Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 36, No. 2, 1992
Printed in the Republic of Korea

비수용매에서 산소첨가된 네자리 Schiff Base Cobalt(II)(3MeOSED) 활성촉매에 의한 Hydrazobenzene의 산화반응과 전기화학적 성질 (제 1보)

趙奇衡* · 崔容國 · 金相睦†
전남대학교 자연과학대학 화학과
†울산대학교 화학과
(1991. 9. 30 접수)

Electrochemical Propertics and Oxidation Reaction of Hydrazobenzene by Oxygen Adducted Tetradentate Schiff Base Cobalt(II)(3MeOSED) Activated Catalyst in Aprotic Solvents (I)

Ki-Hyung Chjo*, Yong-Kook Choi, and Sang-Bock Kim†
Department of Chemistry, College of Natural Science, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
†*Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea*
(Received September 30, 1991)

요 약. 네자리 Schiff base의 착물 Co(II)(3MeOSED)$(H_2O)_2$을 합성하였다. 이 착물의 균일 산화 활성촉매로서 산소첨가 착물은 DMF와 DMSO 용매에서는 μ-peroxo형인 [Co(III)(3MeOSED)(DMF)]$_2O_2$와 [Co(III)(3MeOSED)(DMSO)]$_2O_2$이나 pyridine 용매에서는 superoxo형인 [Co(III)(3MeOSED)(Py)]O_2로 주어진다. 이들의 CV법과 DPP법에 의한 전기화학적인 특성으로 μ-peroxo형은 3단계 환원과정으로 일어나지만, superoxo형은 O_2 의 prewave를 포함한 4단계 환원과정으로 일어난다. 산소가 포화된 메탄올 용액에서 [Co(III)(3MeOSED)(L)]O_2(L : CH_3OH)의 균일 산화 활성촉매에 의한 hydrazobenzene-(H_2AB)의 산화 주생성물은 *trans*-azobenzene(*t*-AB)이 선택적으로 다음과 같은 반응식으로 생성되고 이때 속도상수는 $k=(2.96\pm0.2)\times10^{-1}M$/sec임을 알았다. $H_2AB+Co(II)(3MeOSED)(L_2)+O_2 \overset{K}{\rightleftharpoons} [Co(III)(3MeOSED)(L)]O_2\cdot H_2AB \xrightarrow{k} Co(II)(3MeOSED)(L)_2+t\text{-}AB+H_2O_2$.

ABSTRACT. Tetradentate Schiff base Cobalt(II)(3MeOSED)$(H_2O)_2$ complexe was synthesized and allowed to react with dry oxygen to form oxygen adducts of Cobalt(III) complexes such as μ-peroxo type [Co(III)(3MeOSED)(DMF)]$_2O_2$ and [Co(III)(3MeOSED)(DMSO)]$_2O_2$ in DMF and DMSO or superoxo type [Co(III)(3MeOSED)(Py)]O_2 in pyridine. The oxygen adducted complex was investigated by cyclic voltammetry and DPP method with glassy carbon electrode in 0.1 *M* TEAP-DMF (-DMSO, -Py) as supporting electrolyte solution. As a result the reduction reaction process occurred to four steps including prewave of O_2^- in 1 : 1 oxygen adducted superoxo type [Co(III)(3MeOSED)(Py)]O_2 complex and three steps not including prewave of O_2^- in 1 : 2 oxygen adducted μ-peroxo type [Co(III)-(3MeOSED)(DMF)]$_2O_2$ and [Co(III)(3MeOSED)(DMSO)]$_2O_2$. A superoxo type [Co(III)(3MeOSED)(L)]O_2 (L : CH_3OH) was generated with oxygen in methanol. Selectively oxidized hydrazobenzene (H_2AB) to *trans*-azobenzene(*t*-AB) and the rate constant *k* for oxidation reaction of the following equation is $(2.96\pm0.2)\times10^{-1}M$/sec. $H_2AB+Co(II)(3MeOSED)(L)_2+O_2 \overset{K}{\rightleftharpoons} [Co(III)(3MeOSED)(L)]O_2\cdot H_2AB \xrightarrow{k} Co(II)(3MeOSED)(L)_2+t\text{-}AB+H_2O_2$.

서 론

비수용매에서 Schiff base Cobalt(II) 착물들이 산소운반체로 작용하여 유기화합물의 균일촉매 산화제로 이용되는 반응 메카니즘에 대한 연구는 Van Dort들[1]이 N,N′-ethylenebis(salicylideneiminato) Cobalt(II), [Co(II)(SED)]을 촉매로 써서 산소 존재하에서 hindered phenol들의 산화반응 메카니즘을 처음 보고하였다. Vogt와 Tomaja들[2]은 여러 반응조건하에서 Co(II)(SED) 착물을 촉매로 써서 hindered phenol의 산화반응을 연구하였다. 주생성물 Benzoquinone(BQ)은 산소 존재하에서 Co(III)(SED)O_2의 촉매작용에 의하여 생성되고 Diphenoquinone (DPQ)은 Co(III)(SED)-O_2-Co(III-)(SED)에 의하여 생성된다고 제안하였다. 그러나 Kothari들[3]은 BQ와 DPQ을 생성하는 활성촉매는 superoxo형 만이라고 제안하였다. Drago들[4]은 Cobalt(II)bis[3-(salicylideneamino)-propyl]methylamine, [Co(II)(SMDPT)] 촉매에 의한 hindered phenol들의 산화반응 메카니즘을 EPR 측정으로 보고하였다. 또한 Floliani들[5]은 pyridine 용매에서 산소첨가된 활성촉매 Co(II)(SED)은 O_2/Co의 몰 결합비가 1 : 2이고, Misono들[6], Busetto들[7]과 Dimente들[8]은 같은 조건하의 pyridine 용매에서 Co(III)(SED)의 monomeric와 dimeric oxygen adduct 사이에 평형이 이루어짐을 ESR 측정으로 보고하였다. Ochiai[9]와 다른 연구자들[10~13]도 여러 비수용매인 N,N′-dimethylformamide(DMF), N,N′-dimethylsulfoxide(DMSO) 및 pyridine(Py)에서 산소첨가된 활성촉매인 Co(II)(SED)의 산소 결합과정을 열역학적 성질과 ESR 측정으로 superoxo형과 μ-peroxo형의 생성 메카니즘을 보고하였다. 그러나 균일활성 촉매인 산소첨가 착물들의 과정에 관한 반응메카니즘 이론은 아직 많이 알려지고 있지 않으며, 반응에 영향을 미치는 리간드, 온도, 용매, 착물, 농도 및 산소분압들에 대하여 여러 연구자들[10~13]이 서로 다르게 제안하고 있다. 전보[8]에서 네자리 Schiff base Cobalt(II) 착물인 Co(II-)(SED)의 고리 치환 유도체인 Co(II)(SOPD), Co(II)(o-BSDT) 및 Co(II)(SND)들의 비수용매에서 산소 분자를 첨가시킨 착물들을 합성하여 조성과 PVT법에 의한 착물들의 O_2/Co 몰 결합비, 활성촉매로 작용하는 μ-peroxo형과 superoxo형의 산소첨가 Co(III)착물이 생성되는 반응 메카니즘을 유전상수가 적고 Donor수가 큰 pyridine 용매에서 전기화학적인 CV법과 DPP법으로 규명하였고[15,16] 산소가 포화된 DMF 용매에서 2,6-di-tert-butylphenol을 이들 활성촉매 존재하에서 산화시켜 주생성물인 BQ와 DPQ을 생성하는 선택성을 알아[16]보았다.

