

## 2-Amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylate 유도체들의 전극 반응메카니즘

金映辰·金祐聖·沈尤輔·崔星洛<sup>†</sup>  
부산대학교 자연과학대학 화학과  
(1989. 7. 12 접수)

### Mechanistic Investigation of Redox Process of 2-Amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylate derivatives

Young-Jin Kim, Woo-Seong Kim, Yoon-Bo Shim, and Sung-Nak Choi<sup>†</sup>

Department of Chemistry, College of Natural Science, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received July 12, 1989)

**요 약.** N-methyl-2-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylic acid(N-CH<sub>3</sub>acdc)와 2-amino-1-cyclopentene-1-dithiomethyl ester(S-CH<sub>3</sub>acdc)의 전기화학적 거동을 적류몰로그래피, 순환전압전류법 및 조절전위 전기량법을 사용하여 dimethylformamide(DMF) 용매 중에서 조사하였다. N-CH<sub>3</sub>acdc의 이합체는 +0.98 V에서 2전자 산화반응을 거쳐 s가 한 원자 유리된 다섯원자 고리를 형성하는 전극반응이 일어남을 알았다. 그러나, S-CH<sub>3</sub>acdc의 경우에 있어서는 N-CH<sub>3</sub>acdc 화합물과는 달리 다섯원자 고리를 형성하지 않았으므로 N-CH<sub>3</sub>acdc와는 다른 전극반응을 일으킴을 확인하였다.

**ABSTRACT.** The electrochemical behavior of N-methyl-2-amino-1-cyclopent-1-dithiocarboxylic acid (N-CH<sub>3</sub>acdc) and 2-amino-1-cyclopent-1-dithiomethyl ester (S-CH<sub>3</sub>acdc) in DMF have been investigated by the use of polyargraphy, cyclic voltammetry and coulometry. The dimer of N-CH<sub>3</sub>acdc is further oxidized at +0.98 V via 2-electron process to produce free sulfur atom and cyclization product. The ring formation between two dithio group occurs along with the elimination of one sulfur atom. The elimination of sulfur atom occurs via two electron oxidation process at +0.98 V vs. Ag/AgCl electrode. However, the cyclization does not occur in the S-CH<sub>3</sub>acdc.

#### 서 론

많은 유기물질 중에서도 중심 금속이온과 킬레이트를 쉽게 형성하는 디티오(dithio)화합물들은 비활성 금속 전극에서 산화에 의해 이합체 형태로 안정하게 존재한다고 보고된 바 있다<sup>1</sup>. 그러나, 탄소 전극을 사용할 경우 이합체와 반응자체 뿐만 아니라 형성된 이합체가 전극면에 흡착이 일어나는 경우가 많아서 전기화학적 거동이 복잡하므로 실험자료의 해석이 매우 어렵다<sup>2</sup>. 이들 디티오화합물 중에서 킬레이트 시약으로 사용하고 있는 2

-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylic acid 및 그의 유도체인 N-methyl-2-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylic acid(N-CH<sub>3</sub>acdc)와 2-amino-1-cyclopentene-1-dithiomethyl ester(S-CH<sub>3</sub>acdc)는 -NH<sub>2</sub>기와 CS<sub>2</sub><sup>-</sup>기를 갖고 있어서 그것이 금속, M(II)이온들과 결합하여 MS<sub>2</sub> 또는 MN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> chromophore를 구성하는 것으로 보고되어 있다<sup>3,4</sup>.

일반적으로, 황(S)을 주개원자로 하는 리간드는 산소 또는 질소원자를 주개원자로 하는 리간드와

비해 낮은 산화 상태의 금속이온과 보다 안정한 배위 화합물을 형성하는 것으로 알려져 있다<sup>8</sup>.

최근, 본 연구실에서  $N-CH_3acdc$ 와  $S-CH_3acdc$ 가 산화력을 갖고 있는 금속이온들과 착물을 형성할 때 반응 농도조건에 따라 그 생성물의 자화율이 크게 달라진다는 예비적 실험결과를 관찰하였으며<sup>9</sup>, 역시 금속이온과 착물을 형성함에 있어서  $S-CH_3acdc$ 는  $N-CH_3acdc$ 와 다른 배위형태를 취한다는 실험적 결과를 얻어졌으므로 이 두 화합물의 DMF 용매 중에서의 전기화학적 거동을 조사하게 되었다.

