

## 비수용매에서 이핵성 네자리 Schiff Base Cobalt(II), Nickel(II) 및 Copper(II) 착물들의 전기화학적 성질 (제 5보)

趙奇衡\* · 崔容國 · 李松周 · 金繼泳 · 林采坪  
전남대학교 자연과학대학 화학과  
(1992. 4. 15 접수)

### Electrochemical Properties of Binuclear Tetradentate Schiff Base Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Complexes in Nonaqueous Solvents. (V)

Ki-Hyung Chjo\*, Yong-Kook Choi, Song-Ju Lee, Chan-Young Kim,  
and Chae-Pyeong Rim

Department of Chemistry, College of Natural Science, Chonnam National University,  
Kwang-ju 500-757, Korea  
(Received April 15, 1992)

**요 약.** 이핵성 네자리 Schiff base의 cobalt(II), nickel(II) 및 copper(II) 착물인  $[\text{Co(II)}_2(\text{TSBP})(\text{L})_4]$ ,  $[\text{Ni(II)}_2(\text{TSBP})(\text{L})_4]$  및  $[\text{Cu(II)}_2(\text{TSBP})]$  (TSBP: 3,3',4,4'-tetra(salicylidene imino)-1,1'-biphenyl, L: Py, DMSO 및 DMF)들을 합성하여 원소분석, IR-spectrum, UV-visible spectrum, T.G.A. 및 D.S.C.를 측정하여 이핵성 착물로 주어짐을 확인하였다. 지지전해질로서 0.1M TEAP-L (L; Py, DMSO 및 DMF)에서 1 mM-착물용액의 순환전압-전류법과 D.P.P.법으로 전기화학적 성질을 측정된 결과 이핵성 cobalt(II) 착물은 일전자의 확산 지배적인 두단계의 산화-환원과정이  $\text{Co(III)}_2 \xrightarrow{e^-} \text{Co(III)Co(II)} \xrightarrow{e^-} \text{Co(II)}_2 \xrightarrow{e^-} \text{Co(II)Co(I)} \xrightarrow{e^-} \text{Co(I)}_2$  으로 일어나고 이핵성 nickel(II) 및 copper(II) 착물들은 일전자의 확산지배적인 두단계의 산화-환원과정이  $\text{M(II)}_2 \xrightarrow{e^-} \text{M(II)M(I)} \xrightarrow{e^-} \text{M(I)}_2$  (M: Ni 및 Cu)으로 일어남을 알았다.

**ABSTRACT.** We synthesized the binuclear tetradentate Schiff base cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes such as  $[\text{Co(II)}_2(\text{TSBP})(\text{L})_4]$ ,  $[\text{Ni(II)}_2(\text{TSBP})(\text{L})_4]$  and  $[\text{Cu(II)}_2(\text{TSBP})]$  (TSBP: 3,3',4,4'-tetra(salicylideneimino)-1,1'-biphenyl, L: Py, DMSO and DMF). We identified the binucleated structure of these complexes by elemental analysis, IR-spectrum, UV-visible spectrum, T.G.A. and D.S.C.

According to the results for cyclic voltammogram and differential pulse polarogram of 1 mM complexes in nonaqueous solvents included 0.1M TEAP-L (L; Py, DMSO and DMF) as supporting electrolyte, it was found that diffusionally controlled redox processes of four steps through with one electron for binucleated Schiff base Cobalt(II) complex was  $\text{Co(III)}_2 \xrightarrow{e^-} \text{Co(III)Co(II)} \xrightarrow{e^-} \text{Co(II)}_2 \xrightarrow{e^-} \text{Co(II)Co(I)} \xrightarrow{e^-} \text{Co(I)}_2$  and two steps with one electron for Nickel(II) and Copper(II) complexes were  $\text{M(II)}_2 \xrightarrow{e^-} \text{M(II)M(I)} \xrightarrow{e^-} \text{M(I)}_2$  (M; Ni and Cu) in nonaqueous solvents.

#### 서 론

네자리 Schiff base 리간드와 전이금속(II)들과의 착물에 관한 연구<sup>1-7</sup>는 이미 많이 연구되고 있다. 이들에서 케놀의 -OH기나 Schiff base로서 -CH=N-의 질소들은 금속과 이온결합 및 배위결합으로

고리를 형성한다.

