

DMSO 용액에서 네자리 Schiff Base Cobalt(II) 착물들의 산소 첨가 생성물에 대한 전기화학적 성질에 관한 연구 (제1보)

趙奇衡[†] · 鄭振洋 · 咸喜錫 · 徐成燮

전남대학교 자연과학대학 화학과

(1987. 6. 8 접수)

Studies on The Electrochemical Properties of Oxygen adducts Tetradentate Schiff Base Cobalt(II) Complexes in DMSO (I)

Ki-Hyung Chjo[†], Jin-Soon Chung, Heui-Suk Ham, and Seong-Seob Seo

Department of Chemistry, Chonnam National University

(Received July 8, 1987)

요 약. 네자리 Schiff base cobalt(II) 착물로서 Co(SED), Co(SND) 및 Co(SOPD)들을 합성하여 이들 착물들의 DMSO 용액에서 산소를 가하여 산소첨가 생성물로 $[\text{Co}(\text{SED})(\text{DMSO})]_2\text{O}_2$, $[\text{Co}(\text{SND})(\text{DMSO})]_2\text{O}_2$ 및 $[\text{Co}(\text{SOPD})(\text{DMSO})]_2\text{O}_2$ 들을 합성하였다. 이들의 원소분석과 Cobalt 정량, IR-Spectra, T.G.A. 및 자화율을 측정하여 산소:Cobalt(II) 착물의 결합비가 1:2이고 네자리 Schiff base Cobalt(II)와 DMSO 및 산소가 6 배위 결합으로 주어짐을 알았으며 Co(SED), Co(SND) 및 Co(SOPD) 착물들의 0.1MTEAP-DMSO 용액에서 순환전압-전류법에 의한 산화 환원 과정이 Co(SED) 및 Co(SOPD)는 Co(II)/Co(III)와 Co(II)/Co(I) 과정이 가역적으로 일어나고 Co(SND)는 Co(II)/Co(III) 과정은 가역적이지만 Co(II)/Co(I) 과정은 비가역적이다. 또한 산소 첨가 생성물의 착물들은 0.1MTEAP-DMSO 용액에서 산소결합의 환원과정이 $E_{pc} = -0.84 \sim -0.89\text{V}$ 에서 일어나고 이에 Couple 인 산화과정은 $E_{pa} = -0.70 \sim -0.76\text{V}$ 에서 준가역적으로 일어남을 알았다.

ABSTRACT. Tetradentate schiff base cobalt(II) complexes; Co(SED), Co(SND) and Co(SOPD) have been prepared, these complexes have react with dry oxygen in DMSO to form oxygen adducts cobalt(III) complexes; $[\text{Co}(\text{SED})(\text{DMSO})]_2\text{O}_2$, $[\text{Co}(\text{SND})(\text{DMSO})]_2\text{O}_2$ and $[\text{Co}(\text{SOPD})(\text{DMSO})]_2\text{O}_2$. It seems to be that the oxygen adducts cobalt(III) complexes have hexa coordinated octahedral configuration with tetradentate schiff base cobalt (II), DMSO and oxygen, and the mole ratio of oxygen to cobalt(II) complexes are 1:2, these complexes have been identified by IR-Spectra, T.G.A., magnetic susceptibilitis and elemental analysis of C.H.N. and Cobalt. The redox reaction process of Co(SED), Co(SND) and Co(SOPD) complexes was investigated by cyclic voltammetry with glassy carbon electrode in 0.1MTEAP-DMSO. The results of redox reaction process of Co(II)/Co(III) and Co(II)/Co(I) for cobalt((SED) and cobalt(SOPD) complexes and Co(II)/Co(III) process for cobalt(SND) complex are reversible process but Co(II)/Co(I) process of Cobalt (SND) complex is irreversible, and oxygen adduct complexes to quasi reversibly with oxygen should be very closed related to the redox potentials of range, $E_{pc} = -0.80 \sim -0.89\text{V}$ and $E_{pa} = -0.70 \sim -0.76\text{V}$.

서 론

Co(SED) : [N, N'-Ethylene bis(salicylidene iminato) cobalt(II)]^{1,2} 와 같은 네자리 Schiff base 의 2N, 20 형 착물들은 여러 2-Hydroxy aldehyde 와 diamine 및 cobalt(II) 이온들로 부터 합성되며 이들은 산소분자와 가역적으로 결합하여 유기화합물들의 촉매산화제³⁻⁷로 사용된다는 것이 이미 보고된 바 있다.

Tsumaki⁸는 Co(SED) 착물을 공기중에 노출시키면 산소와 결합하여 검은색으로 변함을 발견하였으며 Calvin^{9,10} 등은 이들 착물과 이들의 고리치환 유도체 착물들의 고체상태에서 산소와의 결합이 가역적으로 일어나고 이는 활성화 결정에서 가능하며 더욱 비수용매에서도 산소와의 반응이 가능함을 보고한 바 있다. 즉 Co(SED) 착물의 pyridine 용액에서 산소분자와의 반응기구를 연구하였고, Calderazzo^{2,11} 등은 다른 비수용매로서 DMF, DMSO, PyO 및 Py에서 Co(SED) 착물의 고리치환 유도체들의 성질을 보고한 가운데 DMF 와 DMSO 용액에서 산소와 Cobalt의 결합비가 1 : 2임을 알았고 Basolo, A.L. Crumbles^{12,13} 등은 비수용매에서 네자리 Schiff base base Cobalt(II) 착물들이 1 : 2의 결합비로 가역적으로 결합함을 보고하였다. Fritz, W. Gretner¹⁴ 등은 N, N'-dipropylene amine bis(salicylidene iminato) cobalt(II) 착물이 5 배위 착물을 형성하고 이는 산소와의 결합으로 6 배위 착물을 형성함을 밝히고 용액에서 monomeric 1 : 1 oxygen adduct 가 생성되며 용매에 따라서 dimeric oxygen-bridge 을 형성함을 보고하였다. 또한 Broman¹⁵ 와 Basolo¹⁶ 등은 네자리 Schiff base 착물 유도체들의 0.1M TEAP-Pyridine 용액에서의 전기화학적 성질을 polarograph 을 써서 Co(III)/Co(II) 및 Co(II)/Co(I) 과정의 산화-환원과정을 연구한 바 있다.

본 연구에서는 2N, 20형의 네자리 Schiff base cobalt(II) 착물로서 이미 보고된^{1,2,17,18} Co(SED) 와 Co(SND) ; [N, N'-1.8-naphthylene bis(salicylidene iminato) cobalt(II)] 및 Co(SOPD) ; [N, N'-0-phenylene diamine bis(salicylidene

iminato) cobalt(II)] 을 합성하여 비수용매로서 우선 DMSO 용액에서 산소첨가 생성물들을 합성하여 이들의 조성을 알아보고 이들 착물들이 산소와 2 : 1 결합비로 주어짐을 알아 보았으며 이들의 산소와의 결합이 준가역적으로 일어나는 산화-환원과정을 순환전압-전류법을 사용하여 전기화학적인 성질을 알아 보았다.

