

네자리 Schiff Base 리간드의 Cobalt(II), Nickel(II) 및 Copper(II) 착물의 합성과 DMSO 용액에서 전기화학적 성질

趙奇衡[†] · 金鍾淳

전남대학교 자연과학대학 화학과

(1987. 2. 6 접수)

Synthesis of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Complexes with Tetradentate Schiff Base Ligand of *o*-BSDT H₂ and Electrochemical properties in DMSO

Ki-Hyung Chjo[†] and Jong-Soon Kim

Department of Chemistry, Chonnam National

University, Chonnam 505, Korea

(Received February 6, 1987)

요약. 네자리 Schiff base 리간드인 3,4-bis(salicylidene diimine) toluene [*o*-BSDT H₂]를 salicylaldehyde에 3,4-diaminotoluene를 Duff 반응시킴으로써 합성하였으며 이들 리간드와 Ni(II), Co(II) 및 Cu(II) 이온들과의 새로운 착물[Ni(*o*-BSDT)·(H₂O)₂], [Co(*o*-BSDT)·(H₂O)₂] 및 [Cu(*o*-BSDT)]를 합성하였다. 이들 착물에 대한 원소분석, 전자흡수스펙트럼, 적외선 스펙트럼 및 T. G. A. 측정결과에 의하여 Ni(II)와 Co(II) 착물은 리간드대 금속이 1:1 몰비의 2수화물을 갖는 6배위 착물이고 Cu(II) 착물은 리간드대 금속이 1:1 몰비의 4배위 착물임을 알았다. 0.1M TEAP-DMSO 용액에서의 폴라로그래피와 순환전압-전류법을 조사한 결과 [Ni(*o*-BSDT)·(H₂O)₂]는 비가역적인 electron transfer 다음에 빠른 화학적 반응을 하는 EC 반응기구를 보이며 [Co(*o*-BSDT)·(H₂O)₂]는 Co(II)-Co(I)로의 환원과 Co(II)-Co(III)로의 산화가 일어나며, [Cu(*o*-BSDT)] 착물은 Cu(II)-Cu(I)로의 환원이 일어남이 밝혀졌다.

ABSTRACT. The tetradentate Schiff base ligand, 3,4-bis(salicylidene diimine) toluene, have been prepared by the reaction of salicylaldehyde with 3,4-diaminotoluene by Duff method. The Schiff base ligand reacts with Ni(II), Co(II), and Cu(II) ions to form new complexes, [Ni(*o*-BSDT)·(H₂O)₂], [Co(*o*-BSDT)·(H₂O)₂], and [Cu(*o*-BSDT)]. It seems that Ni(II) and Co(II) complexes are hexacoordinated with the Schiff base ligand and two molecules of water, while the Cu(II) complexes are tetraordinated with the Schiff base. The mole ratio of tetradentate Schiff base ligand to metals was found to be 1:1. The redox chemistry of these complexes was investigated by polarography and cyclic voltammetry with glassy carbon electrode in DMSO with 0.1M TEAP·[Ni(*o*-BSDT)·(H₂O)₂] have EC reaction mechanisms which undergo a irreversible electron transfer followed by a fast chemical reaction. [Co(*o*-BSDT)·(H₂O)₂] undergoes a reduction of Co(II) to Co(I) and a oxidation of Co(II) to Co(III), and [Cu(*o*-BSDT)] undergoes a reduction of Cu(II) to Cu(I).

서 론

Schiff base 리간드와 전이금속(II)이온들과의 착물에 관한 연구는 이미 많이 이루어져 있으며¹⁻⁶ *N, N'*-bis(salicylaldehyde)-ethylene diimine, *N, N'*-bis(salicylaldehyde)-*o*-phenylene diimine, *N, N*,-bis(salicylaldehyde)-1,8-naphthylene diimine 와 같은 2N-20형의 네자리 Schiff base 리간드의 전이금속(II) 착물들⁶⁻¹⁰에서 퍼놀의 OH 기는 이온결합으로 그리고 Schiff base의 -HC=N- 의 질소는 배위결합으로 금속과 고리를 형성함이 이미 보고된 바 있다.

또한 전기화학적 연구에서 용매로 이용할 수 있는 여러 유기용매의 지지전해질의 개발로 유기 및 무기화합물들에 대한 전기화학적 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그러나 Schiff base의 전이금속 착물들의 전기화학적 산화-환원 반응에서 금속이나 리간드의 산화-환원과정에 대한 논의는 아직 확립되지 않은 실정이다.

지금까지 연구된 것을 간추려 보면 Olson 과 Vasilevskis¹¹⁻¹³은 Ni(II), Co(II) 및 Cu(II)의 고리형 아민착물에 대한 폴라로그래피법적 연구에서 금속(II)에서 금속(I)로의 환원과 금속의 산화상태가 +1인 착물의 안정성은 리간드의 고리형성 특성임을 보고한 바 있고, Kodama 등은^{14,15} DMF 용매에서 네자리 Schiff base의 *β-cis* 와 *trans* 형 전이금속 착물들의 폴라로그래피법적 거동을 연구하였다. Co(II)의 네자리 Schiff base 착물은 산소분자와의 가역적인 adduct 형성 능력때문에 수십년 동안 관심의 대상이 되어 왔으며 Averill 과 Broman¹⁶들은 피리딘 용매에서 네자리 Schiff base 리간드의 Co(II) 착물에 대하여 폴라로그래피법적 고찰에서 Schiff base의 ethylene 에 축방향으로 위치한 group 이 금속이온의 축방향으로 배위된 피리딘 분자와 상호 작용하여 반파전위가 양의 전위로 이동됨을 보고하였다.

