

비수용매에서 네자리 Schiff Base Cobalt(II) 착물들의 산소첨가 생성물에 대한 전기화학적 성질에 관한 연구 (제 2보)

趙奇衡[†]·鄭振淳·咸喜錦·徐成燮
전남대학교 자연과학대학 화학과
(1988. 9. 1 접수)

Studies on the Electrochemical Properties of Oxygen Adducts Tetradentate Schiff Base Cobalt(II) Complexes in Aprotic Solvents (II)

Ki-Hyung Chjo[†], Jin-Soon Chung, Heui-Suk Ham, and Seong-Seob Seo
Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
(Received September 1, 1988)

요 약. 네자리 Schiff base cobalt(II) 착물로서 Co(SED) 및 Co(*o*-BSDT)들을 합성하여 이들 착물들의 DMSO와 Pyridine 용액에서 산소를 가하여 산소첨가 생성착물로서 [Co(*o*-BSDT)(DMSO)]₂O₂, [Co(SED)(Py)]₂O₂ 및 [Co(*o*-BSDT)(Py)]₂O₂들을 합성하고 이들의 원소분석과 cobalt 정량, IR Spectra, TGA 및 자화율을 측정하여 DMSO 용매에서는 산소 : cobalt(II) 착물의 결합비가 1 : 2 이고 pyridine 용매에서의 첫단계는 1 : 1이지만 저온과 오랜 반응시간에는 1 : 2로 주어진다. 또한 네자리 Schiff base cobalt(II)는 DMSO 및 pyridine과 산소가 6배의 결합으로 주어짐을 알았으며 Co(SED) 및 Co(*o*-BSDT) 착물들의 0.1 M TEAP-DMSO와 0.1 M TEAP-pyridine 용액에서 순환전압-전류법에 의한 산화-환원과정은 산소가 결합되지 않은 착물에서 Co(II)/Co(III)와 Co(II)/Co(I) 과정은 가역적 또는 준가역적으로 일어나지만 산소첨가 생성착물은 비가역적으로 일어나고 산소결합의 환원전위는 $E_{pc} = -0.85 \sim -1.19$ V에서 일어나고 이에 couple인 산화전위는 $E_{pa} = -0.74 \sim -0.89$ V에서 준가역적으로 일어남을 알았다.

ABSTRACT. Tetradentate schiff bases cobalt(II) complexes; Co(SED) and Co(*o*-BSDT) were synthesised and these complexes allowed to reaction with dry oxygen to form oxygen adduct cobalt(III) complexes such as Co(*o*-BSDT)(DMSO)₂O₂, [Co(SED)(Py)]₂O₂ and [Co(*o*-BSDT)(Py)]₂O₂ in DMSO and pyridine solutions. It has been found that the oxygen adduct cobalt(III) complexes have hexacoordinated octahedral configuration with tetradentate schiff base cobalt(II), DMSO or pyridine and oxygen, and the mole ratio of oxygen to cobalt(II) complexes are 1:2. The redox processes, were investigated for Co(SED) and Co(*o*-BSD) complexes in 0.1M TEAP-DMSO and 0.1M TEAP-pyridine by cyclic voltammetry with glassy carbon electrode. As a result the redox processes of Co(II)/Co(III) and Co(II)/Co(I) found to be reversible or quasi-reversible for non uptake oxygen complexes but oxygen adduct complexes found to be irreversible processes and reaction processes of oxygen for oxygen adduct complexes are quasi-reversible process, the potential range was $E_{pc} = -0.85 \sim -1.19$ V and $E_{pa} = -0.74 \sim -0.89$ V.

서 론

Co(SED)와 같은 네자리 Schiff base cobalt(II)의 2N, 20형 착물들^{1,2}은 산소분자가 가역적으로 결합하여 생체내에서 산소운반체로서 또는 유기화합물들의 균일 촉매 산화제³⁻⁷로 사용될 수

있다는 것이 이미 보고되고 있다. Tsumaki⁸와 Calvin^{9,10}은 이들의 고리치환 유도체 착물들은 고체상상태에서 산소와의 결합이 가역적으로 일어나고, 이는 활성화 상태에서 가능하며 Co(SED) 착물의 pyridine 용액에서 산소분자와의 반응기구를

연구하였다. F. Calderazzo²¹은 다른 비수용매로서 DMF, DMSO, PyO 및 pyridine에서 Co(SED) 착물과 이의 고리치환 유도체들의 성질을 보고한 가운데 DMF와 DMSO 용액에서 산소: cobalt 착물의 결합비가 1:2임을 알았고 Basolo와 Crumbles^{12,13}도 비수용매에서 네자리 Schiff base cobalt(II) 착물들이 1:2의 결합비로 주어짐을 보고하고 있다.

또한 Diemante¹⁴은 pyridine 용매에서 Co(SED)가 monomeric와 dimeric oxygen adduct 사이에 평형이 이루어짐을 ESR 측정으로 보고하고 있고 Broman¹⁵과 Basolo¹⁶은 네자리 Schiff base 착물 유도체들의 0.1 M TEAP-pyridine 용액에서의 전기화학적 성질을 polarograph을 써서 Co(III)/Co(II) 및 Co(II)/Co(I) 과정의 산화-환원과정을 연구한 바 있으나 순환전압-전류법에 의한 전기화학적 연구는 아직 미흡한 단계이기 때문에 본 연구에서는 2N, 20형의 네자리 Schiff base cobalt(II) 착물들의 비수용매에서의 연구로 전보에 이어서 Co(SED)^{17,18,23}와 Co(o-BSOT)^{22,24}를 합성하여 유기화합물들의 균일 산화 촉매작용의 전기화학적 성질을 알아보기 위하여 우선 비수용매로서 DMSO와 pyridine 용액에서 산소첨가 생성물들을 합성하여 조성을 알아보고 산소와의 결합비와 용매에 따른 산소의 결합반응이 증가역적으로 일어나는 산화-환원과정을 순환전압-전류법으로 알아보았다.

실 험

시약 및 기구. 모든 시약들은 특급시약들을 사용하였으며 용매로서 DMSO 및 pyridine은 사용하기 전에 전보^{22,24}에서와 같이 Molecular Sieve 5A로 50시간 동안 말려서 사용하고 pyridine은 사용하기 전에 더욱 KOH를 넣고 두번 증류하여 사용하였다. 이의 수분량은 Karl Fisher Moisture Titrator로 측정된 결과 0.03% 이하이었다.

지지전해질로서 tetraethylammonium perchlorate(TEAP)는 사용하기 전에 70°C에서 감압건조시켜 0.1 M TEAP-DMSO 및 0.1 M TEAP-pyridine 용액으로 하여 실험하였으며 합성된 착물들은 수화물이 떨어지는 온도에서 감압건조시킨 것을 사용하였다.