실 험

시약 및 기구

모든 시약들은 특급시약을 사용하였으며 용매로서 DMSO 는 사용하기전에 Molecular Sieve 5A 로 50시간 동안 말려서 사용하였다. 이에 수분양은 Karl-Fisher Moisture Titrator 로 측정된 결과 0.03% 이하이었다. 지지전해질로서 tetra ethyl ammonium perchlorate(TEAP)는 사용하기전에 70°C에서 감압 건조시켜 0.1M TEAP-DMSO 용액으로 하여 실험하였으며 합성된 착물들은 수화물이 떨어지는 온도에서 감압건조시킨 것을 사용하였다. C. H. N. 원소분석은 Yanaco-CHN Corder MT-3 으로 측정하고 금속정량은 Perkin-Elmer Model 603 의 A. A. -Spectrophotometer 로 측정하였다. 자화율 측정은 Gouy type 의 magnetic balance 로서 실온과 -10°C 사이에서 field strength 3, 200~11, 000 Oersted 범위에서 측정하였다. IR-Spectra 는 Shimadzu IR-430 형 IR-Spectrophotometer 로 측정하였고 T. G. A. 는 mettler TA-3000 system 으로 측정하였다.

착물의 합성과 산소 첨가 생성물의 합성

(1) 네자리 Schiff base 의 cobalt(II) 착물의 합성.

네자리 Schiff base 의 cobalt(II) 착물로서 N, N'-Ethylene bis(salicylidene iminato) cobalt(II) (이하 Salcomine; Co(SED)로 표기함)은 Trevor G. Appleton¹들의 방법으로 합성하였으며 Co(SED) 착물의 m. p는 125°C 이고 분해 온도는 300°C 이다. 이는 보고된 문헌치와 같으며 이들의 조성분석치를 Table 1에 나타냈다.

N, N'-1.8-Naphthylene bis(salicylidene iminato) cobalt(II) (이하 Co(SND)로 표기함) 및 N, N'-0-phenylene bis(salicylidene iminato)

Table 1. Analytical data of cobalt(II) and oxygen adducts-cobalt(III) complexes

Complexes	Cobalt (%)		C (%)		H (%)		N (%)		μ_{eff} (BM)	Color
	Calcd	found	Calcd	found	Calcd	found	Calcd	found		
Co(SED)	18.12	18.10	59.09	59.20	4.34	4.30	8.61	8.80	2.02	red brown
Co(SND)(H ₂ O) ₂	12.84	12.88	62.78	62.70	4.36	4.30	6.09	6.10	3.31	yellow brown
Co(SOPD)(H ₂ O) ₂	14.41	14.35	58.69	58.70	4.40	4.38	6.85	6.78	2.31	yellow brown
Co(SND)(DMSO) ₂	9.5	9.8	61.6	61.4	4.5	4.7	4.5	4.6	3.29	brown
Co(SOPD)(DMSO) ₂	8.9	9.1	65.0	64.8	3.3	3.5	4.2	4.3	2.32	brown
[Co(SED)(DMSO)] ₂ O ₂	14.50	14.55	51.55	51.35	4.81	4.68	6.68	6.77	0.8	black brown
[Co(SND)(DMSO)] ₂ O ₂	11.38	11.40	60.40	60.35	4.30	4.25	5.45	5.42	0.51	black red
[Co(SOPD)(DMSO)] ₂ O ₂	12.60	12.62	57.00	56.56	4.28	4.20	6.00	5.99	0.51	black brown

cobalt(II) (이하 Co(SOPD)로 표기함)들은 전보^{17,18}와 같이 합성하여 IR-Spectra, T.G. A 원소분석 및 자화율을 측정하여 사용하였으며 이들은 에탄올-물 용액에서 합성한 것이므로 2수화물을 갖는 6배위 착물로 주어진다. 이들 2수화물이 떨어지는 온도는 T.G. A 측정으로 Co(SND)(H₂O)₂는 105°C~240°C이고 m.p는 161°C이었으며 Co(SOPD)(H₂O)₂는 105°C~145°C이고 m.p는 130°C이었다. 이들 착물들의 105°C의 감압건조기에서 말린 조성을 Table 1에 나타냈다. 또한 이들 착물들은 DMSO 용액에서 전기화학적 성질을 알아보기 위해 다음과 같은 실험을 하였다. 이들 착물들의 2수화물이 떨어지는 온도 161°C와 130°C에서 말린 착물과 DMSO의 물비를 1:2로 침적한 것을 걸러서 105°C에서 감압 건조기에서 질소 기류하에 말린 후 DMSO 용매를 사용하여 빙점강하법으로 분자량을 측정한 결과 Co(SND) 및 Co(SOPD)는 2 DMSO가 포함하는 분자량과 같고 C.H.N 및 cobalt의 원소분석치도 2 DMSO가 포함된 조성과 일치함을 알았다. 이들 결과치를 Table 1에 나타냈다.

(2) 베자리 Schiff base의 cobalt(II) 착물의 산소 첨가생성물의 합성.

μ -Peroxo-bis [N, N'-Ethylene bis (salicylidene iminato) (Dimethyl sulphoxide) cobalt(III) (이하 [Co(SED)(DMSO)]₂O₂로 표기함)은 T.G. Appleton의 방법¹으로 50ml 반응용기에 25ml

DMSO 용액을 넣고 위에서 만든 Co(SED) 착물 1g을 작은 시료용기에 넣어 위 반응용기에 넣고 10⁻³mmHg로 감압하여 Ar기체를 20분간 흘러 준 다음 -10°C에서 서서히 dry oxygen을 bubbling시키면 5분내에 흑자색의 침전이 석출된다. 이를 걸러 냉각된 ethyl ether로 몇번 씻고 산소기류속에서 건조시킨다. μ -Peroxo-bis [N, N'-1.8-naphthylene bis(salicylidene iminato) (Dimethyl sulphoxide) Cobalt(III) (이하 [Co(SND)(DMSO)]₂O₂로 표기함)과 μ -Peroxo-bis [N, N'-O-phenylene bis (salicylidene iminato) (Dimethyl sulphoxide) cobalt(III) (이하 [Co(SOPD)(DMSO)]₂O₂로 표기함)들은 위에서 만든 Co(SND)(H₂O)₂와 Co(SOPD)(H₂O)₂들을 수화물이 떨어지는 온도 165°C와 130°C에서 두 시간동안 감압건조시켜 0.1M DMSO 용액으로 하여 위와같은 방법으로 합성하였다. 이들의 산소첨가 생성물들의 수율은 70~80%이었으며, 흑적색과 흑자색 결정고체로 얻어졌으며, 이들의 C.H.N 및 Cobalt 분석치를 Table 1에 나타냈으며, IR-Spectra 측정결과는 Nujol 용매로 KBr Plate을 사용하여 1,500~600cm⁻¹에서 측정된 것을 Fig. 1에 나타냈다.

