

Pyridine 용액에서 네자리 Schiff Base Cobalt(II) 착물들의 산소첨가 생성물에 대한 전기화학적 성질(제 3보)

趙奇衡[†]·徐成燮·全東喆

전남대학교 자연과학대학 화학과

(1988. 9. 9 접수)

Electrochemical Properties of Oxygen Adducts Tetradentate Schiff Base Cobalt(II) Complexes in Pyridine (III)

Ky Hyung Cho[†], Seong Seob Seo, and Dong Chul Chon

Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received September 9, 1988)

요 약. 네자리 Schiff base cobalt(II) 착물로서 Co(SND) 및 Co(SOPD)을 합성하여 pyridine 용액에서 산소를 반응시켜 산소첨가 생성물로서 $[\text{Co}(\text{SND})(\text{Py})]_2\text{O}_2$ 및 $[\text{Co}(\text{SOPD})(\text{Py})]_2\text{O}_2$ 을 합성하였다. 이 착물들은 원소분석과 cobalt 정량, IR spectra, T. G. A. 및 자화율을 측정하여 확인하였으며, 산소 : cobalt(II) 착물의 결합비가 1 : 2이고, 네자리 Schiff base cobalt(II)와 pyridine 및 산소가 6배 위로 결합함을 알았다. 0.1 M TEAP-pyridine 용액에서 순환전압전류법에 의한 Co(SND)(Py)₂ 및 Co(SOPD)(Py)₂들의 Co(II)/Co(III)와 Co(II)/Co(I) 산화환원 과정은 가역 및 준가역적으로 일어난다. 산소첨가 생성물의 착물들은 비가역적으로 일어나며, 이들의 산소에 대한 환원과정은 $E_{pc} = -0.96 \sim -1.03\text{V}$ 에서, 산화과정은 $E_{pa} = -0.78 \sim -0.80\text{V}$ 범위에서 일어나며, 이들 산화환원 과정은 준가역적으로 일어남을 알았다.

ABSTRACT. Tetradentate Schiff base cobalt(II) complex; Co(SND) and Co(SOPD) were synthesised, and these complexes were allowed to react with dry oxygen to form oxygen adducts cobalt(III) complexes such as $[\text{Co}(\text{SND})(\text{Py})]_2\text{O}_2$ and $[\text{Co}(\text{SOPD})(\text{Py})]_2\text{O}_2$ in pyridine. These complexes have been identified by IR spectra, T.G.A., magnetic susceptibilities measurements and elemental analysis. It has been found that the oxygen adducts cobalt(III) complexes have hexacoordinated octahedral configuration with tetradentate Schiff base cobalt(II), pyridine and oxygen, and the mole ratio of oxygen to cobalt(II) complexes are 1,2. The redox reaction processes of Co(SND)(Py)₂ and Co(SOPD)(Py)₂ complexes were investigated by cyclic voltammetry with glassy carbon electrode in 0.1 M TEAP pyridine. The result of redox reaction processes of Co(III)/Co(II) and Co(II)/Co(I) for Co(SND)(Py)₂ and Co(SOPD)(Py)₂ complexes are reversible or quasi reversible process but oxygen adducts complexes are irreversible processes. Redox process for oxygen of oxygen adducts complexes was quasi reversible and redox range of potential was $E_{pc} = -0.96 \sim -1.03\text{V}$ and $E_{pa} = -0.78 \sim -0.80\text{V}$.

서 론

Co(SED)와 같은 2N, 2O 형의 네자리 Schiff base cobalt(II) 착물들^{1,2}은 산소분자와 가역적으

로 결합하고, 생체내의 산소 운반체로서나 유기화합물들의 균일촉매 산화제로서 사용된다는 것이 이미 보고³⁻⁷된 바 있다.

Tsumaki⁸와 Calvin 들^{9,10}은 Co(SED) 착물과

이들의 고리치환 유도체 착물들은 비수용매인 pyridine 용매 중에서 산소와의 결합반응이 가역적으로 일어나는 반응메카니즘을 거친다고 제안하였다. Calderazzo 등²¹은 비수용매인 DMF, DMSO, PyO 및 pyridine 용매에서 Co(SED) 착물의 고리치환 유도체들의 성질을 연구하여 DMF와 DMSO 용액에서는 산소와 cobalt(II) 착물의 결합비가 1:2임을 알았고, Basolo와 Crumblies^{12,13}도 비수용매에서 네자리 Schiff base cobalt(II) 착물들이 1:2 결합비로 가역적으로 결합함을 보고하고 있다.

Dimite 등¹⁴은 pyridine 용매에서 Co(SED)가 monomeric과 dimeric oxygen adducts 사이에 평형이 이루어짐을 ESR 측정으로 알아보고, Broman 등¹⁵과 Basolo 등¹⁶은 네자리 Schiff base cobalt(II) 착물들의 0.1 M TEAP-pyridine 용액에서의 전기화학적 성질을 polarograph를 써서 Co(II)/Co(III) 및 Co(II)/Co(I) 과정의 산화환원 과정을 연구한 바 있다. 그러나 순환전압전류법에 의한 연구는 아직 미흡하기 때문에 본 연구에서는 2N, 2O 형의 Co(SED)의 고리치환 유도체인 네자리 Schiff base cobalt(II) 착물로서 Co(SND) 및 Co(SOPD)와 이들의 산소첨가 생성물을 합성하여 비수용매인 pyridine 용액에서 전기화학적 성질을 순환전압전류법으로 측정하고, 균일촉매산화제로 이용할 수 있는 산소첨가 생성물들의 용매효과를 전보²²에 보고된 DMSO 용매와 비교하여 알아보았다.

