

비수용매에서 이핵성 네자리 Schiff Base Cobalt (II) 착물들의 전기화학적 성질 (제 3보)

趙奇術[†] · 崔容國 · 徐成燮 · 李松周

전남대학교 자연과학대학 화학과

(1991. 1. 17 접수)

Electrochemical Properties of Binuclear Cobalt (II) Complexes with Tetradentate Schiff Base in Aprotic Solvents (III)

Ki-Hyung Chjo[†], Yong-Kook Choi, Seong-Seob Seo, and Song-Ju Lee

Department of Chemistry, college of Natural Science, Chonnam National University,

Kwangju 500-757, Korea

(Received January 17, 1991)

요 약. 이핵성 네자리 Schiff base cobalt(II) 착물로서 $[\text{Co(II)}_2(\text{SMPD})_2(\text{L})_2]$ 및 $[\text{Co(II)}_2(\text{SPPD})_2(\text{L})_2]$ ($\text{L} : \text{Py}, \text{DMSO}, \text{ 및 } \text{DMF}$) 들을 합성하여 원소분석, IR-spectrum 및 T. G. A를 측정하여 이핵성임을 확인하였다. 지지전해질로서 0.1M-TEAP을 포함한 비수용매(Py, DMSO 및 DMF)인 10 mM-착물용액에서 순환전압전류법과 DPP법으로 전기화학적 성질을 측정한 결과 일핵성인 Co(II)(SOPD)(L)_2 는 일전자의 확산지배적인 두 단계 환원과정이 0.1M TEAP-Py와 0.1M TEAP-DMSO 용액에서는 가역 및 준가역적으로 일어나지만, 이핵성인 $[\text{Co(II)}_2(\text{SMPD})_2(\text{L})_2]$ 및 $[\text{Co(II)}_2(\text{SPPD})_2(\text{L})_2]$ 착물들은 비수용매에서 일전자의 확산지배적이고, 비가역적 네단계 환원과정이 $\text{Co(III)}_2 \xrightarrow{e} \text{Co(III)Co(II)} \xrightarrow{e} \text{Co(II)}_2 \xrightarrow{e} \text{Co(II)Co(I)} \xrightarrow{e} \text{Co(I)}_2$ 로 일어남을 알았다.

ABSTRACT. We synthesised the binuclear Tetradentate Schiff base cobalt (II) complexes; $[\text{Co(II)}_2(\text{SMPD})_2(\text{L})_2]$ and $[\text{Co(II)}_2(\text{SPPD})_2(\text{L})_2]$ (where, SMPD: N,N'-bis(salicylaldehyde)-m-phenylenediimine, SPPD: N,N'-bis(salicylaldehyde)-p-phenylenediimine, L: Py, DMSO and DMF).

We identified the binuclear structure of these complexes by elemental analysis, IR-spectrum, and T. G. A. According to the results of cyclic voltammetry and DPP measurements in aprotic solvents containing 0.1M TEAP as supporting electrolyte, it was found that diffusionally controlled redox process of two step for one electron was reversible or quasi reversible process in 0.1M TEAP-pyridine and 0.1M TEAP-DMSO solution at mononuclear complexes; $[\text{Co(II)(SOPD)(L)}_2]$. But, we knew that diffusionally controlled reduction processes of four steps with one electron for binuclear $[\text{Co(II)}_2(\text{SMPD})_2(\text{L})_2]$ and $[\text{Co(II)}_2(\text{SPPD})_2(\text{L})_2]$ complexes was $\text{Co(III)}_2 \xrightarrow{e} \text{Co(III)Co(II)} \xrightarrow{e} \text{Co(II)}_2 \xrightarrow{e} \text{Co(II)Co(I)} \xrightarrow{e} \text{Co(I)}_2$ in aprotic solvents.

서 론

Schiff base 리간드의 전이금속(II) 착물들¹⁻⁷에서 금속(II) 이온은 배질의 -OH기와 이온결합을, Schiff base(-CH=N-)의 질소와는 배위결합으로 이루어지며 이들 Cobalt(II) 착물들^{8,9}은 산소분자와 가역적

으로 결합하여 생체내에서 산소운반체 및 유기화합물들의 균일촉매화제^{10,11}로서 활용되고, 이 산화반응 메카니즘 연구와 활성 촉매들의 전기화학적 성질에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 또한 Pfeiffer¹은 이핵성 금속(II) 착물로서 N,N'-bis(Salicylaldehyde)

ylde)-*m*-phenylene diimine(SMPDH₂) 리간드의 Cu(II) 및 Ni(II) 착물과 N,N'-bis(Salicylaldehyde)-*p*-phenylene diimine(SPPDH₂) 리간드의 Cu(II) 착물을 합성하여 X-ray 회절연구¹²로 이들의 구조가 *cis*-planar와 tetrahedral 사이의 중간구조임을 보고하였다.

Hasty들¹²은 Cu(II)₂(SMPD)₂, Ni(II)₂(SMPD)₂ 및 Cu(II)₂(SPPD)₂와 2,2',6,6'-bis(Salicylidene imino)-biphenyl(Sal-TABPH₂) 리간드의 Cu(II), Ni(II) 및 Co(II) 이핵성 착물들의 자화율과 EPR을 여러 온도에서 측정하여 착물들의 magnetic exchange interaction 특성을 보고하였다. Holm들¹³은 DMF 용매에서 Cu(II)₂(Sal-TSBP)들의 polarography 연구에서 이핵성 착물들은 두 연속된 일전자 환원과 또는 이전자에 의한 환원파가 나타남을 지적하였고, Kadish들¹⁴은 DMF 용매에서 [meso-tetrakis(1-methyl pyridine-4yl)prophinato] Nickel(II)의 dimer-monomer 평형을 광화학적으로 고찰한 것을 비롯하여 많은 연구자들에 의하여 이핵성 착물들의 연구¹⁵⁻²⁰가 이루어지고 있지만, 비수용매에서 이들 이핵성 착물들의 전기화학적 특성에 관한 연구는 아직 미약한 실정이다.

