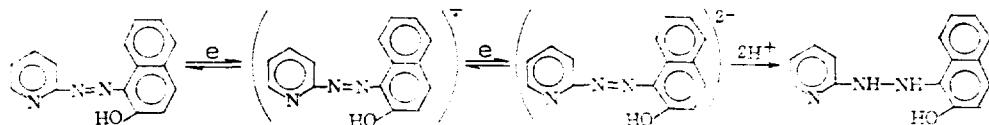
Heung Lark Lee[†] and Zun Ung Bae

Department of Chemistry, College of Natural Sciences,

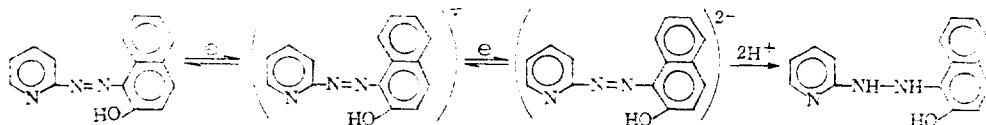
Kyungpook National University, Daegu 635, Korea

(Received Aug. 30, 1982)

요약. 반양성자성 용매인 아세토니트릴 중에서 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN)의 풀라로그래프법적 거동을 조사하였다. 10^{-2} 몰농도의 과염소산 테트라에틸암모늄 아세토니트릴 용액에서 PAN은 1전자 2단계의 환원과정을 거쳐 hydrazo화합물이 되었다. 각 환원파는 확산지배적이었고 가역성도 비교적 좋았다. 아세토니트릴에서 PAN의 환원반응 메카니즘은 아래와 같이 결론지을 수 있다.



ABSTRACT. The polarographic behavior of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) in acetonitrile as an aprotic solvent has been investigated. The reduction of PAN in 10^{-2} molarity of tetraethylammonium perchlorate acetonitrile solution proceeds along two one-electron steps to give the corresponding hydrazo compound. Every reduction wave was diffusion controlled and considerably reversible. The reduction mechanism of PAN in acetonitrile is estimated as follows;



緒論

여러가지 滴定의 指示藥이나 分光分析用 試藥으로 널리 쓰이고 있는 퀼레이트제의 풀라로그래프법적 거동과 이 성질을 이용한 금속의 微量定量은 여러 연구자들이 보고하고 있다^{1,2}. 이러

한 연구는 주로 수용액이나 알코올용액 또는 물-알코올 混合溶媒 등의 陽性子性 溶媒 중에서 수행하고 있다.

본 연구실에서는 이를 유기 퀼레이트제 중에서 특히 azo系化合物을 대상으로 하여 물아닌 용매에서의 풀라로그래프법적 거동을 조사하고,

이들 azo계 시약의 電氣化學的 性質을 분석에 바로 이용하는 연구를 진행하고 있다. 이러한 연구를 함으로서 分光分析用 試藥이나 여러 가지 滴定用의 指示藥으로 이용하고 있는 azo계 시약을 電氣分析用 試藥으로 활용할 수 있는 방법을 모색하고, 또 이들 azo계 화합물에 대한 물아닌 용매에서의 還元反應을 조사하여 分子構造에 따른 환원 메카니즘의 변화에 대하여 연구하고자 한다.

前報³에서는 아세토니트릴 용매에서 4-(2-pyridylazo)-resorcinol의 폴라로그래프법적 거동을 조사하였다. 본 논문에서는 아세토니트릴 용매에서 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN)의 폴라로그래프법적 거동을 조사하고, 이 성질을 이용하여 aprotic solvent인 아세토니트릴에서 PAN의 還元反應 메카니즘을 究明하고자 한다.

實驗

試藥. 물아닌 용매인 acetonitrile(AN)과 支持電解質로 쓴 tetraethylammonium perchlorate (TEAP)의 精製 및 合成方法은 前報³와 같다.