산소첨가 생성물들의 산소와의 결합비 측정

Trevor G. Appleton의 방법¹으로 위에서 합성한 Co(SED), Co(SND) 및 Co(SOPD) 착물 일정량을 반응 용기에 넣고 25ml DMSO을 가하여 1mM 용액으로 하여 dry oxygen을 흘려주

Table 2. Gas-volumetric oxygen absorption on oxygen adducts cobalt(III) complexes

C complexes(1mmoles)	Solvent(25ml)	Temp(°C)	O ₂ absorbed (mmoles)	Ratio ^a O ₂ /Co	IR-Spectra ^b ν_{0-0} (Cm ⁻¹)
[Co(SED)(DMSO)] ₂ O ₂	DMSO	-10	0.505	0.500	840W
[Co(SND)(DMSO)] ₂ O ₂	DMSO	-10	0.509	0.504	850W
[Co(SOPD)(DMSO)] ₂ O ₂	DMSO	-10	0.505	0.500	860W

^a Calibrated that Oxygen Solubility of 0.005mM in 25ml DMSO solution. ^bIR-Spectra ν_{0-0} bend vibration by Nujol.

면서 산소의 결합량을 PVT 법¹으로 측정하였다. 반응용기는 먼저 70°C로 한시간 동안 가열한 후 Argon 기체로 몇번 흘려 보내고 10⁻³mmHg 감압으로 한 후에 측정한다. 착물의 산소 결합량은 순수한 DMSO에 용해된 산소량을 보정하여 계산한 것을 Table 2에 나타냈다.

전기화학적 측정

순환전압-전류법의 실험은 본 실험실에서 제작한 three electrode potentiostat을 사용하였으며 여기서 사용한 작용전극은 유리질 탄소 전극(Glassy carbon electrode, 0.095cm²)을 사용하고 이 평면형의 작용전극은 사용하기 전에 0.05nm 알루미나로 매번 측정할때 마다 연마하여 증류수로 씻은 후 말려서 사용하였다. 기준전극은 Ag/AgNO₃을 사용하였으며 이는 칼로멜전극(Chemtrix RO20)을 개조하여 용매가 DMSO인 경우 안쪽 용기에 AgNO₃(0.1M)을 함유한 DMSO 용액에 온센을 담고 바깥용기에는 0.1M TEAP을 함유한 DMSO 용액을 채워서 사용하였다. 기준전극의 포화칼로멜 전극에 대한 전위는 +0.260V이었으며 본 논문에서의 모든 전위자료는 이값을 기준으로 하여 포화칼로멜 전극에 대한 환산된 전위로 표시하였다. 전해 cell의 용기는 water jacket으로 된 실린더형을 사용하였고 온도는 HAAKE, constant temperature controller를 사용하여 원하는 온도로 조절하였으며 수분에 의한 전기화학적 반응의 영향을 제거하기 위하여 Molecular Sieve 5A와 활성 alumina가 채워진 관을 연결하여 이를 진공장치에 연결하여 측정하였으며 모든 실험은 Potentiostat에 부착된 IR-compensator을 써서 측정하였다. 또한 순환전압-전류법으로 측정된 착

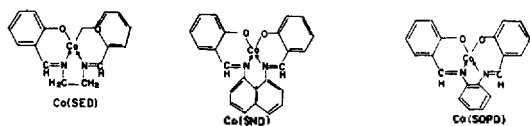
물의 농도는 10⁻²~10⁻³mole/l 용액으로 하여 측정하였다.

결과 및 고찰

네자리 Schiff base 리간드의 착물과 산소첨가 생성물의 조성

(1) 리간드와 착물의 조성과 구조

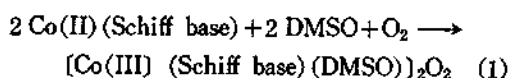
네자리 Schiff base 리간드로서 SEDH₂와 이 리간드와의 Cobalt 착물 Co(SED)는 Trevor G. Appleton이 보고한 방법으로 합성하여 m. p, I. R, C. H. N. 및 Cobalt 정량, T. G. A 및 자화율을 측정하여 잘 일치함을 확인하였으며 SNDH₂ 및 SOPDH₂는 전보^{17,18}와 같이 Duff 방법으로 합성하여 이 리간드와 Cobalt와의 착물로서 Co(SND)(H₂O)₂ 및 Co(SOPD)(H₂O)₂ 착물들은 m. p, I. R, C. H. N 및 Cobalt 정량, T. G. A 및 자화율을 측정하여 일치함을 확인하였다. 그러나 DMSO 용매를 사용하기 위하여 이들 착물과 Lewis base의 성질을 갖는 DMSO 용매와의 상호작용하는 성질을 알아보기 위하여 수화물이 떨어지는 온도 161°C 및 130°C에서 감압건조시킨 物들을 착물과 DMSO의 물비를 1:2로 하여 얻어지는 착물들을 분석한 결과는 Co(SND)(DMSO)₂ 및 Co(SOPD)(DMSO)₂ 조성으로 2수화물 대신에 2DMSO가 치환된 것으로 주어짐이 분자량 측정과 C. H. N 및 Cobalt 측정으로 확인하였으며 Lewis base 용매인 물, DMSO 등에서 네자리 Schiff base Cobalt(II) 착물들은 Lewis base로서 용매가 작용하여 2수화물 및 2DMSO와 6배위 착물을 이루며 이들 용매가 떨어지는 온도에서의 가상적인 구조는 다음과 같이 주어진다고 본다.



Schematic idealised structure of Co(SED), Co(SND) and Co(SOPD).

(2) 산소첨가 생성물의 조성과 구조

위에서 합성한 착물 Co(SED), Co(SND) 및 Co(SOPD)에 비양자성 용매인 DMSO 용액에서 산소분자와의 반응으로 산소의 Cobalt(II) 착물에 대한 결합비는 원소분석과 Oxygen adducts 실험결과 (Table 1 과 Table 2)에서 1 : 2로 주어짐을 알 수 있다. 이들 산소와의 반응은 다음과 같이 주어진다 고 본다.

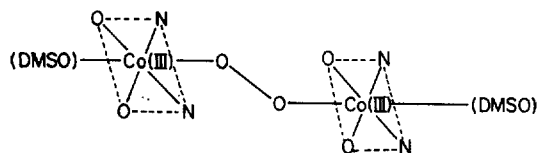


DMSO 용액에서 oxygen uptake 는 가역적으로 형성되며, Lewis base 인 DMSO 용액에서 산소분자 반응에 의하여 Cobalt 주위에 6 배위로 Cobalt-oxygen 결합이 안정화된다. 이 안정도는 이들 base strength 에 의함이 다른 연구자들에 의하여 알려지고 있다. DMSO 용액에서 Co(SED) 착물의 산소첨가 생성물에 대한 조성은 이미 Trevor G. Appleton 와 Bailex, M. Calvin¹⁰ 들에 의하여 보고된 결과와 같다. DMSO 용액에서 Co(SND)와 Co(SOPD) 착물들의 1 : 2 oxygen adducts 의 생성물들은 일반적으로 빠른 속도로 일어나지만 Donor solvent 가 아닌 Toluene 이나 Chloroform 용매에서는 잘 일어나지 않는다. 보통 Co(II) (Schiff base) 착물들의 산소와의 반응이 DMSO 용액에서 증진됨은 DMSO 의 π -acceptor 성질에 의한 것으로 볼 수 있고 50°C 근방에서 결합된 산소분자가 T. G. A 실험으로 떨어짐을 알 수 있고 0°C 이하에서 산소분자와의 결합은 가역적으로 일어남을 색깔변화로도 관찰할 수 있었다.