본 연구자들은 전보²¹에서 네자리 Schiff base 리간드로서 N,N'-bis(Salicylaldehyde)-*o*-phenylene diimine(SOPDH₂)의 전이금속(II) 착물들을 합성하여 원소분석, IR 및 UV spectrum 및 T. G. A. 실험으로 이들 구조가 일핵성 착물임을 알았고 비수용매에서 Cyclic Voltammogram(CV)와 Differential Pulse Polarography(DPP)법²²으로 Co(II)(SOPD)(H₂O)₂ 착물의 전기화학적 특성을 규명하였지만, 본보에서는 *o*-phenylenediamine 대신에 구조 이성체인 *m*-phenylenediamine과 *p*-phenylene diamine을 치환시킨 네자리 Schiff base 리간드인 SMPDH₂와 SPPDH₂들의 이핵성 Co(II) 착물을 합성하여 비수용매인 N,N'-dimethylsulfoxide(DMSO), pyridine(Py) 및 dimethylformamide(DMF) 용매에서 이들의 전기화학적 특성을 측정하여 일핵성인 Co(II)(SOPD)(H₂O)₂ 착물과 비교하여 알아보았다.

실 험

시약 및 기구. 모든 시약들은 특급시약(Merk 및

Aldrich Co.제)들을 사용하였으며 비수용매로서 DMSO²³는 CaH₂를 가하여 증류하고 사용하기 전에 Molecular Sieve 5A(Aldrich Co.제)로 48시간 동안 말려서 사용하였다. DMF와 pyridine²³은 무수 CaO와 KOH로 각각 탈수처리하여 두번 증류한 것(수분함량 0.02~0.03% 이하)을 사용하였다. 지지 전해질로서 tetra ethyl ammonium perchlorate(TEAP)²³는 사용하기 전에 70°C에서 감압 건조시켜 0.1M TEAP-Py, 0.1M TEAP-DMSO 및 0.1M TEAP-DMF 용액으로 하여 실험하였다. CHN 및 금속들의 원소분석은 Yanaco-CHN Coder MT-3과 AA-spectrophotometer(Perkin Elmer Model 603)을 사용하였으며, IR-spectrum은 IR-spectrophotometer(Schimadzu Model IR-430)로 KBr pellet를 만들어 측정하고, T. G. A는 Schimadzu DT-40을 사용하여 측정하였다.

네자리 Schiff base 리간드의 이핵성 Co(II) 착물들의 합성. 네자리 Schiff base 리간드로서 SMPDH₂와 SPPDH₂들은 전보^{21,22}에서 SOPDH₂ 리간드의 합성법과 같이 Duff 반응²⁴으로 Salicylaldehyde 2몰과 *m*- 및 *p*-phenylenediamine 1몰비로 에탄올에 용해하여 환류시켜 합성(SMPDH₂; 수득률 95%, mp. 115°C 황갈색 결정과 SPPDH₂; 수득률 98%, mp. 183°C 황백색 결정)하고 이 0.1M 리간드-에탄올 용액에 0.1M-Co(II)초산염 수용액을 가하여 질소기류하에서 1M-NaOH로 pH를 6~7로 조절하여 30~40분 동안 환류시키면 침상결정이 석출된다. 이를 걸러 에탄올로 재결정하여 80°C에서 감압건조시킨 것을 시료로 사용하였다. 이 착물들의 원소분석, 수득률, mp. 및 색깔을 Table 1에 종합하여 나타냈다. T. G. A. 분석자료를 Table 2에, IR-spectrum은 Fig. 1, 2에 나타냈다. 또한 이들 착물들의 비수용매에서의 전기화학적 성질을 알아보기 위하여 착물들의 수화물이 떨어지는 온도에서 감압건조시킨 착물과 Py, DMSO 및 DMF의 몰비율 1:2로 침적한 것을 걸러서 105°C에서 감압건조기에서 질소기류하에 말린 후 DMSO 용매에서 빙점강하법으로 분자량을 측정한 결과 Co(II) 착물들은 이 수화물 대신에 비수용매 두 분자가 결합한 분자량으로 주어지고 이는 CHN 및 금속의 원소분석치도 이에 상당한 조성으로 주어진다.

Table 1. Analytical data of complexes

Complexes	Metal(%)		C(%)		H(%)		N(%)		H ₂ O(%)		Yield (%)	mp. (°C)	Color.
	Calcd.	Found.	Calcd.	Found.	Calcd.	Found.	Calcd.	Found.	Calcd.	Found.			
SMPDH ₂ (C ₂₀ H ₁₄ O ₂ N ₂)			76.50	75.93	5.10	5.10	8.92	8.80	0		95	105	Brown- Yellow- White-
SPPDH ₂ (C ₂₀ H ₁₄ O ₂ N ₂)			76.50	76.59	5.10	5.15	8.92	8.82	0		98	183	
Co(II) ₂ (SMPD) ₂ (H ₂ O) ₂	15.07	15.05	61.45	61.44	3.61	3.62	7.17	7.17	4.61	4.63	88	189	Yellow- Red-
Co(II) ₂ (SPPD) ₂ (H ₂ O) ₂	15.07	15.06	61.45	61.46	3.61	3.63	7.17	7.18	4.61	4.63	88	200	Yellow- Brown-

Table 2. T. G. A. data of the complexes

Complexes	T. G. A	Residue (%)
Co(II) ₂ (SMPD) ₂ (H ₂ O) ₂	Temp.(°C) 80~135~230 Weight loss(%) 4.60 76.25	19.15
Co(II) ₂ (SPPD) ₂ (H ₂ O) ₂	Temp.(°C) 100~200~510 Weight loss(%) 4.62 76.20	19.20

M in Py, DMSO 및 DMF)을 사용하였으며 이 전극의 SCE 전극에 대한 전위 자료는 재현성 때문에 10 mV 범위내에서 평균값으로 나타냈다. 전해셀은 Water jacket으로 된 실린더형을, 온도조절은 항온조(HAAKE)을 사용하였고, 수분에 의한 전기화학적 반응을 제거하기 위하여 Molecular Sieve 5A와 활성 Alumina가 채워진 관을 부착시킨 cell을 진공장치에 연결하여 측정하였다. DPP(PAR 384-13 system의 Model 235 polarography) 측정에서 보조전극으로는 백금전극을, 기준전극으로는 SCE 전극을 사용하였고 pulse amplitude는 +100 mV이며 작업전극과

CV와 DPP법에 의한 착물의 전기화학적 측정.