反應物質로 쓴 PAN은 特級試藥(Dotite)을 정제한 methyl alcohol 중에서 3회 재결정한 후, 진공건조기에 넣어 50°C에서 충분히 건조시켜 사용하였다. 이렇게 精製한 PAN은 녹는점의 측정, 元素分析 및 IR spectrum을 조사하여 文獻值 및 理論值와 비교하여 확인하였다.

그 외의 모든 시약은 特級品을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

裝置. Polarograph는 Yanaco, p 8-D type, polarograph를 썼다. 사용한 滴下水銀電極의 毛細管特性은 加電位 -0.5 volt vs. S.C.E. 와 水銀柱 높이 59.0 cm에서 $10^{-2} M$ TEAP의 아세토니트릴 용액 중에서 水銀流出速度 $m = 2.19 \text{ mg/sec}$, 水銀滴下時間 $\tau = 4.0 \text{ sec}$ 였다. 폴라로그램의 측정용 電解容器는 Fig. 1과 같은 H字型 cell을 썼고, 電極은 三電極方式를 利用하여 ohmic iR drop을 自動補償되도록 하였다. 對照電極과 基準電極은 前報³와 같이 螺旋形의 白金線電極과 염다리를 연결한 포화칼로멜전극을 썼다.

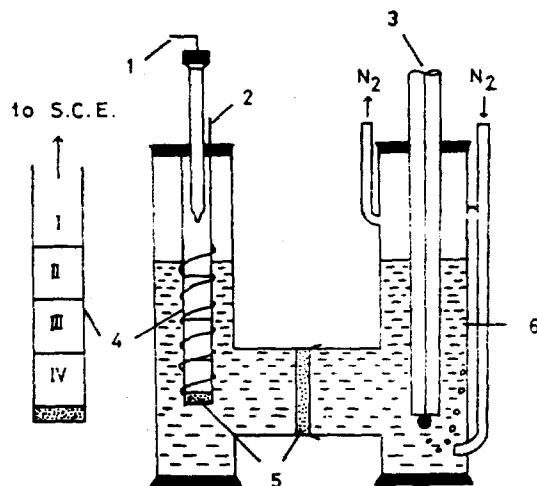


Fig. 1. Polarographic cell and composition of salt bridge; 1. reference electrode (S.C.E.); 2. auxiliary electrode (helix type Pt); 3. dropping mercury electrode; 4. salt bridge*; 5. sintered glass disc; 6. sample solution.

*composition of salt bridge: I. sat. KCl aqueous solution, II. sat. KCl + 3% agar-agar, III. 1M TEAP 50% AN-water solution, IV. 1M TEAP + 3% agar-agar.

다.

시료 용액 중에 녹아 있는 산소를 제거하기 위하여 쓴 窒素의 精製方法과 사용 방법은 前報³와 같으며, 이외에 실험에 쓴 항온조, IR spectrophotometer 및 元素分析器도 前報³와 같다.

結果 및 考察

직류폴라로그램. AN용매 중에서 PAN의 直류 폴라로그램을 0~ -2.0 volts vs. S.C.E. 的 加電壓範圍에서 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 支持電解質로서는 TEAP를 썼으며, G.O로 나타낸 선은 galvanic current가 zero인 점을 나타낸다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 PAN은 AN 용매 중에서 두 개의 양호한 還元波를 나타낸다. 곧 PAN은 反陽性子性 溶媒인 AN 중에서 두段階의 還元過程을 거친다.

60%의 메탄을 수용액 중에서 PAN은 酸性 및 中性溶液 중에서는 式(1) 및 式(2)와 같은 2電子 1段階의 환원과정을 거쳐 hydrazo化合物이

되고, 鹽基性溶液 중에서는 式(3)과 같은 4電子 1段階의 환원과정을 거쳐 amine化合物이 된다고 田中 등⁴이 밝힌 결과와 본 실험의 결과는

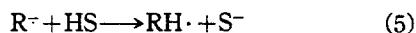
의還元過程이 두 단계를 거침을 알 수 있다, 또 같은 陽性子性 溶媒 중에서도 용액의 液性이 달라지면 還元反應 메카니즘이 달라짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 溶媒의 종류 및 溶液의 液性이 다르기 때문에 還元反應生成物의 安定度가 변하는 까닭이다. 곧 陽性子性 溶液 중에서 액성이 산성으로부터 염기성 ($\text{pH} > 11$)으로 바뀜에 따라 式(1) 및 式(2)의 還元反應生成物인 hydrazo化合物이 不安定해짐을 알 수 있다.