IR-Spectra 에서 [Co(Schiff base) (DMSO)₂] 와 [Co(Schiff base) (DMSO)₂O₂] 의 비교는 Fig. 1

에 나타난 바와같이 산소첨가 생성물에서 O₂²⁻ group 에 의한 강한 stretching vibration band 는 보이지 않는 것은 산소첨가 생성물들이 O₂²⁻ 의 Bridge 로 symmetrical 배열로 주어지므로 IR-inactive 로 되기 때문이라고 볼 수 있다. 그러나 Co(III)-O-O-Co(III) stretching vibration 에 대하여 Ueno, A. E. Martell²⁰ 들은 산소첨가 생성물에서 500cm⁻¹ 근방에서 새로운 weak band 가 나타난다고 보고하고 있고 Floriani, F. Caldrea-zzo² 들은 $\nu_{\text{O-O}}$ 로서 superoxo-like O₂⁻ 는 1,075~1,195cm⁻¹ 에서 peroxo-like O₂²⁻ 는 742~932 cm⁻¹ 에서 weak band 가 나타난다고 지적하였다. 따라서 본 실험에서 보여진 840~860cm⁻¹ 에서 나타난 새로운 weak band 는 peroxo-like O₂²⁻ 의 bridge band 가 비선형으로 결합됨에 기인한 bend vibration 으로 생각된다. 또한 자화율 측정 Table 1에서 μ_{eff} 가 Co(SED), Co(SND) 및 Co(SOPD)에서는 2.0~3.0BM 범위에서 주어짐은 low spin Co(II) 착물을 형성하는 것이고 oxygen uptake 된 산소첨가 생성물들은 Cobalt 의 d⁷ 과 oxygen 의 비공유전자가 쌍을 이루므로서 μ_{eff} 가 적어지며, 이는 다른 연구자들의 견해와 일치한다. 실온에서 산소첨가 생성물들의 μ_{eff} 가 Table 1에서 0.8 및 0.51로 작아지는 것은 두 비공유전자가 쌍을 이루는 결과이고 μ_{eff} 결과치가 diamagnetic 로 되지 않은 것은 실험에서 산소 adduct 생성물들이 온도가 실온으로 올라감으로써 어느 정도의 산소결합이 떨어져 superoxo O₂⁻ 형으로 가는 것이라 볼 수 있다.

이상과 같은 결과로 산소첨가 생성물의 구조는 다른 연구자들^{1,2}이 보고한 바와같이 6 배위 8면체 구조로 O₂²⁻ bridge bond 가 non-linear 로서 다음과 같이 주어진다 고 생각된다.



Schematic idealised structure of 1 : 2 oxygen adducts of the Type [Co(Schiff base) (DMSO)₂]O₂

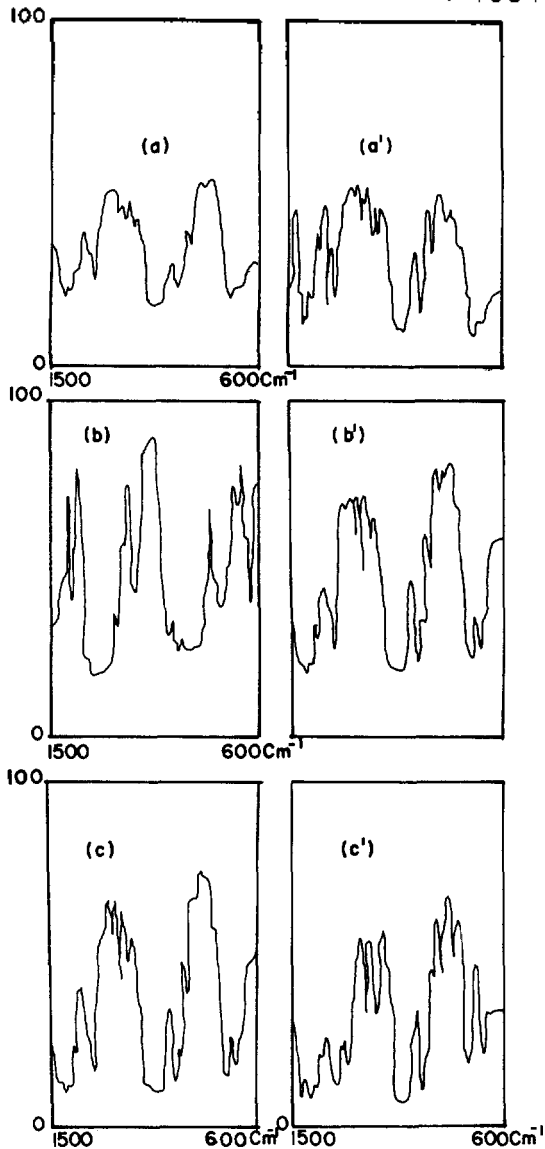


Fig. 1. Infrared absorption spectra between 1500 and 600 cm^{-1} (Nujol mulls). (a) $[\text{Co}(\text{SED})(\text{DMSO})_2]$ (a') $[\text{Co}(\text{SED})(\text{DMSO})_2]_2\text{O}_2$ (b) $[\text{Co}(\text{SND})(\text{DMSO})_2]$ (b') $[\text{Co}(\text{SND})(\text{DMSO})_2]_2\text{O}_2$ (c) $[\text{Co}(\text{SOPD})(\text{DMSO})_2]$ (c') $[\text{Co}(\text{SOPD})(\text{DMSO})_2]_2\text{O}_2$.

전기화학적 성질

(1) 바탕전류

Fig. 2 (a)는 유리질 탄소전극을 사용한 0.1M TEAP-DMSO 용액의 바탕전류로서 환원 한계 전위(Cathodic limit)와 산화 한계전위(anodic limit)를 나타낸 것이다. 따라서 본 연구에서의

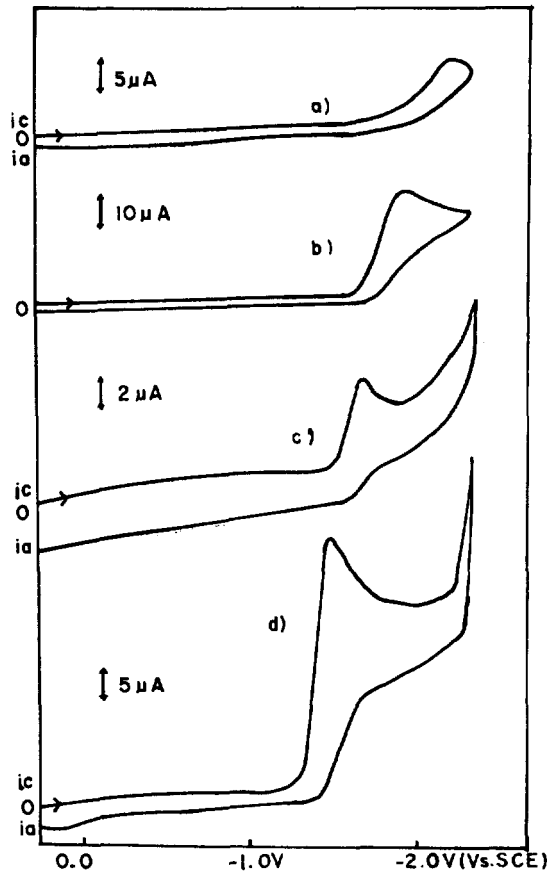


Fig. 2. Background Current (a) of 0.1M TEAP-DMSO at glassy Carbon electrode and Cyclic voltammogram of 0.1mM (b) SED H₂ (c) SND H₂ and (d) SOPD H₂ in 0.1M TEAP-DMSO (scan rate was 20mV/Sec).