순환전압전류법(CV)에 의한 전기화학적 측정은 전보^{21,22}에서와 같이 작업전극은 평면형의 유리질 탄소전극(0.095 cm²)을, 기준전극은 Ag/AgNO₃(0.1

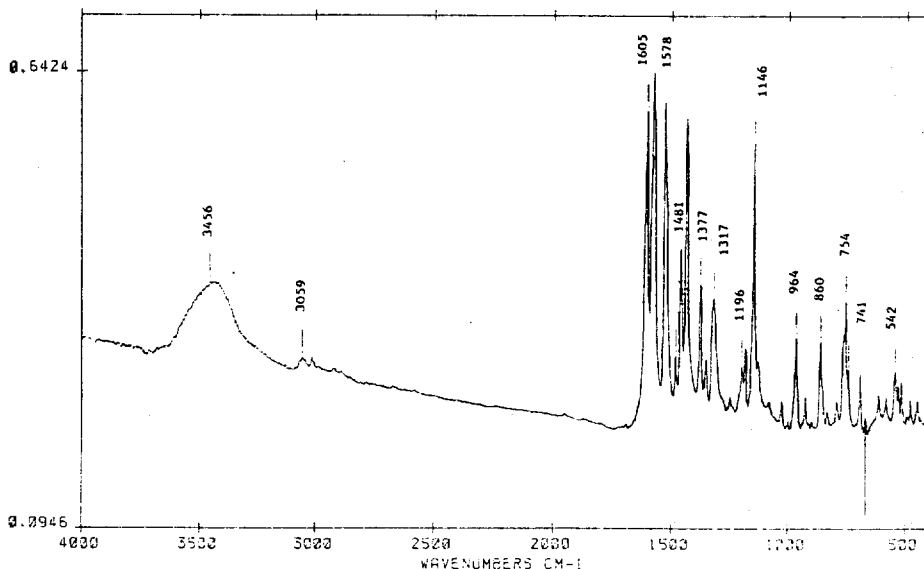


Fig. 1. Infrared Absorption spectra of Co(II)₂(SMPD)₂(H₂O)₂ complex.

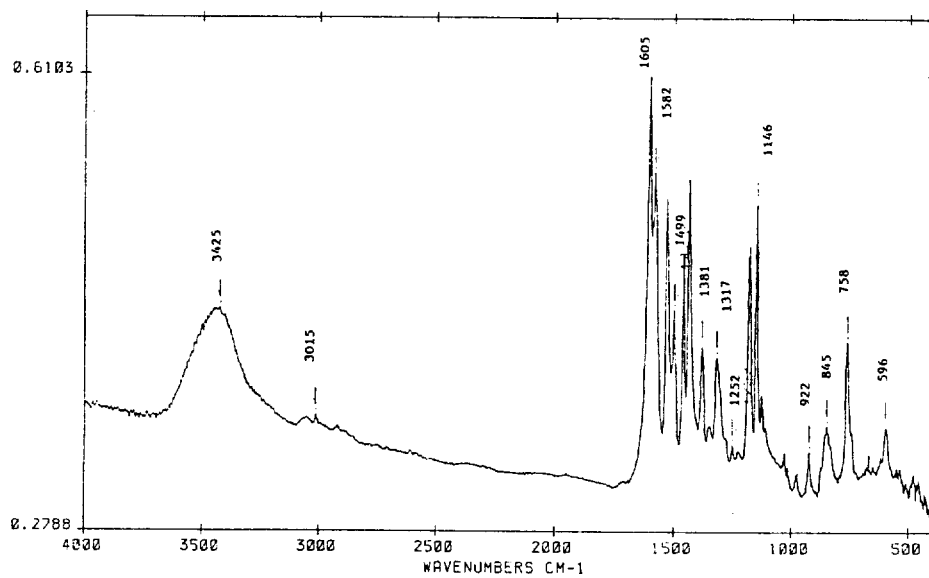


Fig. 2. Infrared Absorption spectra of $\text{Co(II)}_2(\text{SPPD})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ complex.

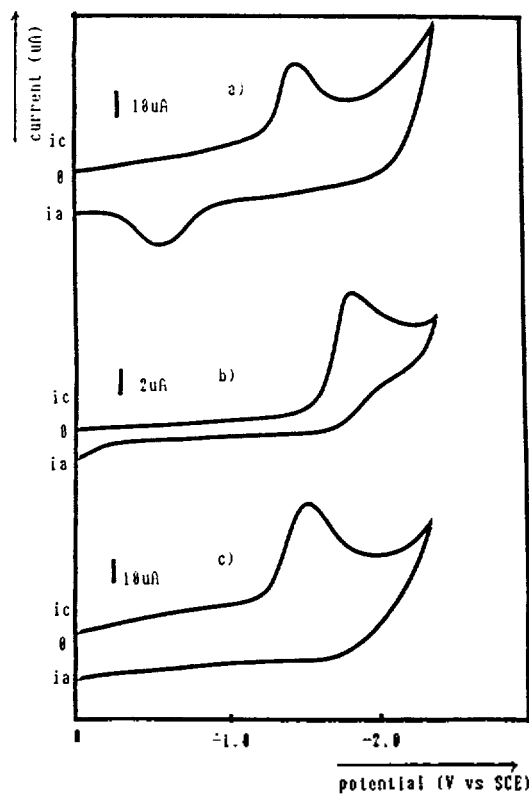


Fig. 3. Cyclic voltammograms of SMPDH_2 in $0.1M$ TEAP- a) Py, b) DMSO and c) DMF with a scan rate 100 mV/sec .