이러한 실험결과를 T.M. Florence⁵는 50%의 메탄을수용액 중에 있어서 용액의 pH가 增加할 수록 式(4)와 같은



不均等化反應(disproportionation)의 속도가 빨라지기 때문이라고 하였다. 한편 陽性子性 溶媒中에서는 한 단계의 還元過程을 거치면 PAN이 反陽性子性 溶媒인 AN 중에서는 본 실험에서와 같이 두 단계로 환원과정이 細分된다.

이와 같은 실험결과는 有機化合物의 플라로그래피에 있어서 흔히 볼 수 있는 결과이며^{6,7}, 前報³에서 밝힌 바와 같이 還元中間生成物로 推測되는 anion radical(R^-)이 陽性子性 溶媒中에서 式(5)와 같은 陽性子添加反應이 後續되기 때



(단, HS는 陽性子性 溶媒)

문에 불안정해진다. 그러나 AN과 같은 反陽性子性 溶媒中에서는 anion radical이 안정해지므로 두 단계의 還元過程으로 細分됨을 알 수 있다.

Fig. 2의 플라로그램으로부터 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.

Table 1. DC polarographic half-wave potentials and diffusion currents of $10^{-4} M$ PAN in $0.01 M$ TEAP acetonitrile solution at 25°C .

	$E_{1/2}$ (volts vs. S.C.E.)	I_d (μA)
1 st wave	-0.81	2.34
2 nd wave	-1.41	1.92

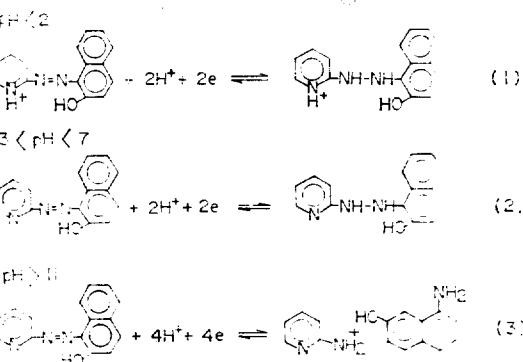


Fig. 2. DC polarogram of $10^{-4} M$ PAN(I) and residual current (II) in $10^{-2} M$ TEAP-AN solution at 25°C .

아세토니트릴 용매 중에서의 PAN의 半波電位와 前報³에서 밝힌 4-(2-pyridylazo)-resorcinol(PAR)의 半波電位를 비교해 보면, PAN의 제1파는 0.27 volt, 제2파는 0.42 volt 정도 PAR보다 險電位쪽으로 移動되었음을 알 수 있다.

이러한 실험결과는 PAN이 PAR보다 환원되기 어려움을 나타낸다. 곧 PAN은 PAR보다 電子를 세게 밀어 주는 치환기를 가지고 있음을 뜻한다. 分子構造의 側面에서 본 差異는 PAN의 naphthol基가 PAR의 resorcinol基에 대응된다. 따라서 naphthol基가 resorcinol基보다 電子를 밀어 주는 세기가 큼을 알 수 있다. 이와 같이 azo系化合物의 폴라로그래프법적 還元反應에 있어서 azo基의 電子密度가 커짐에 따라 환원되기 어려워진다는 說明은 I. M. Klotz 등⁸ 및 T. M. Florence 등⁹의 연구결과와도 일치한다.