본 보에서는 네자리 Schiff base의 Cobalt(II) 착물 [Co(3MeOSED)$(H_2O)_2$](3MeOSED : N,N′-bis(3-methoxy salicylaldehyde)ethylene diimine)을 합성하여 비수용매들에서 산소첨가된 착물의 조성과 PVT법으로[17~18] Cobalt(III)-oxygen 착물의 O_2/Co 몰 결합비, 비수용매에서 CV법 및 DPP법으로 전기화학적인 산화-환원 특성을 알아보고, 산소가 포화된 메탄올 용매에서 Co(II)(3MeOSED)$(H_2O)_2$ 촉매에 의한 hydrazobenzene(H_2AB)의 산화반응에서 생성물은 *trans*-azobenzene(*t*-AB)이고 UV-visible 흡광도법으로 반응 속도를 구했으며, 반응 메카니즘을 제안하였다.

실 험

시약 및 기구

모든 시약들은 특급시약(Merk 및 Aldrich Chem. Co제)들을 사용하였으며, DMF는 Al_2O_3 및 CaO를 가하여 탈수처리한 후 감압증류(65℃, 5 mmHg)한 것[19]을, pyridine은 KOH를 가하여 두번 증류한 것을 사용하였으며, DMSO는 Molecular seive 5A(Aldrich Chem. Co제)로 50시간 동안 말려서(수분함량 0.03%이하) 사용하였다. 지지전해질인 tetraethylammonium perchlorate(TEAP)[19]는 사용하기 전에 70℃에서 감압 건조시켜 0.1 *M* TEAP-DMF, 0.1 *M* TEAP-DMSO 및 0.1 *M* TEAP-Py 용액으로 하여 실험하였다.

CHN 원소분석은 Yanaco-CHN Coder MT-3으로, cobalt 정량은 A.A-spectrophotometer (Perkin Elmer Model 603)으로 측정하고, IR-spectrum은 IR-spectrophotometer (Schimadzu IR-430형)로 UV-Visible spectrum은 Pye unicam SP8-200 spectrophotometer로 측정하였다.

네자리 Schiff base의 Co(II)(3MeOSED)$(H_2O)_2$ 및 산소첨가 착물의 합성

네자리 Schiff base 리간드. H_2(3MeOSED)는

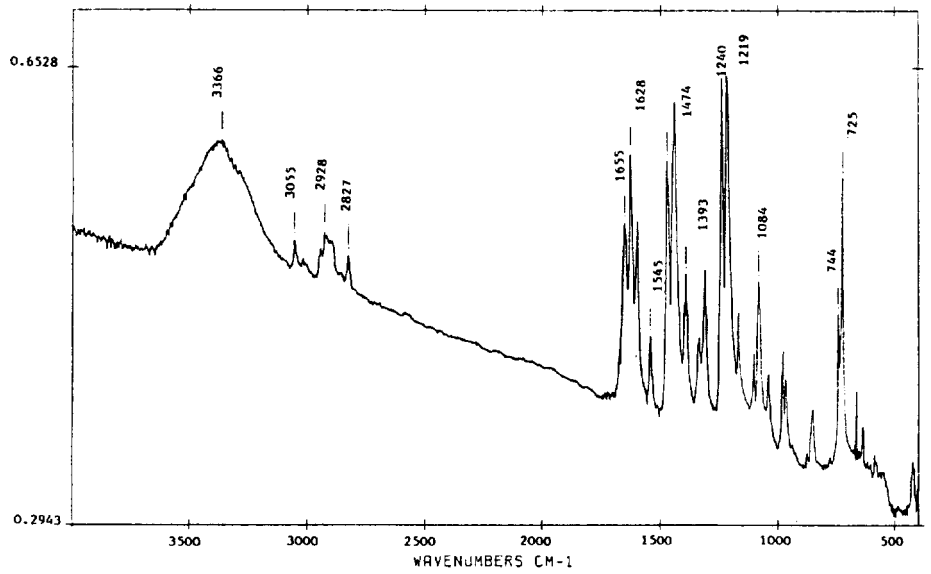


Fig. 1. IR-spectrum of Co(II)(3MeOSED)$(H_2O)_2$ complex.

Burness들[20]과 Diehl[21]의 방법으로 3-methoxysalicylaldehyde (0.2 mole)와 ethylenediamine (0.1 mole)의 에탄올 혼합용액을 40℃에서 환류시켜 황색의 결정을 합성하였다. (수율 72%, m.p. 162~163℃, $C_{18}H_{20}N_2O_4$로서의 이론치 ; C : 65.9%, N : 8.5%, H : 6.1%, 측정치 : C : 65.6%, N : 8.4%, H : 6.2%)

Co(II)(3MeOSED)$(H_2O)_2$ 착물. Diehl들의 방법으로 위에서 합성한 0.1 *M* H_2(3MeOSED) 에탄올 용액에 0.1 *M* Cobalt(II)acetate·$6H_2O$ 수용액을 같은 몰량으로 가한 용액에 1 *M* NaOH 용액으로 pH를 6.5~7.0으로 조절하여 환류시키면 황자색의 결정이 석출된다. 이를 걸러 에탄올로 재결정하여 시료로 사용하였다. (수율 52%, $CoN_2O_4C_8H_{18}O_2$로서의 이론치 ; C : 51.80%, H : 4.36%, N : 6.71%, 측정치 ; C : 51.91%, H : 4.74%, N : 6.87%, IR-spectrum (*Fig.* 1) ν_{OH}(hydrate) ; 3366 cm^{-1}, ν_{C-N}(Schiff base) ; 1655 cm^{-1}, ν_{CH_3O} ; 2928 cm^{-1})

[Co(III)(3MeOSED)(L)]$_2O_2$(L ; DMF, DMSO 및 Py) 착물. Co(II)(3MeOSED)$(H_2O)_2$을 전보[17,18]에서와 같이 수화물이 떨어지는 온도인 125℃에서 감압 건조시켜 DMF, DMSO 및 pyridine들의 0.1 *M* 착물용액(10℃)에 dry-oxygen을 bubbling시켜 산소 첨가된 착물들을 합성하고 C.H.N 및 Cobalt의 원소분석, IR-spectrum 및 T.G.A 측정으로 이들 고체 상태에서는 μ-peroxo형의 [Co(III)(3MeOSED-)(DMF)]$_2O_2$ (Black brown), [Co(III)(3MeOSED)(DMSO)]$_2O_2$ (Black) 및 [Co(III)-(3MeOSED)(Py)]$_2O_2$ (red brown) 착물임을 확인하였다.

비수용매에서 PVT법에 의한 Co(II) (3MeOSED)(L)$_2$ 착물의 O_2/Co 몰 결합비 측정[17]

DMF, DMSO, CH_3OH 또는 Py 25 ml가 들어 있는 반응 용기에 위에서 합성한 Cobalt(II)착물 1~2 g의 일정량을 칭량하여 작은 시료 용기에 넣어 반응 용기에 세우고 진공장치에 연결하여 10^{-3} mmHg로 감압하여 Argon 기체를 30분 동안 흘려준 다음 일정한 온도(10± 1℃)에서 착물과 용매를 혼합하고 일정 부피속에 들어 있는 dry-oxygen을 반응 용기에 흘려준다. 산소화반응에서 산소 결합량은 순수한 각 비수용매에 용해된 산소량을 보정[22]하여 PVT법으로 계산한 O_2/Co 몰 결합비를 *Table* 1에 나타냈다.

순환전압전류법과 DPP법에 의한 전기화학적 측정

전보[18]에서와 같이 본 실험에서 제작된 potentiostat을 사용하여 측정하였으며 작업전극인 유리질 탄소전극(0.095 cm^2)은 사용하기 전에 0.05 μm Alumina로 매번 측정할 때마다 연마하여 증류수로 씻은 후 말려서 사용하였다. 기준전극으로는 $Ag/AgNO_3$

Table 1. Gas-volumetric oxygen absorption data of Co(II)(3MeOSED)$(L)_2$ in aprotic solvents at 10℃

Complexes (1 mmole)	Solvent	O_2 absorbed (mmole)	Ratio[a] O_2/Co	IR spectra[b] ν_{O-O} (cm^{-1})
$[Co(III)(3MeOSED)(DMF)]_2O_2$	DMF	0.505	0.50	850W
$[Co(III)(3MeOSED)(DMSO)]_2O_2$	DMSO	0.507	0.502	840W
$[Co(III)(3MeOSED)(CH_3OH)]O_2$	CH_3OH	0.550	0.540	–
$[Co(III)(3MeOSED)(Py)]O_2$	Py	0.961	0.96	1140W

[a]Calibrate for the oxygen solubility of DMF, DMSO, CH_3OH and pyridine, [b]IR spectra by Nujol.