DMF 용매를 선택한 이유는 이 두 화합물과 많은 금속이온들 사이에 형성된 착화합물들이 모두 DMF 용매에 잘 용해되므로 앞으로 이들 착화합물들의 전극반응을 조사할 경우를 염두에 두었기 때문이었다.

본 실험에서는  $-NH_2$ 기와  $-CS_2$ -기에 메틸기를 결합시킨  $N-CH_3acdc$ 와  $S-CH_3acdc$ 를 합성하여 이들 화합물들에 대한 전극반응 과정을 비활성 금속전극을 사용하여 연구하였으며, 이미 보고된 바 있는<sup>7</sup> 2-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylate anion의 탄소 전극에서의 흡착현상 및 전극반응과 비교함으로써 주개원자로 작용하는 질소와 황원자에 치환된 메틸기의 영향을 알아보고자 하였다.

## 실 험

**시 약.** 실험에 사용하는 유기리간드인 2-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylate ( $acdc$ )의 암모늄염과 유도체인  $N$ -methyl-2-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylic acid ( $N-CH_3acdc$ ) 및 2-amino-1-cyclopentene-1-dithiomethyl ester ( $S-CH_3acdc$ )는 이미 보고된 방법<sup>8,9</sup>에 따라 합성하여 감압 건조시켜 사용하였다. 이들 화합물들의 순도는 IR, NMR, 녹는점 측정 및 원소분석을 통해 확인하였다. 합성된 유도체들의 원소분석 결과는 다음과 같다.

$N=8.08\%$ , (A)  $N-CH_3acdc$ ; Found;  $C=48.2\%$ ,  $H=5.97\%$ ,  $N=7.95\%$ , (B)  $S-CH_3acdc$ ; Found;  $C=48.07\%$ ,  $H=6.4\%$ ,  $N=8.05\%$ .

본 실험에 사용된 시약으로 cyclopentene은 Aldrich 계 특급시약을, dimethylformamide 용매는 Fluka 계 분광분식급 ( $H_2O$  함량: 0.003%), 기타 다른 시약 역시 시판용 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

**기 기.** 폴라로그래피는 Yanaco P-8형의 직류 폴라로 그래프를 사용하였으며, 순환전압전류법 및 전기량법은 EG & G PAR사의 Model 273 Potentiostat/Galvanostat을 사용하였다. 모든 측정은 삼전극법으로 실험하였으며, 이 때 기준 전극으로는 0.1 M LiCl을 DMF 용액에 녹여 만든 Ag-AgCl 전극을 실험실에서 제작 사용하였다. 작업전극은 백금 전극을, 반대 전극으로는 백금선을 이용하였다. 조절 전위 전기분해시에 작업 전극으로는 원통형 백금망 전극과 수은폴 전극을 사용하였다. 전해병은 항온이 가능한 pyrex 제품을 사용 제작하였으며, 모든 측정 용액은 DMF로 포화시킨 질소기체를 사용하여 탈기체 하였다. 매 측정시 용액은 0.1 M  $Et_4NClO_4$ 을 포함하도록 제조하였고, 측정용액 중의 산소를 제거하기 위해 질소를 10분간 통기시킨 후 측정하였으며, 측정용액은  $25 \pm 0.1^\circ C$ 로 항온시켰다.

백금 전극은 측정 직전에 전압전류 측정장치에 연결하였으며, 전압주사 범위는 +1.6 V에서 -2.0 V 까지이고, 주사속도는 200 mV/sec로 하였다.

## 결과 및 고찰

$N$ -methyl-2-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylic acid ( $N-CH_3acdc$ ), (I); 2-amino-1-cyclopentene-1-dithio carboxylate 유도체에 대한 전형적인 직류폴라로그래프를 Fig. 1에 나타내었다. 전압을 +0.5 V vs. Ag/AgCl (이하 V로 표시)에서 -2.4 V 범위까지 주사시켰을 때  $N-CH_3acdc$ 의 경우 +0.37 V 및 -0.15 V에서 산화파가, 그리고 -0.61 V 및 -1.53 V에서 환원파가 관찰되었으며,  $S-CH_3acdc$ 의 경우 +0.43 V에서 산화파를, 그리고 -1.72 V 및 -2.31 V에서 환원파를 관찰할 수 있었다. 디티오(dithio)기를 갖는 화합물의 경우 아세톤 용