Coleman 등은^{17,18} DMSO 용매에서 다섯자리 Schiff 리간드의 Mn(II)와 Mn(III) 착물들에 대한 전기화학적 연구를 하였으며 Bradbury 등은¹⁹ DMF 용매에서 네자리 Schiff base 리간드

의 Mo(V)O 착물에 대한 산화, 환원 특성을 연구하였고, 최근에는 두개의 metal center 사이의 electronic interaction 의 가능성 때문에 binuclear copper(II) 착물에 대한 전기화학적 연구가 활발히 진행되고 있다.²⁰⁻²⁶

본 연구에서는 2N-20형의 네자리 Schiff base 리간드로서 3,4-bis(salicylidene diimine) toluene 를 합성하고 이들 리간드와 전이금속 착물 [Ni(*o*-BSDT)·(H₂O)₂], [Co(*o*-BSDT)·(H₂O)₂] 및 [Cu(*o*-BSDT)]들을 합성하여 이들의 구조를 원소분석, IR 및 UV 스펙트럼, T. G. A. 를 측정하여 알아보았고 DMSO 용매에서의 이들 착물에 대한 전기화학적 산화-환원과정을 알아 보았다.

실 험

시약 및 기구

모든 시약들은 특급시약을 사용하였다. 용매로서 DMSO 는 사용하기 전에 molecular sieve 5A 로 48시간 동안 말려 사용하였으며 이때의 수분의 양은 Karl Fisher Moisture Titrator 로 측정된 결과 0.03% 이하였다. 지지전해질로서 Tetra ethylammonium Perchlorate(TEAP)는 사용하기 전에 70°C 에서 감압건조시켜 0.1M DMSO 농도로 하여 실험하였으며 합성된 착물은 105°C 에서 감압건조시켜 사용하였다.

UV-Visible 전자 흡수 스펙트럼 측정은 Shimadzu UV-240 Graphicord 형 분광 광도제로, 적외선 스펙트럼 측정은 Shimadzu IR-430 형 IR Spectrophotometer(5000-330cm⁻¹)로, T. G. A. 측정은 Mettler TA-3000 System 으로 하고, pH 는 Fisher Accumet^(R) Model 525 Digital pH/lor meter 를 사용하여 측정하였으며, C. H. N. 분석은 Yanako CHN-corder MT-3 로, A. A. 측정은 Perkin-Elmer Model 603을 사용하였다.

리간드 및 착물의 합성과 분석

3,4-bis(salicylidene diimine) toluene (*o*-BSDT H₂ 로 약기함)는 3,4-diaminotoluene 12.2g(0.1 mole)을 100ml ethanol 에 용해한 것에 salicylaldehyde 24.4g(0.2mole)을 100ml ethanol 에 녹힌 용액을 저어주면서 서서히 가하여 환류시키면 노란색의 침전이 생긴다. 이를 걸러 알

코올로 재결정하여 80°C 진공 건조기에서 말려서 시료로 사용하였다. (수득율 : 97.1% m. p. ; 111°C) 분석치 : C; 76.33% H; 5.49% N; 8.44% C₂₁H₁₈O₂N₂로서의 이론치 : C; 76.36% H; 5.45% N; 8.48%.

Ni(II), Co(II) 및 Cu(II) 착물의 합성. *o*-BSDT H₂ 6.6g(0.02mole)을 ethanol 150ml에 용해하고 여기에 Ni(NO₃)₂·6H₂O 2.9g(0.01 mole)을 증류수 20ml에 녹여 서서히 가하고, 1N-NaOH 용액으로 pH를 조절하여 환류시키면 적색침전의 Ni(II) 착물이 얻어진다. 이때의 침전석출 pH는 6.8이었으며 이를 흡입여과기로 걸러 알코올로 여러번 씻어준 다음 105°C에서 건조시켜 시료로 사용하였다. (수득율 : 76.95% m. p. ; 214°C).

같은 방법으로 Co(II) 착물은 Co(NO₃)₂·6H₂O를 사용하여 옥갈색의 코발트이드상의 침전을 얻었으며 이때의 침전석출 pH는 7.0이었다. (수득율 : 79.16% m. p. ; 234°C) 같은 방법으로 Cu(II) 착물은 Cu(NO₃)₂·3H₂O를 사용하여 황록색의 코발트이드상의 침전을 얻었으며 이때의 침전석출 pH는 7.1이었다. (수득율 : 72.03% m. p. ; 149°C).

Ni(II), Co(II) 및 Cu(II) 착물의 분석. 위에서 합성한 착물들은 진공 건조기(105°C)에서 건조시킨 후 Ni(II), Co(II) 및 Cu(II)의 금속정량은 각 착물 0.1g을 평량하여 진한 황산 10ml에 녹여 가열 분해시킨 다음 냉각하여 증류수로 묽혀 EDTA 법²⁸ 및 원자흡수광도법으로 정량하였다. 수분측정은 각 착물들을 건조기(105°C 항온)에서 건조시킨 후 각 착물 1g을 평량하여 Karl Fisher Moisture titrator 및 T. G. A. 측정치의 무게감량으로 분석하였으며 C, H 및 N은 Yanaco CHN-corder MT-3을 이용하여 분석하였다. 이

들의 결과치를 Table 1에 이론치와 더불어 나타냈다. 적외선 스펙트라는 KBr 1g 대 착물 5mg의 비로 섞어 KBr pellet을 만들어 측정된 결과를 종합하여 Fig. 1에 나타내었다. 가시 및 자외선 스펙트라는 각 착물 일정량을 평량하여 DMSO (한계파장 252nm)에 용해하여 흡수파장(λ)과 흡광도를 측정하여 몰흡광계수(ε)를 계산하여 Table 2에 나타냈다. T. G. A. 측정은 리간드와 각 착물 일정량을 평량하여 다음과 같은 조건하에서 측정하였다.

Pan: Pt, heating current: 10mV, heating rate: 10°C/min, atmosphere: N₂(30ml/min), rang: T. G. A. (10mg).

D. T. A. (±50uV, thermocouple: Pt, Pt-Rh) chart speed: 5mm/min.

T. G. A 측정결과는 Table 3에 나타내었다.

전기화학적 측정

순환전압-전류법은 본 실험실에서 제작한 three electrode potentiostat를 사용하였으며 D. C. polarography는 Yanaco Voltammetric Analyzer Model P-1000을 사용하였고 모든 실험 결과는 WATANABE X-Y recorder에 의해 기록하였다.

순환전압-전류법에 사용한 작용 전극은 실험실에서 제작한 유리질 탄소전극(Glassy Carbon Electrode, 0.095cm²)을 사용하였으며 이들 평면형의 작용전극은 사용하기전에 0.05μm 알루미늄으로 매번 연마하여 증류수로 씻은 후 말려서 사용하였다.