CHN 원소분석은 Yanaco-CHN corder MT-3으로 측정하고 금속정량은 Perkin Elmer Model 603의 AA-Spectrophotometer로 측정하였다. 자화율 측정은 Gouy type의 magnetic balance로서 실온과 10°C 사이에서 field strength 3,200~11,000 Oersted 범위에서 측정하였다.

IR Spectra는 Shimadzu IR-430형 IR Spectrophotometer로 측정하였고 TGA는 Mettler TA-3000 system으로 측정하였다.

착물의 합성과 산소첨가 생성물의 합성. 네자리 Schiff base의 cobalt(II) 착물로서 N,N'-ethylene bis(salicylidene-iminato) cobalt(II) (이하 Co(SED)로 표기함)은 Appleton들의 방법^{1,2,23}으로 합성하였으며 3,4-bis(salicylidene iminato)toluene cobalt(II) (이하 Co(o-BSOT)로 표기함)은 전보와 같은 방법²²으로 합성하였다. 이들 착물들의 DMSO 및 pyridine 용액에서 전기화학적인 성질을 알아보기 위하여 위 착물들의 수화물이 떨어지는 온도 161°C와 200°C에서 말린 착물과 DMSO 및 pyridine의 몰비율 1:2로 침적한 것을 걸러서 105°C에서 감압건조기에서 질소기류하에서 말린 후 DMSO 용매를 사용하여 빙점강하법으로 분자량을 측정한 결과는 2 DMSO 및 2 pyridine을 포함하는 분자량과 같고 CHN 및 cobalt의 원소분석도 이에 상당한 조성과 일치함을 알았다.

μ -Peroxo-bis[N,N'-ethylene bis(salicylidene iminato) (pyridine) cobalt(III)] (이하 [Co(SED)(Py)]₂O₂로 표기함)은 전보²³의 μ -peroxo-bis[N,N'-ethylene bis(salicylidene iminato) (dimethyl sulphoxide) cobalt(III)] (이하 [Co(SED)(DMSO)]₂O₂로 표기함)와 같이 Appleton의 방법^{1,2}으로 50 ml 반응용기에 25 ml pyridine을 넣고 위에서 만든 Co(SED) 착물 1g을 작은 시료용기에 넣어 위 반응용기에 넣고 10⁻³ mmHg로 감압하여 Argon 기체를 20분간 흘려준 다음 착물을 용액에 가하고 -10°C에서 서서히 dry oxygen을 흘려주면 5분내에 흑적갈색의 침전이 색출된다.

이를 걸러 냉각된 ethyl ether로 몇번 씻고 산소기류속에서 건조하였다. μ -Peroxo-bis[3,4-bis(salicylidene iminato) toluene(dimethyl sulphoxide) cobalt(III)] (이하 [Co(o-BSOT)(DMS-

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

Complexes	Cobalt (%)		C(%)		H(%)		N(%)		μ_{eff} (B.M)	Color
	Calcd	Found	Calcd	Found	Calcd	Found	Calcd	Found		
[Co(<i>o</i> -BSDT)(DMSO)] ₂ O ₂	12.25	12.30	57.42	57.50	4.58	4.50	5.82	5.80	0.90	Black brown
[Co(SED)(Py)] ₂ O ₂	14.02	14.00	60.01	59.60	4.56	4.50	10.00	9.50	0.60	Black red brown
[Co(<i>o</i> -BSDT)(Py)] ₂ O ₂	12.22	12.10	64.76	64.00	4.36	4.30	8.71	8.50	0.95	Black red

Table 2. Gas-Volumetric oxygen absorption of Co(SED) and Co(*o*-BSDT) complexes

Complexes (1mmoles)	Solvent (25ml)	Temp. (°C)	O ₂ Absorbed (mmoles)	Ratio O ₂ /Co	IR-Spectra* O-O(cm ⁻¹)
[Co(<i>o</i> -BSDT)(DMSO)] ₂ O ₂	DMSO	5~10	0.507	0.502	850w
[Co(SED)(Py)] ₂ O ₂	Pyridine	5~10	0.961	0.95	849w
[Co(<i>o</i> -BSDT)(Py)] ₂ O ₂	Pyridine	5~10	0.972	0.96	860w

*IR spectra of solid state oxygen adduct complexes in Nujol.

O)]₂O₂로 표기함)와 μ -peroxo-bis[3, 4-bis(salicylidene iminato)toluene(pyridine)cobalt(III)](이하 [Co(*o*-BSDT)(Py)]₂O₂로 표기함)은 위에서 만든 Co(*o*-BSDT)(H₂O)₂ 착물을 수화물이 떨어지는 온도 200°C에서 두시간 동안 감압건조시킨 것을 0.1 M DMSO 및 0.1 M pyridine 용액으로 침적하여 위와 같은 방법으로 합성하였다. 이 산소첨가 생성물들의 수율은 70~80%이고 흑갈색의 결정으로 얻어졌으며 이들의 CHN 및 cobalt 분석치를 Table 1에 나타냈다. IR Spectra는 Nujol 용매로 KBr plate를 사용하여 1500~600 cm⁻¹에서 측정된 결과를 Table 2에 나타냈고 자화율은 Gouy type의 magnetic balance를 사용하여 자화율을 측정하여 리간드에 대한 diamagnetism을 보정한 결과를 Table 1에 나타냈다.

산소첨가 생성물들의 산소와의 결합비 측정. Appleton의 방법으로 위에서 합성한 Co(SED) 및 Co(*o*-BSDT) 착물 일정량을 반응용기에 넣고 25ml DMSO 및 pyridine을 가하여 1mM 용액으로 하여 dry oxygen을 흘려주면서 산소의 결합량을 5~10°C에서 PVT법으로 측정하였다. 착물의 산소결합량은 순수한 DMSO 및 pyridine에 용해된 산소량을 보정하여 계산한 것을 Table 2에 나타냈다.