모든 전기 화학적 측정은 DMSO 용액에서 0.00V ~ -2.60V의 전위범위내에서 순환전압-전류법의 산화환원 파정만을 알아보았다.

(2) Cobalt(SED), Cobalt(SND) 및 Cobalt(SOPD) 착물들의 순환전압-전류법

0.1M TEAP를 포함한 DMSO 용액(착물농도 10⁻²M)에서 유리질 탄소전극을 사용하여 주사속도를 20, 50, 100 및 200mV/sec로 변화시켜 주면서 측정된 순환전압-전류법의 결과를 Fig. 3에 나타냈으며 Fig. 2 (b)에는 0.1M TEAP를 포함한 DMSO 용액에서 네자리 Schiff base 리간드로서 SED H₂(리간드 농도 10⁻³M)는 -1.90

Table 3. Cyclic voltammetry data of SED H₂, SND H₂, SOPD H₂ and Co(II) Complexes in 0.1M TEAP-DMSO

Compound	ν mV/sec	$-E_{pc}$ V	$-E_{pa}$ V	$E_{pc} - E_{pc/2}$ mV	i_{pc} μA	$i_{pc}/\nu^{1/2}$ $\mu A mV^{-1/2} S^{1/2}$	Conc. mM
SED H ₂	200	1.94		80	12.5	0.88	1.0
	100	1.92		80	8.81	0.88	
	50	1.91		75	6.22	0.88	
	20	1.90		70	3.94	0.88	
Co(SED) (DMSO) ₂	200	0.260	0.200	60	13.7	0.97	10
	100	0.260	0.200	63	9.7	0.97	
	50	0.260	0.200	60	6.92	0.98	
	20	0.260	0.200	60	4.3	0.97	
	200	$-E_{pc2}$ 1.34	1.28	60	i_{pc2} 54.4	3.9	
	100	1.37	1.31	61	41.2	4.1	
	50	1.39	1.33	61	28.3	4.0	
	20	1.39	1.33	59	18.4	4.1	
SND H ₂	200	1.685		77.5	2.55	0.18	1.0
	100	1.670		75	1.85	0.18	
	50	1.661		75	1.28	0.18	
	20	1.642		75	0.88	0.18	
Co(SND) (DMSO) ₂	200	0.440	0.360	58	12.7	0.9	10
	100	0.430	0.340	60	9.0	0.9	
	50	0.420	0.320	60	6.4	0.9	
	20	0.400	0.350	60	4.0	0.99	
	200	$-E_{pc2}$ 1.670		62	i_{pc2} 53.6	3.8	
	100	1.630		61	36.5	3.8	
	50	1.605		61	26.4	3.7	
	20	1.575		59	16.6	3.7	
SOPD H ₂	200	1.57		75	11.55	0.81	1.0
	100	1.54		70	8.18	0.81	
	50	1.51		70	5.76	0.81	
	20	1.50		70	3.64	0.81	
Co(SOPD) (DMSO) ₂	200	0.140	0.00	60	7.14	0.50	10
	100	0.130	0.01	60	5.05	0.50	
	50	0.120	0.01	60	3.56	0.50	
	20	0.110	0.02	60	2.25	0.50	
	200	$-E_{pc2}$ 1.20	$-E_{pa2}$ 1.14	60	i_{pc2} 77.0	5.5	
	100	1.20	1.14	60	54.0	5.4	
	50	1.20	1.14	60	38.2	5.4	
	20	1.20	1.14	61	24.1	5.4	

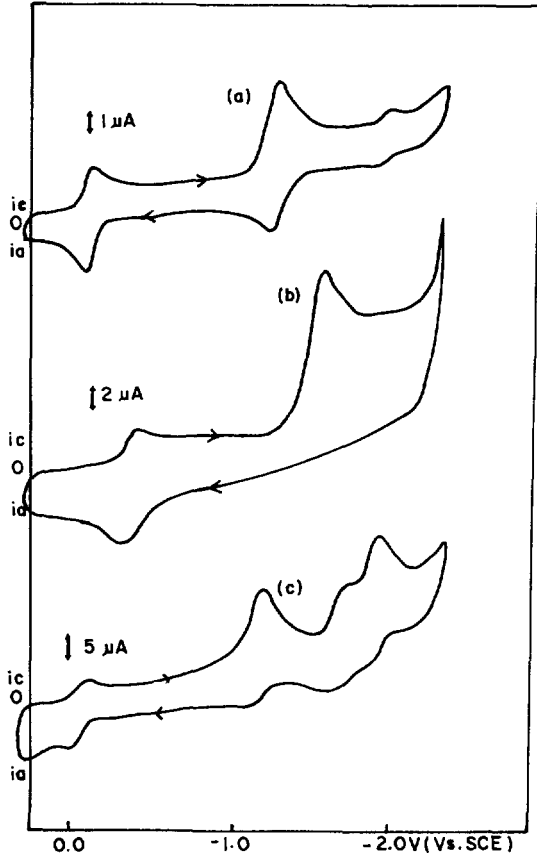


Fig. 3. Cyclic-Voltammogram of 10mM. (a) Co(SED) (DMSO)₂ (b) Co(SND) (DMSO)₂ and (c) Co(SOPD) (DMSO)₂ in 0.1M TEAP-DMSO. (Scan rate was 50mV/Sec).

~ -1.94V에서 환원되고 Fig. 2 (c)에서 SND H₂는 -1.64~1.69V, Fig. 2 (d)에서 SOPD H₂는 -1.50~-1.57V에서 비가역적으로 환원된다. Table 3에서 리간드들의 E_{pc}-E_{pc/2}=70±5mV이고 ipc/ν^{1/2}의 값이 0.88, 0.18 및 0.81로서 일정함으로 확산 지배적인 과정의 환원이 일어나고 있음을 알 수 있다.