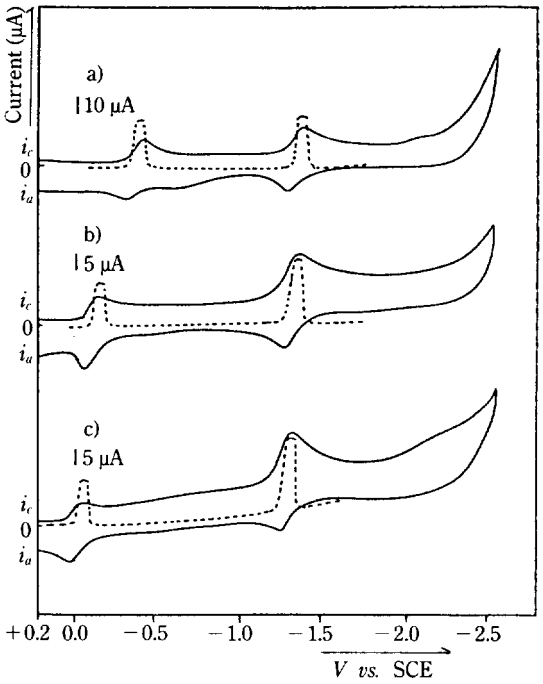


Fig. 2. Cyclic voltammograms(——) and differential pulse polarograms (····) of Co(II)(3MeOSED)$(L)_2$ complex in 0.1 *M* TEAP-Py[a] (-DMSO[b], -DMF[c]) solution at scan rate 100 mV/s.

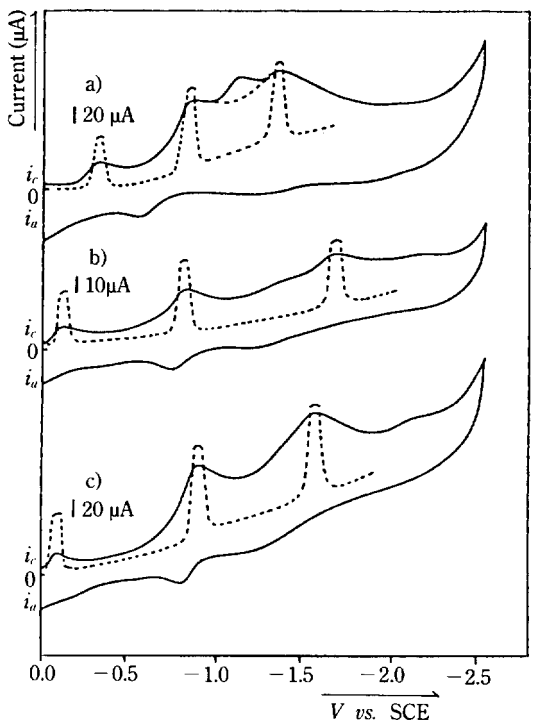


Fig. 3. Cyclic voltammograms(——) and differential pulse polarograms (····) of oxygen adducted Co(II)(3 MeOSED)$(L)_2$ complex in 0.1 *M* TEAP-Py[a] (-DMSO[b], -DMF[c]) solution at scan rate 100 mV/s.

(0.1 *M* in DMF, DMSO 또는 Py)를 사용하였는데 이 전극은 칼로멜전극(Chemitrix-RO20)을 개조하여 제작하였으며 안쪽에 $AgNO_3$(0.1 *M*)을 함유한 각 용액에 은선이 담겨져 있다. 기준전극의 포화 칼로멜전극(SCE)에 대한 전위는 pyridine인 경우 +0.09 V, DMSO인 경우 +0.26 V 그리고 DMF인 경우 +0.43 V이었으며 본 논문에서 모든 전위 자료는 이들 값을 기준으로 하여 SCE에 대하여 환산한 전위로 표시하였다.

0.1 *M* TEAP-DMF, 0.1 *M* TEAP-DMSO 및 0.1 *M* TEAP-Py 지지전해질을 사용하여 DMF, DMSO 및 pyridine에 용해된 10 mM 착물용액과 산소첨가된 착물들의 CV법과 DPP법에 의한 전기화학적 측정 결과를 *Fig.* 2와 3에 이들의 종합자료를 *Table* 2와 3에 나타냈다.

산소로 포화된 메탄올 용매에서 UV-visible 흡광도법으로 산소첨가된 Co(II)(3MeOSED)$(L)_2$ 활성촉매에 의한 Hydrazobenzene의 산화반응

hydrazobenzene(H_2AB)은 자동산화를 방지하기

Table 2. Cyclic voltammetry and differential pulse polarography data of 10 mM Co(II)(3MeOSED)$(L)_2$ complexes in 0.1 *M* TEAP-Py, -DMSO and -DMF solution

Complexes	Solution[e]	Scan rate	process I						
			C. V					D. P. P	
			$-E_{pc1}$ (V *vs.* SCE)	$-E_{pa1}$ (V *vs.* SCE)	ΔE^a (mV)	i_{pc}/i_{pa}	$i_{pc}/v^{1/2}$ ($\mu As^{1/2}$ $mV^{-1/2}$)	$-E_{pc1}$ (V *vs.* SCE)	$W_{1/2}$[f] (mV)
Co(II)(3MeOSED)	Py	200	0.37	0.29	80				
		100	0.37	0.29	80	1.02	1.40	0.37	92
		50	0.37	0.29	80				
		20	0.36	0.29	70				
	DMSO	200	0.12	0.06	60				
		100	0.12	0.06	60	0.99	0.80	0.11	91
		50	0.11	0.05	60				
		20	0.11	0.05	60				
	DMF	200	0.02	−0.04	60				
		100	0.02	−0.04	60	1.02	0.51	0.02	93
		50	0.01	−0.05	60				
		20	0.01	−0.05	60				

Complexes	Solution[e]	Scan rate	process II						
			C. V					D. P. P	
			$-E_{pc2}$ (V *vs.* SCE)	$-E_{pa2}$ (V *vs.* SCE)	ΔE^a (mV)	i_{pc}/i_{pa}	$i_{pc}/v^{1/2}$ ($\mu As^{1/2}$ $mV^{-1/2}$)	$-E_{pc2}$ (V *vs.* SCE)	$W_{1/2}$[f] (mV)
Co(II)(3MeOSED)	Py	200	1.36	1.28	80				
		100	1.36	1.28	80	1.05	1.50	1.36	92
		50	1.35	1.28	70				
		20	1.35	1.28	70				
	DMSO	200	1.32	1.26	60				
		100	1.32	1.26	60	0.97	1.70	1.31	91
		50	1.31	1.25	60				
		20	1.31	1.25	60				
	DMF	200	1.40	1.34	60				
		100	1.40	1.34	60	0.98	1.20	1.40	92
		50	1.39	1.33	60				
		20	1.39	1.33	60				

[a]Peak to peak separation, [b]The values of $i_{pc}/v^{1/2}$ at $E_{pc1,2}$ according to the various scan rate, [c]Determined according to ; R.A. osteryong, *Anal. Chem.*, 1965, 37, (1634), [d]The values of $i_{pc}/v^{1/2}$ at $E_{pc1,2}$ according to the various scan rate, [e]In 0.1 *M* TEAP-Py (-DMSO, -DMF) solution.