실 험

시약 및 기구. 모든 시약들은 특급시약을 사용하였으며, 용매로서 pyridine은 전보²³에서와 같이 사용하기 전에 KOH를 넣고, 두번 증류한 것을 molecular sieve 5A(Aldrich, Chem. Co. 제품)로 50시간 동안 말린 것을 사용하였다. 이의 수분량은 Karl-Fischer Automat E547의 Moisture Titrator로 측정한 결과 0.03% 이하였다. 지지전해질로서 tetraethylammonium perchlorate(TEAP)는 사용하기 전에 70°C에서 감압건조시켜 0.1 M TEAP-pyridine 용액으로 하여 실험하였다.

C. H. N. 원소분석은 Yanaco-CHN Corder MT3으로 측정하고, cobalt 정량은 perkin-Elmer Model 603의 A. A. Spectrophotometer로 측정하였다. 자화율 측정은 Gouy type의 Inductance Bridge(KAIST 물리실험실 제작)로서 실온과 -10°C에서 field strength 3,200~11,000 Oersted 범위에서 HgCo(NCS)₄를 표준물질로 보정하여 측정하였다. IR spectra는 Shimadzu IR-430형 IR spectrophotometer로 측정하였으며, T. G. A.는 Mettler TA-3000 system으로 측정했다.

착물과 산소첨가 생성물의 합성. Co(SND)(Py)₂ 및 Co(SOPD)(Py)₂ 착물들의 합성은 네자리 Schiff base의 cobalt(II) 착물로서 N, N'-1,8-naphthylene bis(salicylidene iminato) cobalt(II) (이하 Co(SND)(H₂O)₂로 표기함)과 N, N'-o-phenylene bis(salicylidene iminato) cobalt(II) (이하 Co(SOPD)(H₂O)₂로 표기함)들은 전보^{17,18,22}에서와 같이 합성하여, 이들 착물들의 2수화물이 떨어지는 온도(150와 120°C)에서 1~2시간 정도 건조시킨 착물을 pyridine 용매로 침적한 것을 걸러서, 105°C 감압건조기에서 질소기류하에서 말린 후, pyridine 용매를 사용하여 빙점강하법으로 분자량을 측정한 결과, 2 pyridine이 포함되는 Co(SND)(Py)₂ 및 Co(SOPD)(Py)₂의 분자량과 같고, C. H. N. 및 cobalt의 원소분석 측정결과도 이들 조성과 일치함을 알았다. 이들 결과치를 Table 1에 나타냈다.

산소첨가 생성물로서 μ -peroxo-bis[N, N'-1,8-naphthylene bis(salicylidene iminato)(pyridine)] Cobalt(III) (이하 [Co(SND)(Py)]₂O₂로 표기함)과 μ -peroxo-bis[N, N'-o-phenylene bis(salicylidene iminato)(pyridine)] cobalt(III) (이하 [Co(SOPD)(Py)]₂O₂로 표기함)들은 위에서 합성한 Co(SND)(H₂O)₂와 Co(SOPD)(H₂O)₂들의 수화물이 떨어지는 온도에서 두시간 동안 감압건조시켜, 전보²²에서와 같이 Appleton의 방법¹으로 50 ml 반응용기에 25 ml pyridine 용액을 넣고, 시료착물 1~2g을 위 반응용기에 넣어 -10°C에서 혼합하고, 서서히 dry oxygen을 bubbling 시키면, 5분내에 흑적색과

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

Complexes	Cobalt (%)		C (%)		H (%)		N (%)		μ_{eff} (BM)	Color.
	Calcd.	Found.	Calcd.	Found	Calcd.	Found.	Calcd.	Found.		
Co(SND)(Py) ₂	10.1	10.2	69.9	69.7	8.9	8.7	10.1	9.9	3.29	brown
Co(SOPD)(Py) ₂	11.1	10.9	67.5	67.3	9.0	9.2	10.5	2.32		brown
[Co(SND)(Py)] ₂ O ₂	10.4	10.6	66.9	66.7	8.1	8.0	8.1	8.2	0.51	black red
[Co(SOPD)(Py)] ₂ O ₂	11.5	11.3	63.8	63.6	8.1	8.3	8.9	8.7	0.51	black brown

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

Complexes (1m moles)	Solvent (25 ml)	Temp. (°C)	O ₂ absorbed (m moles)	Ratio ^a O ₂ /Co	IR-Spectra ^b V ₀₋₀ (Cm ⁻¹)
[Co(SND)(Py)] ₂ O ₂	Pyridine	-10°C	0.509	0.504	631 W
[Co(SOPD)(Py)] ₂ O ₂	Pyridine	-10°C	0.907	0.902	750 W

^aCalibrated with Oxygen Solubility of 0.023 mM in 25 ml Pyridine. ^bIR spectra ν₀₋₀ bend vibration by Nujol.