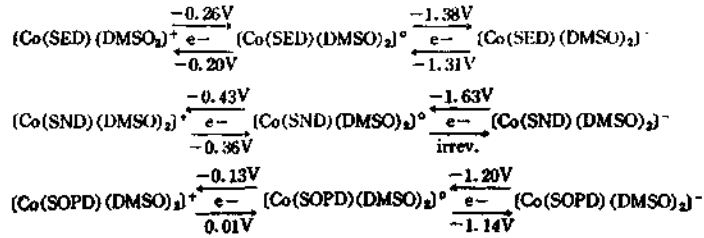
또한 Fig. 3 (a)에서 착물에 대한 0.1M TEAP-DMSO 용액에서 ν=50mV/sec의 순환전압-전류법에서 Co(SED)는 E_{pc1}=-0.26V, Fig. 3 (b)에서 Co(SND)는 E_{pc1}=-0.43V 그리고, Fig. 3 (c)에서 Co(SOPD)는 E_{pc1}=-0.13V에서 일어나는 환원과정은 Table 3에서 ΔE(E_{pc1}-E_{pc1/2})=60±5mV이며 i_{pc1}/ν^{1/2}이 각각 0.97,

0.90 및 0.50으로 일정함으로 일전자 환원과정이 확산 지배적으로 Co(III)/Co(II) 과정이 일어나고 이에 따른 산화 peak는 E_{pa1}이 -0.20V, -0.36V 및 -0.01V에서 일어나며 ΔE(E_{pa1}-E_{pa1/2})=60±2mV이며 i_{pa1}/ν^{1/2}가 일정함으로 일전자 산화의 확산 지배적인 과정으로 보여지고 또한 |i_{pc}|/|i_{pa}|=1에 가까우므로 이 산화-환원과정이 가역적임을 알 수 있다. Co(SED)와 Co(SOPD)들의 두번째 환원 peak는 E_{pc2}=-1.38V와 -1.20V에서 ΔE(E_{pc2}-E_{pc2/2})=60±5mV이고 i_{pc2}/ν^{1/2}이 4.0 및 5.4로 일정함으로 일전자 환원의 확산 지배적인 과정 Co(II)/Co(I) Couple에 해당되며 이에 따른 산화 Peak는 E_{pa2}가 -1.31V와 -1.1V에서 ΔE(E_{pa2}-E_{pa2/2})=60±1mV와 i_{pa2}/ν^{1/2}이 일정함으로 확산 지배적으로 일전자 산화과정이 일어나며 |ipc|/|ipa|=1에 가까우므로 이 산화-환원과정이 가역적임을 알 수 있다. 그러나 Co(SND) 착물의 두번째 환원 peak는 E_{pc2}=-1.36V에서 E_{pc2}-E_{pc2/2/2}=60+5mV와 i_{pc2}/ν^{1/2}이 3.7로서 일정함으로서 확산 지배적인 일전자 환원과정 Co(II)/Co(I)이 일어나지만 이에 따른 산화과정은 일어나지 않는다. Broman¹⁵들은 네자리 Schiff base 유도체들의 0.1M TEAP에서 Pyridine 용액에서 플라로그래피법으로 Co(III)/Co(II) 과정의 E^{1/2}가 -0.22~-0.53V에서 일어나고 Co(II)/Co(I) 과정의 E^{1/2}가 -1.41~-1.57에서 일어난다고 보고하고, Co(III) 착물은 Donor 용매가 관여한다고 보고있다. 따라서 여기서도 [Co(Schiff base)(DMSO)₂]⁺가 생긴다고 본다.

이상과 같은 실험결과로 이들 착물들의 0.1M TEAP-DMSO 용액에서 산화-환원 과정은 다음과 같이 나타남을 알 수 있다.

(3) Oxygen adduct Cobalt(III) 착물들의 순환 전압-전류법

0.1M TEAP-DMSO 25ml에 산소를 포화시켜 유리질 탄소전극을 사용하여 순환 전압-전류법으로 측정할 결과를 Fig. 4 (a)에 나타냈다. 여기에서는 E_{pc}=-0.84V(ν=100mV/sec)에서 환원 peak가 나타나고 (E_{pc}-E_{pc/2})=80±2mV, ipc/ν^{1/2}이 6.35로 일정함으로 확산 지배적이며 이에 Couple



인 산화 peak는 $E_{pc} = -0.72V$ 에서 ($E_{pc} - E_{pa}/2$) = $75 \pm 5mV$ 이고 $i_{pa}/\nu^{1/2}$ 이 2.25로 일정함으로 확산 지배적으로 준가역적 산화-환원 과정이 일어난다. 이는 Donald T. Sawyer²¹ 등이 보고한 파와 같이 DMSO 용액 25ml에는 산소가 0.005m mole 용해되어 있으므로 이 산화환원 전위에서 준가역적인 산화-환원 과정이 일어남을 알 수 있

다.

Oxygen adduct인 $[\text{Co(SD)(DMSO)}_2]_2\text{O}_2$, $[\text{Co(SND)(DMSO)}_2]_2\text{O}_2$ 및 $[\text{Co(SOPD)(DMSO)}_2]_2\text{O}_2$ 에 대한 0.1M TEAP-DMSO 용액 (착물농도 $10^{-2}M$)에 대한 순환전압-전류법으로 $\nu = 50mV/sec$ 에서 측정된 것을 Fig. 5에 나타내고 이들 결과값을 Table 4에 종합하여 나타냈다. Fig. 5 (a)에서 $[\text{Co(SD)(DMSO)}_2]_2\text{O}_2$ 는 $E_{pc1} =$

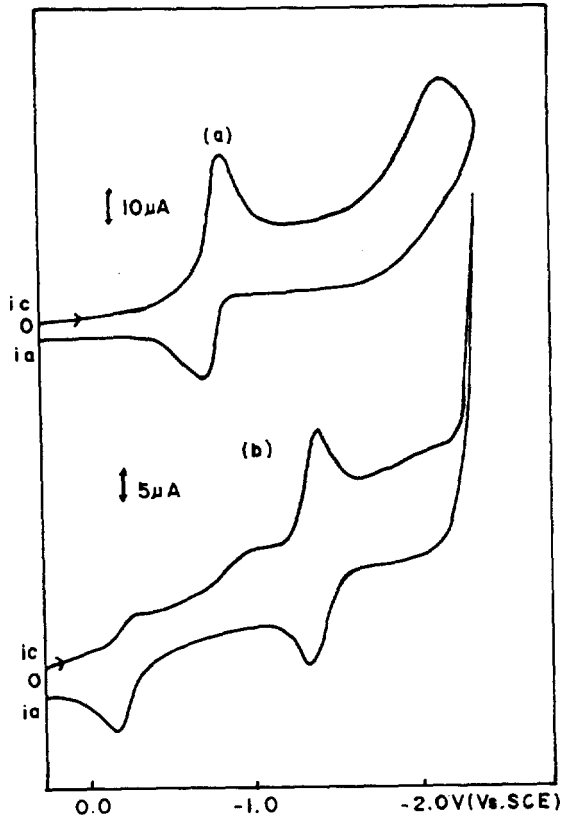


Fig. 4. Cyclic Voltammogram of 0.1M TEAP-DMSO (a) saturated with O_2 and (b) $\text{Co(SD)(H}_2\text{O)}_2$ exposed in air atmosphere. (Scan rate was 50mV/Sec).