기준전극으로는 Ag/AgNO₃를 사용하였으며 이는 칼로멜전극(Chemtrix RO20)을 개조하여 용매가 DMSO인 경우에는 안의 용기에 AgNO₃ (0.1M)을 함유한 DMSO 용액에 은선을 담그고 바깥용기에는 0.1M TEAP를 함유한 DMSO 용

Table 1. Analytical data of complexes with *o*-BSDT

Complexes	Metal (%)		C (%)		H (%)		N (%)		H ₂ O (%)	
	Calcd	Found	Calcd	Found	Calcd	Found	Calcd	Found	Calcd	Found
Ni(<i>o</i> -BSDT)(H ₂ O) ₂	13.89	13.98	59.62	59.93	4.73	4.53	6.62	6.57	8.52	8.47
Co(<i>o</i> -BSDT)(H ₂ O) ₂	13.93	13.84	59.57	59.32	4.72	4.63	6.62	6.71	8.51	8.50
Cu(<i>o</i> -BSDT)	16.23	16.36	64.36	64.17	4.09	3.99	7.15	7.23	0	0

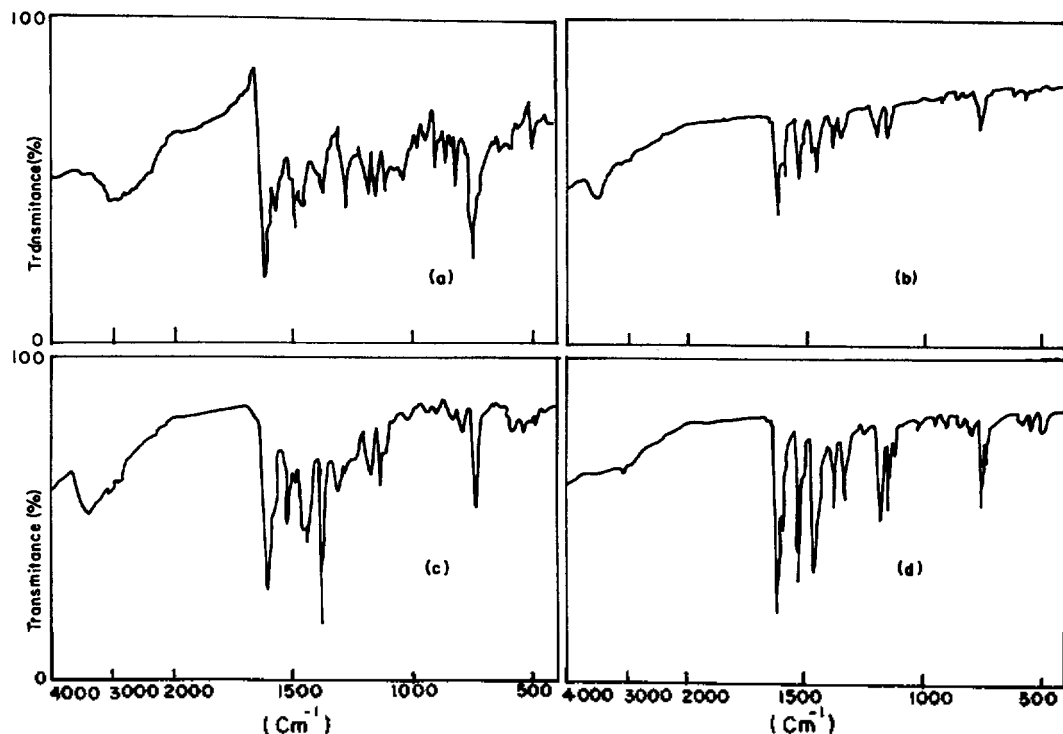


Fig. 1 Infrared absorption spectra of (a) *o*-BSDT H₂ (b) [Ni(*o*-BSDT)]·(H₂O)₂, (c) [Co(*o*-BSDT)]·(H₂O)₂, (d) [Cu(*o*-BSDT)].

Table 2. UV-Visible spectral data and molar conductivity of the metal complexes with *o*-BSDT

Compd.	Solvent	λ^{max} , nm($\epsilon, \times 10^3$)	Λ^{m}
Ni(<i>o</i> -BSDT)·(H ₂ O) ₂	DMSO	475(10.5), 377(32.1) 312sh(20.0), 290(20.1)	0.0
Co(<i>o</i> -BSDT)·(H ₂ O) ₂	DMSO	465(5.7), 373(10.2) 335sh(12.0), 297sh(17.7)	0.0
Cu(<i>o</i> -BSDT)	DMSO	600(0.3), 422(16.1), 395sh(13.0) 348sh(10.5), 308(18.1)	0.0
<i>o</i> -BSDT H ₂	DMSO	336(21.9), 272(23.7)	

* values in parentheses are the molar absorptivities (ϵ). sh stand for shoulder. Λ^{m} Molar conductivity ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$) at 25°C.

액을 채워서 기준전극으로 사용하였다. 이 기준전극의 포화칼로멜 전극에 대한 전위는 +0.260V이며 본 논문에서의 모든 전위자료는 이 값을 기준으로 하여 포화칼로멜 전극에 대해 환산한 전위로 표시하였다.

D.C. Polarography에서 사용한 기준전극은 포화칼로멜 전극이며 두 방법에 있어서 보조전극은 백금코일을 사용하였다.

질소는 잔여 산소와 수분을 제거한 후 사용하였다.

전해 cell의 용기는 water jacket으로 된 실린더형을 사용하였으며 온도는 HAAKE constant temperature controller를 사용하여 25°C로 유지하였고, 수분에 의한 전기화학적 반응의 영향을 없애기 위하여 molecular sieve 5A와 activated alumina가 채워진 관을 연결하여 측정하였다.

모든 실험은 potentiostat에 달려있는 iR-compensator를 써서 측정하였다.