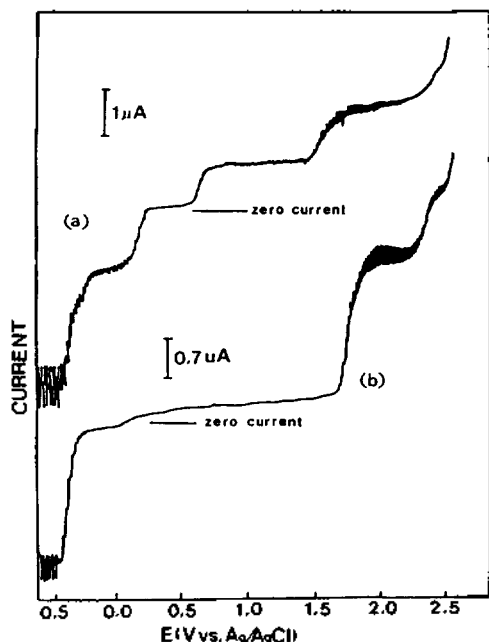
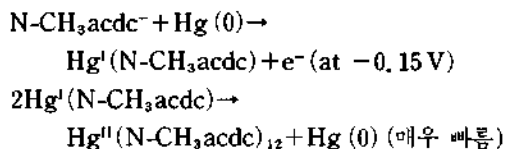


Fig. 1. Conventional *dc* polarogram of (a) N-CH<sub>3</sub>acdc ( $5.0 \times 10^{-4} M$ ) and (b) S-CH<sub>3</sub>acdc ( $5.0 \times 10^{-4} M$ ) in  $0.1 M Et_4NClO_4/DMF$  solution at 25°C.

매 중에서 1전자 산화과정을 통하여 라디칼종이 생성된다는 사실이 이미 보고되어 있으며<sup>10(a)</sup>, 또한 아세토니트릴 용매 중에서 디티오카르바메이트 (dithiocarbamate) 화합물 역시 1전자 산화반응 과정을 통한 라디칼 생성반응을 일으킨다고 보고되어 있다<sup>6</sup>. N-CH<sub>3</sub>acdc 화합물의 경우, -0.15 V에서 관찰된 산화파는 디티오기에 의한 Hg의 산화과정에 기인하는 것으로 여겨지며 이 전위값은 이미 보고된 바 있는 산화반응<sup>12</sup>, cysteine-cystine에 대한 산화전위 값과 비교될 수 있었다. 즉, -0.15 V에서 일어나는 산화과정의 전극반응은 다음과 같이 제시할 수 있다.



그리고 +0.37 V에서의 제 2 산화파는 순환전압 전류곡선에서 보이는 라디칼이 생성되는 산화파

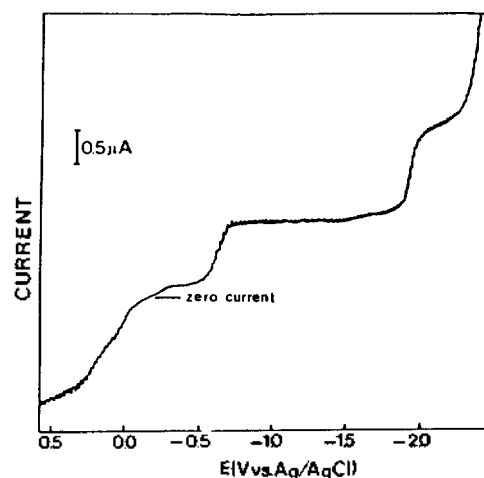
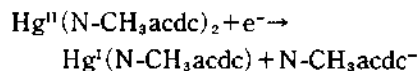


Fig. 2. Conventional *dc* polarogram of Hg(N-CH<sub>3</sub>acdc)<sub>2</sub> ( $5.0 \times 10^{-4} M$ ) complex  $0.1 M Et_4NClO_4/DMF$  solution.

(+0.17 V)에 대응하는 것으로 생각된다.

위의 제시된 메카니즘을 확인하기 위해 DMF 용매에서 Hg(N-CH<sub>3</sub>acdc)<sub>2</sub>를 합성하여 이의 폴라로그래를 얻었으며 (Fig. 2 참조), -0.61 V의 환원파는 다음의 전극반응으로 진행됨을 알 수 있었다.



N-CH<sub>3</sub>acdc의 폴라로그래에서 나타난 제 1 산화파와 Hg(N-CH<sub>3</sub>acdc)<sub>2</sub>의 폴라로그래에서 나타난 산화파의 전위값이 근사적으로 동일하여 이것은 Hg<sup>II</sup>(N-CH<sub>3</sub>acdc)<sub>2</sub> 또는 Hg<sup>I</sup>(N-CH<sub>3</sub>acdc) 화합물이 전극반응에 관여하고 있음을 뒷받침한다.