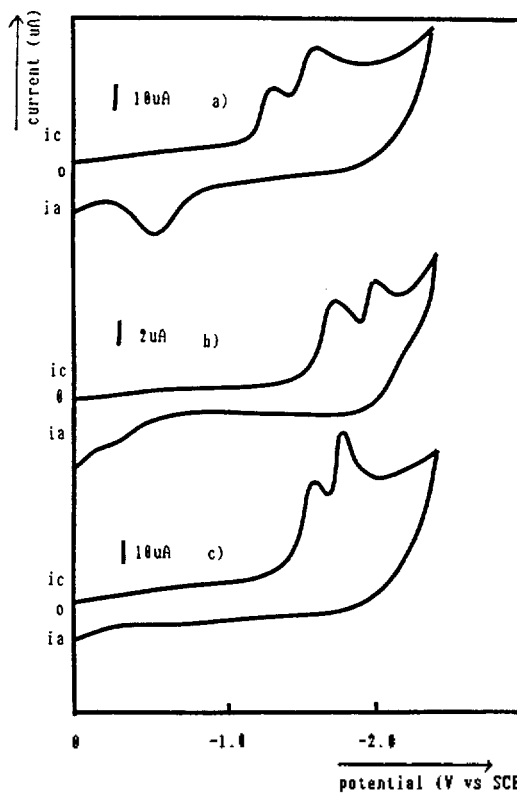


Fig. 4. Cyclic voltammograms of SPPDH_2 in $0.1M$ TEAP- a) Py, b) DMSO and c) DMF with a scan rate 100 mV/sec .

Table 3. Cyclic voltammetry data of ligands in 0.1 M TEAP-Py, -DMSO and -DMF solution

Complexes	Solvent	Scan rate (mV/sec)	$-E_{p1}$ (V)	$-E_{p2}$ (V)	$i_{p1}/v^{1/2}$ $i_{p2}/v^{1/2}$	Conc. (mM)
SMPDH ₂	Py	200	1.56	2.65		1
		100	1.56	2.65		
		50	1.55	2.64		
		20	1.55	2.63		
	DMSO	200	1.90	0.81		
		100	1.90	0.80		
		50	1.88	0.80		
		20	1.86	0.81		
	DMF	200	1.56	2.85		
		100	1.56	2.85		
		50	1.55	2.84		
		20	1.55	2.84		
SPPDH ₂	Py	200	1.40	1.66	1.82 2.95	1
		100	1.39	1.65	1.80 2.95	
		50	1.39	1.64	1.81 2.94	
		20	1.38	1.63	1.80 2.93	
	DMSO	200	1.80	2.10	0.50 0.42	
		100	1.79	2.10	0.51 0.42	
		50	1.76	2.08	0.50 0.42	
		20	1.74	2.07	0.51 0.42	
	DMF	200	1.62	1.74	3.57 4.01	
		100	1.61	1.73	3.55 4.00	
		50	1.60	1.72	3.54 4.02	
		20	1.59	1.72	3.55 4.02	

지지전해질은 CV법과 같은 방법으로 조작하여 측정하였으며 이들 결과를 Fig. 3~6과 Table 3~5에 나타냈다.

결과 및 고찰

네자리 Schiff base 리간드의 일핵성과 이핵성 Co(II) 착물들의 조성과 특성

SOPDH₂ 리간드의 Co(II)(SOPD)(H₂O)₂ 착물은 원소분석, IR 및 UV-Visible spectrum, T. G. A 분석으로 일핵성인 금속(II) 착물임을 보고한^{21,22} 바 있다. 같은 방법으로 합성한 SMPDH₂ 리간드를 포함한 Co(II)₂(SMPD)₂(H₂O)₂ 착물과 SPPDH₂를 포함한 Co(II)₂(SPPD)₂(H₂O)₂ 착물들은 원소분석 결과(Table 1)에 의하여 리간드 : 금속(II)의 몰비가 이핵성 착물인 2 : 2로 주어진다. T. G. A 분석결과(Table 2)로 Co(II) 착물들은 80~135°C와 100~

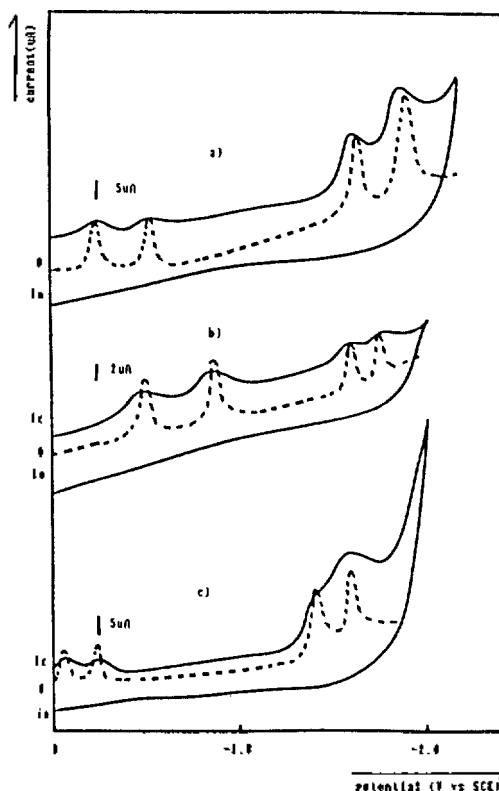


Fig. 5. Cyclic voltammograms (—) and differential pulse polarograms (---) of Co₂(SMPD)₂(L)₂ in 0.1 M TEAP. a) Py, b) DMSO and c) DMF with a scan rate 20 mV/sec.

