

비수용매에서 이핵성 다섯자리 Schiff Base Cobalt(II) 및 Manganese(II) 착물들의 전기화학적 성질

趙奇衡* · 崔容國 · 李松周 · 徐成燮

전남대학교 자연과학대학 화학과

(1991. 11. 19 접수)

Electrochemical Properties of Pentadentate Binucleated Schiff Base Cobalt(II) and Manganese(II) Complexes in Nonaqueous Solvent

Ki-Hyung Chjo*, Yong-Kook Choi, Song-Ju Lee, and Seong-Seob Seo

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

Kwang Ju 500-757, Korea

(Received November 19, 1991)

요 약. 이핵성 다섯자리 Schiff base 착물계인 $\text{Co(II)}_2(\text{BSPP})(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Co(II)}_2(\text{BSPD})(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Mn(II)}_2(\text{BSPP})(\text{H}_2\text{O})_2$ 및 $\text{Mn(II)}_2(\text{BSPD})(\text{H}_2\text{O})_2$ 와 일핵성 다섯자리 Schiff base 착물계인 $\text{Co(II)}(\text{BSP})(\text{H}_2\text{O})$ 및 $\text{Mn(II)}(\text{BSP})(\text{H}_2\text{O})$ 들을 합성하였다. 이들 착물들의 조성을 원소분석, IR, UV-visible spectrum, T.G.A. 및 DSC 측정으로 알아보았다. 지지전해질용액 0.1 M의 TEAP-Py (-DMSO 및 -DMF)을 포함한 10 mM 착물용액에서 유리질 탄소전극을 사용한 순환전압전류법과 DPP법으로 전기화학적 성질을 측정된 결과 이핵성 cobalt(II) 및 manganese(II) 착물들은 $\text{M(III)}_2/\text{M(II)}_2$ 와 $\text{M(II)}_2/\text{M(I)}_2$ (M; Co 및 Mn)의 두 과정에서 일전자의 환원과정이 각각 두 단계 환원과정에서 네 단계로 일어나지만 일핵성 착물들은 $\text{M(III)}/\text{M(II)}$ 와 $\text{M(II)}/\text{M(I)}$ 의 두 과정에서 각각 한 단계 산화·환원과정으로 일어남을 알았다.

ABSTRACT. We synthesized a series of binuclear pentadentate Schiff base complexes such as $\text{Co(II)}_2(\text{BSPP})(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Co(II)}_2(\text{BSPD})(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Mn(II)}_2(\text{BSPP})(\text{H}_2\text{O})_2$ and $\text{Mn(II)}_2(\text{BSPD})(\text{H}_2\text{O})_2$, mononuclear pentadentate Schiff base complexes such as $\text{Co(II)}(\text{BSP})(\text{H}_2\text{O})$ and $\text{Mn(II)}(\text{BSP})(\text{H}_2\text{O})$. The composition of these complexes identified by IR, UV-visible spectrum, T.G.A., DSC, and elemental analysis. The electrochemical redox processes have been examined by cyclic voltammetry and differential pulse polarography with glassy carbon electrode in 0.1 M TEAP-Py (-DMSO and -DMF) as a supporting electrolyte solution. As a result of electrochemical measurements, the reduction processes for pentadentate binuclear Schiff base cobalt(II) and manganese(II) complexes occurred to four steps in $\text{M(III)}_2/\text{M(II)}_2$ and $\text{M(II)}_2/\text{M(I)}_2$ (M; Co, Mn) two processes through each two reduction steps with one electron, by contrast, the mononuclear pentadentate Schiff base cobalt(II) and manganese(II) complexes occurred to two steps in $\text{M(III)}/\text{M(II)}$ and $\text{M(II)}/\text{M(I)}$ (M; Co, Mn) two processes with one electron reduction steps.

서 론

Schiff base 리간드들의 전이금속(II) 착물들¹⁻⁷에서 케놀(-OH)이나 Schiff base(-CH=N-)의 질소들은 전이금속(II)들과 이온결합 및 배위결합함으로써 안정한 착물고리를 형성한다. Cobalt(II) 착물들⁸⁻¹¹은 산소분자와 가역적으로 결합하여 생체내에서 산소

운반체 및 유기화합물의 균일촉매 산화제로서 이용되고 이들 산화반응 메카니즘에 대한 연구와 착물들의 전기화학적 특성에 관한 연구가 요즈음 많이 이루어지고 있다. Olson과 Vasilevskis들¹²⁻¹⁴은 전이금속(II)의 cyclic amine 착물들의 플라로그래피법적 연구에서 금속(II)에서 금속(I)으로 환원된 금속

(I) 착물들이 안전하게 주어지는 것은 리간드와의 고리형성 특성임을 보고하였다. 또 이핵성 Schiff base의 전이금속(II) 착물로서 Pfeiffer¹은 N,N'-bis(salicylaldehyde)-*m*-phenylene diimine(SMPDH₂)와 N,N'-bis(salicylaldehyde)-*p*-phenylene diimine(SPPDH₂) 리간드들의 Cu(II) 및 Ni(II) 착물들의 X-ray 회절연구로 이들 구조가 이핵성인 *cis*-planar와 tetrahedral 사이의 중간구조임을 보고하였다. Hasty¹⁵은 Cu(II)₂(SMPD)₂, Ni(II)₂(SMPD)₂ 및 Cu(II)₂(SPPD)₂들의 이핵성착물의 자화율과 EPR 측정으로 여러 온도에서 magnetic exchange interaction 특성을 보고하였다. 이핵성 Cu(II) 및 Ni(II) 착물들^{16~22}의 전기화학적 성질과 특히 metalloprotein의 다핵성 금속을 포함한 redox 특성과 M(II)₂ → M(D)₂의 환원과정은 리간드에 따라서 일전자의 두 단계 환원과정과 두 전자의 한 단계 환원과정으로 일어남을 보고하고 있다.

전보^{26,27}에서 네자리 Schiff base 리간드인 SMPDH₂와 SPPDH₂들의 endogeneous bridging에 의한 이핵성 Cu(II), Ni(II) 및 Co(II) 착물들과 Mazureck^{23,24}의 방법으로 1,3-bis(salicylidene amino)propan-2ol(BSPH₂)의 다섯자리 schiff base 리간드인 Cu(II) 및 Ni(II) 일핵성 착물과 이들 일핵성 착물에 exogeneous bridging 원자를 갖는 pyrazole과 3,5-dimethyl pyrazole을 포함한 이핵성 착물들을 합성하여 비수용매인 N,N'-dimethyl formamide(DMF), dimethyl-sulfoxide(DMSO) 및 pyridine(Py)에서 일핵성과 이핵성 착물들의 전기화학적 특성을 순환전압전류(CV)법과 differential pulse polarography(DPP)법으로 알아보았다. 본보에서는 다섯자리 Schiff base 리간드인 BSPH₂의 일핵성인 cobalt(II) 및 manganese(II) 착물들과 이들 일핵성 착물에 exogeneous bridging 원자를 갖는 pyrazole과 3,5-dimethyl pyrazole을 포함한 이핵성 착물들을 합성하여 조성 및 DSC 측정으로 열역학적 성질과 비수용매에서 이들 일핵성과 이핵성 착물들의 전기화학적 특성을 CV법과 DPP법으로 알아보았다.

실 험

시약 및 기구

모든 시약들은 특급시약(Merck 및 Aldrich Co.제)들을 사용하였으며 비수용매²⁸로써 DMSO는 CaH₂를 가하여 감압증류하고 사용하기 전에 molecular sieve 5A(Aldrich Co.제)로 50시간 동안 말려서 사용하였으며 DMF와 Py들은 무수 CaO 및 KOH로 각각 탈수처리하여 두번 감압증류(65°C, 5 mmHg)한 것(수분함량 0.03% 이하)을 사용하였다. 지지전해질로써 tetra ethylammonium perchlorate(TEAP)²⁹는 사용하기 전에 70°C에서 감압전조시켜 0.1 M TEAP-Py, 0.1 M TEAP-DMSO 및 0.1 M TEAP-DMF 용액으로하여 실험하였다. C.H.N. 및 금속들의 원소 분석은 Yanaco-CHN coder MT-3과 A.A-spectrophotometer(Perkin Elmer, Model 603)을 사용하였으며, IR-spectrum은 IR-spectrophotometer(Schimidzu Model IR-430)로 KBr pellet을 만들어 측정하고, UV-visible spectrum 측정은 Hitachi 557 spectrophotometer로 측정하였으며, T.G.A. 및 DSC 측정은 Schimidzu DT-40을 사용하였다.