Hg와 N-CH<sub>3</sub>acdc 사이의 산화-환원반응에 의해 N-CH<sub>3</sub>acdc가 전극물질인 수은을 산화시키므로 정확한 전극반응 메카니즘을 규명하기가 어렵기 때문에 백금전극을 작업전극으로 사용하여 순환전압 전류곡선을 다시 얻었다 (Fig. 3(a) 참조).  $5 \times 10^{-4} M$ 의 N-CH<sub>3</sub>acdc를  $0.1 M$ 의 Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>을 지지전해질로 사용하여 주사속도 200 mV/sec의 조건으로 0.0 V로부터 “-” 전위방향으로 -2.0 V까지 최초로 주사시켰을 때 -1.07 V와 -1.26 V에서 두 개의 환원피크가 나타났

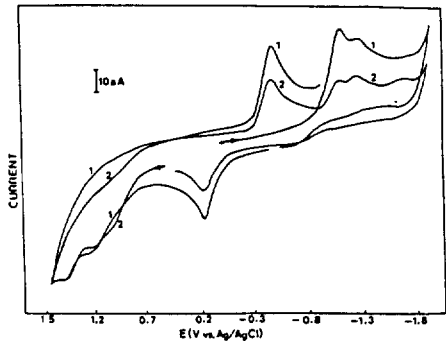


Fig. 3(a). Cyclic voltammogram of N-CH<sub>3</sub>acdc in 0.1M Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>/DMF solution (scan rate; 20 mV/sec).

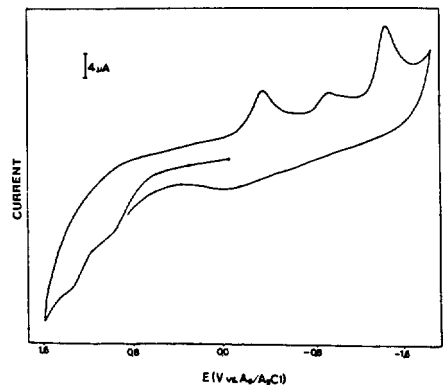


Fig. 3(b). Cyclic voltammogram of dimer (N-CH<sub>3</sub>acdc) in 0.1M Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>/DMF solution (scan rate; 200 mV/sec).

으며, +0.6 V로부터 “+” 전위방향으로 +1.6 V 까지 주사시킨 다음 다시 “-” 전위방향으로 역주사시켰을 경우 -1.07 V와 -1.26 V 부근의 피크의 크기가 줄어들었다. 그러나 이 때 -0.48 V에서 새로운 환원피크가 나타났다. -0.48 V에서 관찰된 환원과를 제외하면 “-” 전위범위에서 나타나는 모든 환원피크는 N-CH<sub>3</sub>acdc의 -SH 기의 환원과 미량용해된 산화생성물의 피크로 생각된다. 디티오기를 갖는 여러 화합물의 경우 산화반응을 통해 이합체가 생성될 수 있음이 이미 보고되어 있다. 따라서, 본 실험에 있어서는 N-CH<sub>3</sub>acdc의 요오드산화법을 이용하여 합성한 N-CH<sub>3</sub>acdc 이합체에 대한 산화-환원 반응메카니즘을 0.1 M의 Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>를 지지 전해질로 사용하여 조사하였다 (Table 1 참조).

Fig. 3a에서 보는 바와 같이 0.0 V에서 “+” 전위방향으로 주사시킬 때 +0.17 V, +0.98 V, 그리고 +1.21 V에서 산화피크들이 나타났으며 “+” 전위에서 -2.0 V까지 주사시킬 경우 -0.48 V, -1.07 V 그리고 -1.24 V의 환원피크가 나타났다. 여기서 +0.17 V의 산화피크는 일정 전압전기량 측정법으로 1전자반응임을 확인하였으며, 산화과정에서 라디칼종이 생성되는 것으로 믿어진다. 주사속도를 200 mV/sec의 조건으로 하

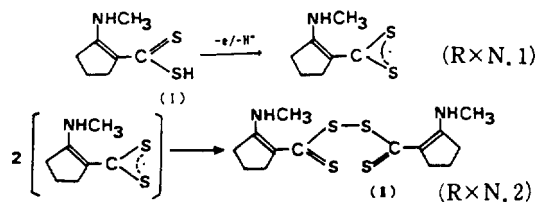
Table 1. The redox potential of N-CH<sub>3</sub>acdc, dimer, and after electrolysis at +0.5V, +1.1V (vs. Ag/AgCl) in DMF solvent