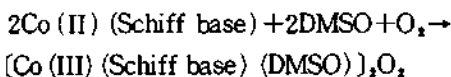
전기화학적 측정. 순환전압-전류법의 실험은 전보²³에서와 같이 본 실험실에서 제작한 Three

electrode potentiostat을 사용하였으며 작동전극은 유리질 탄소전극(0.095 cm²)을 사용하고 이 평면형의 작동전극은 사용하기 전에 0.05 μ m 알루미늄으로 측정할 때마다 연마하여 증류수로 씻은 후 말려서 사용하였다. 기준전극은 Ag/AgNO₃을 사용하였으며 이는 칼로멜전극(Chemitrix RO 20)을 개조하여 용매가 DMSO인 경우 안쪽 용기에 AgNO₃(0.1 M)을 함유한 DMSO 용액에 은선을 담고 바깥 용기에는 0.1 M TEAP을 함유한 DMSO 용액을 채워서 사용하였으며 용매가 pyridine인 경우는 DMSO 대신에 pyridine으로 바꾸어 사용하였다. 기준전극의 포화칼로멜전극에 대한 전위는 DMSO인 경우 +0.260 V이고 pyridine인 경우 +0.09 V 이었으며 본 논문에서의 모든 전위자료는 이 값을 기준으로 하여 포화칼로멜전극에 대한 환산된 전위를 표시하고 이들 실험치의 오차는 재현성 때문에 ± 0.01 V 범위에서 평균치를 나타냈다.

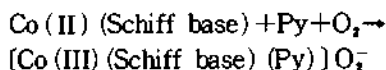
전해 cell의 용기는 Water Jacket으로 된 실린더형을 사용하였고 온도는 HAAKE constant temperature controller를 사용하여 원하는 온도로 조절하였으며 수분에 의한 전기화학적 반응의 영향을 제거하기 위해 Molecular Sieve 5A와 활성 alumina가 채워진 관을 연결하여 이를 진공장치에 연결하여 측정하였으며 모든 실험은 Potentiostat에 부착된 IR-Compensator을 써서 측정하였다.

결과 및 고찰

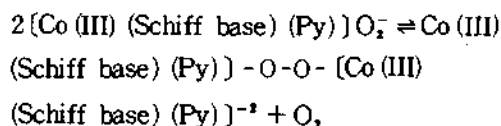
비수용매에서 네자리 Schiff Base Cobalt(II) 착물과 산소첨가 생성물의 조성. 네자리 Schiff base 리간드로서 SEDH₂와의 cobalt(II) 착물 Co-(SED)과 *o*-BSDTH₂와의 cobalt(II) 착물 Co-(*o*-BSDT)는 전보^{22,23}와 같이 합성하여 DMSO, pyridine 용액에서 전기화학적 성질을 실험해야 하기 때문에 이들 비수용매와의 상호작용하는 성질을 알아보고자 Co(SED)(H₂O)₂ 및 Co(*o*-BSDT)(H₂O)₂의 수화물이 떨어지는 온도 161°C와 200°C에서 감압건조시킨 착물들과 DMSO와 pyridine을 1:2 몰비로 침적하여 얻어지는 착물들은 2 수화물 대신에 2 DMSO와 2 pyridine이 치환된 것으로 주어진 분자량 측정과 CHN 및 cobalt 측정으로 확인하여 Co(*o*-BSDT)(DMSO)₂, Co(SED)(Py)₂ 및 Co(*o*-BSDT)(Py)₂의 조성으로 주어짐을 알았으며 비수용매인 DMSO 및 pyridine 용매에서 산소분자와의 기체용적실험에 의한 결과는 산소의 cobalt(II) 착물에 대한 결합비가 DMSO에서는 1:2이지만 pyridine(Table 1의 분석치는 1:2)에서는 1:1에 가까운 결합비로 주어진다. Pyridine 용액에서 [Co(SED)(Py)]₂O₂의 조성은 Bailes와 Calvin들¹⁰에 의하여 보고된 결과와 같다. Co(*o*-BSDT) 착물에 대한 1:2 및 1:1 oxygen adducts의 생성물은 일반적으로 빠른 속도로 일어나지만 donor solvent가 아닌 toluene이나 chloroform 용매에서는 0°C 이상의 온도에서는 잘 일어나지 않는다. Co(II)(Schiff base) 착물들의 산소와의 반응이 DMSO나 pyridine 용액에서 증진됨은 π-acceptor 성질에 의한 것으로 볼 수 있고 1:2 dioxygen adduct의 착물들은 50~80°C에서 결합된 산소분자가 TGA 실험으로 분해됨을 알았다. 따라서 산소첨가 반응은 DMSO 용액에서는 다음과 같이 주어진다.



그러나 pyridine 용액의 기체용적 실험결과 Table 2에서 처음 단계는 빠른 1:1 dioxygen adduct 과정이 다음과 같이 주어진다



0°C 이하의 온도나 반응시간이 길어지면 1:2 dioxygen adduct(Table 1)가 생성되는 평형과정이 다음과 같이 일어난다.



이 결과는 Diemente들¹⁴이 pyridine 용액에서 Co(SED)을 산소와 반응시키면 처음 단계는 1:1 dioxygen adduct가 형성되고 시간이 오래되면 1:2 dioxygen adduct로 가는 결과와 일치한다.

IR spectra에서 Co(III)-O-O-Co(III) stretching vibration에 대하여 Ueno와 Marelli들²⁰은 산소첨가 생성물은 500 cm⁻¹에서 weak band가 나타난다고 보고하고 Floriani, Calderazzo들²은 ν_{o-o}로서 superoxo-like O₂⁻는 1057~1195 cm⁻¹에서 peroxo-like O₂⁻는 742~932 cm⁻¹에서 weak band가 나타난다고 지적한 바와 같이 본 실험에서 보여진 840~860 cm⁻¹에서 나타난 새로운 weak band는 산소와 결합된 착물들이 peroxo-like O₂²⁻의 Bridge band가 비선형적으로 결합됨에 기인한 bend vibration으로 생각된다.

또한 자화율 측정에서 Co(SED)(DMSO)₂의 μ_{eff}는 2.12 BM 이었고, 10~20°C에서 측정된 Co(*o*-BSDT)(DMSO)₂ 및 Co(*o*-BSDT)(Py)₂의 μ_{eff}가 2.1~2.5 BM로 주어지는 것은 low spin Co(II) 착물을 형성하고 있지만 Table 1에서 산소가 결합된 산소첨가 생성물인 [Co(*o*-BSDT)(DMSO)]₂O₂, [Co(SED)(Py)]₂O₂ 및 [Co(*o*-BSDT)(Py)]₂O₂들은 cobalt의 d⁷과 oxygen의 πg 비공유전자가 쌍을 이루므로써 μ_{eff}가 0.6~0.95 BM로 적어진다. 이는 Calderazzo들의 견해와 같고 1:2 oxygen adduct 생성물들은 antiferro magnetic coupling으로 가는 것이라 볼 수 있다.

전기화학적 성질. 유리질 탄소전극을 작동전극으로 사용한 0.1 M TEAP-DMSO와 0.1 M TEAP-pyridine 용액의 바탕 전류로서 환원 한계전위와 산화 한계전위는 전보²²⁻²⁴에서와 같이 0.00~-2.60 V의 전위 범위이므로 순환전압-전류법의 산화-환원과정은 이 전위 범위내에서 알아 보았다.