다섯자리 Schiff base 리간드의 일핵성 및 이핵성 cobalt(II)와 manganese(II) 착물들의 합성

다섯자리 Schiff base 리간드, 1,3-bis(salicylideneamino)propan-2ol(BSPH₂)는 Mazureck의 방법^{23,24}으로 salicylaldehyde(0.2 mol)와 1,3-diaminopropan-2ol(0.1 mol)을 메탄올에 용해 혼합하여 30~40분간 환류시키면 황적색 결정이 석출된다. 이를 걸러 메탄올로 재결정하여 사용하였다.

일핵성 Co(II)(BSP)(H₂O) (1a) 착물. BSPH₂ (0.005 mol)-메탄올 용액에 cobalt(II) nitrate 수용액(0.01 mol)을 가하여 1 N-KOH 용액으로 pH를 7.0~8.0으로 조절하여 24시간 동안 방치하면 녹색의 침전이 석출된다. 이를 걸러 메탄올로 씻고 80°C에서 진공 건조시켜 사용하였다.

이핵성 Co(II)₂(BSPP)(H₂O)₂ (2a) 착물. BSPH₂ (0.005 mol)와 pyrazole(0.005 mol)을 메탄올에 용해한 용액에 cobalt(II) nitrate 수용액(0.01 mol)을 가하여 저어주면서 1 N-KOH 용액으로 pH를 7.0~8.0으로 조절하여 24시간 동안 방치하면 황갈색의 침전이 석출된다. 이를 걸러 메탄올로 씻고 80°C에서 진공 건조시킨 것을 사용하였다.

이핵성 Co(II)₂(BSPD)(H₂O)₂ (3a) 착물. BSPH₂ (0.005 mol)와 3,5-dimethylpyrazole(0.005 mol)을 용

해한 메탄올 용액에 cobalt(II) nitrate 수용액(0.01 mol)을 가하여 저어주면서 1 N-KOH 용액으로 pH를 7.0~8.0으로 조절하여 24시간 동안 방치하면 녹색의 침전이 석출된다. 이를 걸러 메탄올로 씻고 80 °C에서 진공 건조시켜 사용하였다.

또한 일핵성 Mn(II)(BSP)(H₂O) (1b) 착물과 이핵성 Mn(II)₂(BSP)(H₂O)₂ (2b) 및 Mn(II)₂(BSPD)(H₂O)₂ (3b) 착물들은 위의 cobalt(II) 착물 합성방법에서 cobalt(II) nitrate 수용액(0.01 mol) 대신에 manganese(II) nitrate 수용액(0.01 mol)을 사용하여 합성하였다. 이 착물들의 원소분석, 수화물 함량, 수율 및 결정 색깔 등을 Table 1에 나타냈고 DSC 측정에 의한 열역학적 성질을 Table 2에 나타내었다. 또한 IR-spectrum 측정 자료를 Fig. 1(1a, 1b)와 2(2a, 2b)에 나타냈다.

순환전압 전류법과 DPP법에 의한 착물들의 전기화학적 고찰

순환전압 전류(CV)법에 의한 전기화학적 측정은 전보^{26,27}에서와 같이 작업전극은 평면형의 유리질 탄소전극(0.095 cm²)으로 사용하기 전에 0.05 μm alumina로 매번 측정할 때마다 연마하여 중류수로 씻은 후 말려서 사용하고 기준전극은 Ag/AgNO₃(0.1 M의 Py, DMSO 및 DMF)을 사용하였다. 이 전극의 SCE 전극에 대한 전위자료는 pyridine인 경우 +0.09 V, DMSO인 경우 +0.26 V 그리고 DMF인 경우에 +0.43 V이었으며 본 논문에서의 모든 전위자료는 이를 기준으로하여 환산한 값을 재현성 때문에 10 mV 범위내에서 평균값을 나타냈다. 전해 cell은 water jacket으로 된 실린더형을, 온도조절은 항온조(HAAKE)를 사용하여 수분에 의한 전기화학적 반응을 제거하기 위하여 molecular sieve 5A와 활성

alumina가 채워진 관을 부착시킨 cell을 진공장치에 연결하여 측정하였다. DPP(PAR 384-13 system of Model 235 polarography) 측정에서는 보조전극으로 백금전극과 SCE 기준전극을 사용하였으며 pulse amplitude는 -100 mV이며 작업전극과 지지전해질은 CV법과 같은 조작으로 측정하였으며 이들 측정 자료들을 Fig. 3~8에 나타내고 이들 결과를 종합하여 Table 3~5에 나타내었다.

결과 및 고찰

다섯자리 Schiff base 리간드의 일핵성 및 이핵성 cobalt(II)와 manganese(II) 착물들의 조성. 다섯자리 Schiff base 리간드인 BSPH₂와의 Co(II) 및 Mn(II) 착물들은 원소분석과 T.G.A. 분석(Table 1)으로 일수화물이 포함되는 일핵성 Co(II)(BSP)(H₂O) (1a)와 Mn(II)(BSP)(H₂O) (1b) 조성으로 주어진다. 이 착물들의 IR-spectrum (Fig. 1 (1a와 1b))에서 ν_{C-H}와 수화물에 의한 ν_{OH}가 3437(s.b)cm⁻¹와 3433(s.b)cm⁻¹에서 점차 나타나고 페놀의 ν_{OH}는 리간드의 ν_{OH}(3211(s)cm⁻¹)가 이온결합을 함으로써 3049(w)cm⁻¹의 단파수쪽으로 이동된다. Schiff base의 ν_{C=N}은 1622(s)~1636(s)cm⁻¹와 1601(s)cm⁻¹에서 나타나며 금속(II)과의 M(II)-N 및 M(II)-O (M; Co 및 Mn) 결합에 의한 신축진동 파수는 750(s)~758(m)cm⁻¹와 580(m)~590(s)cm⁻¹에서 나타난다. 이는 Martell²⁸이 네자리 Schiff base(2N, 2O)형의 금속(II) 착물에서 M(II)-N (650~850 cm⁻¹)와 M(II)-O (600~400 cm⁻¹)에서 주어진다고 제안한 것과 유사하다.

또한 이핵성 착물(2a, 2b, 3a 및 3b)들도 원소분

Table 1. Elemental analysis data of ligand, Cobalt(II) and manganese(II) complexes

Ligand and complexes	Metal(%)		C(%)		H(%)		N(%)		H ₂ O(%)		Yield(%)	Color
	Cal.	Foun.	Cal.	Foun.	Cal.	Foun.	Cal.	Foun.	Cal.	Foun.		
BSPH ₂ (C ₁₇ H ₁₇ O ₃ N ₂)			68.00	68.07	6.08	6.02	9.39	8.98	0		98.28	Yellow red
1a (C ₁₇ H ₁₇ O ₄ N ₂)Co(II)	15.83	15.89	54.84	54.21	4.60	4.19	7.53	7.02	4.84	5.01	89.50	Greenbrown
1b (C ₁₇ H ₁₇ O ₄ N ₂)Co(II)	14.92	14.25	55.44	54.89	4.65	4.45	7.61	7.59	4.89	4.71	94.38	Dark yellow
2a (C ₂₀ H ₂₂ O ₅ N ₄)Co(II) ₂	22.83	22.31	46.53	46.47	4.29	4.18	10.85	10.56	6.98	6.12	92.32	Yellow brown
2b (C ₂₀ H ₂₂ O ₅ N ₄)Co(II) ₂	21.62	20.94	47.26	47.08	4.36	4.11	11.02	10.38	7.09	8.21	88.30	Yellow green
3a (C ₂₂ H ₂₈ O ₅ N ₄)Co(II) ₂	21.65	21.09	48.54	47.34	4.81	4.64	10.29	10.10	6.62	7.38	89.72	Greenbrown
3b (C ₂₂ H ₂₈ O ₅ N ₄)Co(II) ₂	20.49	20.31	49.27	48.81	4.89	4.67	10.45	10.29	6.72	6.81	90.34	Yellow green