흑자색의 침전이 석출된다. 이를 걸러 냉각된 ethyl ether 로 몇번 씻고, 산소 기류속에서 건조시켰다. 이들의 산소첨가 생성물의 수율은 70~80%이었고, C, H, N, 및 cobalt 분석치를 Table 1에 나타냈으며, IR spectra 측정엔 nujol 용매로 KBr plate 를 사용하여 1,500~400 cm⁻¹ 에서 측정된 결과를 Table 2에 나타냈다.

산소첨가 생성물의 O₂/Co 의 결합비 측정. 전보²²에서와 같이 Appleton 의 방법¹으로 25ml pyridine 이 들어있는 반응용기에 위에서 합성한 Co(SND)와 Co(SOPD) 착물 1g 을 칭량하여 시료용기에 넣고, 진공장치에 연결하여 10⁻³mmHg 로 감압하여 argon 기체를 20분간 흘려준 다음, 일정한 온도(10°C)에서 흔들어 혼합하고, 일정한 부피속에 들어있는 dry oxygen 을 흘려주면서 manometer 에 의하여 압력을 측정하고, 흡착된 산소의 결합량을 PVT 법¹으로 계산하였다. 착물에 대한 산소결합량은 순수한 pyridine 에 용해된 산소량을 보정²⁰하여 계산한 값을 Table 2에 나타냈다.

전기화학적 성질로서 순환전압전류 측정. 전보^{22,23}에서와 같이 본 실험실에서 제작한 three electrode potentiostat 을 사용하였으며, 평면형의 작업전극은 유리질 탄소전극(0.095 cm²)으로서 사용하기 전에 0.05μm 알루미늄으로 매번 측정할 때마다 연마하여 증류수로 씻은 후, 말려서 사용하였다. 기준전극은 Ag/AgNO₃(0.1 M in

pyridine)을 사용하였으며, 이는 칼로멜전극(Chemtrix RO20)을 개조하여 용매가 pyridine 인 경우 안쪽용기에 AgNO₃(0.1 M)을 함유한 pyridine 용액에 은선을 담그고, 바깥 용기에는 0.1 M TEAP 를 함유한 pyridine 용액을 채워서 사용하였다. 기준전극의 포화칼로멜 전극에 대한 전위는 +0.09 V 이었으며, 본 논문에서의 모든 전위자료는 이 값을 기준으로 하여 포화칼로멜 전극에 대한 환산된 전위로 표시하였다.

결과 및 고찰

네자리 Schiff base cobalt(II) 착물과 산소첨가 생성물의 조성. 네자리 Schiff base 리간드로서 SNDH₂와 SOPDH₂는 전보^{17,18,22}에서와 같이 Duff 방법으로 합성하였으며, 이 리간드와 cobalt(II)의 착물인 Co(SND)(H₂O)₂ 및 Co(SOPD)(H₂O)₂들을 합성하여 m. p. (161°C와 130°C), C, H, N, 및 cobalt 의 원소분석, T, G, A, 및 자화율을 측정하여 확인하였다.

이들 착물과 Lewis base 인 pyridine 용매가 상호작용하는 성질을 알아보기 위하여 수화물이 떨어지는 온도에서 감압건조시킨 착물들에 비하여 물비가 2배인 pyridine 에 침적하여 합성한 착물의 원소분석 결과와 분자량 측정결과는 Co(SND)(Py)₂ 및 Co(SOPD)(Py)₂인 조성으로 주어지므로 2 수화물 대신에 2 pyridine 이 치환된 것으로 생각된다. 또한 pyridine 용액에서 Co(SOPD)

(Py)₂의 산소분자와의 반응으로 얻어지는 산소첨가 생성물들은 원소분석의 결과 O₂/Co의 결합비는 1:2이었으며, PVT 실험에서는 1:1에 가까운 조성으로 나타나지만, 시간이 오래 걸리면 침전된 산소첨가 생성물은 Table 1에서와 같이 1:2로 변한다. Dimente¹⁴들은 1:1 monomeric oxygen adduct와 1:2 dimeric oxygen adduct가 평형에 있다고 지적하였고, pyridine 용액에서 처음 단계는 1:1로 결합하지만 시간이 오래 지나면 1:2로 변한다고 보고하고 있다. 그러나 Co(SND)(Py)₂는 1:2 몰비로만 결합한다.

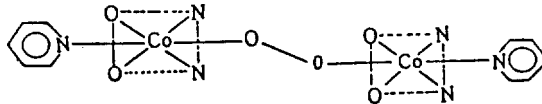
Pyridine 용액에서 oxygen uptake는 가역적으로 형성되며, 이 안정도는 Lewis base strength에 의함이 다른 연구자들에 의하여 알려져 있고, Co(SND)와 Co(SOPD) 착물들도 0~-10°C에서 빠른 속도로 산소첨가 생성물이 얻어지지만, donor solvent가 아닌 toluene이나 chloroform 용매에서는 잘 일어나지 않는다. 일반적으로 Co(III)(Schiff base) 착물들의 산소와의 결합이 pyridine 용액에서 증진됨은 π -acceptor 성질에 의한 것으로 볼 수 있으며, 80°C 근방에서 결합된 산소분자는 T. G. A. 실험에 의하면 떨어짐을 알 수 있고, 0°C 이하에서 산소분자와의 결합은 가역적으로 일어남을 색깔변화로써 관찰할 수 있었다.