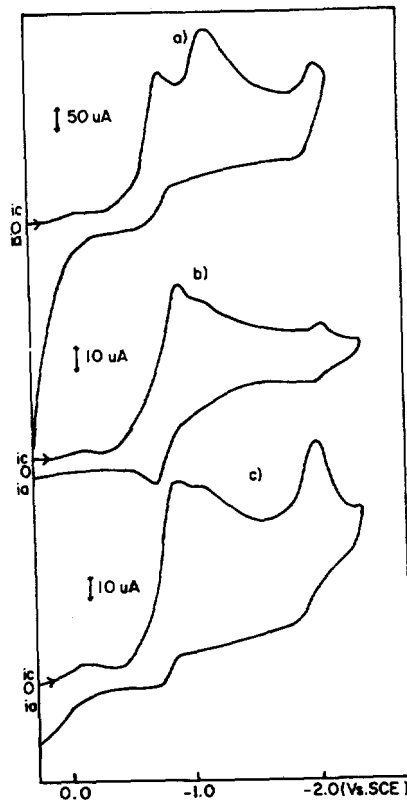


Fig. 5. Cyclic Voltammogram of (a) $[\text{Co(SD)(DMSO)}_2]_2\text{O}_2$ (b) $[\text{Co(SND)(DMSO)}_2]_2\text{O}_2$ and (c) $[\text{Co(SOPD)(DMSO)}_2]_2\text{O}_2$ in 0.1M TEAP-DMSO. (Scan rate was 50mV/Sec).

Table 4. Cyclic voltammetry data of [Co(SED)(H₂O)]₂O₂, [Co(SED)(DMSO)]₂O₂, [Co(SND)(DMSO)]₂O₂ and [Co(SOPD)(DMSO)]₂O₂ in 0.1M TEAP-DMSO

Compound	ν mV/sec	$-E_{pc}$	$-E_{pc}$ V	$E_{pc} - E_{pc}/2$ mV	i_{pc} μA	$i_{pc}/\nu^{1/2}$ $\mu A mV^{-1/2} S^{-1/2}$	Conc. mM	
[Co(SED) (H ₂ O)] ₂ O ₂	200	0.260	0.200	60	13.7	0.97	10	
	100	0.260	0.200	63	9.7	0.97		
	50	0.260	0.200	60	6.92	0.98		
	20	0.260	0.200	60	4.3	0.97		
			$-E_{pc2}$			i_{pc2}		
	200	0.96			23.5	1.6		
	100	0.96			17.0	1.7		
	50	0.98			12.0	1.7		
	20	0.65			7.8	1.8		
			$-E_{pc3}$	$-E_{pc3}$		i_{pc3}		
	200	1.34	1.28	60	54.4	3.9		
	100	1.37	1.31	61	41.2	4.1		
	50	1.39	1.33	61	28.3	4.0		
	20	1.39	1.33	59	18.4	4.1		
	[Co(SED) (DMSO)] ₂ O ₂	200	0.14			8.5	0.6	10
		100	0.14			6.0	0.6	
50		0.14			4.3	0.6		
20		0.14			2.7	0.6		
			$-E_{pc2}$	$-E_{pc2}$		i_{pc2}		
200		0.84	0.720	120	117.0	8.2		
100		0.84	0.710	130	83.0	8.3		
50		0.84	0.700	140	59.5	8.3		
20		0.84	0.700	140	37.1	8.3		
			$-E_{pc4}$			i_{pc3}		
200		1.24			158.4	11.2		
100		1.24			112.0	11.2		
50	1.20			82.1	11.4			
20	1.24			50.1	11.2			
[Co(SND) (DMSO)] ₂ O ₂	200	0.440			22.0	1.6	10	
	100	0.440			16.0	1.6		
	50	0.440			11.3	1.6		
	20	0.440			7.2	1.6		
			$-E_{pc2}$	$-E_{pc2}$		i_{pc2}		
	200	0.905	0.715	115.5	151.5	10.7		
	100	0.890	0.710	110	107.0	10.7		
	50	0.870	0.730	115	75.6	10.7		
	20	0.870	0.730	110	47.8	10.7		
			$-E_{pc4}$			i_{pc3}		
	200	1.100			131.5	9.2		
	100	1.090			190.2	9.2		
	50	1.085			65.1	9.2		
	20	1.085			41.1	9.2		

Compound	ν mV/sec	$-E_{pc}$ V	$-E_{pa}$ V	$E_{pc}-E_{pc}/2$ mV	i_{pc} μA	$i_{pc}/\nu^{1/2}$ $\mu A mV^{-1/2} s^{1/2}$	Conc. mM	
[Co(SOPD) (DMSO)] ₂ O ₂	200	0.110			14.0	1.0	10	
	100	0.130			10.0	1.0		
	50	0.110			7.1	1.0		
	20	0.090			4.5	1.0		
			$-E_{pc2}$	$-E_{pa2}$		i_{pc2}		
	200	0.890	0.760	125	142.8	10.1		
	100	0.880	0.760	120	101	10.1		
	50	0.870	0.750	110	71.4	10.2		
	20	0.870	0.750	120	45.2	10.1		
			$-E_{pc3}$			i_{pc3}		
	200	1.130			127	9.0		
	100	1.100			90	9.0		
	50	1.070			63.6	9.1		
	20	1.070			40.1	9.1		

-0.14V에서 첫째 환원 peak가 비가역적으로 Co(III)/Co(II) 과정으로 나타나며 $E_{pc2} = -0.84V$ 에서 나타나는 환원 peak는 O_2^- 에 의한 것으로 생각되며 이는 $E_{pc2} - E_{pc2}/2 = 130 \pm 5mV$ 로서 $i_{pc2}/\nu^{1/2}$ 이 8.3으로 일정함으로 확산 지배적인 환원과정이고 이에 Couple인 산화 peak는 $E_{pa} = -0.71V$ 에서 $E_{pa} - E_{pa}/2 = 75 \pm 5mV$ 이고 $i_{pa}/\nu^{1/2}$ 이 2.67로서 일정함으로 확산 지배적인 산화과정으로 산소의 결합이 증가역적으로 일어남을 보이고 있다. 또한 $E_{pc3} = -1.24V$ 에서 나타나는 환원 peak는 Co(II)/Co(I) 과정에 해당되며 비가역적이고 확산 지배적으로 일어난다.

Fig. 4 (b)에서 [Co(SED)(H₂O)]₂O₂는 실험 2에서 합성된 Co(SED) 착물을 에탄올-수용액 속에서 석출시켜 공기중에 일주일동안 방치한 것인데 이는 0.1M TEAP-DMSO 용액(착물농도 $10^{-2}M$)에서 $E_{pc1} = -0.26V$ 와 $E_{pa1} = -0.20V$ 에서 Co(III)/Co(II)의 산화환원 과정이 확산 지배적 과정으로 일어나며 O_2^- 의 환원 peak가 $E_{pc2} = -0.96V$ 에서 비가역적으로, 나타남을 알 수 있었으며 또한 $E_{pc3} = -1.38V$ 와 $E_{pa3} = -1.31V$ 에서 Co(II)/Co(I) Couple의 산화-환원 과정이 확산 지배적인 과정으로 일어난다. 이로서 Co(II)(SED) 착물은 에탄올-수용액 속에서 Co(SED)(H₂O)₂의 착물이 생기고 이를 공기중에

노출시키면 공기중의 산소분자가 adduct되어 [Co(SED)(H₂O)]₂O₂로 됨을 알 수 있고 이는 [Co(SED)(DMSO)]₂O₂보다 산화-환원이 120mV 정도 음전위에서 일어남으로 더 안전한 것으로 본다.