	N-CH <sub>3</sub> acdc		dimer		electrolysis			
	<i>E</i> <sub>pa</sub>	<i>E</i> <sub>pc</sub>	<i>E</i> <sub>pa</sub>	<i>E</i> <sub>pc</sub>	at +0.5v		at +1.1v	
					<i>E</i> <sub>pa</sub>	<i>E</i> <sub>pc</sub>	<i>E</i> <sub>pa</sub>	<i>E</i> <sub>pc</sub>
-E/-H <sup>+</sup>								
CH <sub>3</sub> NHC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> CS <sub>2</sub> H → CH <sub>3</sub> NHC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> CS <sub>2</sub>	+0.17v							reaction 1
2CH <sub>3</sub> NCH <sub>5</sub> H <sub>6</sub> CS <sub>2</sub> → (CH <sub>3</sub> NHC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> CS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>								reaction 2
(CH <sub>3</sub> NHC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> CS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> $\xrightarrow{-2e}$ (CH <sub>3</sub> NHC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + S +0.98v			+1.02v		+1.03v		+1.41v	reaction 3b
(CH <sub>3</sub> NHC <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> S <sub>3</sub> $\xrightarrow[-2H^+]{-2e}$ (CH <sub>3</sub> NC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	+1.34		+1.34v		+1.40v		+1.41v	
The reduction of released S atom		+0.48v		+0.47v		+0.48v		-0.45v

여 요오드산화법을 사용하여 얻은  $N\text{-CH}_3\text{acdc}$ 의 이합체에 대해  $0.0\text{ V}$ 에서 “+” 전위방향으로 주사시켰을 때  $N\text{-CH}_3\text{acdc}$ 의 경우에 관찰되었던 라디칼의 생성반응에 대응되는  $+0.17\text{ V}$ 의 산화피이크는 나타나지 않았으나  $+0.98\text{ V}$ 와  $+1.34\text{ V}$ 에서 두 개의 산화피이크가 나타났다(Fig. 3b).

$N\text{-CH}_3$ 와  $N\text{-CH}_3\text{acdc}$ 의 이합체(Fig. 3b)에서 순환전압 전류곡선에서  $+1.21\text{ V}$ 의 산화파는 이합체에서는 나타나지 않고,  $N\text{-CH}_3\text{acdc}$ 의 경우에만 나타났다.

이러한 실험적 사실을 바탕으로 다음과 같은 전극반응을 제시할 수 있다.



$N\text{-CH}_3\text{acdc}$ 의 시료용액을  $+0.5\text{ V}$ 에서 전기분해한 다음  $0.0\text{ V}$ 에서 시작하여 “+” 전위방향으로 주사시켰을 때  $+0.17\text{ V}$ 의 산화피이크는 나타나지 않았으나  $+0.98\text{ V}$ 와  $+1.21\text{ V}$  부근의 산화피이크들은 여전히 관찰되었다(Table 1 참조).

이는 라디칼 생성반응이 일어날 수 있는  $\text{-C}=\text{S}$   
 $\text{SH}$ 기가 이합체 형성에 의해 사라진데에 연유하는 것으로 믿어진다. 플라로그래피 및 순환전압전류법에 의해 얻어진 실험결과로부터 1전자 산화반응( $+0.17\text{ V}$ )을 거쳐 라디칼을 생성하고(반응 1), 이 라디칼종은 화합반응에 의해 이합체를 형성함을 알 수 있었다(반응 2). 이러한 이합체 생성반응으로 인해 라디칼 생성반응( $+0.17\text{ V}$ )이 완전히 가역적이지 못한 것으로 믿어진다.  $+0.98\text{ V}$ 에서 일어나는 산화반응은 일정 전압전기량 측정법에 의해 2전자 과정임을 알 수 있었다. “+” 전위방향으로 전압주사 범주를 넓혀서 관찰할 경우 Fig. 4에서 보는 바와 같이  $+1.0\text{ V}$  이상의 값을 갖는 산화전위 조건으로 주사하는 경우에만  $-0.48\text{ V}$ 의 환원파가 나타남이 확인되었다. 그러나  $+1.0\text{ V}$  미만의 “+” 전위값 조건에서 “-” 전위방향으