[Co(Schiffbase)(Py)]₂O₂ 착물들의 IR spectra를 측정해서 Martell¹⁵은 산소에 의한 ν_{O-O} 가 500cm⁻¹ 근처에서 새로운 weak band로 나타난다고 보고하고, Calderazzo²은 ν_{O-O} 로서 superoxo-like O₂⁻는 1,075~1,195cm⁻¹에서, peroxy-like O₂²⁻는 742~932cm⁻¹에서 weak band로 나타난다고 지적하고 있다.

따라서 본 실험에서 750~630 cm⁻¹에 나타난 새로운 weak band는 peroxy-like O₂²⁻의 bridge band로 생각된다. 또한 자화율 측정에서 μ_{eff} 가 Co(SND)와 Co(SOPD)에서는 2.32~3.30BM 범위에서 주어지는 것은 low spin Co(II) 착물을 형성하며, 산소가 결합된 산소첨가 생성물들은 cobalt의 d⁷과 oxygen의 비공유 π_x 전자가 쌍을 이루어 결합됨으로써 μ_{eff} 가 적어지며, 이는 다른 연구자¹¹의 결과와 일치하고 있다.

이상과 같은 결과는 산소첨가 생성물들의 구조

가 다른 연구자들이 보고¹²한 바와 같이 6배위 8면체 구조로 O₂²⁻ bridge bond가 nonlinear로서 다음과 같이 주어진다고 생각된다.



Schematic idealised structure of 1:2 oxygen adducts of the type [Co(Schiff base)(Py)]₂O₂.

순환전압전류법에 의한 전기화학적 성질

(1) 바탕전류. Fig. 1(a)에 유리질 탄소전극을 사용한 0.1 M TEAP-pyridine 용액에서 바탕전류를 보면, 환원 한계전위와 산화 한계전위는 0.00~-2.20 V의 전위 범위이므로 순환전압전류법의 산화환원 과정은 이 범위에서 알아보았다.

(2) Co(SND)(Py)₂ 및 Co(SOPD)(Py)₂ 착물들의 순환전압전류 측정. 0.1M TEAP-pyridine의 리간드 용액(리간드 농도 10 mM)에서 유리질 탄소전극을 사용하여 주사속도를 20, 50, 100 및 200 mV/sec로 변화시켜 주면서 측정한다.

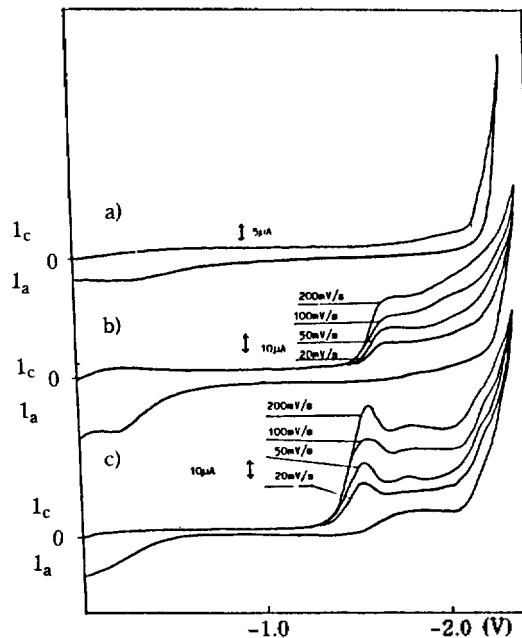


Fig. 1. Cyclic voltammograms of a) background current, b) 10 mM SNDH₂ and, c) 10 mM SOPDH₂ in 0.1 M TEPA-pyridine, using glassy carbon electrode.

Table 3. Cyclic voltammery data of SNDH₂, SOPDH₂ and Co(II) complexes in 0.1M TEAP-pyridine. (ligand and complex concentration = 10 mM)

ligands and Complexes	mV/sec	-E _{pc} V	-E _{pa} V	E _{pc} E _{pa} /2 mV	i _{pc} μA	i _{pc} ^{1/2} μAmV ^{-1/2}	i _{pc} 1/ i _{pa} 1
SNDH ₂	200	1.74		96	39	2.8	
	100	1.73		95	28	2.8	
	50	1.72		94	20	2.9	
	20	1.71		94	13	2.9	
Co(SND)(Py) ₂	200	0.50	0.44	60	36	2.6	1.1
	100	0.50	0.44	60	26	2.6	1.0
	50	0.50	0.44	60	18	2.5	1.0
	20	0.50	0.44	60	12	2.5	1.1
	200	-E _{pc2} 0.95	-E _{pa2} 0.82	62	i _{pc2} 40	2.8	1.0
	100	0.95	0.82	62	28	2.8	1.0
	50	0.95	0.82	62	20	2.8	1.0
	20	0.94	0.82	60	13	2.9	1.1
SOPDH ₂	200	1.64		110	68	4.8	
	100	1.63		107	48	4.8	
	50	1.61		105	34	4.7	
	20	1.61		105	22	4.7	
Co(SOPD)(Py) ₂	200	0.45	0.31	61	21	1.5	1.0
	100	0.45	0.31	61	16	1.6	1.0
	50	0.45	0.31	60	12	1.6	1.0
	20	0.45	0.31	61	7	1.6	1.1
	200	-E _{pc2} 1.44	-E _{pa2} 1.33	61	i _{pc2} 20	1.4	1.0
	100	1.44	1.32	61	14	1.4	1.1
	50	1.44	1.32	61	10	1.4	1.1
	20	1.44	1.32	62	6	1.5	1.1