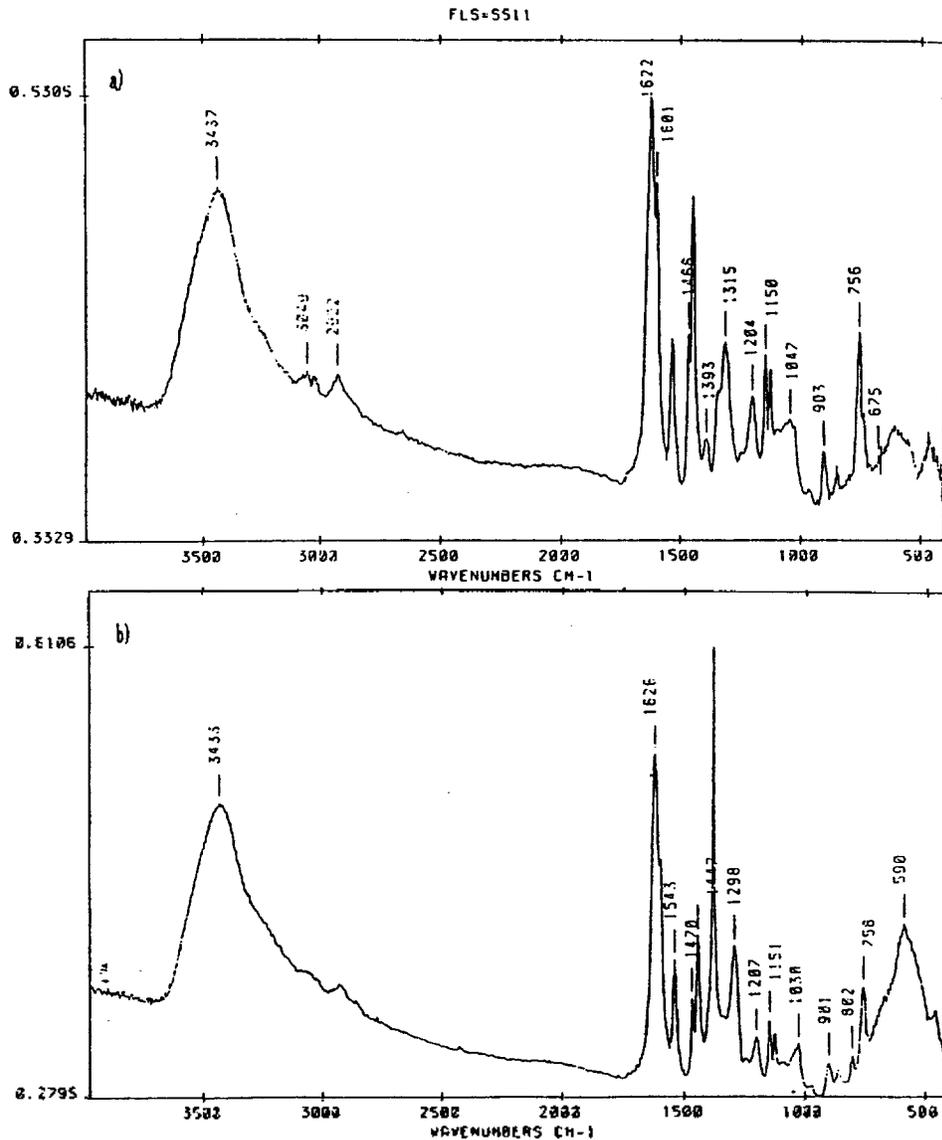


Fig. 1. Infrared absorption spectra of a) cobalt(II) (1a) and b) manganese(II) (1b) complexes.

석과 T.G.A. 분석(Table 1)으로 Co(II)₂(BSPP)(H₂O)₂, Mn(II)₂(BSPP)(H₂O)₂, Co(II)₂(BSPD)(H₂O)₂ 및 Mn(II)₂(BSPD)(H₂O)₂ 조성으로 주어지며 Fig. 2(2a 및 2b와 3a 및 3b는 비슷함)의 IR-spectrum에서 ν_{C-H}와 ν_{OH}(hydrate) 신축진동이 3425(s.b)~3435(s.b)cm⁻¹에서 나타나고 ν_{C-N}가 1643(s)~1626(s)cm⁻¹와 1601(s)~1601(sh)cm⁻¹에서 나타나며 M(II)-N가 758(s)~756(s)cm⁻¹에서, M(II)-O는 555(s)~581(s)cm⁻¹에서 나타난다.

UV-visible spectrum은 비수용매에서 이해성과 이해성 cobalt(II)와 manganese(II) 착물들에서 모두 λ_{max}가 260~304 nm(ε_{max}=0.05~3.5×10³)와 370~390 nm(ε_{max}=0.04~1.82×10³)에서 π-π* 및 d-n* 전하 전이흡수띠가 나타나지만 전보²⁷에서 Copper(II)의 이해성 착물에서 square-planar 구조(IR-spectrum의 ν_{OH}(3200 cm⁻¹) 과수와 500 nm 근방에서의 흡수파장은 나타나지 않는다.

이들 착물들의 DSC에 의한 열역학적 자료를 Ta-

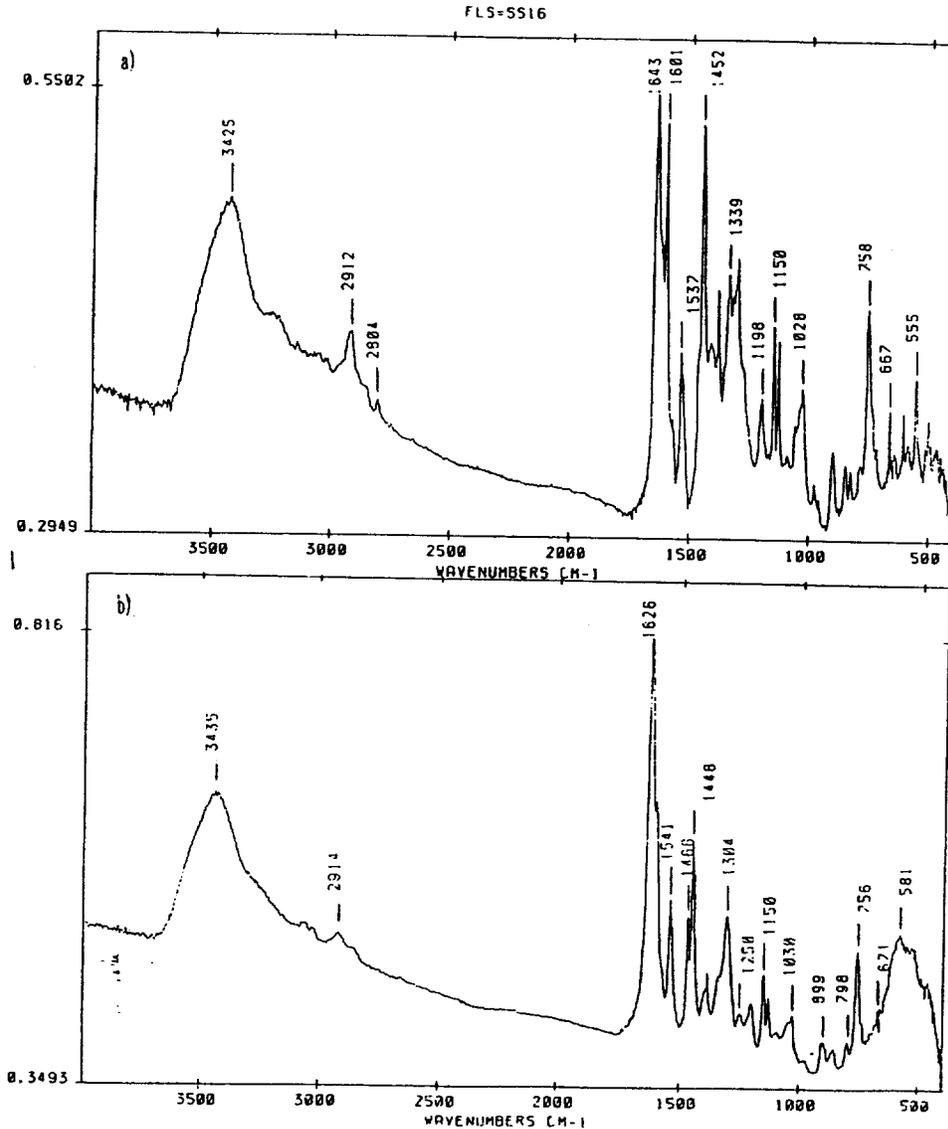


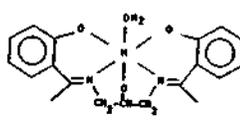
Fig. 2. Infrared absorption spectra of a) cobalt(II) (2a) and b) manganese(II) (2b) complexes.

ble 2에 나타냈다. 위 고찰에서 이들 착물의 구조는 Mazurek등²⁴이 일핵성인 $\text{Ni(II)(BSP)(H}_2\text{O)}$ 과 이핵성인 $\text{Ni(II)}_2\text{(BSPP)(H}_2\text{O)}_2$ 및 $\text{Ni(II)}_2\text{(BSPD)(H}_2\text{O)}_2$ 들의 착물 구조와 전보^{26,27}의 전기화학적 산화·환원 측정결과를 참조하여 다음과 같이 주어진다.