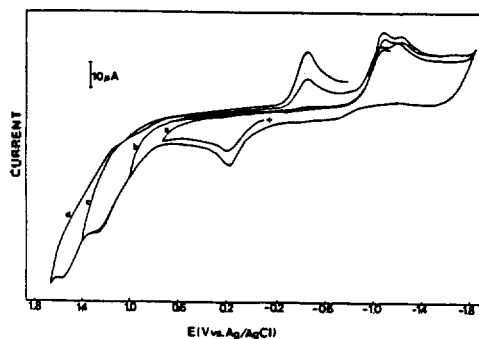
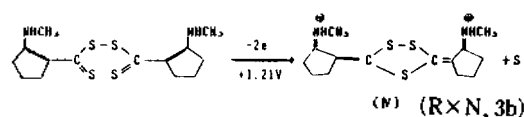
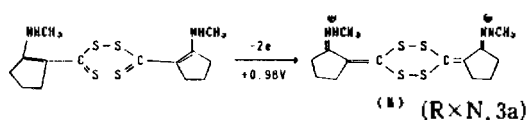


Fig. 4. Cyclic voltammogram of  $N\text{-CH}_3\text{acdc}$  ( $0.1\text{ M Et}_4\text{NClO}_4/\text{DMF}$ ) according to the change of initial scanning voltage, (a)  $+0.6\text{ V}$  (b)  $+1.0\text{ V}$  (c)  $+1.4\text{ V}$  (d)  $+1.6\text{ V}$ ; scan rate- $200\text{ mV/sec}$ .

로 주사시키면 앞서  $-0.48\text{ V}$ 에서 나타나던 피이크는 관찰되지 않았다. 이것은  $+0.17\text{ V}$ 에서 생성된 라디칼의 이합체(II)가  $+0.98\text{ V}$ 에서 2전자 산화과정을 거쳐 생성된 화학종이 환원되므로 인해 발생하는 것으로 믿어진다.  $+0.98\text{ V}$ 에서 산화된 화학종(IV)은 이합체에 있는 이중결합이 두 황(S)원자가 고리를 형성하여 여섯원자 고리화합물(III)을 이루는 경우(반응 3a)와 한 개의 황(S)원자가 떨어져서 다섯원자 고리화합물(IV)을 생성하는(반응 3b) 2가지 경우를 생각해 볼 수 있다.



$N\text{-CH}_3\text{acdc}$  용액에 유리황을 첨가하여 실험해 본 결과  $-0.48\text{ V}$ 의 환원전위 피이크의 크기가 유리황의 첨가량이 증가함에 따라 증가되는 현상이 나타났다. 이들 실험결과로부터  $N\text{-CH}_3\text{acdc}$  화합물은  $+0.98\text{ V}$ 의 전위영역에서 한 개의 황(S)원자가 유리되고 다섯원자 고리화합물을 생성하는 2전자 산화반응으로 진행됨을 확인할 수 있었으며, 이와 유사한 유기반응들이 이미 많이 알려져 있다<sup>12,a,b,c,d</sup>.  $N\text{-CH}_3\text{acdc}$ 와  $N\text{-CH}_3\text{acdc}$  이합체의 순환전압 전류곡선에서  $+1.21\text{ V}$ 의 산화파는

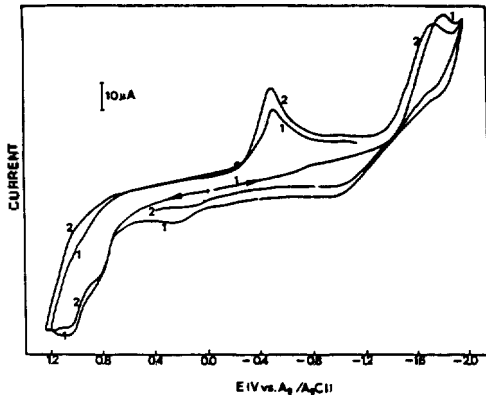
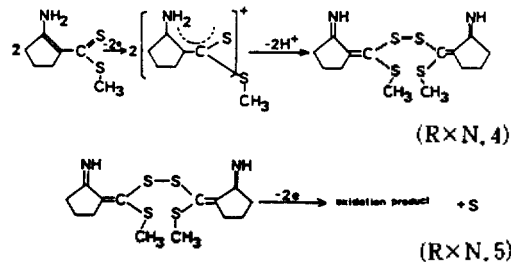


Fig. 5. Cyclic voltammogram of S-CH<sub>3</sub>acdc (5.0 × 10<sup>-4</sup> M) in 0.1 M Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>/DMF solution.