Cobalt(II)착물들<sup>8-11</sup>은 산소분자와 가역적으로 결합하여 생체내에서 산소운반체 및 유기화합물들의 균일촉매 산화제로서 이용되고 이들 산화반응 매카니즘에 대한 연구와 착물들의 전기화학적 특성에

관한 연구가 요즘 많이 이루어지고 있다. Olson과 Vasilevski<sup>12-14</sup>들은 Ni(II), Co(II) 및 Cu(II)의 cyclic amine 착물들의 폴라로그래피법적 연구에서 금속(II)착물에서 금속(I)착물로의 환원과 금속의 산화상태가 +1인 착물의 안정성은 리간드와의 고리형성 특성임을 보고한 바 있다. 또한 이핵성 Cu(II) 및 Ni(II)착물들<sup>15-21</sup>의 전기화학적 성질과 특히 metalloprotein의 다핵성인 금속을 포함하는 redox 특성과  $M(II)_2 \rightarrow M(I)_2$ 의 환원과정은 리간드에 따라서 일전자의 두단계 환원과정과 2전자의 한단계 환원과정으로 일어남을 보고하고 있다. Pfeiffer<sup>21</sup>은 이핵성 금속(II) 착물로서 N,N'-bis(salicylaldehyde)-m-phenylene diimine(SMPDH<sub>2</sub>) 리간드의 Cu(II) 및 Ni(II) 착물과 N,N'-bis(salicylaldehyde)-p-phenylenediimine(SPPDH<sub>2</sub>) 리간드의 Cu(II) 착물을 합성하여 X-ray 회절연구로 이들의 구조가 cis-planar와 tetra hedral 사이의 중간 구조임을 보고하였다. Hasty<sup>22</sup>은 Cu(II)<sub>2</sub>(SMPD)<sub>2</sub>, Ni(II)<sub>2</sub>(SMPD)<sub>2</sub> 및 Cu(II)<sub>2</sub>(SPPD)<sub>2</sub>와 2,2',6,6'-bis-(salicylideneimino)-biphenyl (Sal-TABPH<sub>2</sub>) 리간드의 이핵성 Cu(II), Ni(II) 및 Co(II) 착물들의 자화율과 ESR을 여러 온도에서 측정하여 착물들의 magnetic exchange interaction 특성을 보고하였다. Holm<sup>23</sup>은 DMF 용매에서 Cu(II)<sub>2</sub>(Sal-TABP)들의 polarography 연구에서 binuclear 착물들은 두 연속된 일전자 환원과 또는 이전자에 의한 환원파가 나타남을 지적하였고, Kadish<sup>24</sup>은 DMF 용매에서 [meso-tetrakis(1-methylpyridine-4-yl)prophinate] nickel(II)의 dimer-monomer 평형을 광화학적으로 고찰한 것을 비롯하여 많은 연구자들에 의하여 binuclear 착물들의 연구<sup>25,26</sup>가 이루어지고 있다. 전보<sup>30-32</sup>에서 네자리 Schiff base 리간드인 SMPDH<sub>2</sub>, SPPDH<sub>2</sub> 및 o-BSDTH<sub>2</sub>들의 endogeneous bridging에 의한 이핵성 Cu(II), Ni(II) 및 Co(II) 착물들을 합성하여 0.1 M TEAP-DMF (-DMSO 및 -Py) 용액에서 전기화학적 성질(제 1, 2, 3보)와 네자리 Schiff base 리간드로서 4,4'-bis(salicylidene imino)-1,1'-biphenyl(BSBPH<sub>2</sub>)와의 이핵성 착물인 Co(II)<sub>2</sub>(BSBP)<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>, Ni(II)<sub>2</sub>(BSBP)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> 및 Cu(II)<sub>2</sub>(BSBP)<sub>2</sub>들의 비수용매에서의 전기화학적 성질(제 4보)<sup>33</sup>을 보고하였다.

본 연구에서는 제 5보로서 네자리 Schiff base 리

간드로서 3,3',4,4'-tetra(salicylidene imino)-1,1'-biphenyl (이하; TSBPH<sub>4</sub>라 약기함.)을 합성하고 이 리간드와의 이핵성 전이금속(II) 착물 Co(II)<sub>2</sub>(TSBP)·4H<sub>2</sub>O, Ni(II)<sub>2</sub>(TSBP)·4H<sub>2</sub>O 및 Cu(II)<sub>2</sub>(TSBP)을 합성하여 원소분석, IR-spectrum, UV-visible spectrum, T.G.A. 및 D.S.C 측정으로 이들 구조가 이핵성 착물임을 알았고 비수용매인 pyridine(Py), N,N'-dimethyl sulfoxide(DMSO) 및 dimethyl formamide(DMF) 용매에서 이들 이핵성 착물들의 전기화학적 산화환원과정의 특성을 순환전압-전류(C.V.)법과 differential pulse polarography(D.P.P.)법으로 알아보았다.