결과 및 논의

리간드와 착물들의 조성과 구조. 네자리 Schiff base 리간드로서, *o*-BSDT H₂는 잘 알려진 Duff 반응²⁷으로 합성하였으며 합성된 리간드들의 원소분석치는 C₂₁H₁₈O₂N₂의 이론치와 잘 일치하

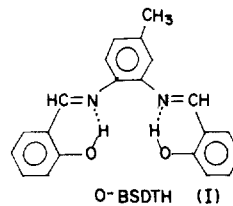
Table 3. T. G. A. data of metal complexes

Ligand & Complexes		T. G. A. Data				
<i>o</i> -BSDT H ₂	Temp(°C)	80	~ 111	~ 360	~ 670	Residue
	Weight loss(%)	0	30.40	69.60		0
Ni(<i>o</i> -BSDT)(H ₂ O) ₂	Temp(°C)	80	~ 305	~ 415	~ 610	Residue
	Weight loss(%)	8.45	22.83	50.91		17.81
Co(<i>o</i> -BSDT)(H ₂ O) ₂	Temp(°C)	80	~ 270	~	640	Residue
	Weight loss(%)	8.63	73.35			18.02
Cu(<i>o</i> -BSDT)	Temp(°C)	80	~ 200	~ 415	~ 615	Residue
	Weight loss(%)	0	15.79	63.16		21.05

고 있다. 또한 Table 1에 나타낸 바와같이 Cobalt(II), Nickel(II) 및 Copper(II)의 전이금속 착물에 대한 원소분석치도 이론치와 잘 일치하고 있다.

적외선 스펙트라. 일반적으로 복잡한 적외선 스펙트럼에서 어떤 band의 존재여부가 착물들의 성질을 특징짓는데 이용될 수 있다.

리간드 *o*-BSDT H₂의 경우, 3,4-diaminotoluene의 NH₂ antisymmetric stretching과 symmetric stretching band가 3,340cm⁻¹(s)와 3,280cm⁻¹(s)에서 각각 나타나지만 합성된 리간드에서는 나타나지 않았으며 salicylaldehyde와 3,4-diaminotoluene에서는 없었던 aromatic Schiff base의 C=N stretching band가 1,560cm⁻¹(s)와 1,540cm⁻¹(m. sh)에서 나타난다. 리간드 *o*-BSDT H₂의 구조로 볼때 3,300cm⁻¹ 근처에서 나타날 것으로 예상되는 O-H stretching band가 발견되지 않았으나 2,650cm⁻¹ 근처에서 중간 정도의 세기를 갖는 broad한 band가 나타나고 금속 킬레이트의 흡수스펙트럼에서는 이에 해당하는 band가 보이지 않은 것으로 미루어 볼때 이 broad한 흡수피크는 O-H 신축진동에 해당된다. 강한 수소결합의 O-H 신축 진동은 낮은 파수쪽으로 이동시키며 band를 broad하게 만들고 수소결합(분자내)이 공명고리계의 일부분으로 일어날때 특히 그러함을 Oison^{29,30}들이 지적하고 있다. 또한 -CH₃ stretching band는 2,903cm⁻¹(m)와 2,880cm⁻¹(m)에 나타나고 있다. 따라서 합성된 리간드들은 다음과 같은 구조(I)임을 가상할 수 있다.



o-BSDT H₂ 리간드에서 1,560cm⁻¹(s)와 1,540cm⁻¹(m. sh)에서 나타났던 C=N stretching band가 금속킬레이트의 흡수스펙트럼에서는 배위결함으로서 저파수쪽으로 이동하여 Ni(II) 착물에서는 1,525cm⁻¹(s)와 1,507cm⁻¹(m. sh)로 Co(II) 착물에서는 1,527cm⁻¹(s) 및 1,500cm⁻¹(m)로 그리고 Cu(II) 착물에서는 1,535cm⁻¹(s) 및 1,507cm⁻¹(m. sh)에서 각각 나타난다. non-conjugated C=N- 신축진동에 기인한 흡수피크는 일반적으로 1690-1640cm⁻¹의 영역에서 발견되나 conjugation을 이룰 경우에 저파수쪽으로 이동됨은 Kodama¹⁴들이 지적한 바와 같다.

특정적인 흡수피크가 *o*-BSDT H₂ 리간드에서는 1,178cm⁻¹에서 나타나는데 금속킬레이트에서는 1,152~1,148cm⁻¹에서 나타났다. 이 흡수피크는 리간드의 수소결합된 고리계의 C-O stretching vibration에 해당된다. 이와같이 금속 킬레이트에서 더 낮은 파수쪽으로의 이동함은 C-O 결합의 약화와 산소에 결합된 증가된 금속질량으로 설명할 수 있다. Ni(II) 및 Co(II) 착물의 3,400cm⁻¹ 근처에서 나타난 피크는 O-H stretching band로 hydrate band로 생각할 수 있다. δCO의 band도 금속 킬레이트에서 저파수쪽에서 약하게 나타나고 있는 것으로 보아 이들 2N-20형의 Schiff base 리간드는 Ni(II)와 Co(II) 이

은파는 4 배위자로서 산소와는 이온결합 그리고 질소와는 배위결합함으로써 착물을 이루고 T. G. A 및 수분측정의 결과로 두개의 물분자가 결합하여 6 배위 착물이 형성됨을 보여주고 있으며 Cu(II) 이온파는 4 배위 착물이 형성됨을 보여주고 있다. 그리고 낮은 파수영역에서 나타나는 band 즉 *o*-BSDT H₂의 Nickel(II) 착물은 800cm⁻¹(w)와 565cm⁻¹(w), Cobalt(II) 착물은 805cm⁻¹(w)와 555cm⁻¹(w) 그리고 Copper(II) 착물은 800cm⁻¹(w)와 555cm⁻¹(w)에서 나타난 피크는 착물형성에 의해 생긴것으로 생각되며 이 범위와 band는 Hill, Kobayashi³²⁻³⁴가 지적한 범위 (metal-N; 650~850cm⁻¹)와 Martell 등이^{31, 35-37} 지적한 범위 (metal-O; 500-400cm⁻¹)의 파수영역과 비교적 잘 일치하고 있다.

이들 2N-2O 형의 네자리 Schiff base 리간드는 물에는 녹지 않으나 알코올과 같은 유기용매에는 비교적 잘 녹는다. 또 이들 리간드와 Ni(II), Co(II) 및 Cu(II) 이온파의 착물들은 금속이온과 리간드의 물비가 1:1로 형성되며 물에는 녹지 않으나 알코올 및 DMF와 같은 용매에 약간 녹는 것으로 보아 비이온성 착물이 형성된 것으로 생각된다.