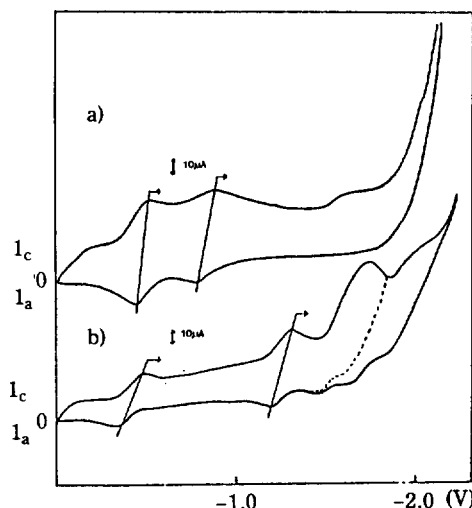


Fig. 2. Cyclic voltammograms of 10 mM a) Co(SND)(Py)₂ and b) Co(SOPD)(Py)₂ in 0.1M TEPA-pyridine solution. Scan rate was 100 mV/sec.

림은 Fig. 1(b) 및 (c)와 같고, 이 결과를 종합하여 Table 3에 나타냈다.

여기에서 SNDH₂ 리간드는 -1.73 ± 0.02 V (Fig. 1(b))와 SOPDH₂는 -1.63 ± 0.02 V (Fig. 1(c))에서 비가역적으로 환원된다. Table 3에서 리간드들의 $i_{pc}/\nu^{1/2}$ 이 2.8 ± 0.1 및 4.8 ± 0.1 로 일정함으로 확산 지배적으로 비가역적인 환원 과정이 일어나고 있음을 알 수 있다.

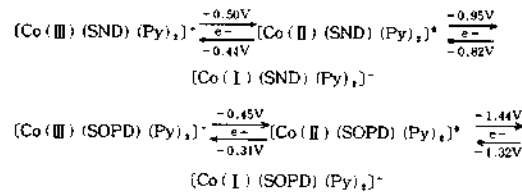
0.1M TEAP-pyridine 용액에서 착물(착물농도 10mM)들은 $\nu=100$ mV/sec의 순환전압전류 측정결과를 Fig. 2와 Table 3에 나타냈다. Fig. 2(a)에서 Co(SND)(Py)₂는 $E_{pa1}=-0.44$ V 및 $E_{pc1}=-0.50$ V에서 나타나고, Fig. 2(b)의 Co(SOPD)(Py)₂는 $E_{pa1}=-0.31$ V 및 $E_{pc1}=-0.45$ V에서 일어나는 산화환원 과정은 Table 3에서 $(E_{pc1}-E_{pa1}/2)=60 \pm 1$ mV이며 $i_{pa1}/\nu^{1/2}$ 가 각

각 2.6 ± 0.1 및 1.6 ± 0.1 로 일정함으로 일전자의 산화환원 과정이 확산지배적으로 Co(II)/Co(III) 과정이 일어나며, $|i_{pc}|/|i_{pa}|$ 이 1에 가까우므로 Co(SND)(Py)_2 는 가역적인 산화환원 과정이지만, Co(SOPD)(Py)_2 는 $E_{pa1}-E_{pc1}=120 \pm 10$ mV로서 준가역과정인 것으로 볼 수 있다.

Co(SND)(Py)_2 및 Co(SOPD)(Py)_2 의 두 번째 과정은 $E_{pc2}=-0.95$ V 및 $E_{pa2}=-0.82$ V와 $E_{pc2}=-1.44$ V 및 $E_{pa2}=-1.32$ V에서 $\Delta E(E_{pc2}-E_{pa2}/2)=60 \pm 2$ mV이고, $i_{pc2}/v^{1/2}$ 이 2.8 ± 0.1 및 1.4 ± 0.1 로 일정함으로 일전자 산화환원의 확산지배적인 Co(II)/Co(I) 과정이 일어나며, $|i_{pc}|/|i_{pa}|$ 이 1이지만 이 산화환원 과정은 $E_{pa2}-E_{pc2}$ 가 $140 \sim 110$ mV로서 준가역적임을 알 수 있다. 또한 Co(SND)(Py)_2 는 두 환원 peak 전위 E_{pc1} 과 E_{pc2} 의 $\Delta E(E_1-E_2)$ 가 450 mV/n로서, 100 mV/n보다 크기 때문에 가역적인 일전자 환원과정이 연속되는 독립된 과정임을 알 수 있으며, Co(SND)(DMSO)_2 가 DMSO 용매에서 Co(II)/Co(I) 과정이 비가역적으로 일어나는 것과는 달리 준가역적인 일전자 환원과정이 나타나고 있음을 볼 수 있고, Fig. 2에서 Co(SND)(Py)_2 의 -1.84 V에서의 환원과정은 리간드만의 -1.72 V에서 일어나는 환원과정 뒤에서 Co(I)/Co(O) 과정이 일어나고, Co(SOPD)(Py)_2 의 -1.94 V에서의 환원 및 -1.68 V에서의 산화과정도 리간드만의 -1.63 V의 환원전위 뒤에서 일어나기 때문에 이는 착물의 Co(I)/Co(O) 과정으로 볼 수 있었으나, 참고문헌이 없어 확실한 해석이 어렵고 더욱 실험해 볼 문제라 본다.