Cobalt(II)(SED)(Py)₂, Cobalt(II)(o-BS-DT)(Py)₂ 및 Cobalt(II)(o-BSDT)(DMSO)₂ 착물의 순환전압-전류법. 0.1 M TEAP를 포함한 pyridine 용액에서 주사속도를 20, 50, 100 및 200 mV/sec로 변화시켜 주면서 측정된 리간드 SEDH₂ 및 o-BSDTH₂들의 순환전압-전류 그림을 Fig. 1에 나타내고 이 결과를 종합하여 Table 3에 나타냈다. 여기서 리간드들은 각각 $E_{pc} = -2.01$ V와 -1.82 V ($\nu = 50$ mV/sec)에서 DMSO 용액에서 보다 음전위 쪽에서 비가역적으로 환원이 일어난다.

Co(SED)(Py)₂와 Co(o-BSDT)(Py)₂들의 순환전압-전류 그림은 Fig. 2에 나타내고 이 결과를 종합하여 Table 3에 나타냈다. Fig. 2(b)에서 Co(SED)(Py)₂에 대한 Co(II)/Co(III) 과정이 $E_{pa1} = -0.33$ V와 $E_{pc1} = -0.52$ V에서 일어나고 Co(II)/Co(I) 과정도 $E_{pc2} = -1.54$ V와 $E_{pa2} = -1.35$ V에서 $E_{pc} - E_{pc/2} = E_{pa} - E_{pa/2} = 60 \pm 1$ mV 이고 $i_p/\nu^{1/2}$ 가 2.2 ± 0.2 이며 $|i_{pc}|/$

$|i_{pa}| \approx 1$ 로 주어지나 $E_{pc} - E_{pa} = 190 \pm 10$ mV로 크게 주어지는 것을 보면 일전자의 확산 지배적인 준가역과정으로 산화와 환원이 일어나며 Fig. 2(c)에서 Co(o-BSDT)(Py)₂의 순환전압-전류법에 의한 그림도 Co(SED)(Py)₂와 거의 비슷함을 보여주고 Co(II)/Co(III) 과정이 $E_{pa1} = -0.32$ V와 $E_{pc1} = -0.46$ V에서 일어나고 Co(II)/Co(I) 과정도 $E_{pc2} = -1.41$ V와 $E_{pa2} = -1.26$ V에서 $E_{pc} - E_{pc/2} = E_{pa} - E_{pa/2} = 60 \pm 1$ mV 이고 $i_p/\nu^{1/2} = 3.3 \pm 0.2$ 이며 $|i_{pc}|/|i_{pa}| \approx 1$ 로 주어지나 $E_{pc} - E_{pa} = 150$ mV로 크게 주어지므로 일전자의 확산 지배적인 준가역과정으로 볼 수 있다. 그러나 Fig. 2(a) 및 Table 4에서 0.1 M TEAP-DM SO 용액에서 Co(o-BSDT)(DMSO)₂ 착물은 Co(II)/Co(III) 과정이 $E_{pa1} = -0.30$ V와 $E_{pc1} = -0.36$ V에서 일어나며 Co(II)/Co(I) 과정도 $E_{pc2} = -1.47$ V와 $E_{pa2} = -1.41$ V에서 $E_{pc} -$

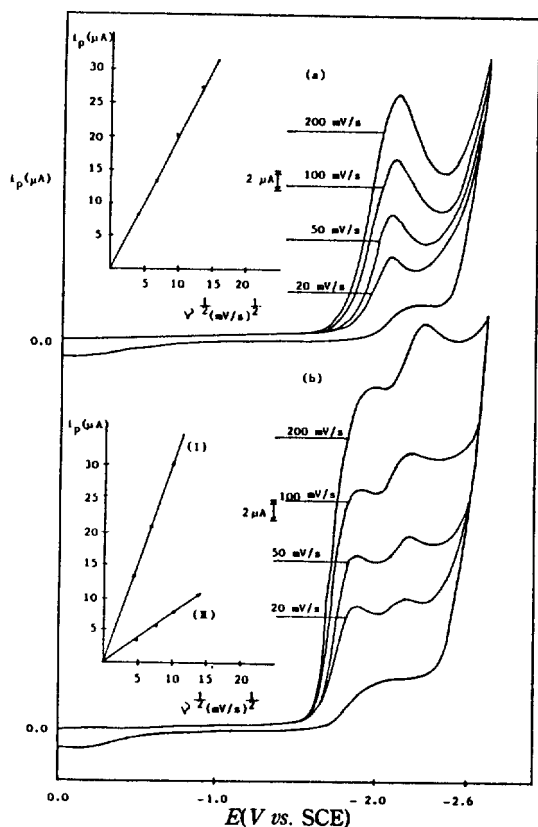


Fig. 1. Cyclic voltammograms of 1 mM. (a) SEDH₂; (b) o-BSDTH₂ in 0.1 M TEAP-pyridine.

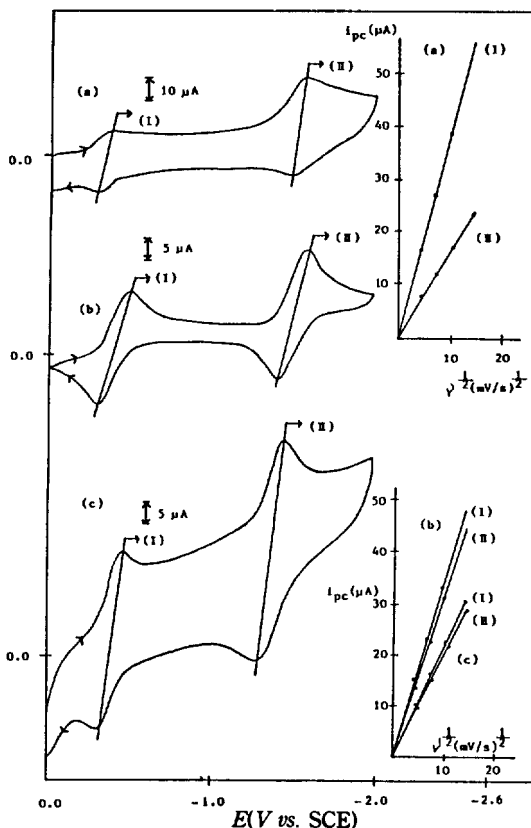


Fig. 2. Cyclic voltammograms of complexes. (a) 10 mM Co(o-BSDT)(DMSO)₂ in 0.1 M TEAP-DMSO; (b) 10 mM Co(SED)(Py)₂; (c) 10 mM TEAP-pyridine (Scan rate 50 mV/sec).