200°C에서 이수화물에 의한 감량이 각각 4.60%와 4.62%로 나타나고 CoO 금속산화물의 잔량은 19.15 ± 0.02%와 19.20 ± 0.02%로서 이론치와 비슷한 값으로 주어진다. Fig. 1의 IR-spectrum에서 Co(II)₂(SMPD)₂(H₂O)₂ 및 Co(II)₂(SPPD)₂(H₂O)₂들은 리간드의 ν_{O-H}(in phenol)가 3330 cm⁻¹에서, 착물을 형성함으로써 3059 cm⁻¹와 3015 cm⁻¹의 단파수쪽으로 작게 이동되며 ν_{O-H}(hydrate)가 3456 cm⁻¹와 3435 cm⁻¹에 크게 나타난다. Schiff base와의 결합도 리간드의 ν_{C=N}이 1624 cm⁻¹와 1612 cm⁻¹에서, 착물을 형성함으로써 1605 cm⁻¹로 이동되었고 M(II)-N 결합은 각각 754 cm⁻¹와 758 cm⁻¹에서, M(II)-O 결합은 542 cm⁻¹와 596 cm⁻¹에서 나타났다.

Pfeiffer들은 Cu(II)₂(SMPD)₂ 및 Ni(II)₂(SMPD)₂(H₂O)₂과 Cu(II)₂(SPPD)₂들을 합성하여 X-ray 회

Table 4. Cyclic voltammetry and differential pulse polarography data of complex in 0.1M TEAP-Py, -DMSO and -DMF solution

Complex	C. V				D. P. P				
	Solvent	Scan rate	$-E_{pc}$ (V)	$i_{pc}/v^{1/2}$ ($\mu\text{As}^{1/2}\text{mV}^{-1/2}$)	$-E_{pc}$ (V)	$-E_{1/2}$ (V)	$W_{1/2}$ (mV)	Conc (mM)	
Co(II) ₂ (SMPD) ₂ (L) ₂	Py	E_{pc1}							
		200	0.35 0.76	1.08 1.33					
		100	0.34 0.76	1.08 1.32	0.29 0.70	0.34 0.75	94, 95	10	
		50	0.33 0.74	1.07 1.32					
		20	0.31 0.72	1.07 1.30					
		E_{pc2}							
		200	1.75 1.99	3.28 4.41					
		100	1.73 1.98	3.28 4.44	1.66 1.92	1.71 1.97	95, 95		
	50	1.72 1.97	3.26 4.42						
	20	1.72 1.97	3.26 4.41						
	DMSO	E_{pc1}							
		200	0.26 0.74	0.41 0.51					
		100	0.25 0.74	0.40 0.50	0.19 0.68	0.24 0.73	95, 94		
		50	0.24 0.71	0.40 0.50					
		20	0.24 0.70	0.40 0.49					
		E_{pc2}							
		200	1.55 1.66	0.85 0.94					
		100	1.55 1.67	0.85 0.93	1.48 1.60	1.53 1.65	94, 96		
	50	1.54 1.63	0.84 0.94						
	20	1.55 1.64	0.85 0.94						
DMF	E_{pc1}								
	200	0.08 0.25	0.55 0.66						
	100	0.06 0.24	0.56 0.67	0.01 0.18	0.06 0.23	96, 96			
	50	0.06 0.23	0.55 0.67						
	20	0.05 0.23	0.54 0.67						
	E_{pc2}								
	200	1.44 1.57	2.21 3.15						
	100	1.44 1.56	2.24 3.18	1.38 1.49	1.43 1.54	95, 96			
50	1.42 1.56	2.20 3.16							
20	1.41 1.54	2.19 3.15							

결연구로서 이들 이핵성 착물구조가 *cis-planar*와 *tetrahedral* 사이의 중간구조임을 보고하고 있다. Hasty¹²도 여러 온도에서 이들 착물들의 자화율과 ESR을 측정하여 금속(II)-금속(II) 사이의 상호작용이 일어나는 것을 보고하고 있다. 전보²⁵에서 Cu(II)(SOPD), Cu(II)₂(SMPD)₂ 및 Cu(II)₂(SPPD)₂들의 Time constant 50 sec에서 고체상태로 측정된 ESR spectra 결과에서 일핵성인 Cu(II)(SOPD)의 g값은 2.09이나, 이핵성인 Cu(II)₂(SMPD)₂와 Cu(II)₂(SPPD)₂들의 g값은 2.11로서 비슷하게 주어졌

고 세기는 Cu(II)(SOPD)는 9.21×10^{-2} 이나 이핵성인 Cu(II)₂(SMPD)₂와 Cu(II)₂(SPPD)₂들은 8.30×10^{-2} 으로 약하게 나타난다. 이 결과는 이핵성 착물의 중간금속 사이에 상호작용으로 인하여 새기가 감소한 것이라 생각되며 Hasty들이 자화율과 EPR 측정에서도 지적한 바 있다. 따라서 SMPDH₂와 SP-PDH₂들은 이핵성을 이루는 네자리 Schiff base 리간드라 생각된다.

위와 같은 고찰과 다음 전기화학적 측정 결과에서 Co(II)(SOPD)(H₂O)₂은 일핵성인 착물로 주어지나

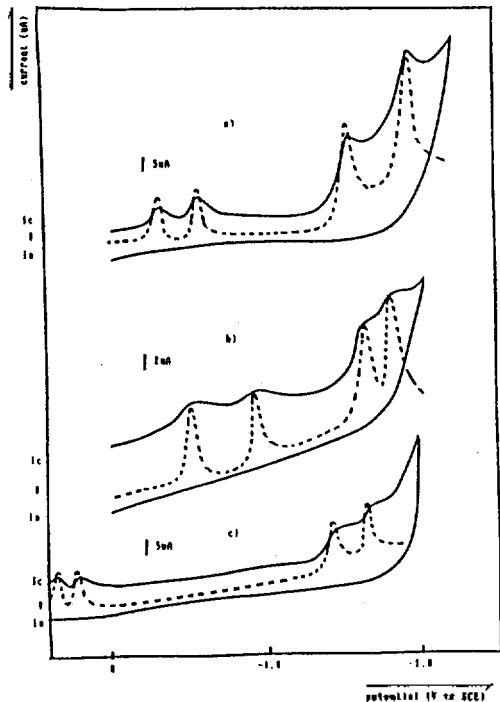


Fig. 6. Cyclic voltammograms (—) and differential pulse polarograms (---) of $\text{Co}_2(\text{SPPD})_2(\text{L})_2$ in 0.1M TEAP. a) Py, b) DMSO and c) DMF with a scan rate 20 mV/sec.