## 실 험

### 시약 및 기구

모든 시약들은 특급시약(Merck 및 Aldrich Co.제)들을 사용했으며 비수용매로서 DMSO, DMF와 pyridine<sup>27</sup>은 CaH<sub>2</sub>, CaO 및 KOH을 각각 가하여 증류한 것을, 사용하기 전에 molecular sieve 5A로 48시간동안 말려 사용하였으며 이때의 수분의 양은 Karl Fisher moisture titrator를 사용하여 측정할 결과 0.03% 이하였다. 지지전해질로서 tetra ethyl ammonium perchlorate(TEAP)는 사용하기 전에 70°C에서 감압건조시켜 0.1 M TEAP-Py(-DMSO 및 -DMF) 농도로 하여 실험하였다. C.H.N. 원소분석은 CARLO ERBA EA-1108으로, 금속정량은 A.A.-spectrophotometer(Perkin-Elmer Model 603)로 측정하였다. IR-spectrum은 KBr-pellet을 만들어 Perkin-Elmer 783(4000~400 cm<sup>-1</sup>)로, UV-visible spectrum은 Hitachi-557(300~600 nm)로 T.G.A. 측정은 Perkin-Elmer 2 series로, D.S.C.는 Shimadzu DT-40으로 측정하였다.

### 네자리 Schiff base 리간드 [TSBPH<sub>4</sub>]의 합성

네자리 Schiff base 리간드로서 [TSBPH<sub>4</sub>]는 Duff반응<sup>28</sup>으로 3,3'-diamino benzidine 1.07 g(0.005 mol)을 메탄올 100 ml에 질소기체를 통과시키면서 가온 용해시키고 여기에 Salicylaldehyde 2.43 g(0.02 mol)을 메탄올 30 ml에 녹인 용액을 서서히 가하여 환류시키면 황적색의 침전이 석출된다. (TSBPH<sub>4</sub>; 수득률 96%, mp. 189°C) 이들을 걸러 80°C에서 감

압전조시킨 후 에탄올로 재결정하여 시료로 사용하였다.

**이핵성 네자리 Schiff base 리간드의 Co(II), Ni(II) 및 Cu(II) 착물들의 합성**  $\text{Co(II)}_2(\text{TSBP}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . 네자리 Schiff base 리간드  $[\text{TSBPH}_4]$  0.63 g (0.001 mol)을 칭량하여 에탄올 50 ml에 질소기체를 통과시켜주면서 가온 용해시키고 여기에  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.58 g (0.002 mol)을 증류수 20 ml에 녹여 서서히 가한 다음 1 N-NaOH 용액으로 pH를 6.5로 조절하여 30~40분동안 환류시키면 암갈색의 침전  $\text{Co(II)}_2(\text{TSBP}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 가 석출된다. 이를 걸러 에탄올로 재결정하여 80°C에서 감압건조시킨 것을 시료로 사용하였다.

**$\text{Ni(II)}_2(\text{TSBP}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{Cu(II)}_2(\text{TSBP})$ .** 위와 같은 방법으로  $[\text{TSBPH}_4]$  0.63 g (0.001 mol)-에탄올 50 ml 용액에  $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.58 g (0.002 mol)과  $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  0.48 g (0.002 mol)의 수용액 20 ml를 각각 가하여 적갈색의 침전(pH; 6.8)  $\text{Ni(II)}_2(\text{TSBP}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  착물과 암록색의 침전(pH; 7.0)  $\text{Cu(II)}_2(\text{TSBP})$  착물을 합성하였다.

#### 착물의 분석

위에서 합성한 착물들의 원소분석, 수득률 및 색깔들을 Table 1에 종합해서 나타냈다. 수분측정은 각 착물들을 감압건조기(80°C 항온)에서 건조시킨 후 각 착물 1g을 칭량하여 Karl Fisher moisture

titrator 및 T.G.A. 측정치의 무게감량으로 분석하였다. T.G.A. 측정은 리간드와 각 착물 일정량을 칭량하여 다음과 같은 조건에서 측정하였다.

pan; Pt, heating current; 10 mA,  
heating rate; 10°C/min.,  
atmosphere;  $\text{N}_2$ (30 ml/min),  
range; T.G.A. (10 mg),  
thermocouple; Pt, (Pt-Rh),  
chart speed; 5 mm/min.