위하여 항상 glove box내에서 P_2O_5관을 통과시킨 dry nitrogen 기체하에서 보관하였다. Co(II)(3MeOSED)$(H_2O)_2$ 착물 촉매 농도(1×10^{-2}~1×10^{-6} *M*)와 [H_2AB] 농도 (2×10^{-1}~1×10^{-5} *M*)는 메탄올 용액으로, 항상 dry nitrogen 기체를 통과시켜 주었으며 10 m*l* volumetric flask에 원하는 농도로 산소가 포화된 메탄올 용액(dry oxygen을 20분 정도 bubbling시킨 용액)으로 묽혀서 사용하였다. 이들

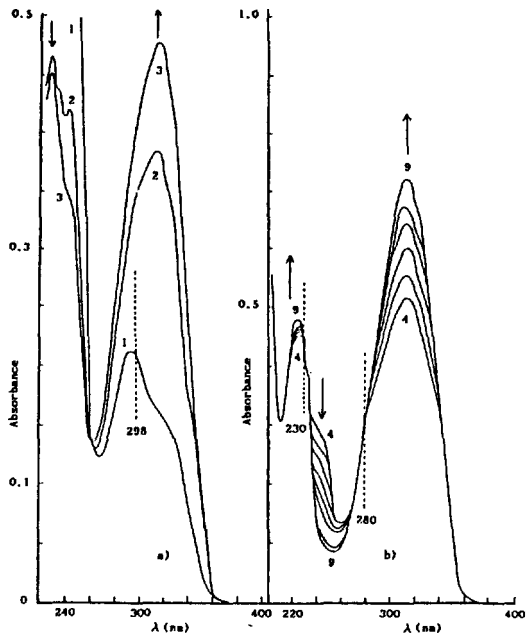


Fig. 4. Changes in absorption spectra at 318 nm during reaction. O_2 saturated methanol, (25℃). [Co(3MeOSED)$(H_2O)_2$] = 5.20×10^{-6} *M*, [H_2AB] = 3.33×10^{-5} *M*. No. 1(0 min), No. 2(10 min), No. 3(15 min), No. 4(20 min), No. 9(3 hrs.).

일정량의 농도 용액들은 항온조(25℃, 1 atm)에서 약 20분간 가온한 다음 혼합하여 UV-cell에 옮겨 처음 initial gradient$(dA/dt)_o$와 시간(바로 섞은 순간의 반응 시간을 0으로 가정한다) 변화에 따른 UV-visible 흡광도를 특성 파장에서 측정하였다. 예로서 산소가 포화된 메탄올 용매의 5.20×10^{-6} *M* [Co(II)(3MeOSED)$(H_2O)_2$]와 3.33×10^{-5} *M* [H_2AB]의 혼합용액에 대하여 25℃에서 시간변화에 따른 UV-Visible spectrum의 흡광도를 200~600 nm 파장범위에서 측정한 결과를 *Fig.* 4에 나타내고, 2.51×10^{-3} *M* [Co(II)(3MeOSED)$(H_2O)_2$]와 1.03×10^{-1} *M* [H_2AB] 혼합용액에 대하여 25℃에서 시간 변화에 따른 흡광도를 *Fig.* 5에 나타냈다. 또한 일정한 7.43×10^{-6} *M* [Co(II)(3MeOSED)$(H_2O)_2$] 농도에서 [H_2AB] 농도 변화에 따른 이들 반응 혼합물들의 초기 속도(R_0)를 공기와 산소로 포화된 메탄올 용액에서 각각 측정(*Table* 4, 5)하여 *Fig.* 6에 R_0에 대한 [H_2AB]의 plot한 것을 나타냈다. 그리고 속도상수를 알아보기 위하여 K_0^{-1}($K_0 = R_0/[Co]_T$)에 대한 $[H_2AB]^{-1}$을

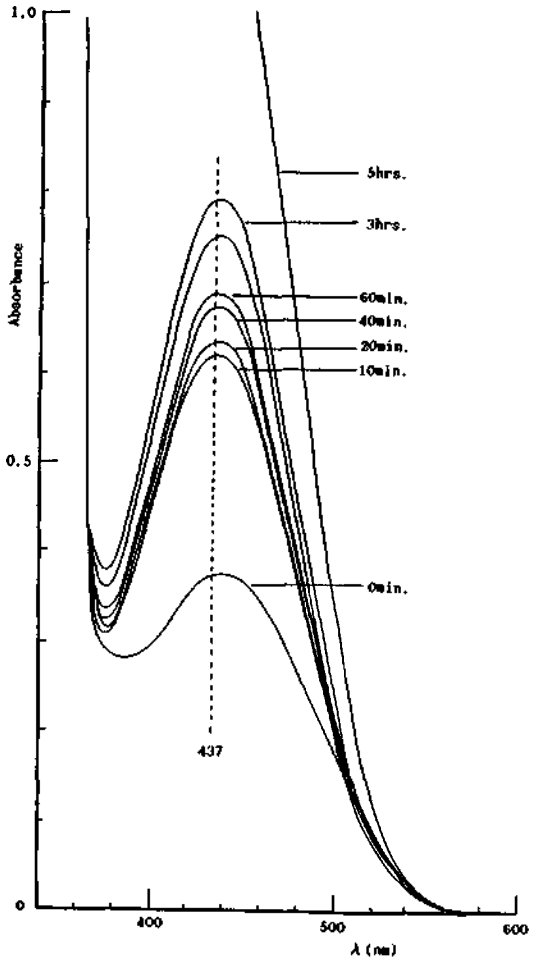


Fig. 5. Changes in absorption spectra of 437 nm during reaction. O_2 saturated methanol, (25℃). [Co(3MeOSED)$(H_2O)_2$] = 2.51×10^{-3} *M*, [H_2AB] = 1.03×10^{-1} *M*.

plot한 것을 *Fig.* 7에 나타냈으며 이와 같은 자료들에 의하여 반응 속도상수와 반응 메카니즘을 알아보았다.

결과 및 고찰

Cobalt(II)(3MeOSED)(H_2O)와 산소첨가 착물들의 조성. Co(II)(3MeOSED)$(H_2O)_2$ 착물의 조성은 원소분석과 IR-spectrum(*Fig.* 1)에서 수화물의 ν_{OH} 진동파수가 3366 cm^{-1}(S)에서 나타나고 methoxy기에 의한 ν_{CH_3O}가 2928 cm^{-1}(W)와 Schiff base의 $\nu_{CH=N}$의 진동파수가 1655 cm^{-1}(S)에서 나타난 것으

로 확인된다. DMF, DMSO와 CH_3OH 용액에서의 산소첨가 착물은 μ-peroxo형인 $[Co(III)(3MeOSED)(DMF)]_2O_2$, $[Co(III)(3MeOSED)(DMSO)]_2O_2$, 및 $[Co(III)(3MeOSED)(CH_3OH)]_2O_2$이고 pyridine 용액에서는 superoxo형인 $[Co(III)(3MeOSED)(Py)]O_2$인데 이는 PVT법에 의한 O_2/Co 몰 결합비 측정결과(*Table* 1)에 의하여 확인된다. 또 고체 상태에서의 Co(III) 착물이 μ-peroxo형으로만 주어지는 것은 이미 Floriani들[5]과 Burness들[20]에 의하여 보고된 바 있는데 원소분석과 IR-spectrum으로 확인되었다.