$\text{Co}(\text{II})_2(\text{SMPD})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 및 $\text{Co}(\text{II})_2(\text{SPPD})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 들은 이핵성 착물로 주어짐을 알 수 있었다.

네자리 Schiff base 리간드의 이핵성과 이핵성 Co(II) 착물들의 전기화학적 성질

네자리 Schiff base 리간드인 SOPDH_2 , SMPDH_2 , 및 SPPDH_2 들의 전기화학적 성질. 유리질 탄소전극을 작업전극으로 하여 지지전해질인 0.1M TEAP을 포함한 Py, DMSO 및 DMF 용액에서 측정된 1mM 네자리 Schiff base 리간드 용액의 순환전압전류법의 측정결과를 Fig. 3, 4에 나타냈다. 비수용매인 Py, DMSO 및 DMF 용매에서 SOPDH_2 리간드의 환원과정(주사속도: 100 mV/s)은 각각 -1.63 V, -1.54 V 및 -1.01 V에서 확산지배적이고 비가역적으로 일어남을 전보^{21,22}에 보고한 바 있다. Fig. 3에 SMPDH_2 리간드의 환원과정(100 mV/s)은 -1.56 V, -1.90 V 및 -1.56 V에서 확산지배적이고 비가역적으로 일어나며 Fig. 4에서 SPPDH_2 리간드의 환원과정(100 mV/s)도 첫 단계 환원과정이

-1.39 V, -1.79 V 및 -1.61 V에서 두번째 환원과정이 -1.65 V, -2.10 V 및 -1.73 V에서 확산지배적이고 비가역적으로 일어난다.

이핵성 $\text{Co}(\text{II})(\text{SOPD})(\text{L})_2$ 착물들의 전기화학적 특성. 0.1M TEAP 지지전해질을 포함한 Py 및 DMSO 용액에서 이핵성 금속(II) 착물인 $\text{Co}(\text{II})(\text{SOPD})(\text{L})_2$ 들을 10mM 착물용액으로 하여 주사속도 변화에 따라 측정된 CV법과 DPP법의 결과들은 전보^{21,22}에서 발표된 바와 같이 $\text{Co}(\text{SOPD})(\text{L})_2$ 은 0.1M TEAP-Py 및 -DMSO 용액에서 첫 단계로 E_{pc1} (20 mV/s)이 각각 -0.45 V 및 -0.11 V에서 $[\text{Co}(\text{III})(\text{SOPD})(\text{L})_2]/[\text{Co}(\text{II})(\text{SOPD})(\text{L})_2]^-$ 의 환원반응이 일어난다. 또한 E_{pa1} 이 -0.31 V 과 -0.02 V에서 산화반응이 일어나며 $\Delta E(E_{pc} - E_{pa}) = 140 \sim 130$ mV이나 $i_{pc}/i_{pa} = 1$ 이므로 준가역과정이고, 두번째 단계로 E_{pc2} (20 mV/s)이 각각 -1.44와 -1.20 V에서 환원반응이 일어나고 E_{pa2} 가 -1.32와 -1.14 V에서 산화반응이 일어나며 $\Delta E = 120$ mV와 60 mV이고 $i_{pc}/i_{pa} = 1$ 로서 준가역 및 가역적으로 일어난다. 또한 이들 산화환원과정은 $i_{pc}/v^{1/2}$ 가 주사속도에 무관하게 일정함으로 확산지배적인 반응이다.

이핵성 $\text{Co}(\text{II})(\text{SMPD})_2(\text{L})_2$ 착물들의 전기화학적 성질. 0.1M TEAP를 포함한 Py, DMSO 및 DMF 지지전해질 용액에서 이핵성 Co(II) 착물로서 $\text{Co}(\text{II})_2(\text{SMPD})_2(\text{L})_2$ 들을 10mM 착물용액으로 하여

주사속도 변화에 따른 CV법과 DPP법으로 측정된 이들 결과를 Fig. 5(주사속도: 20 mV/s)와 Table 4에 나타냈다. $\text{Co}(\text{II})_2(\text{SMPD})_2(\text{L})_2$ 는 첫번째 단계인 E_{pc1} (20 mV/s)은 처음에 -0.31 V, -0.24 V 및 -0.05 V인 환원전위에서 $[\text{Co}(\text{III})_2(\text{SMPD})_2(\text{L})_2]/[\text{Co}(\text{III})\text{Co}(\text{II})(\text{SMPD})_2(\text{L})_2]^-$ 의 환원과정이 일어나고 다음에 -0.72 V, -0.70 V 및 -0.23 V에서 $[\text{Co}(\text{III})\text{Co}(\text{II})(\text{SMPD})_2(\text{L})_2]^-/[\text{Co}(\text{II})_2(\text{SMPD})_2(\text{L})_2]^{2-}$ 의 환원과정이 일어난다. 여기에서 $i_{pc}/v^{1/2}$ 이 일정하고 DPP법의 $W_{1/2}$ 가 각각 95 ± 1 mV로 주어지는 것으로 보아 이 반응은 일전자의 확산지배적이고 비가역적인 이단계 환원과정이 연속적으로 일어남을 알 수 있다.

또한 $\text{Co}(\text{II})_2(\text{SMPD})_2(\text{L})_2$ 는 두번째 환원단계에서 E_{pc2} (20 mV/s)가 먼저 -1.72 V, -1.55 V 및 -1.41 V에서 $[\text{Co}(\text{II})_2(\text{SMPD})_2(\text{L})_2]^{2-}/[\text{Co}(\text{II})\text{Co}(\text{II})\text{Co}(\text{II})_2(\text{SMPD})_2(\text{L})_2]^{3-}$ 의 환원과정이 일어난다.