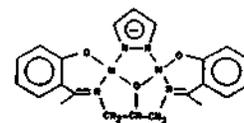
비수용매에서 일핵성 cobalt(II) 및 manganese(II) 착물들의 전기화학적 성질. 일핵성 착물인 $\text{Co(II)(BSP)(H}_2\text{O)}$ (1a)와 $\text{Mn(II)(BSP)(H}_2\text{O)}$ (1b)들의 수화물이 떨어지는 온도(135.3~135.8°C)에서 감압 전

Schematic Idealized Structure of Cobalt(III) and Manganese(III) Complexes

1. [M: a) Co(III), b) Mn(III)]



2. [M: a) Co(III), b) Mn(III)]



3. [M: a) Co(II), b) Mn(III)]

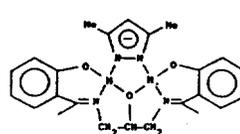


Table 2. Differential scanning calorimetric (D.S.C) data of cobalt(II) and manganese(II) complexes

Complexes	Temp. (°C)	ΔH (kcal/ mol)	ΔS (cal/ mole·K)	ΔG (kcal/ mol)
1a	135.8~155.9	2.997	7.20	-0.145
	331.1~347.8	5.174	8.50	-0.142
1b	135.3~150.7	1.966	4.70	-0.072
	294.4~337.6	3.553	6.00	-0.259
2a	130.8~166.8	2.24	5.30	-0.191
	325.1~341.1	4.07	6.70	-0.107
2b	134.0~164.1	3.495	8.30	-0.250
	314.0~342.0	5.009	8.50	-0.238
3a	134.5~171.1	3.684	8.70	-0.318
	327.1~349.2	5.692	9.30	-0.206
3b	135.3~159.9	3.768	9.00	-0.221
	320.8~347.1	7.257	12.00	-0.316

[Reference] UV-Visible spectra of 0.1 mM cobalt(II) and manganese(II) complexes in nonaqueous solvents

Complexes	Solvent	λ_{max} (nm)	ϵ ($\times 10^3$)	Conc. (mM)	
Co(II)(BSP)	Py	303, 388	0.60, 0.37	0.1	
	1a	DMSO	261, 396	1.37, 0.40	0.1
	DMF	268, 388	2.20, 0.32	0.1	
Mn(II)(BSP)	Py	305, 380	3.13, 1.82	0.1	
	1b	DMSO	260, 370	3.05, 1.30	0.1
	DMF	268, 380	3.50, 1.13	0.1	
Co(II)(BSPP)	Py	304, 388	2.25, 1.20	0.1	
	2a	DMSO	263, 370	3.50, 1.10	0.1
	DMF	270, 372	3.50, 1.12	0.1	
Mn(II)(BSPP)	Py	304, 386	0.50, 0.30	0.1	
	2b	DMSO	260, 390	1.20, 0.44	0.1
	DMF	268, 384	2.34, 0.44	0.1	
Co(II)(BSPD)	Py	304, 390	0.87, 0.50	0.1	
	1a	DMSO	261, 380	2.08, 0.35	0.1
	DMF	270, 388	2.50, 0.44	0.1	
Mn(II)(BSPD)	Py	304, 390	1.50, 0.94	0.1	
	1b	DMSO	260, 390	1.63, 0.70	0.1
	DMF	268, 380	2.70, 0.50	0.1	

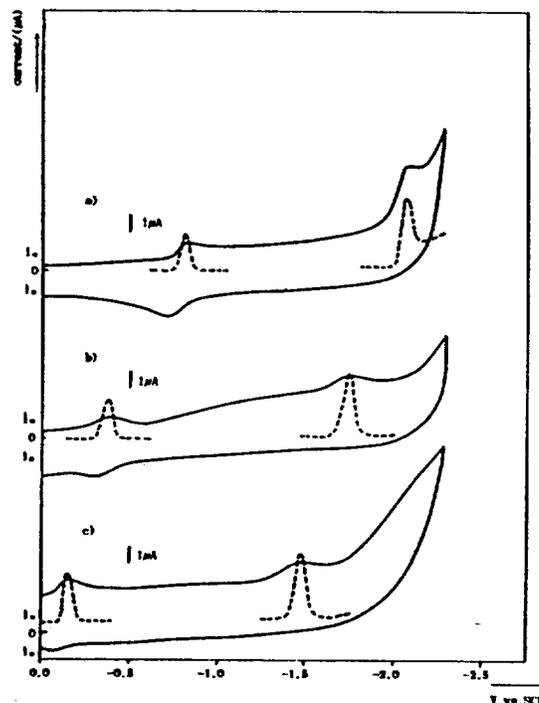


Fig. 3. Cyclic voltammogram (—) and differential pulse polarogram (---) of cobalt(II) complex (1a) in 0.1 M TEAP-Py(a), 0.1 M TEAP-DMSO(b) and 0.1 M TEAP-DMF(c) solution at scan rate was 50 mV/sec.

조시킨 다음 비수용매에서 지지전해질로서 0.1 M의 TEAP-Py (-DMSO 및 -DMF) 용액을 포함한 10 mM 착물용액의 scan rate 변화에 따른 순환전압전류 (CV)법과 DPP법에 의한 측정결과를 Fig. 3(1a)와 4 (1b) (scan rate 50 mV/s)에 나타내고 이들을 종합하여 Table 3에 나타냈다. Fig. 3에서 Co(II)(BSP)(L) (L; Py, DMSO 및 DMF)들은 첫단계 환원과정이 $E_{p1} = -0.80$ V, -0.38 V 및 -0.14 V에서 Co(III)/Co(II) 과정으로 일어나고 이의 couple인 산화과정이 $E_{p1} = -0.73$ V, -0.32 V 및 -0.07 V ($\Delta E = 60 \sim 70$ mV, $i_{pc}/i_{pa} = 1$, $i_{pc}/v^{1/2}$ 가 scan rate에 무관하게 0.21, 0.24 및 0.17로 일정한 값으로 주어지고 DPP법에서 $W_{1/2} = 92 \pm 1$ mV)에서 이들 산화-환원과정은 일전자의 가역적이고 확산지배적인 과정으로 일어난다. 두번째 과정인 Co(II)/Co(I) 환원과정도 $E_{p2} = -2.07$ V, -1.75 V 및 -1.47 V에서 $i_{pc}/v^{1/2}$ 가 일정함으로 확산지배적인 비가역적 과정이 DPP법의 $W_{1/2} = 92 \pm 1$ mV로써 대략 일전자가 관여한 것으로 볼 수 있다.

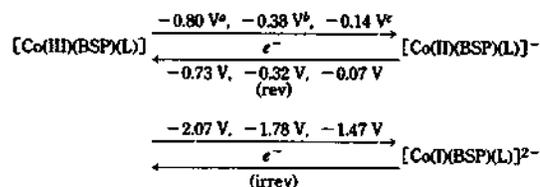
Table 3. Cyclic voltammetry and differential pulse polarography data of 10 mM mononuclear cobalt(II) (1a) and manganese(II) (1b) complexes in 0.1M TEAP-Py, 0.1M TEAP-DMSO and 0.1M TEAP-DMF Solution

Complexes	Solution	Scan rate	Process I						Process II				
			C. V			D. P. P.			C. V		D. P. P.		
			$-E_{pc1}^a$ (V vs. SCE)	$-E_{pc2}^a$ (V vs. SCE)	ΔE^b (mV)	i_{pc}/i_{pa}	$i_{pc}/v^{1/2}$ ($\mu\text{As}^{1/2}$ $\text{mV}^{-1/2}$)	$-E_{pc1}^c$ (V vs. SCE)	$W_{1/2}^c$ (mV)	$-E_{pc1}^d$ (V vs. SCE)	$i_{pc}/v^{1/2}$ ($\mu\text{As}^{1/2}$ $\text{mV}^{-1/2}$)	$-E_{pc2}^d$ (V vs. SCE)	$W_{1/2}^d$ (mV)
1a	Py	200	0.81	0.74					2.10				
		100	0.80	0.73	70	0.99	0.21	0.80	92	2.09	0.85	2.07	92
		50	0.80	0.73						2.07			
		20	0.80	0.73						2.05			
	DMSO	200	0.39	0.33						1.78			
		100	0.38	0.32	60	1.01	0.24	0.39	92	1.77	0.62	1.75	91
		50	0.38	0.32						1.75			
		20	0.37	0.31						1.75			
	DMF	200	0.14	0.07						1.48			
		100	0.14	0.07	70	1.02	0.17	0.14	93	1.48	0.20	1.48	93
		50	0.14	0.07						1.47			
		20	0.13	0.06						1.46			
1b	Py	200	0.76	0.70					2.13				
		100	0.75	0.69	60	0.97	0.06	0.76	93	2.11	1.41	2.10	92
		50	0.75	0.69						2.10			
		20	0.76	0.70						2.10			
	DMSO	200	0.41	0.35						1.77			
		100	0.40	0.34	60	0.98	0.20	0.40	92	1.77	0.51	1.76	92
		50	0.40	0.34						1.75			
		20	0.39	0.33						1.75			
	DMF	200	0.15	0.08						1.95			
		100	0.15	0.08	70	1.04	0.20	0.15	93	1.94	0.06	1.94	91
		50	0.14	0.07						1.94			
		20	0.14	0.07						1.93			

^apeak to peak separation, ^bthe values of $i_{pc}/v^{1/2}$ according to the various scan rate. ^cdetermined according to; R.A. Osteryong, *Anal. Chem.*, 1965, 37 (1934).