N-CH<sub>3</sub>acdc에서만 나타났. 이는 반응 3a의 sulfur가 유리되지 않은 고리화합물의 생성에 의한 파로 생각되어진다. Aliphatic amine이나 benzylamine의 음극 산화반응에 관해 보고된 연구결과<sup>13</sup>와 비교해 볼 때 +1.37 V에서 나타난 산화피이크는 N-CH<sub>3</sub>acdc의 이합체 생성물(II)의 아민기가 산화반응을 일으킨데 기인하는 것으로 믿어진다.

2-amino-1-cyclopentene-1-dithiomethyl ester(S-CH<sub>3</sub>acdc), (V) : Fig. 1에서 보는 바와 같이 S-CH<sub>3</sub>acdc 화합물은 N-CH<sub>3</sub>acdc와 달리 +0.42 V에서 하나의 산화파와 -1.72 V와 -2.31 V에서 두 개의 환원파가 나타났다. S-CH<sub>3</sub>acdc에 대한 순환전압 전류곡선을 N-CH<sub>3</sub>acdc의 실험조건과 동일하게 하여 얻은 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 주사속도를 200 mV/sec 조건에서 0.0 V에서 시작하여 “-” 전위방향으로 -2.0 V까지 주사시켰을 때 -1.78 V에서 하나의 환원피이크가 나타났으며 +1.6 V에서 -2.0 V까지 주사시켰을 때 -1.78 V에서 하나의 환원피이크가 나타났으며 +1.6 V에서 -2.0 V까지 순환주사시켰을 경우 -1.78 V의 환원피이크는 -1.69 V로 이동되어 나타났다. 이 값은 디티오기를 갖는 유기물질이 DMF 용액 중에서 나타나는 환원전위값 영역에 해당하며, 따라서 -1.78 V의 피이크를 S-CH<sub>3</sub>acdc의 산화반응의 생성물이 유리된 S 원자의 환원으로 인한 H<sub>2</sub>S의 생성반

응에 대응하는 파(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CSH)<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>+2e<sup>-</sup>→C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=S+H<sub>2</sub>S)로 여겨지며, 이와 유사한 S의 환원반응이 알려져 있다<sup>10(b),(c)</sup>. 황(S)의 전극반응에 기인하여 나타난 것으로 생각된다. 0.0 V에서 시작하여 “+” 전위방향으로 주사시킬 경우 +1.09 V와 +1.43 V에서 산화피이크를 관찰할 수 있었다. 지금까지 비수용매 중에서 황(S)을 포함하는 화합물들에 대해 양극 산화에 관한 많은 연구가 진행되어 왔으며, 헤테로 씨플릭 티오펜보닐 화합물에 대한 전극반응 메카니즘이 많이 알려져 있다<sup>14(b),15</sup>. +1.09 V의 산화파는 유히기의 부분적 산화 또는 S-S 결합(disulfide bond)의 형성에 따라 나타나는 산화반응으로 생각되며 이 전극반응은 아래와 같이 표현할 수 있다.



반응 4에 있어 생성된 불안정한 radical 종은 빠른 회합반응에 의해 안정한 이합체(IV)를 생성하는데 S-CH<sub>3</sub>acdc의 폴라로그래프에 보이는 +0.42 V의 산화파는 순환전압 전류곡선에 있어서 +1.09 V에 대응하는 것으로, 생성된 이합체의 산화에 의한 파로 여겨진다. 이 이합체는 +1.43 V에서 2전자 산화반응을 거치면서 반응 5의 생성물이 되는 것으로 생각된다.

+1.0 V 이하의 “+” 전위에서 “-” 전위방향으로 주사시킬 경우 유리된 황(S)원자의 환원전위인 -0.45 V의 피이크는 나타나지 않았으나, +1.0 V 이상의 “+” 전위를 지나 “-” 전위방향으로 주사시킬 경우 -0.45 V의 환원피이크는 다시 관찰되었다. 이는 디티오기를 갖는 화합물로부터 유리된 황원자의 환원 전위값과 비슷한 전위값이다. S-CH<sub>3</sub>acdc의 전극 산화반응의 생성물은 이합체 형성을 거쳐 고리화합물을 생성하지 못하며, 황에 결합된 메틸기의 존재로 인하여 디티오기의 라디칼 생성 전위값보다 매우 큰 “+” 전위 영역에서

이중결합의 황원자가 음극 산화반응을 통하여 S-S 결합(disulfide bond)을 만드는 것이 분명하다.