還元電流의 類型. PAN의 폴라로그램으로부터 각 파의 환원전류가 어떤 類型인가를 조사하기 위하여 다음과 같은 여러가지 실험을 수행하였다. 곧 수은통의 높이(h)를 바꾸어 가면서 각 限界電流(I_i)를 측정하고, 이 값이 수은통 높이의 平方根($h^{1/2}$)에 비례하는가를 조사하여 Table 2에 나타내었다. Table 2로부터 알 수 있는 바와 같이 각 환원파의 $I_i/h^{1/2}$ 의 비가 일정하므로 두 단계의 환원파는 모두 擴散에 지배됨을 알 수 있다.

Table 2. Relation between I_i and the height of mercury head(h) of $10^{-4} M$ PAN in $0.01 M$ TEAP acetonitrile solution at $25^\circ C$.

h(cm)	$I_i/h^{1/2}$ value	
	1 st wave	2 nd wave
44.0	0.301	0.268
49.0	0.304	0.276
54.0	0.316	0.273
59.0	0.318	0.288

또 限界電流의 溫度係數로부터 환원전류의 類型을 검토하고자 온도를 $25.0 \sim 35.0^\circ C$ 의 범위 내에서 바꾸면서 PAN의 폴라로그램을 그리고, 각 환원파의 한계전류를 측정하여 溫度係數

$\left(\frac{1}{I_i} \cdot \frac{dI_i}{dT}\right)$ 를 계산한 값을 Table 3에 나타내었다. 일반적으로 還元電流가 擴散支配의 일 때에 온도 계수의 값은 1.3~1.6 %이며, 反應電流일 때에는 5.0~20.0 %로 알려져 있다¹⁰.

본 실험에서 PAN의 제1파 및 제2파의 온도 계수값은 0.66 %와 2.62 %이므로 각 파는 모두 거의 확산에 지배되는 것으로 간주할 수 있다.

Table 3. Temperature coefficients of $10^{-4} M$ PAN in $0.01 M$ TEAP acetonitrile solution.

Temperature coefficient		Temperature range
	$\frac{100}{I_i} \times \frac{dI_i}{dT}$ (%)	
1 st wave	0.66	$25 \sim 35^\circ C$
2 nd wave	2.62	

환원전류의 類型을 조사하는 다른 방법에는 檢定曲線을 검토하는 것도 있다. Fig. 3에는 PAN의 농도에 따른 限界電流의 變化를 plot한 檢定曲線을 나타내었다. 이 그림으로부터 $2 \times 10^{-5} M \sim 1 \times 10^{-4} M$ 의 범위에서 환원파의 限界電流值는 PAN의 농도에 비례함을 알 수 있다. 이와 같이 還元電流值이 반응물질의 농도에 비례하면, 이를 전류는 擴散電流나 反應性電流 중의 어느 하나이다.

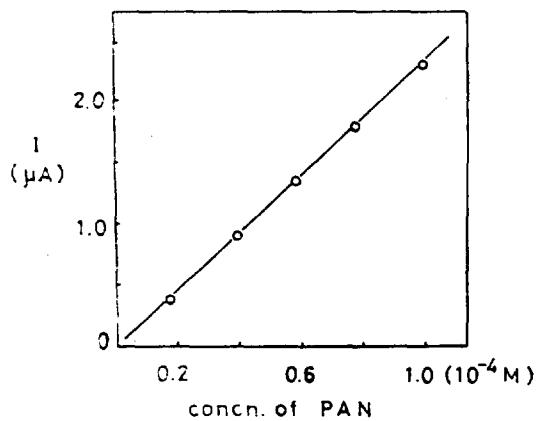


Fig. 3. Calibration curve of PAN in $0.01 M$ TEAP acetonitrile solution.

이상의 실험결과를 종합하여 아세토니트릴 용매 중에서 PAN의 환원전류의 類型을 Zuman의 方法¹⁰에 따라 검토해 보면, 제 1파와 제 2파의 限界電流가 모두 수은통 높이의 평방근에 비례하고, 溫度係數의 값이 조금 벗어나기는 하나 $1.3 \sim 1.6\%$ 근처이며, 限界電流가 PAN의 농도에 비례하는 것 등으로 보아 PAN의 제 1파와 제 2파는 모두 거의 擴散支配의 환원파로 생각할 수 있다.