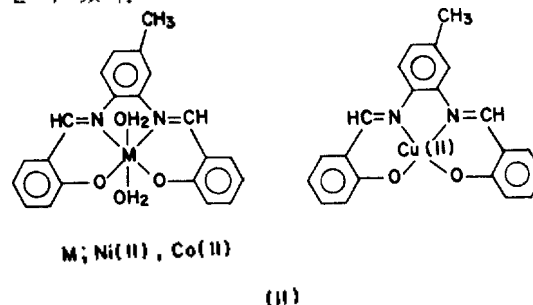
가시 및 자외선 스펙트라와 전도도 측정하여 DMSO를 용매로 하여 측정된 전도도와 가시 및 자외선 스펙트라의 결과를 Table 3에 나타냈다. 여기서 각 착물들의 물전도도 값은 이들 착물이 비이온성 착물임을 보여주고 각 착물들의 가시 및 자외선 스펙트럼은 200~400nm의 범위에서 보여주는 강한 흡수띠는 azomethine(C=N)발색단의 비편제화를 포함한 π-π* transition에 해당되며³⁷ 이들 흡수띠들의 shoulder는 π-π* band의 spilling³⁸ 또는 다른 전자전이의 존재를 나타내는 것으로 생각된다. 또한 420~480nm 영역에서 d-π* charge transfer라 생각되는 흡수띠가 나타나고 있다.

Copper(II) 착물에서 보여준 600nm에서의 band는 d-d transition으로 Copper(II) center의 square planar coordination과 일치함^{39, 40}을 보여준다.

T. G. A 측정에서 *o*-BSDT 리간드의 Nickel(II)

착물의 80~305°C에서의 무게감량은 이수화물에 해당하는 양으로서 이론치(8.5%)와 잘 일치하며 잔여량 17.81%는 NiO에 해당하는 이론치 17.67%와 비슷하고 Cobalt(II) 착물에서는 80~370°C에서의 감량은 2수화물에 해당하는 양으로서 이론치(8.51%)와 비슷하고 잔여량 18.02%는 CoO에 해당하는 이론치 17.72%와 잘 일치한다. 그러나 Copper(II) 착물에서는 이수화물에 해당하는 감량이 없었으며 잔여량 21.05%는 CuO의 이론치(20.31%)에 상당한 양이다.

이상의 실험 결과를 종합해 볼때 Nickel(II)와 Cobalt(II) 착물들은 리간드대 금속의 물비가 1:1이며 2수화물을 갖는 6 배위 착물을 형성하고 Copper(II) 착물들은 리간드대 금속의 물비가 1:1인 4 배위 착물을 형성함을 알 수 있었으며 이들 착물의 가상적인 구조는 다음과 같이 볼 수 있다.



M; Ni(II), Co(II)

전기화학적 성질. 유리질 탄소전극을 사용한 0.1M TEAP-DMSO의 바탕전류와 환원 한계전위(cathodic limit)와 산화 한계전위(anodic limit)는 Fig. 2와 같다. 전기화학적 측정은 DMSO 용액에서 +0.30V~-2.0V의 범위안에서 폴라로그래피와 순환전압-전류법의 첫 과정만을 알아보았다.

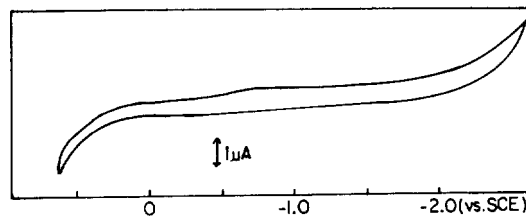


Fig. 2 Background current of 0.1M TEAP-DMSO at the glassy carbon electrode.

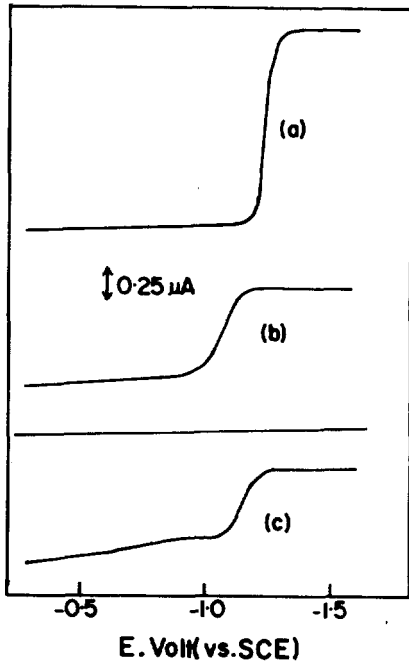


Fig. 3 Polarograms of (a) $[\text{Ni}(\text{o-BSDT})(\text{H}_2\text{O})_2]$, (b) $[\text{Co}(\text{o-BSDT})(\text{H}_2\text{O})_2]$ and, (c) $[\text{Cu}(\text{o-BSDT})]$ in 0.1M TEAP-DMSO.

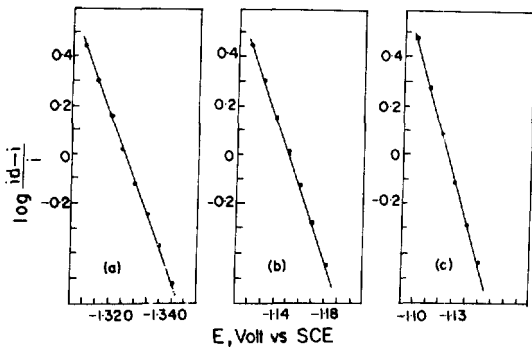


Fig. 4 Log plots of (a) $[\text{Ni}(\text{o-BSDT})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (b) $[\text{Co}(\text{o-BSDT})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (c) $[\text{Cu}(\text{o-BSDT})]$ in DMSO solution.

o-BSDT H₂와 전이금속 착물의 DMSO 용매에서의 폴라로그래피. 처음 환원이 시작되는 부분에서 나타나는 극대현상을 없애기 위해서 2% Triton X-100 을 사용하였으며 모세관 특성은 수은방울 수명을 2.0sec 로 조절하였을때 유속 m은 1.39mg/sec 이다.