이러한 실험결과를 바탕으로 디티오기의 S<sup>-</sup> 원자에 메틸기를 치환시킬 경우, 디티오기를 갖는 치환되지 않은 다른 화합물과 비교할 때 다른 전극 반응을 일으키며, 입체적인 장애로 인해 고리화합물의 형성이 이루어지지 않음을 알 수 있었다. 입체적인 장애로 인해 고리화합물이 형성되지 않는다는 것이 dithiocarbamate 화합물에서 알려져 왔다<sup>14(b)</sup>.

그리고 위에서 제시했던 반응 5의 S-CH<sub>3</sub>acdc 메카니즘은 N-CH<sub>3</sub>acdc의 산화과(+1, 37V)와 유사한 산화생성물로 반응 3a와 반응 3b의 생성물에서 수소 2개가 떨어지는 것으로 생각되며 S-CH<sub>3</sub>acdc와는 달리 고리화합물을 형성하였다.

N-CH<sub>3</sub>acdc와 S-CH<sub>3</sub>acdc의 전기화학적 실험 결과를 근거로 할 때, -NH<sub>2</sub>와  $\begin{matrix} \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{S}^- \end{matrix}$  기를 동시에 갖고 있는 이들 화합물이 전이금속 이온과 결합될 때, 주게원자로 작용하는 N이나 S 원자에 치환체인 메틸기가 입체적 장애를 줌으로써 MS<sub>4</sub> 또는 MN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> chromophore를 선택적으로 형성할 것으로 예측되며, 이들 착화합물들의 안정성에도 크게 영향을 미칠 것으로 예상된다.

현재, 2-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarbonylate 유도체들과 V(IV), Cu(II) 및 다른 전이금속 이온들을 사용하여 착화합물들을 합성하여 이들의 전기화학적 거동을 조사하고 있다.

본 논문은 1988년도 문교부 기초과학연구소의 지원에 의해 이루어졌음.

## 인용문헌

1. C. Scrimager and L. J. Dehayes, *Inorg. Nucl.*

- Chem. Lett.*, **14**, 125 (1978).
2. H. Mlonien and R. Bovenkerk, *Z. Anal. Chem.*, **52**, 33 (1980).
3. P. Thomas and A. Poveda, *Z. Chem.*, **11**, 153 (1971).
4. K. C. Pattnaik and D. Sen, *J. Indian. Chem. Soc.*, **48**, 319 (1971).
5. T. L. Riechel, L. J. DeHayes and D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **15**, 1900 (1986).
6. 미발표 실험결과(1988).
7. Y. B. Shim, D. S. Park, S. N. Choi and M. S. Won, *대한화학회지*, **32**, 37 (1988).
8. T. Takeshima, M. Yokayama, T. Yamamoto, M. Akano and H. Asaba, *J. Org. Chem.*, **34**, 730 (1968).
9. B. Bordas, P. Sohar, G. Matocsky and P. Berncsi, *ibid.*, **37**, 1727 (1972).
10. (a) A. M. Bond, A. T. Casey and J. r. Thackery, *Inorg. Chem.*, **12**, 887 (1973); (b) L. Sestili, *Gazz. Chim. Ital.*, **102**, 642 (1972); (c) 미발표결과 (1989).
11. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, "Polarography Vol. II", 779 (1952); reference there in.
12. (a) A. M. Bond and R. L. Martin, *Coord. Chem. Rev.*, **54**, 23-98 (1984); (b) J. Willemsse, J. A. Cras and P. J. H. A. M. van de Lemput, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **12**, 254 (1976); (c) P. T. Becurskens, W. P. J. H. Bosman and J. A. Cras, *J. Cryst. Hel. struct.*, **2**, 183 (1972); (d) E. W. Ainscough and A. M. Brodie, *J. Chem. Soc. Commun.*, 809 (1978).
13. M. M. Baizer and H. Lund, "Organic Electrochemistry" 2nd Ed. 463 (1983).
14. (a) J. Q. Chambers, P. R. Moses, R. N. Shelton and D. L. Coffen, *J. Electroanal. Chem.*, **38**, 245 (1972).
15. P. R. Moses., J. Q. Chambers, J. O. Southerland and D. R. Williams, *J. Electrochim. Soc.*, **122**, 608 (1975).