還元波의 log plot. 각 환원파의 可逆性과 각 단계의 환원반응에 관여하는 전자수를 조사하기 위하여 다음과 같은 방법으로 환원파의 log plot 을 그렸다. 그 여러 개의 PAN의 폴라로그램으로부터 擴散電流值(I_d) 및 還元波가 나타나는 근처에서의 각 加電壓(E)과 電流值(I)를 측정하여 $\log \frac{I_d - I}{I}$ 의 값을 계산한 다음, 각 加電壓에 대하여 $\log \frac{I_d - I}{I}$ 값을 plot 하였다. 이들 log plot에서 제 1파와 제 2파는 모두 직선 관계가 잘 성립하며, 각 그래프의 평균 기울기값은 제 1파가 63 mV 이고, 제 2파는 72 mV 였다.

일반적으로 log plot의 기울기값이 理論的으로는 $1.983 \times 10^{-4} T/n\alpha$ 로 알려져 있다. 여기서 T는 절대온도, n은 환원반응에 관여하는 전자의 수이며, α 는 전이계수이다. 만일 α 가 1이면 환원반응은 완전히 可逆의이지만, 이 값이 1보다 작아질수록 log plot의 기울기값은 커지고, 반응의 可逆性은 나쁘게 된다. 실험온도 25°C 에서 $n=1$, $\alpha=1$ 이라면, 理論의인 log plot의 기울기값은 $1.983 \times 10^{-4} T/n\alpha$ 는 59.2 mV 가 된다. 본 실험에서 측정한 기울기값으로부터 α 의 값을 구하면, 제 1파는 0.92이고 제 2파는 0.82였다. 따라서 아세토니트릴 용매에서 PAN의 환원반응은 1電子 2段階로 일어나며, 비교적 可逆성이 좋은 반응임을 알 수 있다.

또 제 2파의 가역성이 제 1파보다 나쁜 것은 PAN의 還元中間生成物이며 동시에 제 2파의 反應物이기도한 PAN의 anion radical이 제 1파의 反應物質인 PAN보다 불안정하여 溶媒中에 不純物로 존재하는 水分에 의한 陽性子添加反應[式(5)]이 일어나기 때문인 것으로 推測할 수 있다.

이와 같은 anion radical의 陽性子添加反應의 可能性은 앞에서 설명한 溫度係數의 실험값으로부터도 알 수 있다. 곧 제 1파의 溫度係數値는 0.66% 로서 擴散支配의 還元電流에 가까우나, 제 2파의 溫度係數値는 2.62% 로서 약간의 反應性電流가 附加되어 있음을 알 수 있다. 이와같이 azo系化合物의 환원과정에서 제 1파의 가역성이 제 2파보다 좋은 결과는 S. Wawzonek¹¹, 前報³ 및 여러 연구자들^{12~14}의 결과와도 일치하고 있다.

水分添加에 따른 還元波의 變化. 反陽性子性溶媒中에서 陽性子 주게인 水分을 첨가함으로서 PAN의 還元波가 변하는 모양을 조사하여 PAN의 환원반응 메카니즘을 다음과 같이 검토하였다. 곧 10^{-4} M PAN과 10^{-2} M TEAP를 포함하고 있는 아세토니트릴 시료 용액 5 ml 를 폴라로그램용 電解容器에 넣고, 여기에 증류수를 소량씩 첨가하면서 폴라로그램의 변화 모양을 측정하여 Fig. 4에 나타내었다.