Table 3. Cyclic voltammetry data of 1mM ligand and 10mM Co(II) complexes in 0.1M TEAP pyridine at 10°C temperature

Ligands and complexes	Scan rate (mV/sec)	-E _{pc} V	-E _{pa} V	$\frac{E_{pc} - E_{pc/2}}{E_{pc} - E_{pa}^{(*)}}$ mV	i _{pc} μA	$\frac{i_{pc}/\nu^{1/2}}{\mu A \cdot mV^{1/2} S^{1/2}}$	i _{pc} / i _{pa}	Conc. mM
Co(SED)(Py) ₂	200	0.52	0.33	61 (190)*	30	2.1	1.04	10
	100	0.52	0.33	60 (190)	21	2.1	1.05	
	50	0.52	0.33	60 (190)	15	2.2	1.04	
	20	0.52	0.33	59 (190)	9	2.0	1.03	
		E _{pc2}	E _{pa2}		i _{pc2}			
	200	1.56	1.35	60 (210)	31	2.2	1.02	
	100	1.55	1.35	59 (200)	22	2.2	1.03	
	50	1.54	1.35	61 (190)	16	2.3	1.03	
	20	1.53	1.35	60 (180)	10	2.3	1.03	
	Co(o-BSDT)(Py) ₂	200	0.46	0.32	60 (140)	45	3.2	
100		0.46	0.32	60 (140)	32	3.2	1.05	
50		0.46	0.32	61 (140)	23	3.3	1.04	
20		0.45	0.31	61 (140)	14	3.2	1.02	
		E _{pc2}	E _{pa2}		i _{pc2}			
200		1.42	1.27	60 (150)	48	3.4	0.99	
100		1.42	1.27	61 (150)	34	3.4	0.98	
50		1.41	1.26	61 (150)	24	3.5	0.98	
20		1.41	1.26	59 (150)	15	3.5	0.96	
SED H ₂		200	2.03			28	2.1	
	100	2.02			21	2.1		
	50	2.01			14	2.0		
	20	2.00			9	2.1		
o-BSDT H ₂	200	1.87			40	2.8		1
	100	1.84			28	2.8		
	50	1.82			20	2.9		
	20	1.82			13	2.9		
		E _{pc2}			i _{pc2}			
	200	2.18			13	0.91		
	100	2.15			9	0.90		
	50	2.14			6	0.85		
20	2.12			4	0.85			

$E_{pc/2} = E_{pc} - E_{pa} = 60 \pm 1$ mV이고 $i_{pc}/\nu^{1/2}$ 이 1.7 ± 0.1 과 3.8 ± 0.1 로 일정하고 $|i_{pc1}|/|i_{pa1}| = |i_{pc2}|/|i_{pa2}| \approx 1$ 임으로 이들 과정은 pyridine 용액에서와는 다르게 일전자의 확산지배적, 가역과정으로 일어난다.

Broman¹⁵은 네자리 Schiff base 유도체들의 0.1 M TEAP-pyridine 용액에서 폴라로그래피법으로 Co(III)/(II) 과정의 $E^{1/2}$ 이 $-0.22 \sim -0.53$ V에서 일어나고 Co(II)/Co(I) 과정이 $-1.41 \sim -1.57$ V에서 일어난다고 보고하고, 네자리 Schiff base의 Co(II) 착물은 donor 용매가 관여한다고 보고하고 있다. 따라서 [Co(III) (Schiff base)

(DMSO)₂]⁺와 [Co(III)(Schiff base)(Py)₂]⁺가 형성되며 위에서의 실험결과로 이들 착물들의 0.1 TEAP-pyridine 용액 및 0.1 M TEAP-DMSO 용액에서의 산화-환원과정은 다음과 같이 일어남을 비교해 볼 수 있다.

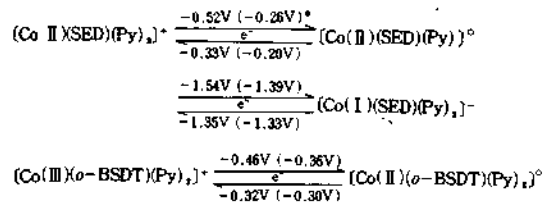


Table 4. Cyclic voltammetry data of 10mM Co-(*o*-BSDT)(DMSO) and 10mM Co(*o*-BSDT)(DMSO)₂O₂ in 0.1M TEAP-DMSO.

Complexes	Scanrate (mV/sec)	-E _{pc} V	-E _{pa} V	$\frac{E_{pc}-E_{pc2}}{E_{pc}-E_{pa}}$ mV	i _{pc} μA	$\frac{i_{pc}}{i_{pc2}}$ μA·mV ^{1/2} S ^{1/2}	i _{pc1} /i _{pc2}	Conc. mM
Co(<i>o</i> -BSDT)-(DMSO) ₂	200	0.36	0.30	61	24	1.7	1.03	10
	100	0.36	0.30	61	17	1.7	1.02	
	50	0.36	0.30	60	12	1.0	1.03	
	20	0.36	0.30	60	8	1.6	1.03	
		E _{pc2}	E _{pa2}		i _{pc2}			
	200	1.47	1.41	61	85	3.9	1.04	
	100	1.47	1.41	60	39	3.9	1.03	
	50	1.47	1.41	60	27	3.8	1.04	
	20	1.47	1.41	60	17	3.8	1.04	
	[Co(<i>o</i> -BSDT)-(DMSO) ₂ O ₂]	200	0.43			52	3.7	
100		0.42			37	3.7		
50		0.41			26	3.7		
20		0.41			17	3.8		
		E _{pc2}	E _{pa2}		i _{pc2}			
200		0.90	0.75	150	141	10.2		
100		0.89	0.75	140	98	9.8		
50		0.89	0.74	150	68	9.6		
20		0.88	0.74	140	42	9.4		
		E _{pc3}			i _{pc3}			
200		1.26			55	3.9		
100		1.24			39	3.9		
50		1.23			27	3.9		
20		1.22			17	3.9		

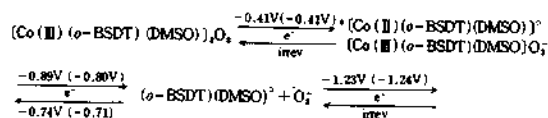
$$\frac{-1.41V (-1.47)}{-1.26V (-1.41)} [Co(I)(o-BSDT)(Py)_2]^+$$

* Potential values of DMSO solvent.