T.G.A. 측정결과는 Table 2에 종합하여 나타냈으며 D.S.C. 측정에 의한 열역학 성질은 Table 3에 나타냈다. 적외선 스펙트라는 KBr 1g 대 착물 5mg의 비로 섞어 KBr pellet를 만들어 측정된 결과를 Fig. 1에 각각 나타냈다. 가시부-자외선 스펙트라는 각 착물 일정량( $1 \times 10^{-5} M$ )을 칭량하여 pyridine, DMSO 및 DMF에 용해하여 최대흡수파장( $\lambda_{\text{max}}$ )과 흡광도를 측정하여 몰흡광계수( $\epsilon$ )를 계산하여 Table 4에 나타냈다.

또한 이들 착물들의 비수용매에서의 전기화학적 성질을 알아보기 위하여 착물들의 수화물이 떨어지는 온도에서 감압건조시킨 착물과 Py, DMSO 및 DMF 용매들의 몰비율 1:2로 침적한 것을 걸러서 105°C에서 감압건조기에서 질소기류하에 말린 후 DMSO 용매에서 빙점강하법으로 분자량을 측정한다

Table 1. Elemental analysis data of ligand, Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes

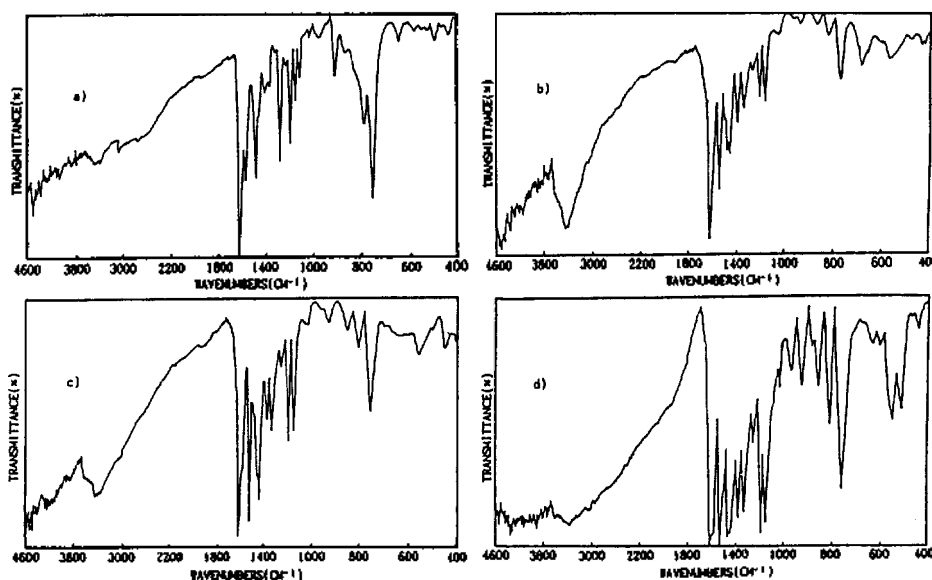
Ligand and Complexes	Metal(%)		C(%)		H(%)		N(%)		H <sub>2</sub> O(%)		Yield(%)	Color
	Cal.	Foun.	Cal.	Foun.	Cal.	Foun.	Cal.	Foun.	Cal.	Foun.		
$[\text{TSBPH}_4]$	0		76.18	76.25	4.79	5.03	8.88	8.24	0		96.30	Yellow red
$\text{Co(II)}_2(\text{TSBP}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	14.43	14.51	58.84	58.29	4.20	4.15	6.86	6.23	8.82	6.87	94.72	Dark brown
$\text{Ni(II)}_2(\text{TSBP}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	14.38	14.96	58.87	59.01	4.20	4.58	6.87	6.34	8.83	7.56	93.34	Red brown
$\text{Cu(II)}_2(\text{TSBP})$	16.86	17.05	63.74	63.88	3.48	3.92	7.43	8.07	0		93.54	Dark green

Table 2. T.G.A. data of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes

Complexes		T.G.A.				Residue	
$\text{Co(II)}_2(\text{TSBP}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Temp. (°C)	100	~	210	~	723	
	Weight loss(%)					6.87	22.25
$\text{Ni(II)}_2(\text{TSBP}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Temp. (°C)	100	~	210	~	871	
	Weight loss(%)					7.56	23.26
$\text{Cu(II)}_2(\text{TSBP})$	Temp. (°C)	100	~	190	~	871	
	Weight loss(%)					0.50	22.52