비수용매에서 네자리 Schiff base Cobalt(II)(3MeOSED)(L)$_2$ 착물과 산소첨가된 Co(III) 착물들의 전기화학적 성질. 0.1 *M* TEAP 지지전해질을 포함한 Py, DMSO 및 DMF 용액에서 주사속도를 변화시켜주면서 측정한 Co(II)(3MeOSED)(L)$_2$ (L ; DMF, DMSO 및 Py)의 순환 전압전류법과 DPP법으로 측정한 결과를 *Fig.* 2(scan rate ; 100 mV/sec)에 나타내고 이들을 종합하여 *Table* 2에 나타내었다. 0.1 *M* TEAP-Py용액(*Fig.* 2a)에서 Co(III)/Co(II)의 첫단계 산화-환원 과정은 환원전위 $E_{pc1}=-0.37$ V 및 산화전위 $E_{pa1}=-0.29$ V에서 일어난다. 두번째 과정인 Co(II)/Co(I) 산화-환원과정도 환원전위 $E_{pc2}=-1.36$ V와 산화전위는 $E_{pa2}=-1.28$ V에서 일어난다. 이 산화-환원과정들은 $\Delta E(E_{pc}-E_{pa})=75\pm5$ mV이고 $|i_{pc}|/|i_{pa}|\fallingdotseq1$로 주어지며, $i_{pc}/v^{1/2}$가 1.40와 1.50으로 일정하고 DPP법에서 $W_{1/2}$값이 92 mV이므로 일전자의 확산지배적인 준가역과정으로 일어난다. 0.1 *M* TEAP-DMSO와 -DMF 용액에서(*Fig.* 2b 및 2c, scan rate 100 mV/sec)도 첫단계 Co(III)/Co(II) 산화-환원과정이 산화전위 $E_{pa1}=-0.06$ V 및 $+0.04$ V에서, 환원전위가 $E_{pc1}=-0.12$ V 및 -0.02 V에서 일어나고 두번째 과정인 Co(II)/Co(I) 산화-환원과정도 환원전위가 $E_{pc2}=-1.32$ V 및 -1.40 V와 산화전위는 $E_{pa2}=-1.26$ V 및 -1.34 V에서 일어난다. 이들의 산화-환원과정은 $\Delta E(E_{pc}-E_{pa})=60$ mV와 $|i_{pc}|/|i_{pa}|\fallingdotseq1$이고 DPP법의 측정에서 $W_{1/2}$값이 92 ± 1 mV이므로 일전자가 가역적과정으로 일어난다. 또한 $i_{pc}/v^{1/2}$값이 주사속도에 무관하게 일정(0.80, 0.51과 1.70, 1.20)함으로 확산지배적인 과정으로 일어난다.

용매효과로서 Co(III)/Co(II) 산화-환원과정의 전위는 DMF 용매에서보다 pyridine 용매에서 더 음전위쪽으로 안전하게 일어난다. 또한 전보[14]에 발표된 Co(II)(SED)(L)$_2$와 비교해 보면 Co(II)(3MeOSED)(L)$_2$가 pyridine 용액에서 Co(III)/Co(II)와 Co(II)/Co(I)의 산화-환원과정이 약 150~190 mV 더 양전위쪽에서 일어나며, DMF와 DMSO 용매에서도 Co(III)/Co(II) 및 Co(II)/Co(I) 산화-환원과정의 전위가 약 140~150 mV 정도 더 양전위쪽으로 일어나는데 이는 리간드 효과에 의한 안정성의 차이라고 생각된다.

위 측정결과들의 비수용매들에 의한 산화-환원 과정은 다음과 같이 두 단계 산화-환원 과정으로 일어난다.

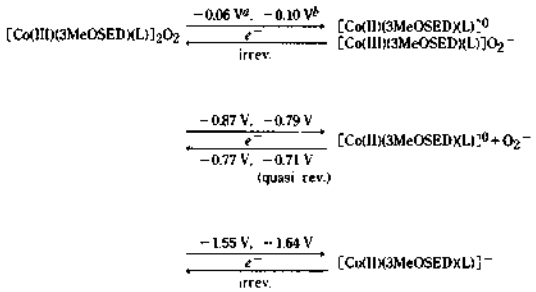
$$[Co(III)(3MeOSED)(L_2)]^+ \underset{-0.29\ V,\ -0.06\ V,\ +0.04\ V}{\overset{-0.37\ V^a,\ -0.12\ V^b,\ -0.02\ V^c}{\rightleftharpoons}} [Co(II)(3MeOSED)(L)_2]^0$$

$$\underset{-1.28\ V,\ -1.26\ V,\ -1.34\ V}{\overset{-1.36\ V,\ -1.32\ V,\ -1.40\ V}{\rightleftharpoons}} [Co(I)(3MeOSED)(L)_2]^-$$

The values of redox potential for Co(II)(3MeOSED)(L)$_2$ complexes in 0.1 *M* TEAP-L solution. (L ; [a]Py, [b]DMSO and [c]DMF) with scan rate (100 mV/sec).

또한 pyridine 용매에서 superoxo형의 산소첨가된 $[Co(III)(3MeOSED)(Py)]O_2$과 DMF 및 DMSO 용매에서 μ-peroxo형인 산소첨가된 $[Co(III)(3MeOSED)(DMF)]_2O_2$와 $[Co(III)(3MeOSED)(DMSO)]_2O_2$의 순환전압전류법과 DPP법으로 측정한 결과를 *Fig.* 3에 나타내고 이들을 종합하여 *Table* 3에 나타냈다. *Fig.* 3b, c과 *Table* 3에서 μ-peroxo형인 $[Co(III)(3MeOSED)(DMF)]_2O_2$와 $[Co(III)(3MeOSED)(DMSO)]_2O_2$들은 $E_{pc1}=-0.06$ V와 -0.10 V 전위에서 첫단계 환원과정이 일전자($W_{1/2}=91\pm1$ mV)가 확산지배적($i_{pc1}/v^{1/2}=8.30$과 3.60)이고 비가역적으로 Co(III)/Co(II) 과정이 일어난다. 두번째 단계 환원과정으로 $E_{pc2}=-0.87$ V와 -0.79 V에서 나타나는 전위는 O_2^-에 의한 환원과정으로 생각된다. 이에 couple인 산화전위는 $E_{pa2}=-0.77$ V와 -0.71 V에서 일어나고 이 과정의 $\Delta E(E_{pc2}-E_{pa2})$는 약 110 mV와 75± 5 mV이고 $i_{pc}/v^{1/2}$값은 주사속도에 관계없이 일정(6.20과 2.00)하므로 일전자($W_{1/2}=91\pm1$ mV)의 확산지배적인 준가역적 산화-환원과정으로 산소의

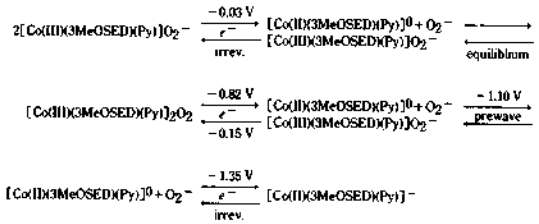
결합이 일어남을 알 수 있다. 또한 $E_{pc3}=-1.55$ V와 -1.64 V에서 일어나는 Co(II)/Co(I)의 세번째 단계인 산화-환원과정도 일전자($W_{1/2}=91\pm1$ mV)의 비가역적이고 확산지배적($i_{pc3}/v^{1/2}=8.30$과 3.60)으로 일어난다. 이상의 결과로부터 산소첨가 착물의 산화-환원과정은 DMF와 DMSO 비수용매에서는 세 단계 환원과정으로 다음과 같이 일어난다.



The values of redox potential for μ-peroxo type $[Co(III)(3MeOSED)(L)]_2O_2$ complexes in 0.1 *M* TEAP-L solution. (where L ; [a]DMF and [b]DMSO) at scan rate 100 mV/sec.