Broman 등¹⁵은 네자리 Schiff base cobalt(II) 착물들의 0.1 M TEAP-pyridine 용액에서 폴라로그래피로 Co(III)/Co(II) 및 Co(II)/Co(I) 과정의 $E_{1/2}$ 이 $-0.22 \sim -0.53$ V 및 $-1.59 \sim -1.41$ V에서 일어난다는 것을 보고하고, Basolo 등¹⁶은 pyridine 용매에서 cobalt(III) 착물은 donor 용매가 관여한다고 보고하고 있는 바와 같이, 본 실험에서도 Co(III)/Co(II) 과정이 $[\text{Co(III)(Schiff base)(Py)}_2]^+ \rightleftharpoons \text{Co(II)(Schiff base)(Py)}_2$ 과정으로 주어진다고 본다. 이상과 같은 실험결과에서 0.1 M TEAP-pyridine 용액에서 이

착물들의 산화환원 과정은 다음과 같이 요약할 수 있다.



(3) Oxygen Adduct Cobalt(III) 착물들의 순환전압전류 측정. 0.1 M TEAP-pyridine 25 ml에 산소를 포화시켜 유리질 탄소전극을 사용하여 순환전압전류법으로 측정된 전보²³의 결과는 $E_{pc}=-1.19$ V ($v=100$ mV/sec)에서 산소의 환원 과정은 $\Delta E(E_{pc}-E_{pa}/2)=120 \pm 5$ mV이고, 이 couple의 산화과정은 $E_{pa}=-0.84$ V에서 $\Delta E(E_{pa}-E_{pc}/2)=110 \pm 5$ mV이고, $i_{pa}/v_{1/2}$ 이 2.9 로 일정함으로 확산지배적이고, 용해된 산소는 준가역적으로 산화환원 과정이 일어남을 알 수 있었다.

Oxygen adduct의 $[\text{Co(SND)(Py)}_2]_2\text{O}_2$ 와 $[\text{Co(SND)(Py)}_2]_2\text{O}_2$ 에 대한 0.1 M TEAP-pyridine 용액(착물농도 10 mM)에 대한 순환전압전류법으로 $v=100$ mV/sec에서 측정된 그림을 Fig. 3에 나타내고, 이들 결과 값을 Table 4에 종합하여 나타냈다.

Fig. 3(a)에서 본 바와 같이 $[\text{Co(SND)(Py)}_2]_2\text{O}_2$ 는 $E_{pc1}=-0.55$ V에서 비가역적인 환원 peak가 Co(III)/Co(II) 과정으로 일어나고, superoxo

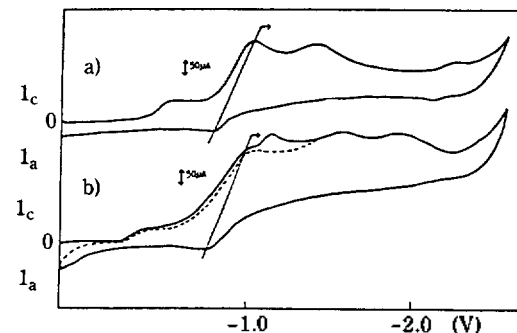


Fig. 3. Cyclic voltammograms of 10 mM a) $[\text{Co(SND)(Py)}_2]_2\text{O}_2$, and b) $[\text{Co(SOPD)(Py)}_2]_2\text{O}_2$ in 0.1 M TEAP-pyridine solution. Scan rate was 100 mV/sec.