Table 3. Differential scanning calorimetric (D.S.C.) data of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes

Complexes	Temp. (°C)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta S$ (kcal/mok·K)	$\Delta G$ (kcal/mol)
Co(II) <sub>2</sub> (TSBP)·4H <sub>2</sub> O	132.0~144.0	23.250	0.065	-7.280
	533.0~586.0	14.881	0.018	-0.954
Ni(II) <sub>2</sub> (TSBP)·4H <sub>2</sub> O	130.0~192.0	26.360	0.070	-11.340
	520.0~676.0	3.526	0.004	-0.644
Cu(II) <sub>2</sub> (TSBP)	296.0~415.0	12.958	0.021	-2.499

Fig. 1. Infrared absorption spectra of (a) TSBPH<sub>4</sub>, (b) Co(II)<sub>2</sub>(TSBP)·4H<sub>2</sub>O, (c) Ni(II)<sub>2</sub>(TSBP)·4H<sub>2</sub>O and (d) Cu(II)<sub>2</sub>(TSBP) complexes.

결과 Co(II) 및 Ni(II) 착물들은 4수화물 대신에 비수용매 4분자가 결합한 분자량으로 주어지며 이는 CHN 및 금속의 원소 분석치도 이에 상당한 조성으로 주어진다.

#### 순환전압-전류법과 D.P.P.법에 의한 착물들의 전기화학적 측정

순환전압-전류법은 본 실험실에서 제작한 three electrode potentiostat를 사용하였고 모든 실험결과 는 Graphic X-Y recorder에 의해 기록하였다.

순환전압-전류법에 사용한 작용전극은 실험실에서 제작한 유리질 탄소전극(glassy carbon electrode, 0.095 cm<sup>2</sup>)을 사용하였으며, 이들 평명형의 작용전극은 사용하기 전에 0.05 μm 알루미늄으로 매번 연마하여 증류수로 씻은 후 말려서 사용하였다.

기준전극으로는 Ag/AgNO<sub>3</sub>를 사용하였으며 칼로멜전극(Chemtrix RO20)을 개조하여 용매가 DMF인 경우에 안의 용기에 AgNO<sub>3</sub>(0.01 M)을 함유한 DMF용액에 은선을 담그고, 바깥용기에는 0.1 M TEAP-DMF 용액을 채워서 기준전극으로 사용하였다. 이 기준전극의 포화칼로멜전극에 대한 전위는 +0.43 V(Py; +0.09 V, DMSO; +0.26 V)이며 본 논문에서의 모든 전위자료는 이 값을 기준으로 하여 포화칼로멜 전극에 대해 환산한 전위로 표시하였다.

시료용액에 녹아있는 산소를 제거하기 위하여 사용한 질소의 정제는 아연-아말감과 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-황산용액으로 구성된 환원관, 진한 황산, 실리카겔, molecular sieve 5A, 오산화인, molecular sieve 5A, 실리카겔 층의 순서와 통과시켜 잔존하고 있는 산소와 수분을

Table 4. UV-Visible spectra of 0.01 mM Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes in nonaqueous solvents

Complexes	Solvent	$\lambda_{\max}$ (nm)		$\epsilon (\times 10^4)$		Conc. (mM)
Co(II) <sub>2</sub> (TSBP)(L) <sub>4</sub>	Py	422,	465	1.25,	1.10	0.01
	DMSO	410,	478	1.23,	0.75	0.01
	DMF	416,	480	0.83,	0.50	0.01
Ni(II) <sub>2</sub> (TSBP)(L) <sub>4</sub>	Py	388,	450	2.50,	2.65	0.01
	DMSO	387,	470	2.30,	1.10	0.01
	DMF	385,	480	2.55,	1.25	0.01
Cu(II) <sub>2</sub> (TSBP)	Py	440,	485	8.75,	0.62	0.01
	DMSO	440,	488	7.75,	0.54	0.01
	DMF	440,	490	4.15,	0.85	0.01

제거한 것을 사용하였다.

전해 cell의 용기는 water jacket으로 된 실린더 형을 사용하였으며 온도는 HAAKE constant temperature controller를 사용하여 25°C로 유지하였고, 수분에 의한 전기화학반응의 영향을 없애기 위하여 진공장치를 이용하였다.