0.1M TEAP-DMSO 용액에서의 리간드 o-

BSDT H₂의 환원은 -1.40V(vs. SEC)보다 음의 전위에서 비가역적으로 일어나는데 이는 Fry²⁹와 Scott³⁰가 보고한 리간드의 imine function (Schiff base)의 환원과 잘 일치한다.

o-BSDT H₂ 리간드의 전이금속 착물. $[\text{Ni}(\text{o-BSDT})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Co}(\text{o-BSDT})(\text{H}_2\text{O})_2]$ 및 $[\text{Cu}(\text{o-BSDT})]$ 의 polarographic data 를 Table 4에 요약하였다.

DMSO(0.1M TEAP)용매에서의 1.08mM $[\text{Ni}(\text{o-BSDT})(\text{H}_2\text{O})_2]$ 의 폴라로그래프는 Fig. 3에서 반파전위 E_{1/2}가 -1.330V인 양호한 환원파를 보여주며 Fig. 4에서 E vs log(i_d-i)/i의 기울기와 E_{3/4}-E_{1/4}의 값이 36mV로 이 전자가 관여하는 환원과정을 보여주고 있다. 1.02mM $[\text{Co}(\text{o-BSDT})(\text{H}_2\text{O})_2]$ 의 폴라로그래피법적 환원은 -1.160V의 반파전위를 갖는 양호한 환원파를 보이며 E vs log(i_d-i)/i의 기울기가 63mV이고 E_{3/4}-E_{1/4}=60mV로 일전자 가역환원 과정임을 보여준다. 0.40mM $[\text{Cu}(\text{o-BSDT})]$ 의 폴라로그래피법적 환원도 E_{1/2}=-1.130V에서 일어나는데 E vs log(i_d-i)/i의 기울기가 54mV로 주어진 환원파의 모양은 가역적인 일전자 환원과정과 일치한다. 이는 Gagne²² 등이 0.1M TBAP-DMF 용액에서 측정된 Cu(II) (saltn)의 E_{1/2}=-1.099V와 비교하여 보다 더 음의 전위에서 환원이 일어나고 있으므로 더 안전한 착물로 생각된다.

o-BSDT H₂의 전이금속 착물의 DMSO 용매에서의 순환전압-전류법. 0.1M TEAP를 포함한 DMSO 용액중에서 유리질 탄소전극을 사용하여 주사속도를 20, 50, 100, 200mV/sec의 4가지로 변화시켜 주면서 측정된 리간드 o-BSDT H₂와 그의 전이금속 착물 $[\text{Ni}(\text{o-BSDT})(\text{H}_2\text{O})_2]$

Table 4. Polarographic reduction of the complexes with o-BSDT H₂ in 0.1M TEAP-DMSO*

Complex	-E _{1/2} V	I _d μA	slope ^b mV	E _{3/4} -E _{1/4} mV	Conc. mM
$[\text{Ni}(\text{o-BSDT})(\text{H}_2\text{O})_2]$	1.330	1.88	36	36	1.08
$[\text{Co}(\text{o-BSDT})(\text{H}_2\text{O})_2]$	1.160	0.88	63	60	1.02
$[\text{Cu}(\text{o-BSDT})]$	1.130	0.65	54	53	0.40

* at a scan rate of 5mV/sec. b; E vs log(i_d-i)/i.

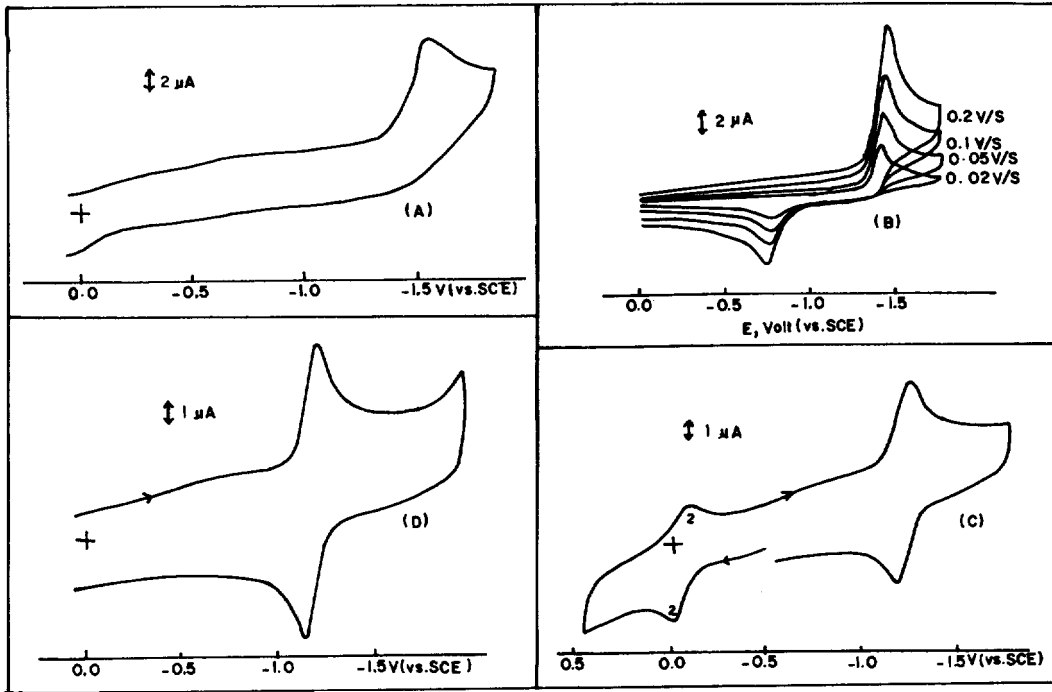


Fig. 5 Cyclic voltammograms of (A) 1.0mM *o*-BSDT H₂ ($\nu=0.1\text{V/sec}$) (B) 1.0mM[Ni(*o*-BSDT)(H₂O)₂] (C) 1.02mM[Co(*o*-BSDT)(H₂O)₂] (D) 0.40mM[Cu(*o*-BSDT)]($\nu=0.2\text{V/sec}$) in 0. M TEAP-DMSO.