Fig. 5 (b)에서 [Co(SND)(DMSO)]₂O₂는 $E_{pc1} = -0.44V$ 에서 비가역적인 환원 peak가 Co(III)/Co(II) 과정으로 일어나고 결합된 Superoxo O_2^- 이온의 환원 peak가 $E_{pc2} = -0.89V$ 에서 ($E_{pc3} - E_{pc2}/2$) = $110 \pm 5mV$ 이고 $i_{pc2}/\nu^{1/2}$ 이 10.7로서 일정함으로 확산 지배적인 과정으로 일어나며 이 couple의 산화 peak는 $-0.76V$ 에서 ($E_{pa} - E_{pa}/2$) = $75 \pm 5mV$ 이고 $i_{pa}/\nu^{1/2}$ 이 1.94로 일정함으로 확산 지배적이며 O_2^- 의 산화-환원 과정이 증가역적으로 일어남을 알 수 있다. 또한 $E_{pc3} = -1.10V$ 에서 Co(II)/Co(I)에 해당되는 환원 과정이 비가역적이고 확산 지배적으로 일어난다.

Fig. 5 (c)에서 [Co(SOPD)(DMSO)]₂O₂는 $E_{pc1} = -0.13V$ 에서 Co(III)/Co(II) 환원 과정이 비가역적으로 일어나며 Superoxo로 결합된 O_2^- 의 환원 과정이 $E_{pc2} = -0.88V$ 에서 ($E_{pc2} - E_{pc2}/2$) = $110 \pm 5mV$ 이고 $i_{pc2}/\nu^{1/2}$ 이 10.1로 일정함으로 확산 지배적인 환원 과정이 일어나며 이의 couple인 산화 과정이 $E_{pa} = -0.76V$ 에서 ($E_{pa} - E_{pa}/2$) = $75 \pm 5mV$ 이고 $i_{pa}/\nu^{1/2}$ 이 2.4로 일정함으로 이

산화-환원과정이 확산지배적이고 준가역적으로 일어남을 알 수 있다. 또한 $E_{pc3} = -1.14V$ 에서 Co(II)/Co(I) 과정의 환원이 비가역적이고 확산 지배적으로 일어나고 있다. 이상의 순환전압-전류범에 의한 전기화학적 고찰에서 Co(SED)를 기준으로 고리치환 유도체의 착물에 따라 산화-환원 전위가 다르게 주어지고 Co(III)/Co(II)의 환원과정은 Co(SED)에 비해서 Co(SND)에서는 170mV 정도 음전위에서 Co(SOPD)는 130mV 정도 양전위에서 일어나며 Co(II)/Co(I) 환원과정도 Co(SND)는 250mV 정도의 음전위에서 Co(SOPD)는 180mV 정도 양전위에서 일어남은 착물의 안정도가 $Co(SND) > Co(SED) > Co(SOPD)$ 순위로 주어지고 2:1로 결합된 oxygen adduct 착물에서는 위와같은 뚜렷한 경향은 보이지 않으나 Co(III)/Co(II) 과정과 Co(II)/Co(I) 과정은 비가역적이고 확산 지배적으로 일어나고 있으며 Peroxo 또는 결합된 산소는 Co(III)/Co(II) 환원과정에서 O_2^- 을 갖는 Superoxo 착물이 생기고 이것이 다시 O_2^{2-} 이온으로 떨어지는 산화-환원과정이 $E_{pc2} = -0.84 \sim -0.89V$ 와 $E_{pa} = -0.70 \sim -0.76V$ 에서 준가역적으로 일어남을 알 수 있다. 이는 Basolo 들¹⁵이 네자리 Schiff base 착물인 Co(acacen)의 Pyridine 용액에서 폴라로그래피에서 Co(III)/Co(II) 과정은 비가역적이고 $E_{1/2} = -0.23 \sim -0.50V$ 에서 일어나고 Oxygen

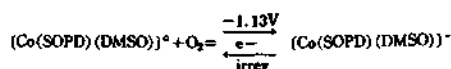
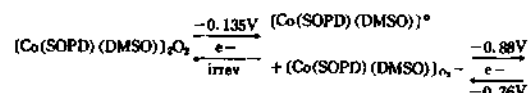
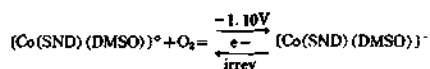
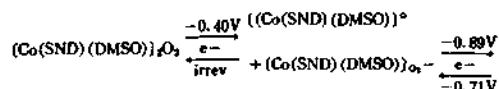
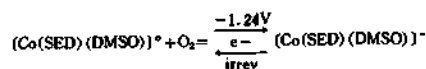
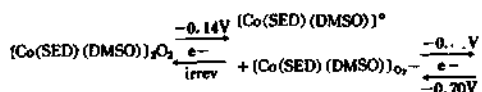
Uptake 된 착물의 산화-환원과정이 $E_{1/2} = -1.41 \sim -1.57V$ 에서 일어나고 Co(II)/Co(I) 과정의 $E_{1/2} = -1.41 \sim -1.57V$ 에서 일어난다고 하는 결과와 비교된다.

이상의 전기화학적 고찰에서 oxygen adducts 착물들의 산화환원 과정을 다음과 같이 요약할 수 있다.

감사의 말 : 자화율측정을 도와주신 한양대학교 최규원 박사님께 진심으로 감사드리고 이 연구는 문교부기초과학육성연구비의 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사한다.

인 용 문 헌

1. Trevor G. Appleton, *J. Chem. Educ.*, **54**, 7, 443 (1977).
2. C. Floriani, F. Calderazzo, *J. Chem. Soc. (A)* 946 (1969).
3. R. D. Janes, D. A. Summerville, F. Basolo, *Chem. Rev.*, **79**, 139 (1979).
4. A. Nishinagu, H. Tomita, *J. Mol. Catal.*, **7**, 179 (1980).
5. A. Zombeck, R. S. Drago, B. B. Cordon, J. H. Gaul, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7580 (1981).
6. D. A. Whits, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **7**, 433 (1977).
7. T. Takeichi, M. Isaimori, T. Tsurata, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **52**, 2614 (1929).
8. T. Tsumaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **13**, 252 (1938).
9. M. Calvin, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2254 (1946).
10. R. H. Bailex and M. Calvin, *ibid.*, **69**, 1886 (1947).
11. F. Calderazzo, C. Floriani and J. F. Saizman, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **2**, 379 (1966).
12. A. L. Crumbly and F. Basolo, *Science*, **164**, 1168 (1969).
13. A. L. Crumbly and F. Basoli, *ibid* **92**, 55 (1970).
14. H. P. Fritz and W. Gretner, *Inorg Nucl. Chem. Lett.*, **3**, 141 (1967).
15. Donald F. Gvekill and Robert F. Broman, *Inorg. Chem.* **17**, 12, 3389 (1978).
16. Mark, J. Canter, D. Paul Rillema, Fred Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2 (1974).
17. Ki Hyung Chjo, H. Natural Science (Chonnan



- National Univ.) 10, 1, 39 (1979).
18. Ki Hyung Chjo, *ibid* 7, 1, 93 (1976).
19. R. H. Bailes and M. Calvin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1886 (1947).
20. K. Uono and A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1270 (1956).
21. Donald T. Sawyer, *atall, Anal. Chem.*, 54, 1720 (1982).