D.P.P.(PAR 384-B system의 Model 235 Polarography) 측정에서는 보조전극으로 백금전극과 SCE 기준전극을 사용하였으며 pulse amplitude는 -100 mV이며 작업 전극과 지지전해질은 C.V.법과 같은 조작으로 측정하였으며 이들 측정자료들은 Fig. 2~5에 나타내고 이들 결과를 종합하여 Table 5~7에 나타냈다.

### 결과 및 고찰

#### 리간드 및 착물들의 조성과 가성적인 구조

네자리 Schiff base 리간드로서 [TSBP]는 잘 알려진 Duff반응<sup>28</sup>으로 합성하였으며 합성된 리간드의 원소분석치(Table 1)는 이론치와 잘 일치하고 있다. 또한 Co(II), Ni(II) 및 Cu(II)의 전이금속착물들에 대한 원소분석치(Table 1)도 이론치와 잘 일치하고 있다. Co(II), Ni(II) 및 Cu(II) 착물들에서 [TSBP] 리간드와 금속과의 몰비는 1:2로 결합하고 다른 Schiff base 금속착물들과 같이 물에는 녹지 않으나 아세톤 및 피리딘과 같은 비극성용매에는 약간 녹는 것으로 보아 비이온성 착물이라 생각된다. 네자리 Schiff base 리간드의 IR-spectrum (Fig. 1)에서  $\nu_{OH}$ (in phenol)는 3452(mb)cm<sup>-1</sup>에서

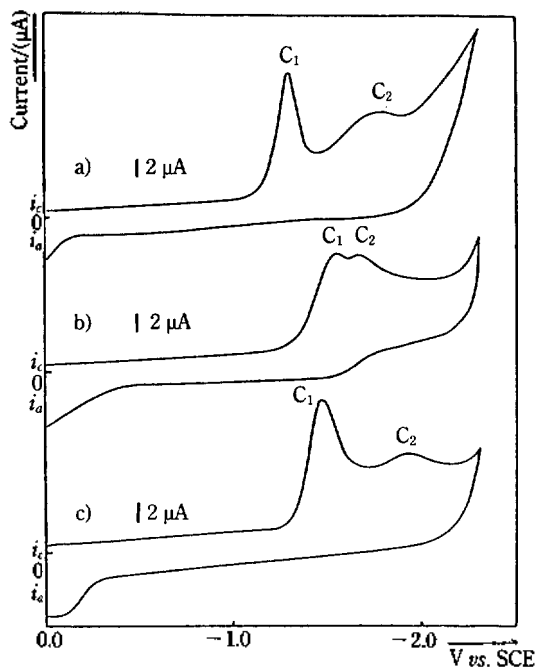


Fig. 2. Cyclic voltammograms of [TSBP] in 0.1M TEAP-Py(a), -DMSO(b) and -DMF(c) solution at scan rate was 100 mV/sec.

나타나며 Schiff base의  $\nu_{CH=N}$ 는 1614(vs)cm<sup>-1</sup> 및 1566(s)cm<sup>-1</sup>에서,  $\nu_{C-O}$ (in phenol)는 1190(s)cm<sup>-1</sup>에서,  $\nu_{C-N}$ (in phenol)는 1151(m)cm<sup>-1</sup>에서 나타난다. 이 리간드와의 Co(II), Ni(II) 및 Cu(II) 착물들의  $\nu_{OH}$ (in hydrate)는 Co(II) 착물에서는 3433(sb)cm<sup>-1</sup>에서 Ni(II) 착물에서는 3418(sb)cm<sup>-1</sup>에서 Cu(II) 착물에서는 리간드의  $\nu_{OH}$ (in phenol)가 저파수쪽으로 이동하여 3330(mb)cm<sup>-1</sup>에서 나타남을 알 수 있다.