Oxygen Adduct Cobalt(III) 착물들의 순환전압-전류법. 0.1M TEAP-DMSO 25ml에 산소를 포화시켜 유리질 탄소전극을 사용하여 순환전압-전류법으로 측정된 결과는 전보²²에 보고한 바와 같이 용해된 산소는 Fig. 3(a)에서와 같이 E_{pc} = -0.84V (ν = 50 mV/sec)에서 환원전위가 나타나고 이에 couple인 산화전위는 E_{pa} = -0.72V에서 확산지배적으로 산화 환원이 준가역과정으로 일어난다. 1:2 dioxygen adduct인 [Co(*o*-BSDT)(DMSO)₂O₂]에 대한 0.1M TEAP-DMSO 용액(착물농도 1-10mM)에서 순환전압-전류법으로 측정된 그림을 Fig. 3(b)에 나타내고 이들 결과를 종합하여 Table 4에 나타냈다.

이는 전보²³에 이미 보고한 [Co(SED)-(DMSO)₂O₂]의 전기화학적 성질과 비슷하고

E_{pc1} = -0.41V (ν = 50 mV/sec)에서 Co(III)/Co(II)의 환원과정이 비가역적으로 일어나고 E_{pc2} = -0.89V와 이에 couple인 산화전위는 E_{pa2} = -0.74V에서 E_{pc} - E_{pc2} = 145 ± 5 mV이고 i_{pc}/ν^{1/2}이 9.8 ± 0.3으로 일정함으로 산화-환원과정은 확산지배적이고 준가역적으로 일어남을 알 수 있다. 또한 Co(II)/Co(I) 과정은 E_{pc3} = -1.23V에서 [Co(SED)(DMSO)₂O₂]의 E_{pc3}와 비슷한 과정으로 비가역적으로 일어나고 이에 산화-환원 전위는 다음과 같이 [Co(SED)-(DMSO)₂O₂]와 비교하여 볼 수 있다.



[Co(I)(*o*-BSDT)(DMSO)]⁺

* Potential values of [Co(III)(SED)(DMSO)₂O₂]

0.1M TEAP-pyridine 용액에 산소를 포화시킨 용액과 산소첨가 생성물인 [Co(SED)(Py)]O₂

및 $[Co(o\text{-BSDT})(Py)]O_2$ 착물들의 순환전압-전류 그림을 Fig. 4에 나타내고 이들 결과를 Table 5에 종합하였다. Fig. 4(a)에서 산소를 포화시킨 0.1 M TEAP-pyridine 용액은 $E_{pc} = -1.18$ V와 이에 couple인 $E_{pa} = -0.85$ V에서 산소의 산화-환원전위가 나타나고 $(E_{pc} - E_{pc/2}) = 120 \pm 5$ mV 및 $E_{pc} - E_{pa} = 320 \pm 10$ mV와 $i_{pc}/v^{1/2}$ 가 3.4 ± 0.2 로 확산지배적으로 일어나며 이 산소의 산화-환원 과정도 DMSO에서의와 같이 준가역적으로 일어남을 알 수 있다. 이는 Sawyer²¹가 보고한 바와 같이 pyridine 25 ml에는 산소가 4.6 mM 정도 녹아있다는 사실을 나타낸다. Pyridine 용액에서 산소첨가가 생성물은 처음 단계에서 1:1 dioxygen adduct가 생성되고 두번째 단계로 1:2 dioxygen adducts가 느리게 생성됨을 앞서 지적하였다. 따라서 처음 단계인 1:1 dioxygen adduct인 $[Co(o\text{-BSDT})(Py)]O_2$ 에 대한 순환전압-전류법에 의한 결과는 Fig. 4(d)와 Table 5에서 나타낸 바와 같이 Fig. 4(d)의 $[Co(SED)(Py)]O_2$ 의 전기화학적 성질과 비슷하게 일어나고 있으나 0.1 M TEAP-DMSO 용액에서의 1:2 dioxygen adduct인 $[Co(o\text{-BSDT})(DMSO)]_2O_2$ 과는 다른 모양을 하고 있다. 즉 Co(III)/Co(II) 과정은 $E_{pc1} = -0.44$ V에서 환원되고 비가역적으로 일어난다는 것은 같지만 O_2 -의 산화-환원과정은 다른 과정을 보이고 있다. 즉 두번째 환원전위 E_{pc2}

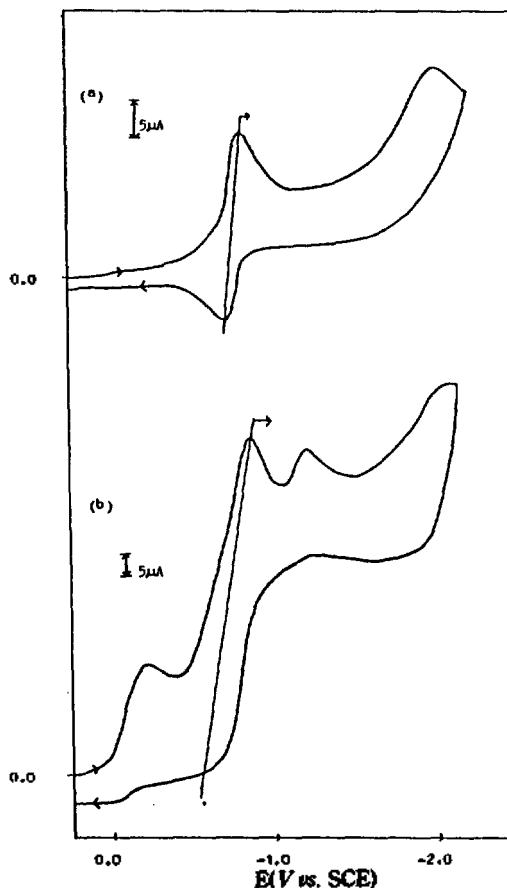


Fig. 3. Cyclic voltammograms of oxygen adducts. (a) saturated with oxygen; (b) 10 mM $[Co(o\text{-BSDT})(DMSO)]_2O_2$ in 0.1 M TEAP-DMSO (Scan rate 50 mV/sec).