또한 Mn(II)(BSP)(L) 착물도 Fig. 4와 Table 3에서 첫단계 환원과정이 $E_{pc1} = -0.75$ V, -0.40 V 및 -0.14 V에서 Mn(III)/Mn(II) 과정으로 일어나고 이의 couple인 산화과정이 $E_{pa1} = -0.69$ V, -0.34 V 및 -0.07 V ($\Delta E = 60 \sim 70$ mV, $i_{pc}/i_{pa} = 1$, $i_{pc}/v^{1/2} = 0.06$, 0.20 및 0.20으로 일정하고 DPP법에 의한 $W_{1/2} = 92 \pm 1$ mV)에서 일전자의 가역적이고 확산지배적 산화환원과정이 일어남을 알 수 있다. 두번째 과정의 Mn(II)/Mn(I) 환원과정은 $E_{pc2} = -0.21$ V, -1.75 V 및 -1.94 V ($i_{pc}/v^{1/2} = 1.41$, 0.51 및 0.06으로 일정하고

DPP법의 $W_{1/2} = 92 \pm 1$ mV)에서 대략 일전자가 확산지배적인 비가역적 과정으로 일어남을 알 수 있고 용매에 의한 일렉성 착물들의 산화·환원과정은 일렉성 착물의 전기화학적 특성으로 일전자의 두단계 환원과정이 다음과 같이 일어남을 알 수 있다.



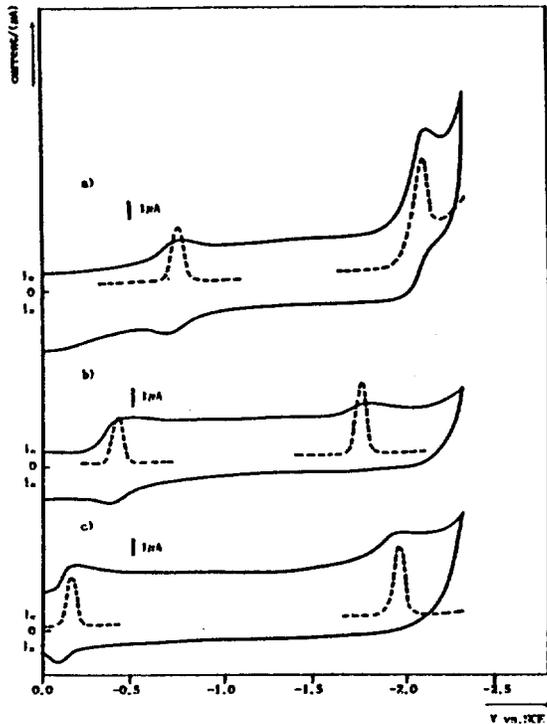


Fig. 4. Cyclic voltammogram (—) and differential pulse polarogram (----) of manganese(II) complex (1b) in 0.1 M TEAP-Py(a), 0.1 M TEAP-DMSO(b) and 0.1 M TEAP-DMF(c) solution at scan rate was 50 mV/sec.

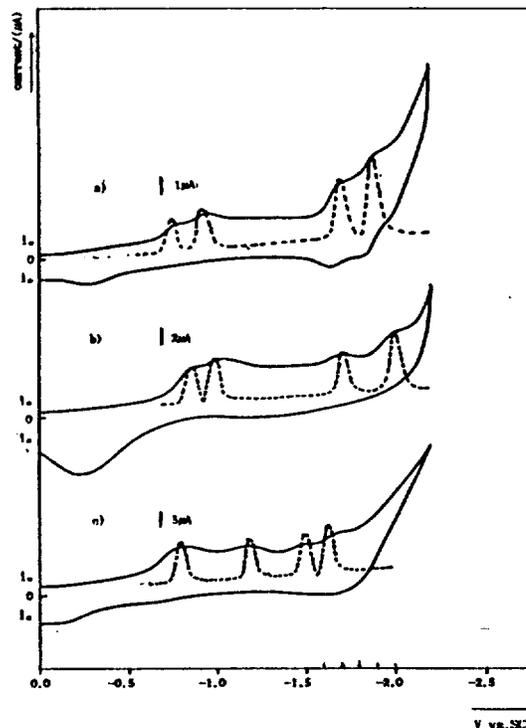
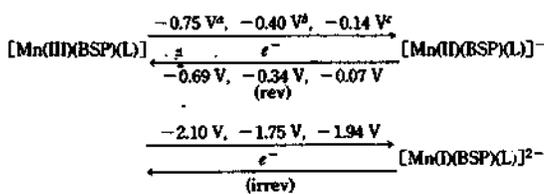


Fig. 5. Cyclic voltammogram (—) and differential pulse polarogram (----) of cobalt(II) complex (2a) in 0.1 M TEAP-Py(a), 0.1 M TEAP-DMSO(b) and 0.1 M TEAP-DMF(c) solution at scan rate was 50 mV/sec.



The values of redox potential for pentadentate mononuclear Schiff base cobalt(II) and manganese (II) complexes in 0.1 M TEAP-L solution. (where L: ^aPy, ^bDMSO and ^cDMF at scan rate 50 mV/s)

비수용매에서 이핵성 cobalt(II) 착물들의 전기화학적 성질. 위의 일핵성 착물에서와 같은 방법으로 이핵성 Co(II)₂(BSPP)(H₂O)₂ (2a)와 Co(II)₂(BSPD)(H₂O)₂ (3a)의 수화물이 떨어지는 온도(130.8~134.5 °C)에서 감압건조시킨 다음 비수용매에서 지지전해질로써 0.1 M의 TEAP-Py (-DMSO 및 -DMF) 용액의 10 mM 착물용액들의 scan rate의 변화에 대한

CV법과 DPP법에 의한 측정자료를 Fig 5(2a)와 6(3a)에 나타내고 이들을 종합하여 Table 4에 나타냈다.

Fig. 5(scan rate 50 mV/s)와 Table 4에서 이핵성 Co(II)₂(BSPP)(L) (L: Py, DMSO 및 DMF) 착물들은 첫째 과정에서 환원전위 E_{pc1a} = -0.75 V, -0.85 V 및 -0.79 V와 E_{pc1b} = -0.93 V, -0.99 V 및 -1.17 V에서 두단계 환원과정이 i_{pc}/v^{1/2}들이 scan rate에 무관하게 일정하고 DPP법에 의한 W_{1/2} = 91 ± 1 mV로써 일전자의 확산지배적인 비가역과정이 Co(III)₂/Co(III)Co(II)와 Co(III)Co(II)/Co(II)₂ 과정으로 연속적으로 두단계 환원이 일어나며 두번째 환원과정이 E_{pc2a} = -1.68 V, -1.69 V 및 -1.51 V 및 E_{pc2b} = -1.88 V, -1.99 V 및 -1.61 V에서 i_{pc}/v^{1/2}이 일정하고 W_{1/2} = 92 ± 1 mV로써 확산지배적이고 비가역적으로 일전자의 연속적인 두단계 환원이 일어나지만 0.1 M TEAP-Py 지지전해질 용액에서 E_{pc2a}와 E_{pc2b}의 산화전위가 -1.62 V와 -1.81 V(i_{pc2}/i_{pc1} = 1.10, ΔE =

Table 4. Cyclic voltammetry and differential pulse polarography data of 10 mM binuclear cobalt(II) (2a, 3a) complexes in 0.1M TEAP-Py (0.1M TEAP-DMSO and 0.1M TEAP-DMF) solution