이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 水分

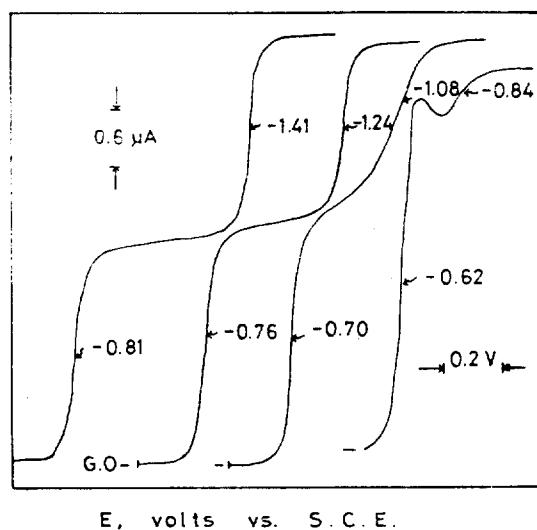
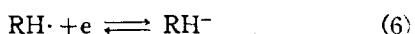


Fig. 4. Change of DC polarogram of 10^{-4} M PAN in 10^{-2} M TEAP acetonitrile solution by adding water.

added water content; I=0, II=0.04, III=0.12, IV=1.3(ml). volume of initial AN solution; 5ml. Arabic figures are the half-wave potential of each reduction step.

의 添加量이 증가함에 따라 두 환원파의 半波電位가 보다 陽電位쪽으로 이동하며, 제 2 파의 파고는 감소하고, 그 減少值만을 제 1 파의 파고가 증가하여 마침내 두 개의 환원파가 하나로 합쳐 진을 알 수 있었다. 이와 같은 실험결과는 前報³의 PAR에 대한 결과와도 일치하는데, 이것은 제 1 단계의 還元生成物로 추측되는 PAN의 anion radical이 비교적 안정함을 뜻한다.

反陽性子性 溶媒中에서 有機化合物이 환원될 때 陽性子 주계를 첨가함으로서 변화되는 환원파의 모양으로부터 환원반응의 메카니즘을 검토한 여러 연구자들의 보고¹⁵에 의하면, Fig. 4와 같은 결과는 제 1 단계의 환원생성물인 anion radical이 添加한 陽性子 주계(H_2O)와 반응하여 $RH \cdot$ [式(5)]이 생성되고, 이렇게 만들어진 $RH \cdot$ 은 반응물질인 R보다 더 쉽게 환원되기 때문에 보다 陽電位쪽에서 式(6)과 같이 환원이 계속되며, 다시 式(7)과 같은 化學反應을 거쳐 最終生成물인 RH_2 가 된다고 하였다.



따라서 양성자 주계의 첨가에 따른 PAN 환원파의 영향을 조사한 실험결과 (Fig. 4)로부터 비교적 안정한 anion radical이 還元中間生成物로 존재한다는 것을 알 수 있다. 이것은 아세토니트릴 용매 중에서 PAN의 환원과정이 1電子 2段階를 거쳐 hydrazo化合物이 된다는 사실을 다시 뒷받침하고 있다.

페놀 添加에 따른 還元波의 變化. 陽性子 주계로서 물보다 세기가 센 페놀을 첨가할 때 페놀의 첨가량에 따라 PAN의 환원파가 변화하는 모양을 Fig. 5에 나타내었다.

이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이水分을 첨가했을 때처럼 제 2 파의 파고는 감소하였으며, 그 減少值만을 제 1 파의 파고가 증가하여 마침내 제 1 파보다 陽電位쪽에 1段階의 환원파가 나타났다. 이와 같은 결과는 前報³의 PAR에서도 같은 경향을 보였으며, 陽性子 주계의 세기가 다른 물과 페놀을 添加할 때에 같은 결과로 나타나는 이유는 PAN의 還元中間生成物인