Table 5. Cyclic voltammetry data of saturated with oxygen, 10mM $[Co(SED)(Py)]O_2$ $[Co(o\text{-BSDT})(Py)]O_2$ and $[Co(SED)(Py)]_2O_2$, $[Co(o\text{-BSDT})(Py)]_2O_2$ in 0.1M TEAP-pyridine at 10 °C temperature

Complexes	Scanrate (mV/sec)	$-E_{pc}$ V	$-E_{pa}$ V	$\frac{E_{pc} - E_{pa/2}}{E_{pc} - E_{pa/1}}$ mV	i_{pc} μA	$i_{pc}/v^{1/2}$ $\mu A \cdot mV^{1/2} S_{1/2}$	Conc. mM
0.1 M TEAP -Pyridine- O_2	200	1.20	0.86	120[340]*	47	3.2	4.6
	100	1.19	0.86	125 [330]	34	3.4	
	50	1.18	0.85	125 [330]	24	3.5	
	20	1.17	0.85	120 [320]	16	3.5	
$[Co(SED)(Py)]O_2$, $[Co(SED)(Py)]_2O_2$	200	0.49 (5.04)			41 (41)	2.9 (2.9)	10
	100	0.49 (0.54)			29 (29)	2.9 (2.9)	
	50	0.48 (0.52)			21 (20)	3.0 (2.8)	
	20	0.48 (0.51)			13 (12)	3.0 (2.7)	
	200	E_{pc2} 0.86			i_{pc2} 74	5.3	

	100	0.85			52	5.2	
	50	0.85			37	5.3	
	20	0.85			21	5.3	
		E_{pc3}	E_{pc3}		i_{pc3}		
	200	1.18	0.84	120	72	5.4	
		(1.14)	(0.89)	(112) [250]	(100)	(7.4)	
	100	1.18	0.84	117	51	5.2	
		(1.14)	(0.89)	(100) [250]	(72)	(7.3)	
	50	1.17	0.84	118	36	5.1	
		(1.13)	(0.89)	(110) [240]	(54)	(7.1)	
	20	1.17	0.84	115	22	5.0	
		(1.13)	(0.89)	(109) [240]	(31)	(7.0)	
		E_{pc4}			i_{pc4}		
	200	1.67			124	8.8	
		(1.64)			(52)	(3.7)	
	100	1.67			86	8.6	
		(1.63)			(37)	(3.7)	
	50	1.65			60	8.5	
		(1.62)			(26)	(3.7)	
	20	1.64			37	8.3	
		(1.61)			(16)	(3.6)	
[Co(o-BSDT(Py))O ₂]	200	0.45			52	3.7	10
		(0.50)			(3.8)	(2.6)	
[Co(o-BSDT(Py)) ₂ O ₂]	100	0.44			37	3.7	
		(0.49)			(26)	(2.6)	
*() Fig. 4(e)	50	0.44			(26)	3.8	
		(0.48)			(10)	(2.4)	
	20	0.43			16	3.7	
		(0.47)			(10)	(2.4)	
		E_{pc2}			i_{pc2}		
	200	0.85			78	5.6	
	100	0.85			56	5.6	
	50	0.84			39	5.6	
	20	0.84			24	5.5	
		E_{pc3}	E_{pc3}		i_{pc3}		
	200	1.18	0.84	120	81	5.7	
		(1.18)	(0.86)	(120) [320]*	(103)	(7.5)	
	100	1.17	0.84	119	57	5.7	
		(1.18)	(0.85)	(121) [330]	(73)	(7.3)	
	50	1.16	0.84	117	40	5.6	
		(1.17)	(0.84)	(120) [330]	(50)	(7.1)	
	20	1.15	0.84	115	26	5.5	
		(1.17)	(0.83)	(117) [340]	(31)	(7.0)	
		E_{pc4}			i_{pc4}		
	200	1.72			134	9.5	
		(1.64)			(36)	(2.6)	
	100	1.70			94	9.4	
		(1.63)			(25)	(2.5)	
	50	1.68			65	9.2	
		(1.61)			(17)	(2.4)	
	20	1.68			41	9.5	
		(1.60)			(10)	(2.4)	

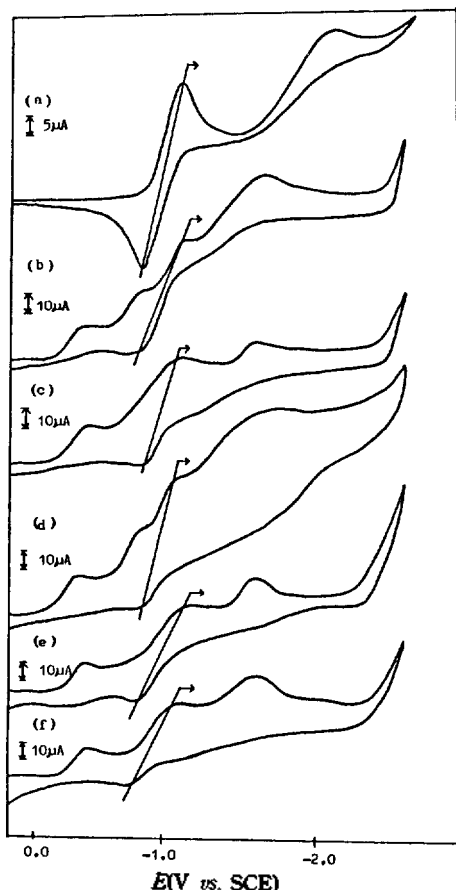
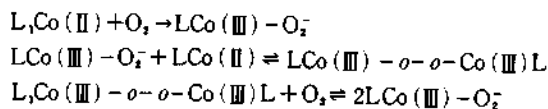


Fig. 4. Cyclic voltammograms of (a) saturated with oxygen; (b) 10mM [Co(SED)(Py)O₂] at 10°C temp.; (c) pass over a period of [Co(SED)(Py)O₂] → [Co(SED)(Py)]₂O₂; (d) 10 mM [Co(o-BSDT)(Py)O₂] at 10°C temp.; (e) Pass over a period of [Co(o-BSDT)(Py)O₂] → [Co(o-BSDT)(Py)]₂O₂; (f) 10mM [Co(o-BSDT)(Py)O₂] at -5°C temp. in 0.1M TEAP-pyridine (Scan rate 50 mV/sec).

는 -0.84 V에서 환원이 비가역적으로 일어난 다음에 E_{pc3}가 -1.16 V에서 세번째 환원이 일어나고 이에 couple인 산화전위 E_{pa3}는 -0.84 V에서 일어나고 있다. 이와 같은 현상은 [Co(SED)(Py)]O₂ 착물에서도 E_{pc1}이 -0.48 V에서 일어나고 이는 DMSO 용매에서 보다 340 mV 정도 음전위 쪽에서 일어나며 E_{pc2}는 -0.85 V에서 비가역적으로 환원이 일어난 다음 다시 E_{pc3}가 -1.17 ± 0.02 V에서 환원과정이 일어나며 이에 couple인 산화전위 E_{pa3}가 -0.84 ± 0.01 V에서 일어나고 있다.