Complexes	Solution	Process I						Process II					
		C. V.			D. P. P.			C. V.			D. P. P.		
Scan rate	$-E_{pa1}^a - E_{pc1}^b$ (V vs. SCE)	$-E_{pa1}^a - E_{pc1}^b$ (V vs. SCE)	$i_p/v^{1/2}$ ($\mu\text{A s}^{1/2} \text{mV}^{-1/2}$)	i_p/i_{pa}	$-E_{pa2}^a - E_{pc2}^b$ (V vs. SEC)	$W_{1/2}^c$ (mV)	$-E_{pa1}^a - E_{pc1}^b$ (V vs. SEC)	$-E_{pa2}^a - E_{pc2}^b$ (V vs. SEC)	$i_p/v^{1/2}$ ($\mu\text{A s}^{1/2} \text{mV}^{-1/2}$)	i_p/i_{pa}	$-E_{pa2}^a - E_{pc2}^b$ (V vs. SEC)	$W_{1/2}^c$ (mV)	
2a	Py	200	0.76	0.95				1.69	1.63	1.89	1.82		
		100	0.76	0.95				1.69	1.63	1.89	1.82		
		50	0.75	0.93	0.18 ^d	0.41 ^d	0.75	0.92	1.68	1.62	1.88	1.81	1.10
		20	0.75	0.93					1.68	1.62	1.87	1.80	
	DMSO	200	0.86	0.99				1.71		2.00			
		100	0.85	0.99				1.71		2.00			
		50	0.85	0.99	0.54	0.45	0.84	0.97	1.69	1.99	1.70	1.99	0.92
		20	0.84	0.97					1.69	1.99			
DMF	200	0.81	1.19				1.51		1.63				
	100	0.80	1.17				1.51		1.61				
	50	0.79	1.17	3.80	3.62	0.80	1.18	1.51	1.61	4.56	5.18	1.60	
	20	0.79	1.17					1.50	1.61			0.92	
3a	Py	200	0.47	0.27	0.79			1.18		2.16	1.89		
		100	0.47	0.27	0.79			1.18		2.14	1.85		
		50	0.46	0.26	0.77	0.78	0.59	1.10	0.45	0.76	2.15	1.85	0.64
		20	0.46	0.26	0.77					1.17	2.13	1.84	1.01
	DMSO	200	0.45	0.57				2.29		2.35			
		100	0.45	0.56				2.27		2.35			
		50	0.44	0.55	0.28	0.59	0.44	0.55	2.27	2.34	2.54	2.40	2.27
		20	0.44	0.55					2.26	2.34			2.34
DMF	200	0.44	0.15	0.72	0.32		2.16	1.85	2.31	2.05			
	100	0.43	0.14	0.72	0.32		2.16	1.85	2.31	2.05			
	50	0.43	0.14	0.72	0.32	0.65	0.68	0.90	0.43	2.06	2.06	0.80	
	20	0.42	0.15	0.13	0.31			2.14	1.84	2.29	2.04	2.15	

^a E_{pa1}^a = the first peak potential of the process I reduction, ^b E_{pc1}^b = the second peak potential of the process I reduction, ^cthe values of $i_p/v^{1/2}$ at E_{pa1}^a according to the various scan rate, ^dthe values of $i_p/v^{1/2}$ at E_{pc1}^b according to the various scan rate, ^edetermined according to; R.A. Osteryng, *Anal. Chem.*, 1965, 37 (1634), E_{pa2}^a = the first peak potential of the process II reduction, ^f E_{pc2}^b = the second peak potential of the process II reduction, ^gthe values of $i_p/v^{1/2}$ at E_{pa2}^a according to the various scan rate, ^hthe values of $i_p/v^{1/2}$ at E_{pc2}^b according to the various scan rate.

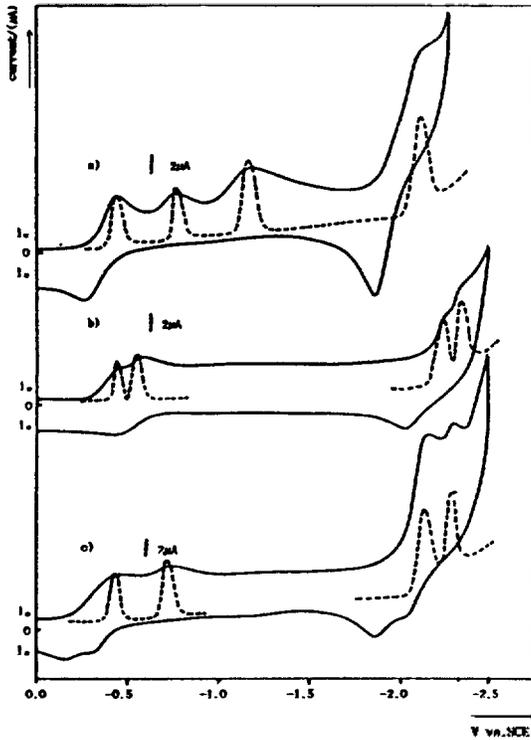


Fig. 6. Cyclic voltammogram (—) and differential pulse polarogram (----) of cobalt(II) complex (3a) in 0.1M TEAP-Py(a), 0.1M TEAP-DMSO(b) and 0.1M TEAP-DMF(c) solution at scan rate was 50 mV/sec.

60~70 mV)에서 일전자가 가역적으로 산화환원 과정이 일어나고 있다. 또한 Fig. 6(scan rate 50 mV/s)와 Table 4에서 이핵성인 $\text{Co(II)}_2(\text{BSPD})(\text{L})_2$ (L; Py, DMSO 및 DMF) 착물들도 0.1M TEAP-Py 지지 전해질 용액에서 첫째 과정은 $E_{pc1a} = 0.46 \text{ V}$ ($E_{pa1a} = -0.26 \text{ V}$, $\Delta E \approx 200 \text{ mV}$, $i_{pc1}/i_{pa1} \approx 1.10$, $i_{pc1}/v^{1/2} \approx 0.78$, $W_{1/2} = 92 \text{ mV}$)에서 일전자가 증가역적이고, 확산지배적인 환원과정으로 일어나고 $E_{pc1b} = -0.77 \text{ V}$ 에서 비가역적으로 두단계 환원과정이 연속적으로 일어난다. 두번째 단계에서 $E_{pc2a} = -1.17 \text{ V}$ 에서 비가역적이고 $E_{pc2b} = -2.15 \text{ V}$ ($E_{pa2b} = -1.85 \text{ V}$, $\Delta E \approx 300 \text{ mV}$, $i_{pc2}/i_{pa2} \approx 1.01$, $i_{pc2}/v^{1/2} = 1.57$)에서 증가역적인 일전자의 확산지배적이고 두 연속적인 환원과정이 일어난다.

0.1M TEAP-DMSO 지지전해질 용액에서 $E_{pc1a} = -0.44 \text{ V}$ 와 $E_{pc1b} = -0.55 \text{ V}$ 에서 일전자의 비가역적이고 확산지배적인 두단계 환원과정이 일어난다

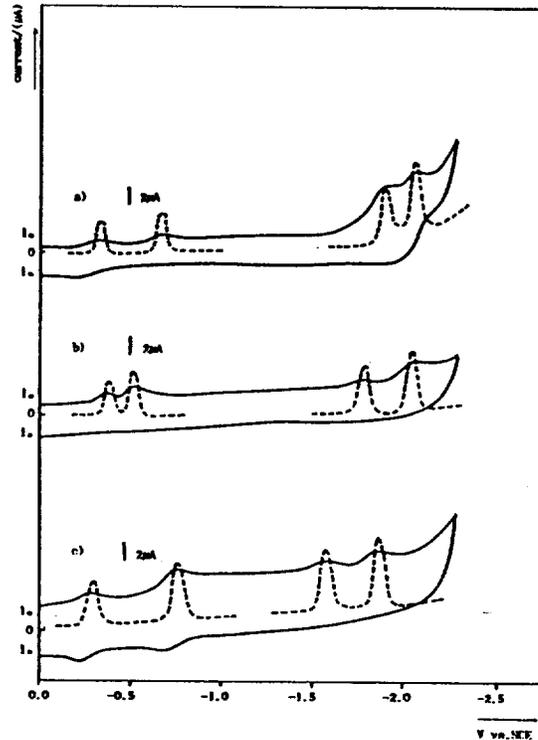


Fig. 7. Cyclic voltammogram (—) and differential pulse polarogram (----) of manganese(II) complex (2b) in 0.1M TEAP-Py(a), 0.1M TEAP-DMSO(b) and 0.1M TEAP-DMF(c) solution at scan rate was 50 mV/sec.

두번째 단계에서도 $E_{pc2a} = -2.27 \text{ V}$ 와 $E_{pc2b} = -2.34 \text{ V}$ 에서 일전자의 비가역적이고 확산지배적인 두 연속 환원과정이 일어난다.