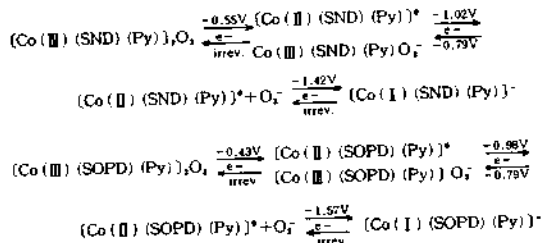
Table 4. Cyclic voltammetry data of [Co(SND)(Py)]₂O₂ and [Co(SOPD)(Py)]₂O₂ in 0.1M TEAP-pyridine solution. (complex concentration = 10 mM)

Complexes	mV/sec	-E _{pc} V	-E _{pa} V	E _{pc} -E _{pc} /2 mV	i _{pc} μA	i _{pc} /ν ^{1/2} μAmV ^{-1/2} s ^{1/2}	
[Co(SND)(Py)] ₂ O ₂	200	0.56			85	6.0	
	100	0.55			60	6.0	
	50	0.53			42	6.0	
	20	0.52			27	6.1	
			-E _{pc2}	-E _{pa2}		i _{pc2}	
	200	1.03	0.80	75	216	15.2	
	100	1.02	0.79	70	150	15.0	
	50	1.01	0.79	70	106	14.9	
	20	1.01	0.79	70	66	14.8	
			-E _{pc3}			i _{pc3}	
	200	1.43			91	6.5	
	100	1.42			64	6.4	
	50	1.41			45	6.4	
	20	1.40			29	6.5	
	[Co(SOPD)(Py)] ₂ O ₂	200	0.43			57	4.0
		100	0.43			40	4.0
50		0.41			28	4.1	
20		0.40			18	4.1	
			-E _{pc2}	-E _{pa2}		i _{pc2}	
200		0.99	0.79	70	262	18.6	
100		0.98	0.79	75	185	18.5	
50		0.97	0.79	75	130	18.3	
20		0.96	0.78	75	82	18.3	
			-E _{pc3}			i _{pc3}	
200		1.16			72	5.1	
100		1.15			50	5.0	
50		1.14			35	4.9	
20		1.13			22	4.8	
			-E _{pc4}			i _{pc4}	
200		1.58			57	4.1	
100	1.57			40	4.0		
50	1.56			28	4.0		
20	1.55			18	4.1		

O₂⁻의 환원 peak가 E_{pc2} = -1.02V에서 ΔE (E_{pc2}-E_{pa2}/2) = 70±5mV이고 i_{pc2}/ν^{1/2}이 15.0 ±0.2로서 일정함으로 확산지배적인 과정으로 일어나며, 이의 couple인 산화과정은 E_{pa} = -0.79V에서 ΔE (E_{pa}-E_{pc2}/2) = 70±5mV이고, i_{pa}/ν^{1/2}이 일정함으로 확산지배적으로 O₂의 산화환원 과정이 준가역적으로 일어난다. 또한 E_{pc3} = -1.42V에서 Co(II)/Co(I)의 환원과정이 비가역적으로 일어나는 것은 1:2 oxygen adduct인 [Co(SND)(DMSO)₂O₂]의 전기화학적 산화환원과정²²과 비슷하다. Fig. 3(b)에서 [Co(SOPD)

(Py)]₂O₂는 E_{pc1} = -0.43V에서 Co(III)/Co(II)의 환원과정이 비가역적으로 일어나고, superoxo로 변환된 [Co(SOPD)(Py)]₂O₂의 환원과정이 E_{pc2} = -0.98V에서 ΔE (E_{pc2}-E_{pa2}/2) = 75±5mV이며, i_{pa}/ν^{1/2}이 18.5±0.2로서 일정함으로 O₂의 산화환원 과정은 확산지배적이고 준가역적으로 일어난다. E_{pc3} = -1.15V에서 prewave가 나타나는데, 이는 Diemente¹⁴들이 pyridine 용액에서 산소와 반응시키면 1:2 oxygen adduct가 형성되기 전에 1:1 oxygen adduct가 형성됨을 보고하고 있고, Misono²⁴이나 Walker²⁵도

ESR 연구로 $[\text{Co}(\text{SED})(\text{Py})]_2\text{O}_2$ 와 $[\text{Co}(\text{SED})(\text{Py})]\text{O}_2$ 사이에 평형이 주어짐을 보고하고 있는 바와 같다. 이 prewave는 PVT(Table 2) 실험 결과에 나타난 바와 같이 1:1 oxygen adduct가 형성되었다가 시간이 경과함에 따라 1:2 oxygen adduct로 가는 평형상태의 파로서, 순환과정을 2~3회 반복하면 Fig. 3(b)(점선포시)에서 본 바와 같이 사라지고 있다. 그리고 $E_{\text{pcc}} = -1.57\text{V}$ 에서 $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{I})$ 의 환원과정이 확산지배적인 비가역과정으로 일어난다. 이상의 순환전압전류법에 의한 결과로부터 oxygen adduct로서 $[\text{Co}(\text{SND})(\text{Py})]_2\text{O}_2$ 및 $[\text{Co}(\text{SOPD})(\text{Py})]_2\text{O}_2$ 들의 산화환원 과정은 전보²²의 DMSO 용액에서 보다 음전위쪽에서 일어나는 전기화학적인 성질을 다음과 같은 산화환원반응으로 요약해 볼 수 있다.