그러나 0.1 *M* TEAP-pyridine 지지전해질 용매에서 superoxo형의 산소첨가 착물인 $[Co(III)(3MeOSED)(Py)]O_2$의 순환전압전류법과 DPP법의 측정결과는 *Fig.* 3a와 *Table* 3에서 Co(III)/Co(II)의 첫단계 환원과정이 $E_{pc1}=-0.30$ V에서 일전자($W_{1/2}=92$ mV)가 확산지배적($i_{pc}/v^{1/2}=2.40$)이고 비가역적으로 일어나며 $E_{pc2}=-0.82$ V의 두번째 단계의 환원 전위에서 O_2^-의 환원과정이 일어나며 이에 couple인 산화전위는 $E_{pa2}=-0.51$ V에서 일어난다. 이 산화-환원과정에서 $\Delta E(E_{pc2}-E_{pa2})$는 약 300 mV이며, $i_{pc}/v^{1/2}$값이 일정(6.00)함으로 확산지배적이며 비가역에 가까운 준가역적인 산화-환원과정으로 일어난다. 세번째 단계인 환원 전위 E_{pc3}는 -1.10 V에서 superoxo형의 특성인 prewave 전위가 비가역적으로 일어나는데 이는 몇 번 순환과정을 되풀이하면 [*Fig.* 3a(-·-·-)]이 나타나지 않는다. 이에 대한 설명은 전보[18]에 superoxo형과 μ-peroxo형의 평형과정임을 이미 보고한 바 있다. 또한 네번째 환원과정으로 $E_{pc4}=-1.35$ V에서 나타나는 환원 전위는 Co(II)/Co(I) 환원과정에 해당되며 일전자($W_{1/2}=92$ mV)가 확산지배적($i_{pc}/v^{1/2}=8.00$)이고 비가역적으로 일어난다.

이와 같은 결과는 비수용매(산소 존재하)에서 첫단계로 terminal 산소를 갖는 superoxo형인 $[Co(III)(3MeOSED)(Py)]O_2^-$의 산화 활성촉매 착물이 생성됨을 암시해 준다. 이상의 결과를 종합하면 산화-환원과정이 pyridine 용매에서 다음과 같이 O_2^-의 prewave를 포함한 네단계 환원과정으로 일어남을 알 수 있다.



산소가 포화된 메탄올 용매에서 산소 첨가된 Co(II)(3MeOSED)(L)$_2$ 활성촉매에 의한 Hydrazobenzene의 산화반응. 산소가 포화된(25℃), 메탄올 용액에서 3.33×10^{-5} *M* hydrazobnzene [H_2AB]이 5.20×10^{-6} *M* [Co(III)(3MeOSED)(L)]O_2(L : CH_3OH) 활성촉매에 의한 산화반응(*Fig.* 4)에서 [H_2AB](특성 흡수파장 $\lambda_{max}=245$ nm의 흡광도 감소)가 감소하면서 *trans*-azobenzene(*t*-AB)(특성 흡수파장 ; $\lambda_{max}=227$, 315 및 437 nm)만이 선택적으로 생성된다. 315 nm와 437 nm(*Fig.* 5) 파장에서 *t*-AB의 흡광도는 시간변화에 따라서 증가하고 있으며 반응은 20분 정도에서 거의 완결되지만 반응속도는 [H_2AB]와 [Co(II)(3MeOSED)]의 농도 및 산소의 분압에 의존되며 [Co(II)(3MeOSED)] 활성촉매에 의한 반응차수는 1차(촉매없이 산소가 포화된 무수 메탄올 용매에서 [H_2AB]만의 산화반응 속도는 1차 반응임을 Kaupp[23]가 보고하였다)이나 [H_2AB]의 반응차수는 1차 반응이 아니고 복잡한 촉매반응으로 일어남이 UV-visible spectrum법으로 알 수 있었다. 이 산화반응은 초기 단계에서 빠르게 일어나지만 60분 정도가 지나도 평형을 향해서 서서히 계속 일어나므로 [H_2AB] 농도에 의한 초기 속도를 측정하여 반응차수(n_0)를 구하였다. 산소첨가된 [Co(III)(3MeOSED)(L)]O_2 균일 산화 활성촉매에서 산소분자와의 결합은 Octahedral 구조[24]로 주어짐은 앞서 비수용매에서 산소첨가 착물 형성 과정에서 밝혔으며 [H_2AB]는 산소 첨가된 [Co(III)(3MeOSED)(L)]

Table 3. Cyclic voltammetry and differential pulse polarography data of [Co(III)(3MeOSED)$(L)_2$]O_2 and [Co(III)(3MeOSED)$(L)]_2O_2$ in 0.1 *M* TEAP-Py, -DMSO and -DMF solution

Complexes	Solution[a]	Scan rate	C. V						
			$-E_{pc1}$ (V *vs.* SCE)	$-E_{pc2}$ (V *vs.* SCE)	$-E_{pa2}$	$-E_{pc3}$ (V *vs.* SCE)	$-E_{pc4}$ (V *vs.* SCE)	$i_{pc1}/v^{1/2}$ ($\mu As^{1/2}$ $mV^{-1/2}$)	$i_{pa2}/v^{1/2}$ ($\mu As^{1/2}$ $mV^{-1/2}$)
[Co(III)(3MeOSED)(L)]O_2	Py	200	0.30	0.85	0.50	1.19	1.37		
		100	0.30	0.82	0.51	1.10	1.35	2.40	6.00
		50	0.28	0.80	0.51	1.02	1.35		
		20	0.28	0.80	0.51	1.02	1.35		
[Co(III)(3MeOSED)$(L)]_2O_2$	DMSO	200	0.12	0.79	0.72	1.70			
		100	0.10	0.79	0.71	1.64		0.75	2.00
		50	0.10	0.79	0.72	1.64			
		20	0.09	0.78	0.71	1.62			
	DMF	200	0.06	0.87	0.76	1.59			
		100	0.06	0.87	0.77	1.55		0.60	6.20
		50	0.05	0.86	0.77	1.53			
		20	0.05	0.85	0.75	1.53			

Complexes	Solution[a]	Scan rate	C. V		D. P. P.				
			$i_{pc3}/v^{1/2}$ ($\mu As^{1/2}$ $mV^{-1/2}$)	$i_{pc4}/v^{1/2}$ ($\mu As^{1/2}$ $mV^{-1/2}$)	$-E_{pc1}$ (V *vs.* SCE)	$-E_{pc2}$ (V *vs.* SCE)	$-E_{pc3}$ (V *vs.* SCE)	$-E_{pc4}$ (V *vs.* SCE)	$W_{1/2}$ (mV)
[Co(III)(3MeOSED)(L)]O_2	Py	200							
		100		8.00	0.31	0.81		1.35	92
		50							
		20							
[Co(III)(3MeOSED)$(L)]_2O_2$	DMSO	200							
		100	3.60		0.10	0.79	1.65		91
		50							
		20							
	DMF	200							
		100	8.30		0.06	0.86	1.53		92
		50							
		20							

O_2 촉매에 결합된 O_2^-와 결합하여 산화반응을 일으킬 것이다. 그러나 isopropanol은 산화반응에서 Co(II)(SED) 착물촉매의 Co(II)와 배위되는 것 보다는 활성촉매인 Co(III)O_2^-와 결합하여 산화[25]되는 것으로 이미 보고되고 있으며, [H_2AB]가 O_2와 결합한다면 *cis*- 및 *trans*-AB의 형성이 가능하지만 UV-visible spectrum에서는 *cis*-AB(특성 파장 ; λ_{max}≒240, 298 및 425 nm)는 생기지 않고 *trans*-AB(*t*-AB)만이 생성되었다. 이들 반응 과정은 중간단계의 활성화 착물(intermediate complex)을 거쳐야 할 것이다. 이 구조는 [H_2AB]의 두 개의 H(proton)이 O_2의 산소 원자와 동시에 결합하는 *cis*형의 AB는 생기지 않을 것으로 생각되며 *t*-AB로서 [H_2AB]의 한 proton(H)이 superoxo형인 Co(III)-O_2^-의 terminal 산소 원자[26](전자밀도가 큰쪽)에 수소 결합형으로 결합하여 *t*-AB 형태로 다음 식 (1)과 같이 안전하게 생성될