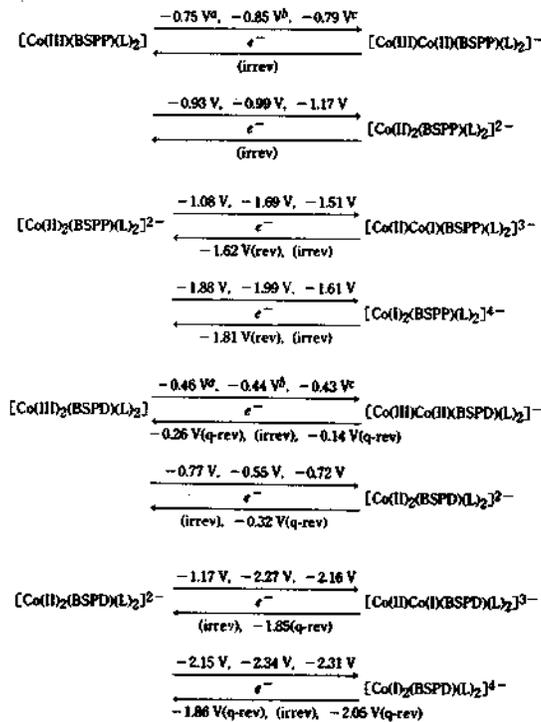
0.1M TEAP-DMF 지지전해질 용액에서는 첫과정에서 $E_{pc1a} = -0.43 \text{ V}$ ($E_{pa1a} = -0.14 \text{ V}$)와 $E_{pc1b} = -0.72 \text{ V}$ ($E_{pa1b} = -0.32 \text{ V}$, $\Delta E = 290 \sim 300 \text{ mV}$, $i_{pc}/i_{pa} = 1.10 \sim 0.90$, $i_{pc}/v^{1/2} = 0.65 \sim 0.68$, $W_{1/2} = 91 \text{ mV}$)에서 증가역적인 일전자의 확산지배적인 환원과정이 연속적으로 일어나고 두번째 단계에서도 $E_{pc2a} = -2.16 \text{ V}$ ($E_{pa2a} = -1.85 \text{ V}$, $\Delta E = 310 \text{ mV}$, $i_{pc}/i_{pa} = 1.50$, $i_{pc}/v^{1/2} = 2.06$, $W_{1/2} = 92 \text{ mV}$)에서 증가역적이고 일전자의 확산지배적인 과정과 $E_{pc2b} = -2.31 \text{ V}$ ($E_{pa2b} = -2.05 \text{ V}$, $\Delta E = 260 \text{ nm}$, $i_{pc}/i_{pa} = 0.80$, $i_{pc}/v^{1/2} = 2.06$, $W_{1/2} = 92 \text{ mV}$)에서의 증가역에 가까운 비가역적인 일전자의 확산지배적인 환원과정이 두단계로 일어난다. 이와 같은 고찰에서 이핵성 $\text{Co(III)}_2(\text{BSPD})(\text{L})_2$ 와 $\text{Co(III)}_2(\text{BSPD})(\text{L})_2$ 착물들의 전기화

Table 5. Cyclic voltammetry and differential pulse polarography data of 10 mM binuclear manganese(II) (2b, 3b) complexes in 0.1M TEAP-Py (0.1M TEAP-DMSO and 0.1M TEAP-DMF) solution

Complexes	Solution	Scan rate	Process I						Process II										
			C. V.			D. P. P.			C. V.			D. P. P.							
			$-E_{pa1}$	$-E_{pc1}$	$-E_{pc1} - E_{pa1}$	i_{pa1}/i_{pc1}	i_{pa1}/i_{pc1}	i_{pa1}/i_{pc1}	$-E_{pa2}$	$-E_{pc2}$	$-E_{pc2} - E_{pa2}$	i_{pa2}/i_{pc2}	i_{pa2}/i_{pc2}	i_{pa2}/i_{pc2}	$-E_{pa1}$	$-E_{pc1}$	$-E_{pc1} - E_{pa1}$	i_{pa1}/i_{pc1}	i_{pa1}/i_{pc1}
2b	Py	200	0.34	0.21	0.67	0.05	0.05	0.98	0.34	0.67	92	1.90	2.09	2.09	0.18*	0.42	1.91	2.09	93
		100	0.34	0.21	0.67							1.90	2.09	2.09					
		50	0.33	0.20	0.67							1.90	2.08	2.08					
		20	0.32	0.19	0.65							1.89	2.07	2.07					
	DMSO	200	0.41	0.54								1.80	2.06	2.06					
		100	0.39	0.53								1.80	2.04	2.04					
		50	0.39	0.53								1.78	2.03	2.03					
		20	0.39	0.52								1.78	2.04	2.04					
	DMF	200	0.30	0.22	0.79	0.90	0.08	0.10	0.39	0.52	92	1.59	1.88	1.88					
		100	0.28	0.20	0.77	0.68						1.59	1.88	1.88					
		50	0.27	0.20	0.77	0.68	0.04	0.24	1.01	0.26	91	1.57	1.87	1.87					
		20	0.27	0.19	0.77	0.68						1.57	1.87	1.87					
3b	Py	200	0.37	0.22	0.82	0.66	0.28	0.84	1.01	0.36	92	1.99	2.21	2.21					
		100	0.37	0.22	0.81	0.67						1.98	2.20	2.20					
		50	0.35	0.21	0.80	0.66	0.28	0.84	1.01	0.36	92	1.97	2.20	2.20					
		20	0.35	0.21	0.80	0.66						1.97	2.20	2.20					
	DMSO	200	-0.01	0.15	0.38	0.32						1.61	0.51	1.93	1.85				
		100	-0.01	0.15	0.38	0.32	1.02					1.60	0.50	1.91	1.84				
		50	-0.02	0.16	0.37	0.31	0.04	0.08	0.98	-0.02	93	1.59	0.50	1.91	1.83				
		20	-0.04	0.17	0.35	0.29						1.59	0.50	1.90	1.82				
	DMF	200	0.15	0.42								1.64	1.87	1.87					
		100	0.15	0.42								1.63	1.86	1.86					
		50	0.14	0.41			0.24	0.31	0.14	0.41	92	1.62	1.85	1.85					
		20	0.14	0.41								1.62	1.85	1.85					

¹ E_{pa1} = the first peak potential of the process I reduction. ² E_{pc1} = the second peak potential of the process I reduction. ³The values of i_{pa1}/i_{pc1} at E_{pa1} according to the various scan rate. ⁴The values of i_{pa1}/i_{pc1} at E_{pc1} according to the various scan rate. ⁵determined according to: R.A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 1965, 37 (1634). ⁶ E_{pa2} = the first peak potential of the process II reduction. ⁷ E_{pc2} = the second peak potential of the process II reduction. ⁸The values of i_{pa2}/i_{pc2} according to the various scan rate. ⁹The values of i_{pa2}/i_{pc2} at E_{pa2} according to the various scan rate.

학적 산화·환원과정은 일핵성 착물과는 다르게 두 과정에서 각각 두단계의 연속된 환원과정이 다음과 같이 용매에 따라서 다르게 일어남을 알 수 있었다.



The values of redox potential for pentadentate mononuclear Schiff base cobalt(II) and manganese (II) complexes in 0.1M TEAP-L solution. (where L; 'Py, 'DMSO' and 'DMF at scan rate 50 mV/s)

비수용매에서 이핵성 manganese(II) 착물들의 전기화학적 성질. 위 일핵성 착물에서와 같은 방법으로 이핵성인 Mn(II)₂(BSPP)(H₂O)₂ (2b)와 Mn(II)₂(BSPD)(H₂O)₂ (3b) 착물들의 수화물이 떨어지는 온도(134.0~135.3°C)에서 감압전조시킨 다음 비수용매에서 지지전해질로써 0.1M의 TEAP-Py-(DMSO 및 DMF) 용액의 10 mM 착물용액에서 scan rate 변화에 따른 CV법과 DPP법에 의한 측정자료를 Fig. 7 (2b)과 8(3b)에 나타내고 이들을 종합하여 Table 5에 나타냈다.

Fig. 7(scan rate 50 mV/s)과 Table 5에서 이핵성 Mn(II)₂(BSPP)(L) (L; Py, DMSO 및 DMF) 착물들은 첫과정의 첫단계에서 0.1M TEAP-Py 지지전해질 용액에서 E_{pc1a} = -0.33 V(E_{pa1a} = -0.20 V, ΔE =

130 mV, i_{pc}/i_{pa} = 0.98, W_{1/2} = 92 mV, i_{pc}/v^{1/2}가 일정)에서 증가역적인 일전자의 확산지배적인 과정과 두 번째 단계의 E_{pc1b} = -0.67 V에서 비가역적인 두 연속된 환원과정이 일어난다. 또 두번째 과정의 첫단계의 E_{pc2a} = -1.90 V 및 두번째 단계의 E_{pc2b} = -2.08 V에서 일전자의 비가역적이고 확산지배적인 두 환원과정이 일어남을 볼 수 있다. 0.1M TEAP-DMSO 용액에서는 첫 과정에서 E_{pc1a} = -0.39 V와 E_{pc1b} = -0.53 V의 두 연속된 비가역적이고 확산지배적인 일전자의 환원과정이 일어나고, E_{pc2a} = -1.78 V와 E_{pc2b} = -2.03 V의 두번째 과정에서도 두 단계의 연속된 환원이 일전자의 비가역적이고 확산지배적인 환원과정으로 일어난다. 0.1M TEAP-DMF 지지전해질 용액에서는 E_{pc1a} = -0.27 V(E_{pa1a} = -0.20 V)와 E_{pc1b} = -0.77 V(E_{pa1b} = -0.69 V)에서 i_{pc}/i_{pa} = 0.98~1.01이고 i_{pc}/v^{1/2} = 0.04 및 0.24, W_{1/2} = 91 mV이므로 가역적인 일전자의 두단계 환원과정이 확산지배적으로 일어나며 두번째 과정에서 E_{pc2a} = -1.57 V와 E_{pc2b} = -1.87 V에서 연속적인 두단계 환원과정이 비가역적이고 확산지배적으로 일어난다.