Table 5. Cyclic voltammetry data of 1 mM [TSBPH<sub>4</sub>] ligand in 0.1 M TEAP-Py, 0.1 M TEAP-DMSO and 0.1 M TEAP-DMF solution

Complexes	Solution	Scan rate	Process I		Process II	
			C.V.		C.V.	
			$-E_{pc1}$ (V vs. SCE)	$i_{pc}/v^{1/2a}$ ( $\mu\text{As}^{1/2} \text{mV}^{-1/2}$ )	$-E_{pc2}$ (V vs. SCE)	$i_{pc}/v^{1/2}$ ( $\mu\text{As}^{1/2} \text{mV}^{-1/2}$ )
[TSBPH <sub>4</sub> ]	Py	200	1.32	1.40	1.76	0.71
		100	1.30		1.74	
		50	1.29		1.72	
		20	1.27		1.70	
	DMSO	200	1.54	1.13	1.72	0.49
		100	1.53		1.69	
		50	1.51		1.70	
		20	1.49		1.72	
	DMF	200	1.49	1.59	1.93	0.41
		100	1.48		1.92	
		50	1.46		1.90	
		20	1.45		1.87	

<sup>a</sup>the values of  $i_{pc}/v^{1/2}$  according to the various scan rate.

또한 리간드의  $\nu_{\text{CH=N}}$ (Schiff base)도 착물을 이용함으로써 저과수쪽으로 이동하여 Co(II) 착물은  $1608(\text{vs})\text{cm}^{-1}$  및  $1527(\text{vs})\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고, Ni(II) 착물은  $1608(\text{vs})\text{cm}^{-1}$  및  $1525(\text{vs})\text{cm}^{-1}$ 에서, Cu(II)착물은  $1610(\text{vs})\text{cm}^{-1}$  및  $1523(\text{vs})\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난다. 이는 모두가 결합에 의하여 stretching vibration energy가 약해지는 것으로 볼 수 있으며, 특히 metal chelate에 의한 Co(II) 착물의  $\nu_{\text{Co(II)-N}}$ 은  $679(\text{m})\text{cm}^{-1}$ 에서,  $\nu_{\text{Co(II)-O}}$ 는  $555(\text{mb})\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나며, Ni(II) 착물은  $\nu_{\text{Ni(II)-N}}$ 이  $670(\text{wb})\text{cm}^{-1}$ 에서,  $\nu_{\text{Ni(II)-O}}$ 은  $635(\text{wb})\text{cm}^{-1}$ 에서, 그리고 Cu(II) 착물은  $\nu_{\text{Cu(II)-N}}$ 이  $623(\text{w})\text{cm}^{-1}$ 에서,  $\nu_{\text{Cu(II)-O}}$ 은  $591(\text{w})\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난다. 이는 Martell들<sup>29</sup>이 네자리 Schiff base의 금속(II)착물에서 M(II)-N ( $850\sim 650\text{cm}^{-1}$ )와 M(II)-O ( $600\sim 400\text{cm}^{-1}$ )에서 주어진다고 제안한 것과 유사함을 알 수 있다. 따라서 이 Schiff base 리간드는 Co(II), Ni(II) 및 Cu(II) 이온들과 결합할 때 산소와는 이온 결합, 질소와는 배위결합을 함으로써 착물을 형성하고 있음을 예상할 수 있다. 비수용매인 Py, DMSO 및 DMF를 용매로 하여 가시부-자외선 흡수 spectrum의 최대흡수과장( $\lambda_{\text{max}}$ )와 몰흡광계수( $\epsilon$ )을 Table 4에 나타냈다. [TSBPH<sub>4</sub>]와의 착물들은 배위자의  $n\rightarrow\pi^*$  ( $380\sim 440\text{nm}$ ) 및 금속과 배위자 사이의  $d$

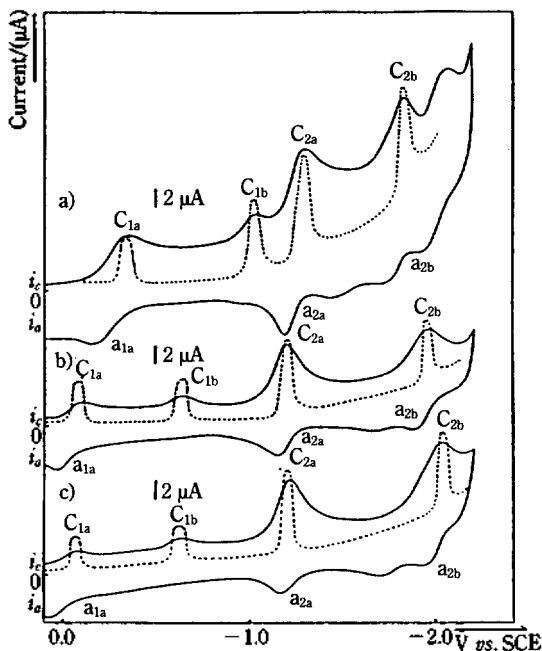


Fig. 3. Cyclic voltammograms (—) and differential pulse polarograms (-----) of Co(II)<sub>2</sub>(TSBP)(L)<sub>2</sub> in 0.1 M TEAP-Py(a), -DMSO(b) and -DMF(c) solution at scan rate was 100 mV/sec.