$\text{Co}(\text{II})$ 와 SND 및 SOPD 가 이루는 고리치환 유도체의 착물들과 산소첨가 생성물들의 pyridine 용매에서 순환전압전류법에 의한 전기화학적인 측정결과(Table 3과 4)로부터 알 수 있는 바와 같이 DMSO 용매²²에서 보다 pyridine 용매에서의 산화환원 전위는 일반적으로 음전위에서 나타난다. 뿐만 아니라 산소첨가 생성물들의 반응시간에 따라서도 다른 산화환원 과정이 일어남을 알 수 있다. 즉 산소가 결합되지 않은 착물에서는 용매에 관계없이 $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ 및 $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{I})$ 의 산화환원 과정은 일반적으로 가역 및 준가역적이며, 확산지배적으로 일어나지만 용매에 따라서 전위는 달라지고 있다. 그러나 $\text{Co}(\text{SND})(\text{DMSO})_2$ 의 $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{I})$ 과정만은 비가역적으로 일어나고 있다. 또한 산소첨가 생성물들은 DMSO 용매에서는 1:2 oxygen adduct만을 형성하며, 이들의 $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{I})$ 의 산화환원 과정은 비가역적으로 일어나고, 산소첨가 착물들의

O_2^- 의 산화환원 과정은 준가역적으로 세단계 과정으로 일어나고 있다. 그러나 pyridine 용매에서는 $[\text{Co}(\text{SND})(\text{Py})]_2\text{O}_2$ 를 제외하면 첫단계는 1:1 oxygen adduct가 형성된 다음에 1:2 oxygen adduct로 가는 과정으로 O_2^- 의 두단계 환원과정이 일어나고, 시간이 지나면 1:2 oxygen adduct에서 나타나는 O_2^- 의 산화환원 과정이 확산지배적이고 준가역적으로 일어나는 성질은 공통적으로 같다. 또 전보^{21-23,26}에서 $\text{Co}(\text{SED})(\text{Py})_2\text{O}_2$ 와 $\text{Co}(o\text{-BSDT})(\text{Py})_2\text{O}_2$ 는 1:1 oxygen adduct에 의한 prewave로서 나타나는 환원 peak가 준가역적인 O_2^- 산화환원 과정의 앞에서 나타나고, $[\text{Co}(\text{SOPD})(\text{Py})]_2\text{O}_2$ 는 뒤에서 나타나고 있다. 이들 결과는 또한 ethylenediamine 대신에 치환된 고리치환 유도체들의 입체적 구조에서 축합고리가 6-5-6인 $\text{Co}(\text{SED})$, $\text{Co}(\text{SOPD})$ 및 $\text{Co}(o\text{-BSDT})$ 착물들의 산소첨가 생성물의 산화환원 과정은 비슷하고, 네단계 과정으로 일어나지만, 6-6-6인 $\text{Co}(\text{SND})$ 는 비수용매에서 $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$ 과정의 전위는 보다 음전위에서 일어나고, $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{I})$ 과정은 보다 양전위에서 일어나며, 산소첨가 생성물도 DMSO 용액에서나 pyridine 용액에서 O_2/Co 비가 1:2 oxygen adduct만 형성되고, 산화환원 과정이 3단계로만 일어남을 알 수 있었다.

본 연구는 1988년도 문교부 학술연구조성비에 의하여 이루어졌음을 밝히고 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. T. G. Appleton, *J. Chem. Educ.*, **54**, 7 443 (1977).
2. C. Floriani and F. Calderazzo, *J. Chem. Soc.(A)*, 946 (1969).
3. R. D. Janes, D. A. Sunmerville and F. Basolo, *Chem. Rev.*, **79**, 139 (1979).
4. A. Nishinaga and H. Tomita, *J. Mol. Catal.*, **7**, 179 (1980).
5. A. Zomback, 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. Jpn.*, **52**, 2614 (1979).
8. T. Tsumaki, *ibid.*, **13**, 252 (1938).
9. M. Calvin and R. H. Bailes, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2254 (1946).
10. R. H. Bailes and M. Calvin, *ibid.*, **69**, 1886 (1947).
11. F. Calderazzo, C. Florinai and J. F. Salzman, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **2**, 379 (1966).
12. A. L. Crumblies and F. Basolo, *Science*, **164**, 1168 (1969).
13. A. L. Crumblies and F. Basolo, *ibid.*, **92**, 55 (1970).
14. D. Diemente, B. M. Hoffman and F. Basolo, *J. C. S. Chem. Commun.*, 467 (1970).
15. D. F. Averill and F. R. Broman, *Inorg. Chem.*, **17**, 12, 3389 (1978).
16. M. J. Carter, D. P. Rillema and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2392 (1974).
17. K. H. Chjo, *Natural Science (Chonnam Nat. Univ.)* **10**, **1**, 39 (1979).
18. K. H. Chjo, *ibid.*, **7**, **1**, 93 (1976).
19. K. Ueno and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1270 (1956).
20. D. T. Sawyer, *Anal. Chem.*, **54**, 1270 (1982).
21. K. H. Chjo and J. S. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **31**, **6**, 509 (1987).
22. K. H. Chjo and J. S. Chung, *ibid.*, **31**, **6**, 542 (1987).
23. K. H. Chjo and J. S. Kim, *Natural Science (Chonnam Nat. Univ.)* **32**, **1**, 11 (1987).
24. A. Misono and S. Koda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 3048 (1969).
25. F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4235 (1970).
26. K. H. Chjo and J. S. Chung, *J. Kor. Chem. Soc.* **33**, 2,192 (1989).