Fig. 8(scan rate 50 mV/s)와 Table 5에서 이핵성인 Mn(II)₂(BSPD)(L)₂ (L; Py, SMDO 및 DMF) 착물들의 전기화학적 성질은 0.1M TEAP-Py 지지전해질 용액에서 첫 과정의 E_{pc1a} = -0.35 V(E_{pa1a} = -0.21 V)와 E_{pc1b} = -0.80 V(E_{pa1b} = -0.66 V)(ΔE = 140 mV, i_{pc}/i_{pa} = 0.95~1.01, i_{pc}v^{1/2} = 0.28 및 0.84이고 E_{1/2} = 92 mV)에서 일전자의 두단계 환원과정이 증가역적이고 확산지배적으로 일어나며 두번째 과정의 E_{pc2a} = -1.97 V와 E_{pc2b} = -2.20 V에서 비가역적으로, 또 두단계 환원이 확산지배적으로 일어난다.

0.1M TEAP-DMSO 용액에서는 첫 과정에서 E_{pc1a} = +0.02 V(E_{pa1a} = +0.16 V)와 E_{pc1b} = -0.37 V(E_{pa1b} = 0.31 V)(ΔE = 180~60 mV, i_{pc}/i_{pa} = 1.02~0.98, i_{pc}/v^{1/2} = 0.04 및 0.08, E_{1/2} = 93 mV)에서 증가역적 및 가역적이며 일전자의 연속적인 두단계의 환원과정, E_{pc2a} = -1.59 V(E_{pa2a} = -0.50 V)와 E_{pc2b} = -1.91 V(E_{pa2b} = -1.83 V)(ΔE = 100~80 mV, W_{1/2} = 93 mV, i_{pc}/i_{pa} = 1.01 및 0.98)에서 일전자가 확산지배적이고 가역적으로 두단계 환원과정이 연속적으로 일어난다. 0.1M-DMF 지지전해질 용액에서도 E_{pc1a} = -0.14 V와 E_{pc1b} = -0.41 V에서 두단계 비가역적이고

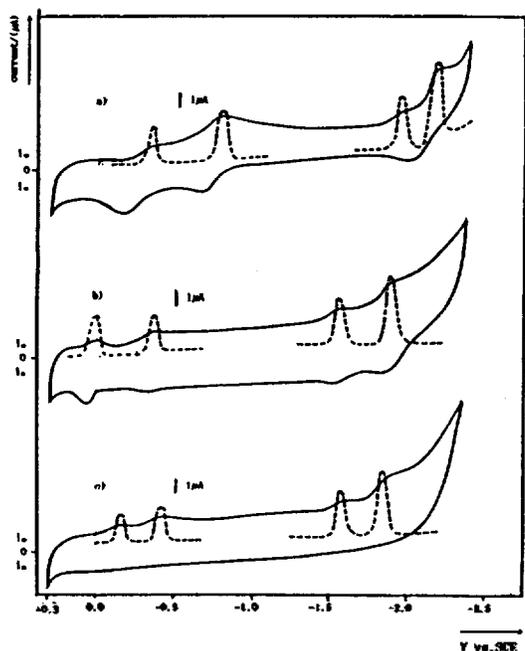
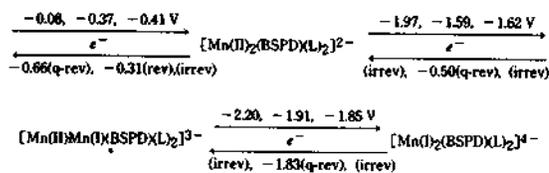
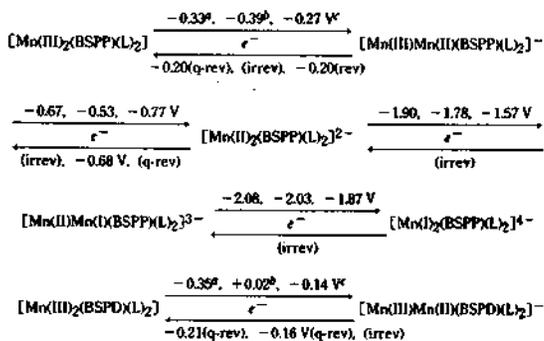


Fig. 8. Cyclic voltammogram (—) and differential pulse polarogram (---) of manganese(II) complex (3b) in 0.1 M TEAP-Py(a), 0.1 M TEAP-DMSO(b) and 0.1 M TEAP-DMF(c) solution at scan rate was 50 mV/sec.

확산지배적인 환원과정이 일어나며 두번째 과정에서는 $E_{pc2a} = -1.62$ V와 $E_{pc2b} = -1.85$ V에서 비가역적이고 확산지배적인 일전자의 환원과정이 일어난다.

위와 같은 고찰에서 이핵성인 $Mn(II)_2(BSPD)(L)_2$ 와 $Mn(II)_2(BSPD)(L)_2$ 착물들도 이핵성 Cobalt(II) 착물들과 같이 전기화학적 산화·환원과정은 이핵성 착물들의 특성인 두 과정에서 두단계 환원과정이 네단계 과정으로 다음과 같이 용매에 따라서 다르게 일어남을 알 수 있었다.



The values of redox potential for pentadentate mononuclear Schiff base cobalt(II) and manganese(II) complexes in 0.1 M TEAP-L solution. (where L; ^aPy, ^bDMSO and ^cDMF at scan rate 50 mV/s)

본 연구는 교육부 기초과학육성연구비의 지원에 의하여 이루어졌음을 밝히고 이에 감사드립니다.

인용문헌

- (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).
- M. Yamaguchi, *J. Chem. Soc. Japan*, **74**, 26 (1954).
- Y. Muto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 9, 1242 (1960).
- K. Ozima, *J. Chem. Soc. Japan*, **88**, 3, 329 (1967).
- K. Isagai, *ibid.*, **83**, 4, 447 (1962).
- (a) T. Tanaka, *ibid.*, **83**, 11, 1179 (1962); (b) T. Tanaka, *ibid.*, **81**, 7, 1014 (1960).
- K. H. Chjo, *J. Korean Chem. Soc.*, **18**, 3, 194 (1974).
- T. G. Appleton, *J. Chem. Educ.*, **54**, 7, 443 (1977).
- C. Floriani and F. Calderrazzo, *J. Chem. Soc.*, (A), 964 (1969).
- K. D. Janes, D. A. Summervills, and F. Basolo, *Chem. Rev.*, **79**, 139 (1979).
- A. Nishinaga and H. Tomita, *J. Mol. Catal.*, **7**, 179 (1989).
- D. C. Olson and J. Vasilevskis, *Inorg. Chem.*, **8**, 1611 (1969).
- D. C. Olson and J. Vasilevskis, *ibid.*, **10**, 463 (1971).
- J. Vasilevskis and D. C. Olson, *ibid.*, **10**, 1228 (1971).
- E. F. Hasty, H. J. Wilson, and D. W. Handriskso, *Inorg. Chem.*, **17**, 7, 1834 (1979).
- M. Kodama, Y. Fujii, and M. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1729 (1972).
- M. Kodama, *ibid.*, **48**, 3133 (1975).

18. D. F. Averill and R. F. Broman, *Inorg. Chem.*, **17**, 3389 (1979).
19. W. M. Coleman, R. K. Boggess, J. W. Hughes, and L. T. Taylor, *ibid.*, **20**, 700 (1981).
20. W. M. Coleman, R. K. Boggess, J. W. Hughes, and L. T. Taylor, *ibid.*, **20**, 1253 (1981).
21. J. R. Bradbury, G. R. Hanson, A. M. Bond, and A. G. Wedd, *ibid.*, **23**, 844 (1984).
22. J. J. Grezybowski, P. H. Merrell, and F. L. Urach, *Inorg. Chem.*, **17**, 11, 3078 (1978).
23. (a) W. Mazurek, K. J. Berry, and K. S. Murray, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **21**, 3071 (1982); (b) G. D. Fallon, W. Mazurek, K. S. Murray, and M. J. Connor, *Inorg. Chim. Acta*, **96**, L, 53 (1985); (c) W. Mazurek and B. J. Kennedy, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **24**, 3528 (1985).
24. W. Mazurek and A. H. Bond, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **25**, 906~915 (1986).
25. D. D. Perrin, W. L. Armargo, and D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2 edition, peamon, press Ltd.
26. K. H. Chjo, *et al.*, *J. Korean Chem. Soc.*, **3**, 1, 24 (1991).
27. K. H. Chjo, *et al.*, *These Collection of Chonnam Univ.*, **35**, 19 (1990).
28. J. C. Duff, *J. Chem. Soc.*, **547** (1941).
29. K. Ueno and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1270 (1956).