Table 4. The initial rate R_0 against varing [H_2AB] on the oxidation of hydrazobenzene in O_2 saturated methanol, [Co(3MeOSED)$(L)_2$] = $7.43\times10^{-6}M$, λ = 315 nm, 25℃

[H_2AB]/ $10^{-3}M$	$(dA/dt)_0$/ 10^{-3} sec^{-1}	R_0^a/ $10^{-7}M$sec^{-1}	R_0^b/ $10^{-8}M$sec^{-1}	R_0/ $10^{-7}M$sec^{-1}	k_0^{-}/ 10^1 sec	[H_2AB]$^{-1}$/ 10^2M^{-1}
1.81	3.11	2.19	0.550	2.13	3.49	5.52
3.61	5.29	3.73	1.07	3.62	2.05	2.77
7.22	9.49	6.65	2.15	6.44	1.15	1.39
9.03	12.0	8.47	2.67	8.20	0.906	1.11
10.8	13.0	9.18	3.18	8.86	0.839	0.93
12.6	13.6	9.58	3.71	9.21	0.807	0.791
14.4	14.9	10.5	4.23	10.1	0.734	0.693

Table 5. The initial rate R_0 against varing [H_2AB] on the oxidation of hydrazobenzene in air saturated methanol, [Co(3MeOSED)$(L)_2$] = $7.43\times10^{-6}M$, λ = 315 nm, 25℃

[H_2AB]/ $10^{-3}M$	$(dA/dt)_0$/ 10^{-3} sec^{-1}	R_0^a/ $10^{-7}M$sec^{-1}	R_0^b/ $10^{-8}M$sec^{-1}	R_0/ $10^{-7}M$sec^{-1}	k_0^{-}/ 10^1 sec	[H_2AB]$^{-1}$/ 10^2M^{-1}
1.16	0.619	0.436	0.230	0.413	18.0	8.62
2.32	1.24	0.872	0.470	0.824	9.02	4.31
3.48	1.75	1.23	0.700	1.16	6.41	2.87
4.56	2.30	1.62	0.910	1.53	4.86	2.19
5.70	2.93	2.06	1.15	1.95	3.81	1.75
6.84	3.25	2.29	1.63	2.15	3.46	1.46
7.98	3.85	2.71	1.60	2.55	2.91	1.25
9.12	4.33	3.05	1.83	2.87	2.56	1.09
10.3	4.93	3.47	2.05	3.28	2.28	0.975

$^aR_0$; initial rate of the reaction mixture, $^bR_0$; initial rate on the autoxidation of [H_2AB] (without catalyst), R_0; $R_0^a-R_0^b$, k_0^{-1} = [Co(3MeOSED)]/R_0 ([Co(II)(3MeOSED)$(H_2O)_2$] = $7.43\times10^{-6}M$), $\lambda_{315}=\varepsilon(H_2AB)=1.89\times10^3M^{-1}$ cm^{-1}, $\varepsilon(AB)=1.61\times10^4M^{-1}$ cm^{-1}, $R_0=\Delta\varepsilon^{-1}(dA/dt)_0$ ($\Delta\varepsilon^{-1}=7.04\times10^{-5}M\cdot$cm).

것으로 예상된다.

$$[Co(III)(3MeOSED)(L)]O_2+H_2AB \xrightarrow{k} Co(II)(3MeOSED)(L)_2+t\text{-}AB+H_2O_2 \quad (1)$$

산소로 포화된 메탄올 용액에서 산소 첨가된 Co(II)(3MeOSED)$(L)_2$]의 균일 산화 활성촉매에 의한 Hydrazobenzene의 산화반응 메카니즘과 속도상수. 산소와 공기가 포화(25℃)된 메탄올 용액에서 $7.43\times10^{-6}M$ Co(II)(3MeOSED)$(L)_2$의 균일활성촉매의 일정한 농도에서 315 nm 파장의 [H_2AB] 농도(1.81×10^{-3}~$14.4\times10^{-3}M$) 변화에 대한 초기 속도 R_0를 계산하여 *Table* 4와 5에 나타냈다. 이 R_0를 [H_2AB] 농도에 대하여 plot하면 *Fig.* 6과 같이 산소가 포화된 메탄올 용액에서 H_2AB의 산화반응 속도가 공기가 포화된 메탄올 용액에서 보다 약 3배 정도 빠르게 일어난다. 이 초기속도 R_0는 다음 식 (2)로 계산[28] 된다.

$$R_0=l^{-1}\Delta\varepsilon^{-1}(dA/dt)_0 \quad (2)$$

여기서 l은 시료관(UV-cell)의 길이이고 $\Delta\varepsilon$는 반응물과 생성물의 흡광도 차로서 $7.04\times10^{-5}M\cdot$cm이며 $(dA/dt)_0$는 시간 변화에 따른 초기 흡광도 변화이다.

반응이 일어날 때 t-AB가 생성되기 위한 transition state인 중간 활성화 착물은 삼중착물이 Co(II)(3MeOSED) (이하 CoL), H_2AB 및 O_2로 이루어진다면 반응 경로는 다음과 같이 두 단계 과정으로 일어날 것이 예상된다.

실험결과 CoL·O_2의

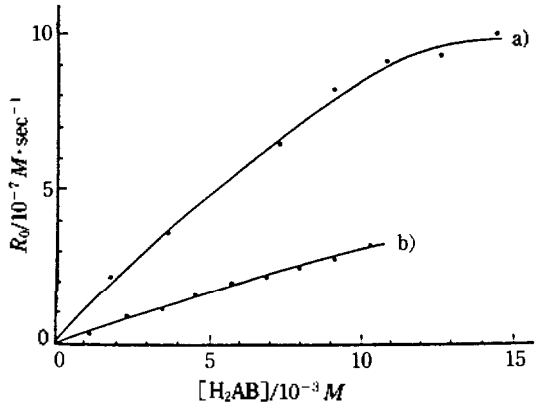
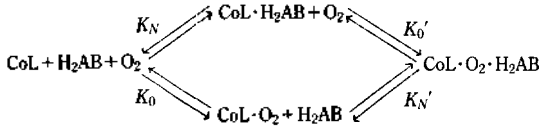


Fig. 6. Plots of initial rate R_0 against $[H_2AB]$. curve (a) : O_2 saturated, curve (b) : air saturated methanol, (25℃), λ=315 nm and 437 nm. $[Co(II)(3MeOSED)(H_2O)_2]=7.43\times10^{-6}M$.



Scheme 1

반응이 일어났으며 CoL-H_2AB는 생성되지 않았다.

활성화 착물인 삼중 착물 $CoL\cdot O_2\cdot H_2AB$가 생성되면 이는 식 (3)과 같이 빠른 속도로 산화되어 *t*-AB가 생성될 것이다.

$$Col\cdot O_2\cdot H_2AB \xrightarrow{k} CoL + t\text{-}AB + H_2O_2 \quad (3)$$

농도가 $[O_2]>[H_2AB]>[CoL]$의 실험 조건하에서 반응 속도식은 다음과 같이 유도된다. 즉 생성물 *t*-AB의 생성 속도식은 식 (4)와 같다.

$$\frac{d[t\text{-}AB]}{dt}=k[CoL\cdot O_2\cdot H_2AB] \quad (4)$$

Scheme 1에서 K_O, K_N 및 K_N'의 평형상수는 식 (5), (6) 및 (7)과 같이 정의된다.