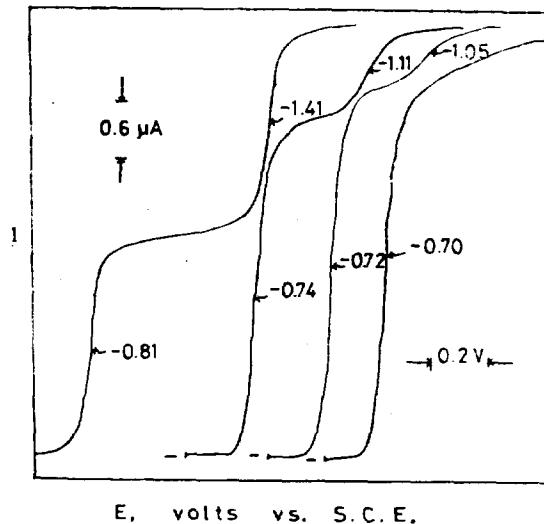


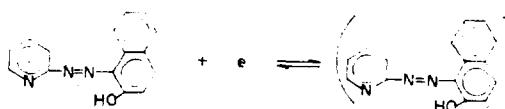
Fig. 5. Change of DC polarogram of $10^{-4} M$ PAN in $10^{-2} M$ TEAP AN solution by adding phenol. added phenol concn; I=0, II=1.3, III=2.6, IV=5.2(mM). volume of initial AN solution; 5ml. Arabic figures are the half-wave potential of each reduction step.

anion radical의 Lewis 염기로서의 세기가 그다지 크지 않기 때문인 것으로 생각된다. 바꾸어 말하면 PAN의 anion radical이 아세토니트릴 용매 중에서 비교적 안정함을 뜻한다. 이러한 결과는 有機化合物의 還元波에 영향을 미치는 陽性子 주계의 效果를 연구한 M. E. Peover 등¹⁵의 결과와도 일치한다.

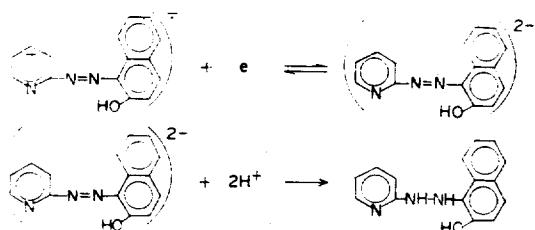
結論

이상의 실험결과로부터 아세토니트릴 용매 중에서 PAN의 還元反應은 1電子 2段階의 還元過程을 거쳐 hydrazo化合物로 되는 것으로 결론지을 수 있다. 아세토니트릴 용매 중에서 PAN의 환원반응 메카니즘을 식으로 쓰면 다음과 같다.

제 1 파;



제 2 파 :



조각 단계의 환원파는擴散支配的이었으며,還元反應의 可逆性도 비교적 좋은 편이었다. 같은 용매 중에서 PAR의 還元反應과 비교해 보면, PAN의 半波電位가 PAR의 電位보다 陰電位쪽에 나타나며, 환원반응의 可逆性이 더욱 좋았던 것으로 보아 PAN은 PAR보다 電氣化學的으로 환원되기 어려움을 알 수 있었다. 이것은 PAN이 PAR보다 전자를 더 잘 밀어 주는 置換基를 가지고 있기 때문인 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. G. W. Latimer, Jr., *Talanta*, **15**, 1 (1968)
2. S. H. Khan, S. M. H. Rizvi, A. A. Khan, and

- S. M. F. Rahman, *J. Electroanal. Chem.*, **27**, 471 (1970)
- 本会誌, **26**, 389 (1982).
- 田中信行, 高橋辰男, 日化, **91**, 339 (1970)
- T. M. Florence, *Aust. J. Chem.*, **18**, 609 and 619 (1965)
- J. E. McClure and D. L. Maricle, *Anal. Chem.*, **39**, 236 (1967)
- 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 共訳, “有機ボーラログラフ分析”, 共立出版, 1967, p. 24
- S. Wawzonek, *Talanta*, **12**, 1229 (1965)
- P. H. Given and M. E. Peover, “Advances in Polarography”, Vol. 3, p. 984, Pergamon, Oxford (1960/59)
- 藤永太一郎, 新居敏男, 化学, **19**, 641 (1964)
- M. E. Peover and A. J. Bard, “Electroanalytical Chemistry”, Vol. 2, p. 1, Marcel Dekker, 1967
- M. E. Peover, *J. Electroanal. Chem.*, **2**, 1 (1967)