[Co(*o*-BSDT)(H₂O)₂] 그리고 [Cu(*o*-BSDT)]의 순환전압-전류그램을 Fig. 5에 나타냈으며 이들의 결과를 Table 5에 요약하였다.

리간드 *o*-BSDT H₂는 그림 5(A)에 나타낸 바와같이 $E_{pc}=-1.550\text{V}$ ($\nu=100\text{mV/s}$)에서 비가역적인 환원과정을 보이며 Fig. 6에서 보는 바와같이 i_{pc} 가 $\nu^{1/2}$ 에 비례하므로 확산 지배적임을 알 수 있다.

1.0mM [Ni(*o*-BSDT)(H₂O)₂]는 Fig. 5 (B)에 나타낸 바와같이 $E_{pc}=-1.390\text{V}$ ($\nu=100\text{mV/s}$)에서 비가역적인 electron transfer가 일어나는데 이는 짝짓는 reoxidation peak가 없음을 뜻한다. 이 피크에 대한 순환전압-전류 곡선의 모양과 높이는 확산 지배적인 electron transfer 다음에 빠른 chemical reaction이 일어남을 보여준다. 또한 $E_{pc}-E_{pc/2}$ 값이 주사속도가 작아짐에 따라 작아져서 폴라로그래프에서 주어지는 36mV에 가까워지며 식에 의해 계산된 반응전자수도 주사속도가 작아짐에 따라 커짐을 보여준다. 또

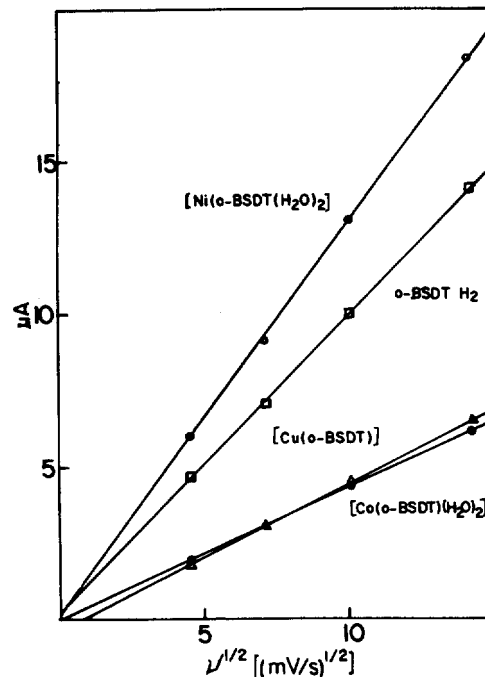


Fig. 6 Dependence of i_p vs $\nu^{1/2}$.

Table 5. Cyclic voltammetry data of Ni(II), Co(II) and Cu(II) complexes with *o*-BSDT in 0.1M TEAP-DMSO

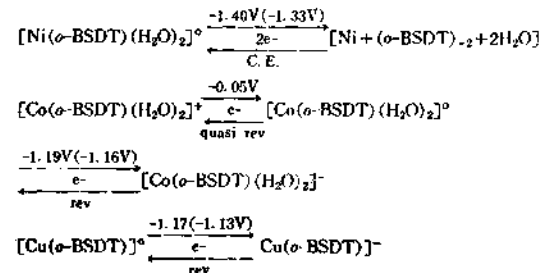
Complexes	mV/s	$-E_{pa}^*$ V	$-E_{pc}^*$ V	ΔE mV	i_{pc} μA	$E_{pc}-E_{pc/2}$ mV	$\frac{i_{pc}/\nu^{1/2}}{\mu A m V^{-1/2}}$ $-\frac{1}{2} s^{-1/2}$	Conc. mM	α cal
[Ni(<i>o</i> -BSDT)(H ₂ O) ₂]	200	1.40	0.730		18.4	50	0.44	1.0	1.2
	100	1.390	0.740		13.1	45	0.46		
	50	1.385	0.750		9.1	40	0.45		
	20	1.380	0.760		6.0	36	0.45		
Process 1									
[Co(<i>o</i> -BSDT)(H ₂ O) ₂]	200	1.220	1.165	55	6.2	60	0.44	1.02	
	100	1.220	1.165	55	4.4	61	0.44		
	50	1.216	1.161	55	3.1	60	0.44		
	20	1.215	1.162	53	1.9	59	0.43		
Process 2									
[Cu(<i>o</i> -BSDT)]	200	0.105	-0.005	110	4.1	65	0.29	0.4	
	100	0.095	0.002	93	2.8	62	0.29		
	50	0.090	0.010	80	1.9	60	0.29		
	20	0.085	0.015	70	1.2	55	0.27		
<i>o</i> -BSDT	200	1.20	1.145	55	6.5	61	0.46	1.0	
	100	1.20	1.145	55	4.6	60	0.47		
	50	1.20	1.145	55	3.1	60	0.44		
	20	1.20	1.140	60	1.8	57	0.40		
<i>o</i> -BSDT	200	1.560			14.1	78	0.99	1.0	
	100	1.550			10.0	80	1.0		
	50	1.540			7.1	85	0.99		
	20	1.525			4.7	90	1.0		

$i_{pc}/\nu^{1/2}$ 값이 0.45로 일정함은 이착물이 확산지배적인 환원과정을 보여준다. $E_{pa} = -0.740V$ 에서 일어난 작은 산화피크는 cathodic scan을 환원피크($E_{pc} = -1.390V$)가 보이기 이전에 종결시켜 방향을 바꾸면 나타나지 않았으며 이 산화피크의 전위는 Fig. 5 (B)에서 보여준 것처럼 주사 속도에 따라 변한다. 전위 이동의 방향과 크기는 이 피크와 직접적으로 짝짓는 cathodic peak가 없으며 산화과정의 특성과 일치한다³¹.