그러나 Fig. 4(c, e, f)에서와 같이 시간을 두고

3~4회 반복 측정하거나 0~5°C에서 측정하면 prewave인 E_{pc2}는 나타나지 않고 E_{pc3}와 E_{pa3}만 나타난다. 이와 같은 현상은 Diemente²⁵, Misono²⁶나 Walker²⁷들이 [Co(SED)(Py)]₂O₂와 [Co(SED)(Py)]O₂ 사이에 평형이 주어짐을 보고하고 있는 바와 같이 1:1 및 1:2 oxygen adduct 사이에 평행은 다음과 같은 과정으로 생각해 볼 수 있다.

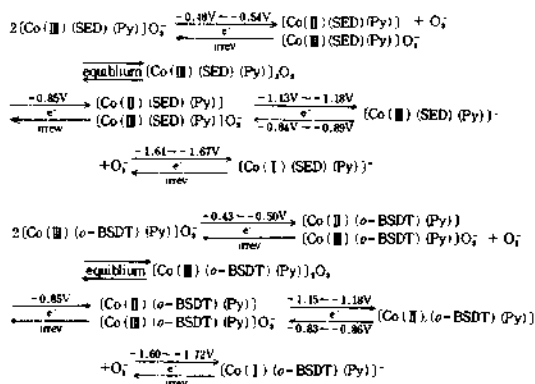


여기서 L은 Ligand로서 네자리 Schiff base와 Lewis base인 비수용매를 나타낸다. 이와 같은 고찰에서 pyridine 용액에서 [Co(SED)(Py)]O₂-와 [Co(o-BSDT)(Py)]O₂- 착물들은 E_{pc1}에서 두 LCo(III) - O₂⁻ 착물 가운데 하나가 LCo(II) + O₂-로 비가역적으로 환원됨과 동시에 이는 다른 한 LCo(III) - O₂⁻와 평형을 이루면서 LCo(III) - O - O - Co(III)L가 형성되고 prewave인 E_{pc2}에서 LCo(II) + LCo(III) - O₂-로 환원되며 E_{pc3}에서 O₂⁻ + LCo(II)로 환원되면서 E_{pc4}에서 LCo(II) → LCo(I)로 환원되는 과정으로 볼 수 있으며 두 착물들에서 E_{pc3}가 -1.15~-1.18 V에서 일어나는 환원전위는 O₂⁻에 의한 것으로 생각된다.

그러나 Fig. 4(c, e, f)와 Table 5(*)에서의 [Co(SED)(Py)]₂O₂와 [Co(o-BSDT)(Py)]₂O₂인 1:2 dioxgan adduct에서는 [Co(o-BSDT)(DMSO)]₂O₂와 비슷하게 Co(III)/Co(II) 과정이 E_{pc1} = -0.47~0.54 V에서 비가역적으로 일어나며 O₂⁻에 의한 산화-환원과정이 E_{pc3} = -1.13~-1.18 V와 E_{pa3} = -0.83~-0.89 V에서 증가역적으로 일어나며 V Co(II)/Co(I) 과정이 E_{pc4} = -1.60~-1.67 V에서 비가역적으로 일어나고 있다.

산소첨가 생성착물에서 O₂-에 의한 산화-환원과정은 (E_{pc} - E_{pc1/2}) = 120 ± 5 mV 및 E_{pc} - E_{pa} = 330 ± 10 mV이고 i_{pc}/v^{1/2}이 7.1 ± 0.2로 일정함은 확산 지배적으로 일어나며 가역적인 과정과는 다르게 증가역적인 과정으로 주어짐을 알 수 있으며 i_{pc}/v^{1/2}값이 크게 주어지는 것은 pyridine 용액에 포화된 산소의 산화 환원 peak의 i_p가 겹쳐 일어난 것으로 생각된다.

이상과 같은 0.1 M TEAP-pyridine 용액에서 $[\text{Co}(\text{SED})(\text{Py})]_2\text{O}_2$ 와 $[\text{Co}(o\text{-BSDT})(\text{Py})]_2\text{O}_2$ 들의 산화-환원과정은 DMSO 용액에서와는 다른 과정으로 보다 더 음전위에서 일어나며 처음 단계의 $[\text{Co}(\text{Schiff base})(\text{Py})]_2\text{O}_2$ -와 두번째 단계의 $[\text{Co}(\text{Schiff base})(\text{Py})]_2\text{O}_2$ 사이에 평형을 이루면서 산화-환원반응이 다음과 같은 과정으로 일어남을 요약할 수 있다.



감 사

자화율측정을 도와주신 한양대학교 최규원 박사님께 진심으로 감사드리고 이 연구는 1987년도 문교부 기초과학 육성 연구비의 지원에 의하여 이루어졌음을 밝히고 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Trevor G. Appleton, *J. Chem. Educ.*, **54**, 7, 443 (1977).
2. C. Floriani and F. Calderazzo, *J. Chem. Soc.*, (A) 964 (1969).
3. R. D. Janes, D. A. Summerville, and F. Basolo, *Chem. Rev.*, **79**, 139 (1979).
4. A. Nishinagu and H. Tomita, *J. Mol. Catal.*, **7**, 179 (1980).
5. A. Zombeck, R. S. Drago, B. B. Cordon, and 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, and T. Tsurata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 2614 (1929).
8. T. Tsumaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **13**, 252 (1938).
9. M. Calvin, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2254 (1946).
10. R. H. Bailes and M. Calvin, *ibid.*, **69**, 1886 (1947).
11. F. Calderazzo, C. Floriani, and J. F. Salzman, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **2**, 379 (1966).
12. A. L. Crumbles and F. Basolo, *Science*, **164**, 1168 (1969).
13. A. L. Crumbles and F. Basolo, *ibid.*, **92**, 55 (1970).
14. D. Dimente, B. M. Hoffman, and F. Basolo, *J.C.S. Chem. Commun.*, 467 (1970).
15. Donald F. AveRill and Robert F. Broman, *Inorg. Chem.*, **17**, 12, 3389 (1978).
16. J. Mark, D. Carter, Paul Rillema, and Fred Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2 (1974).
17. Ki Hyung Chjo, *Natural Science* (Chonnam 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, *et al.*, *Anal. Chem.*, **54**, 1720 (1982).
22. Ki Hyung Chjo and Jong Soon Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **31**, 6, 509 (1987).
23. Ki Hyung Chjo and Jin-Soon Chung, *J. Korean Chem. Soc.*, **31**, 6, 542 (1987).
24. Ki Hyung Chjo and Jong Soon Kim, *Natural Science* (Chonnam National Univ.), **32**, 1 (1987).
25. A. Misono and S. Koda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 3048 (1969).
26. F. A. Walker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4235 (1970).