Table 5. Cyclic voltammetry and differential pulse polarography data of complex in 0.1M TEAP-Py, -DMSO and -DMF solution

Complex	C. V				D. P. P												
	Solvent	Scan rate	$-E_p$ (V)	$i_p/v^{1/2}$ ($\mu\text{As}^{1/2}\text{mV}^{-1/2}$)	$-E_p$ (V)	$-E_{1/2}$ (V)	$W_{1/2}$ (mV)	Conc (mM)									
Co(II) ₂ (SPPD) ₂ (L) ₂	Py	200	E_{p1}		0.42	0.64	0.80	1.96	93, 95								
			0.41	0.65	0.81	1.96											
			0.40	0.64	0.80	1.97											
			0.39	0.64	0.78	1.96											
		100	E_{p2}		1.65	2.02	3.21	5.96									
			1.64	2.01	3.22	5.97	1.58	1.92		1.63	1.97	95, 94					
			1.63	2.01	3.21	5.96											
			1.62	2.01	3.22	5.95											
	DMSO	200	E_{p1}		0.34	0.80	0.51	0.68	96, 94								
			0.34	0.79	0.51	0.68	0.28	0.71		0.33	0.76						
			0.34	0.78	0.50	0.68											
			0.31	0.76	0.51	0.67											
		100	E_{p2}		1.53	1.71	1.16	1.26		1.42	1.63	1.47	1.68	96, 94			
			1.53	1.71	1.15	1.26											
			1.52	1.72	1.14	1.26											
			1.52	1.72	1.15	1.27											
	DMF	200	E_{p1}		-0.30	-0.21	0.87	0.93	0.13	0.22	0.18	0.27	93, 94				
			-0.29	-0.20	0.88	0.92											
			-0.28	-0.20	0.90	0.94											
			-0.28	-0.19	0.89	0.94											
100		E_{p2}		1.45	1.70	1.96	2.24	1.38						1.61	1.43	1.66	94, 95
		1.44	1.69	1.95	2.26												
		1.44	1.68	1.97	2.25												
		1.43	1.68	1.96	2.27												

(I)(SMPD)₂(L)₂]³⁻의 환원과정이 일어나고 다음에 -1.97 V, -1.64 V 및 -1.54 V에서 [Co(II)Co(I)(SMPD)₂(L)₂]³⁻/[Co(I)₂(SMPD)₂(L)₂]⁴⁻의 환원과정이 일전자($W_{1/2}=95 \pm 1$ mV)의 확산지배적인 비가역적 환원과정이 일어나며 모두 네단계 환원과정으로 일어난다.

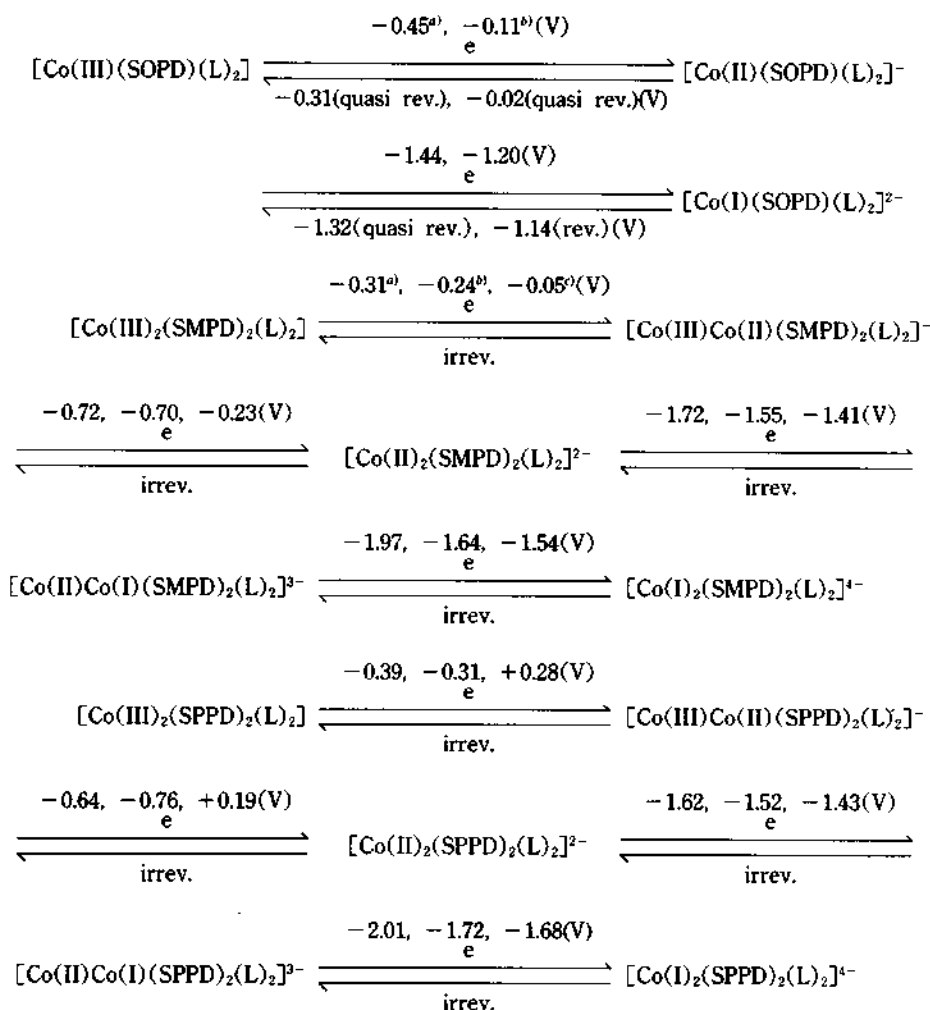
이핵성 Co(II)₂(SPPD)₂(L)₂ 착물들의 전기화학적 성질. 이핵성 Co(II) 착물인 Co(II)₂(SPPD)₂(L)₂는 0.1M TEAP의 지지 전해질을 포함한 Py, DMSO 및 DMF 용액에서 10 mM 착물 용액으로 하여 주