Fig. 5 (C)에서 1.02mM[Co(*o*-BSDT)(H₂O)₂]의 순환전압-전류그림은 Thin hayer electrode를 사용하여 0.5M TEAP-DMF 용액에서 측정된 Co(salen)⁴¹의 전기화학적 성질과 유사함을 보여주고 $E_{pc} = -1.220$ ($\nu = 100mV/s$)에서 일어난 환원피크는 $E_{pc} - E_{pc/2}$ 값이 60mV이고 $\Delta E = 55mV$ 로 가역적이고 확산지배적인 일전자 과정으로 Co(II)/Co(I) Couple에 해당된다. $-0.002V$

에서 일어난 산화피크는 준가역이나 주사속도가 감소할수록 가역적임을 보여주고 있으며 이 anodic peak에 대해 $E_{pc} - E_{pc/2} = 60 \pm 5mV$ 값이 얻어졌으며 $i_{pc}/\nu^{1/2}$ 값이 0.29로 일정하므로 이 산화과정은 확산지배적인 일전자 산화과정으로써 Co(II)/Co(III) couple에 해당된다.

Fig. 5(D)에서 0.40mM[Cu(*o*-BSDT)]의 순환전압-전류그림은 $E_{pc} = -1.20V$ ($\nu = 200mV/s$)



() : polarographic potential values.

와 $E_{pc} = -1,145V$ 에서 가역적인 환원과정과 산화과정이 일어남을 보여주는데 anodic 과 cathodic peak potential 의 차는 가역과정의 이론치 59mv 에 가까우며 $E_{pc} - E_{pc/2} = 60 \pm 5mV$ 의 값이 cathodic peak 에 대해 얻어졌고 $i_{pc}/v^{1/2}$ 값이 0.46 으로 일정함을 보여주므로 이 환원과정은 가역적이고 확산지배적인 일전자 환원과정으로 Cu(II)/Cu(I) couple 에 해당된다.

이상과 같은 0.1M-TEAP-DMSO 용액에서 전기화학적 측정 결과로부터 다음과 같은 산화-환원 반응 과정으로 일어남을 요약할 수 있다.

이 연구는 1986년도 문교부 기초과학육성연구비의 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사한다.

인용문헌

- P. Pfeiffer, et al., *J. Pract. Chem.*, 149, (1937).
- M. Yamaguchi, *J. Chem. Soc. Japan*, 74, 26 (1954).
- Y. Muto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33(9), 1242 (1960).
- H. Okawa, T. Tokii, Y. Muto, and S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 2464 (1973).
- H. Okawa, T. Tokii, Y. Muto, and S. Kida, *ibid.*, 46, 1462 (1973).
- K.H. Chj, *J. Chem. Soc. Kcrea*, 18, 4, 267 (1974).
- K.H. Chjo, *ibid.*, 18, 3, 194 (1974).
- K.H. Chjo, *J. Nat. Sci. (Chonnam univ.)* 8, 1, 109 (1977).
- K.H. Chjo, *ibid.*, 7, 1, 93 (1979).
- K.H. Chjo, *ibid.*, 10, 1, 39 (1979).
- D.C. Olson and J. Vasilevskis, *Inorg. Chem.*, 8, 1611 (1969).
- D.C. Olson and J. Vasilevskis, *ibid.*, 10, 463 (1971).
- J. Vasilevskis and D.C. Olson, *ibid.* 10, 1228 (1971).
- Kodama, Y. Fujii and M. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 1729 (1972).
- M. Kodama, *ibid.*, 48, 3133 (1975).
- D.F. Averill and R.F. Broman, *Inorg. Chem.*, 17, 3389 (1979).
- W.M. Coleman, R. K. Boggess, J.W. Hughes and L. T. Taylor, *ibid.*, 20, 700 (1981).
- W.M. Coleman, R.K. Boggess, J.W. Hughes and L. T. Taylor, *ibid.*, 20, 1253 (1981).
- J.R. Bradbury, G.R. Hanson, A.M. Bond and A.G. Wedd, *ibid.*, 23, 844 (1984).
- J.J. Grazybowski, P.H. Merrell and F.L. Urach, *ibid.*, 17, 3078 (1978).
- D.E. Fenton and R.L. Lintvedt, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 6367 (1978).
- R.R. Gagne, C.A. Koval, T.J. Smith, and M.C. Cinolino, *ibid.*, 101, 4571 (1979).
- R.R. Gagne, C.L. Spiro, T.J. Smith, C.A. Hamann, W.R. Thies and A. K. Shiemke, *ibid.*, 103, 4073 (1981).
- R.C. Long and D.N. Hendrickson, *ibid.*, 105, 1513 (1983).
- R.S. Drago, M.J. Desmond, B.B. Corden and K.A. Miller, *ibid.*, 105, 2287 (1983).
- W. Mazurek, A.M. Bond (K.S. Murray, M.J. O' Connor, and A.G. Wedd, *inorg. Chem.* 24, 2484 (1985).
- J.C. Duff, *J. Chem. Soc.*, 547 (1941).
- 上野景平著, "chelate 滴定法", 南江堂 Japan, 1960.
- I.J. Bellamy, "The infrared Spectra of Complex Molecules" John. Willy and sons, Inc., New York. N.Y. 1954.
- R.S. Rasmussen, D.D. Tunnicliff and R.R. Brattain, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1068 (1949).
- K. Ueno, And A.E. Martell, *J. Phys. Chem.*, 60, 1770 (1956).
- D.G. Hill and A.F. Rosenberg, *J. Chem. Phys.*, 22, 148 (1954).
- D.G. Hill and A.F. Rosenberg, *ibid.*, 24, 1219 (1956).
- M. Kobayashi and J. Fujita, *ibid.*, 23, 1354 (1955).
- K. Nakamoto, and A.E. Martell, 32, 588 (1960).
- K. Nakamoto, P.J. Mc Carthy, A. Rudy and A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1066 (1961).
- K. Nakamoto, Y. Morimeto and A.E. Martell, *J. Phys. Chem. Ithaca*, 66, 346 (1962).
- R.S. Downing and F.L. Urbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 5977 (1969).
- I.E. Dickson and R. Robson, *Inorg. Chem.*, 13, 1301 (1974).
- W. Mazurek, K.J. Berry, K.S. Murray, M.J. O'

네자리 Schiff base 리간드의 Cobalt(II), Nickel(II) 및 Copper(II) 착물의 합성과 DMSO 용액에서 전기화학적 성질 519

Connor, M. R. Snow and A. G. Wedd, *Inorg. Chem.*, **23**, 2217 (1982).

Techniques in Electroanalytical Chemistry, p. 109
Marcel Dekker, INC., 1984.

41. P. T. Kissinger and W. R. Heineman, "Laboratory