$$K_0=\frac{[CoL\cdot O_2][H_2AB]}{[CoL][H_2AB][O_2]} \quad (5)$$

$$K_N=\frac{[CoL\cdot H_2AB][O_2]}{[CoL][H_2AB][O_2]} \quad (6)$$

$$K_N'=\frac{[CoL\cdot O_2\cdot H_2AB]}{[CoL\cdot O_2][H_2AB]} \quad (7)$$

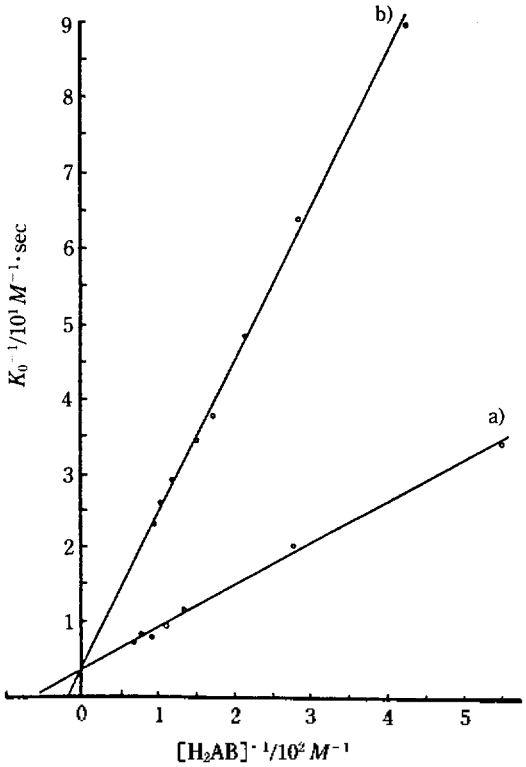


Fig. 7. Plots of K_0 against $[H_2AB]^{-1}$. curve (a) : O_2 saturated : curve (b) : air saturated methanol, (25℃), $[Co(3MeOSED)(H_2O)_2]=7.43\times10^{-6}M$.

식 (5)와 (7)에서

$$[CoL\cdot O_2\cdot H_2AB]=K_N'K_0[CoL][O_2][H_2AB] \quad (8)$$

$[Co]_T$의 촉매인 전 농도는

$$[Co]_T=[CoL]+[CoL\cdot O_2]+[CoL\cdot H_2AB]+[CoL\cdot O_2\cdot H_2AB] \quad (9)$$

식 (5)~(7) 및 (9)로부터 촉매에 대한 농도는 식 (10)과 같다.

$$[CoL]=\frac{[Co]_T}{1+K_0[O_2]+K_N[H_2AB]+K_N'K_0[H_2AB][O_2]} \quad (10)$$

식 (10)을 식 (8)에 대입하면

$$[CoL\cdot O_2\cdot H_2AB]=\frac{K_N'K_0[O_2][H_2AB][Co]_T}{1+K_0[O_2]+K_N[H_2AB]+K_N'K_0[H_2AB][O_2]} \quad (11)$$

$K_NK_O'=K_N'K_O=K$일 때 t-AB의 생성 속도상수 k는 식 (4)와 식 (11)로부터 식 (12)가 유도된다.

$$R_0=\frac{d[t\text{-AB}]}{dt}$$

$$=\frac{kK_N'K_0[O_2][H_2AB][Co]_T}{1+K_N[H_2AB]+K_0[O_2]+K_N'K_0[H_2AB][O_2]}$$

$$=\frac{kK[O_2][H_2AB][Co]_T}{1+K_N[H_2AB]+K_0[O_2]+K[H_2AB][O_2]} \quad (12)$$

$\frac{R_0}{[Co]_T}=k_0$일 때 식 (13)이 유도된다.

$$\frac{1}{k_0}=\frac{1}{[H_2AB]}\left(\frac{K_0}{Kk}+\frac{1}{kK[O_2]}\right)+\frac{1}{k}\left(1+\frac{K_N}{K[O_2]}\right) \quad (13)$$

Scheme 1에 의하여 $[O_2]$가 일정할 때 식 (13)에서 k_0^{-1} 대 $[H_2AB]^{-1}$의 plot는 직선으로 주어지고 k_0^{-1} 축의 절편은 $1/k(1+K_N/K[O_2])$이며, *Scheme* 1에서 실험적으로 CoL·H_2AB 착물은 생성되지 않으므로 $K_N=0$이다. 따라서 *Fig.* 7에서 여러 $[H_2AB]^{-1}$ 농도에 대한 k_0^{-1}의 plot된 직선의 절편에서 k는 단일 값으로 $[O_2]$ 농도에 무관하게 $(2.96\pm0.2)\times10^{-1}M$ sec^{-1}로 구해진다. 또한 일정한 $[O_2]$ 농도에서 k_0^{-1} 대 $[H_2AB]^{-}$의 plot(*Fig.* 7)에서 직선의 기울기는 $(1+K_0[O_2])/kK[O_2]$이고, $[O_2]$가 증가하면 극한 값으로 감소한다.

본 연구는 1991년도 교육부 기초과학육성 연구비의 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. H. M. Van Dort and H. J. Guerson, *Real, Trav. Chim, pays-Bus,* **86**, 520 (1967).
2. (a) L. H. Vogt, J. G. Wirth, and H. L. Finkbeimer, *J. Org. Chem.*, **34**, 276 (1969); (b) D. H. Tomaja, W. H. Vogt, and J. G. Wirth, *ibid.*, **35**, 2029 (1970).
3. V. M. Kothari and J. J. Tazuma, *J. Catal.*, **41**, 180 (1976).
4. R. S. Drago, A. Zombeck, B. B. Cordon, and J. H. Gaul, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7580 (1981).
5. C. Floliani and F. Calderazzo, *J. Chem. Soc., (A),* 946 (1969).
6. A. Misono and S. Koda, *Bull. Chem. Soc. Japan,* **42**, 3048 (1969).
7. C. Busetto, C. Neri, N. Palladino, and E. Penotti, *Inorg. Chim. Acta.*, **5**, 129 (1971).
8. D. Dimente, B. M. Hoffman, and F. Basolo, *Chem. Comm.*, 467 (1970).
9. E. I. Ochiai, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 1727 (1973).
10. J. A. Weil and J. K. Kinnaird, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3341 (1969).
11. M. Mori and J. A. Weil, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3732 (1967).
12. B. M. Hoffman, D. L. Dimento, and F. Basolo, *ibid.*, **92**, 61 (1978).
13. F. A. Walker, *ibid.*, **92**, 4235 (1970).
14. K. H. Chjo, *J. S. Chung, H. S. Ham, and S. S. Seo, J. Korea. Chem. Soc.*, **31**, 6, 542 (1987).
15. K. H. Chjo, J. S. Chung, H. S. Ham, and S. S. Seo, *ibid.*, **33**, 2, 192 (1989).
16. K. H. Chjo, S. S. Seo, and D. S. Chon, *ibid.*, **33**, 3, 295 (1989).
17. T. G. Appleton, *J. Chem. Educ.*, **54**, 7, 443 (1977).
18. K. H. Chjo, Y. K. Choi, H. S. Ham, S. S. Seo, and S. B. Kim, *J. Korea. Chem. Soc.*, **34**, 6, 569 (1990).
19. D. D. Perrin, W. L. Armargo, and D. R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals (1980), 2nd, Pergamon, press lid.
20. J. H. Burness, T. G. Dillard, and L. T. Talor, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 21, 6080 (1975).
21. H. Diehl, L. Ligget, C. C. Hach, G. C. Hanrrison, L. Henselmeier, R. W. Schwant, and J. Matheewe Jr., lowa state coll., Jour, science 22, 110 (1947).
22. D. T. Sawyer, *Anal. Chem.*, **54**, 1720 (1982).
23. G. Kaupp and G. A. Russwel, *Chem. Ber.*, **101**, 1729 (1968).
24. F. Basolo, R. D. Jones, and D. A. Summerville, *Chem. Rev.*, **79**, 139 (1979).
25. A. V. Savitskii and V. I. Nelyubin, *J. General Chem. of the U.S.S.R.*, **49**, 2028 (1979).
26. R. S. Drago, J. P. Cannady, and K. A. Leslie, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6014 (1980).
27. R. S. Drago, B. B. Cordon, and R. P. Perito, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2903 (1985).
28. S. B. Kim, Ph. D. Thesis, University of East Anglia (1987).