사속도 변화에 따른 CV법과 DPP법으로 측정된 이들의 결과를 Fig. 6(주사속도: 20 mV/s)과 Table 5에 나타냈다. [Co(III)₂(SPPD)₂(L)₂]의 첫번째 환원과정에서 E_{p1} (20 mV/s)가 처음에 -0.39 V, -0.31 V 및 +0.28 V인 전위에서 일어나고 다음에 -0.64 V, -0.76 V 및 +0.19 V에서 두단계 [Co(III)₂(SPPD)₂(L)₂]/[Co(III)Co(II)(SPPD)₂(L)₂]⁻과 [Co(III)Co(II)(SPPD)₂(L)₂]⁻/[Co(II)₂(SPPD)₂(L)₂]²⁻과정의 연속된 일전자($W_{1/2}=95 \pm 1$ mV)의 환원과정으로 확산지배적이고 비가역적으로 일어난

다. 또한 $\text{Co(II)}_2(\text{SPPD})_2(\text{L})_2$ 도 두번째 단계 환원 과정인 E_{pc2} (20 mV/s)가 먼저 -1.62 V , -1.52 V 및 -1.43 V 에서 일어나고 다음에 -2.01 V , -1.72 V 및 -1.68 V 에서 $[\text{Co(II)}_2(\text{SPPD})_2(\text{L})_2]^{2-}/[\text{Co(II)Co(I)(SPPD)}_2(\text{L})_2]^{3-}$ 와 $[\text{Co(II)Co(I)(SPPD)}_2(\text{L})_2]^{3-}/[\text{Co(I)}_2(\text{SPPD})_2(\text{L})_2]^{4-}$ 의 두 단계 환원 과정이 일전자($W_{1/2} = 95 \pm 1\text{ mV}$)가 확산지배적이고 비가역적으로 모두 네단계 과정이 연속적으로 일어

난다.

이상과 같은 고찰에서 SOPDH₂의 Co(II) 일핵성 착물들은 CV법과 DPP법에 의한 환원과정이 일전자의 두단계 환원과정 $\text{Co(III)}/\text{Co(II)}$ 및 $\text{Co(II)}/\text{Co(I)}$ 으로 일어나지만 SMPDH₂와 SPPDH₂ 리간드의 이핵성 Co(II) 착물들은 일전자의 연속된 네단계 환원과정이 다음과 같이 일어남을 알 수 있었다.



The values of redox potential for monomeric and dimeric cobalt (II) complexes in 0.1M TEAP-L solution (where, L: ^aPy, ^bDMSO and ^cDMF) with scan rate 20 mV/sec.

본 연구논문은 1990년도 문교부 기초과학 육성 연구비의 지원에 의하여 수행되었음을 밝히고 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. (a) P. Pfeiffer and H. Pfitzner, *J. Pract. Chem.*, **145**, 243(1936); (b) P. Pfeiffer and H. Pfitzner, *ibid.*, **149**, 15(1937); (c) P. Pfeiffer and H. Pfitzner, *ibid.*, **149**, 217(1937).
2. M. Yamaguchi, *J. Chem. Soc. Japan*, **74**, 26(1954).
3. Y. Muto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 9, 1242(1960).
4. K. Ozima, *J. Chem. Soc. Japan*, **88**, 3, 329(1967).
5. K. Isagai, *ibid.*, **83**, 4, 447(1962).
6. (a) T. Tanaka, *ibid.*, **83**, 11, 1179(1962); (b) T. Tanaka, *ibid.*, **81**, 7, 1014(1960).
7. K. H. Chjo, *J. Korean Chem. Soc.*, **18**, 3, 194 (1974).
8. T. G. Appleton, *J. Chem. Educ.*, **54**, 7, 443(1977).
9. C. Floriani and F. Calderrazzo, *J. Chem. Soc.*, (A) 964(1969).
10. K. D. Janes, D. A. Summervills, and F. Basolo, *Chem. Rev.*, **79**, 139(1979).
11. A. Nishinaga and H. Tomita, *J. Mol. Catal.*, **7**, 179 (1980).
12. E. F. Hasty, H. J. Wilson, and D. N. Handrickson, *Inorg. Chem.*, **17**, 7, 1834(1979).
13. G. S. Patterson and R. H. Holm, *Bio Inorg. Chem.*, **4**, 257(1975).
14. K. M. Kadish, D. Sazou, Y. M. Liu, A. Saoiabi, M. Fohat, and R. Guiland, *Inorg. Chem.*, **26**, 686 (1988).
15. P. H. Bjurk, J. A. Osborn, and M. T. Youinou, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1273(1981).
16. W. A. Nevin, M. R. Hempeted, W. Hiu, C. C. Heznoff, and A. V. Phever, *Inorg. Chem.*, **26**, 570 (1987).
17. J. J. GreyBowski, P. H. Merrell, and F. H. Urbach, *ibid.*, **17**, 11, 3078(1978).
18. W. Majurek, A. M. Bond, M. J. Oconnor, and A. G. Wed, *ibid.*, **25**, 906(1986).
19. R. R. Gagne, C. A. Koval, J. J. Smith, and M. C. Cimolino, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 16, 4571 (1979).
20. A. M. Bond, M. A. Haga, F. S. Greece, R. Robson, and J. C. Wilson, *Inorg. Chem.*, **27**, 712(1988).
21. K. H. Chjo, S. S. Seo, and D. C. Chon, *J. Korean Chem. Soc.*, **33**, 3, 295(1989).
22. K. H. Chjo, J. S. Chung, H. S. Ham, and S. S. Seo, *ibid.*, **31**, 6, 542(1987).
23. D. D. Perrin, W. L. Armargo, and Dawn R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2 edition, peramon, press Ltd.
24. J. C. Duff, *J. Chem. Soc.*, **547** (1941).
25. K. H. Chjo, Y. K. Choi, S. S. Seo, and S. J. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **35**, 1, 24(1991).