$\rightarrow\pi^*$  ( $450\sim 490\text{nm}$ )가 관찰되며 Cu(II)착물이 저과수쪽( $485\sim 490\text{nm}$ )으로 주어지는 것은 평면사면체

Table 6. Cyclic voltammetry and differential pulse polarography data of 1 mM binucleated Co(II) complexes in 0.1 M TEAP-Py, -DMSO and -DMF solution

		Process I										
Complexes	Solution	Scan rate	C. V.				D. P. P.					
			$-E_{pc1a}^e$	$-E_{pc1a}$	$-E_{pc1b}^d$	$\Delta E_{L_1}$	$i_{pc}/v^{1/2}$	$-E_{pc1a}$	$-E_{pc1b}$	$W_{1/2}^f$		
			(V vs. SCE)				$(\mu A s^{1/2} mV^{-1/2})$		(V vs. SCE)		(mV)	
Co(II) <sub>2</sub> (TSBP)(L) <sub>4</sub>	Py	200	0.33	0.16	1.02	150						
		100	0.32	0.18	1.01	140						
		50	0.31	0.18	1.01	130	0.50	0.34	0.31	1.02	93	
		20	0.30	0.19	0.99	110						
	DMSO	200	0.09	-0.02	0.66	110						
		100	0.08	-0.02	0.64	110						
		50	0.08	-0.01	0.63	90	0.30	0.21	0.08	0.63	91	
		20	0.08	-0.01	0.62	90						
	DMF	200	0.09	-0.08	0.66	160						
		100	0.07	-0.06	0.63	130						
		50	0.05	-0.06	0.62	110	0.25	0.20	0.06	0.64	92	
		20	0.03	-0.06	0.60	90						

		Process II											
Complexes	Solution	Scan rate	C. V.					D. P. P.					
			$-E_{pc2a}^f$	$-E_{pc2a}$	$-E_{pc2b}^g$	$-E_{pc2b}$	$\Delta E(mV)$	$i_{pc}/v^{1/2}$	$-E_{pc2a}$	$-E_{pc2b}$	$W_{1/2}^h$		
			(V vs. SCE)					$(\mu A s^{1/2} mV^{-1/2})$		(V vs. SEC)		(mV)	
Co(II) <sub>2</sub> (TSBP)(L) <sub>4</sub>	Py	200	1.28	1.19	1.84	1.76	90	80					
		100	1.26	1.18	1.84	1.76	80	80					
		50	1.25	1.18	1.84	1.75	70	90	0.85	1.09	1.25	1.81	93
		20	1.25	1.18	1.83	1.75	70	80					
	DMSO	200	1.22	1.15	1.96	1.89	70	70					
		100	1.21	1.15	1.96	1.90	60	60					
		50	1.21	1.15	1.96	1.90	60	60	0.64	0.4	1.20	1.95	91
		20	1.21	1.15	1.96	1.90	60	60					
	DMF	200	1.23	1.17	2.03	1.97	60	60					
		100	1.22	1.15	2.03	1.97	70	70					
		50	1.20	1.14	2.01	1.95	60	60	0.64	0.45	1.21	2.02	93
		20	1.19	1.12	2.01	1.94	70	70					

<sup>e</sup> $E_{pc1a}$ =the first peak potential of the process I reduction. <sup>d</sup> $E_{pc1b}$ =the second peak potential of the process I reduction. <sup>c</sup>the values of  $i_{pc}/v^{1/2}$  at  $E_{pc1a}$  according to the various scan rate. <sup>e</sup>the values of  $i_{pc}/v^{1/2}$  at  $E_{pc1b}$  according to the various scan rate. <sup>f</sup>determined according to; R. A. Osteryong. *Anal. Chem.*, 37, 13, 1634 (1965). <sup>g</sup> $E_{pc2a}$ =the first peak potential of the process II reduction. <sup>h</sup> $E_{pc2b}$ =the second peak potential of the process II reduction. <sup>i</sup>the values of  $i_{pc}/v^{1/2}$  at  $E_{pc2a}$  according to the various scan rate. <sup>j</sup>the values of  $i_{pc}/v^{1/2}$  at  $E_{pc2b}$  according to the various scan rate.

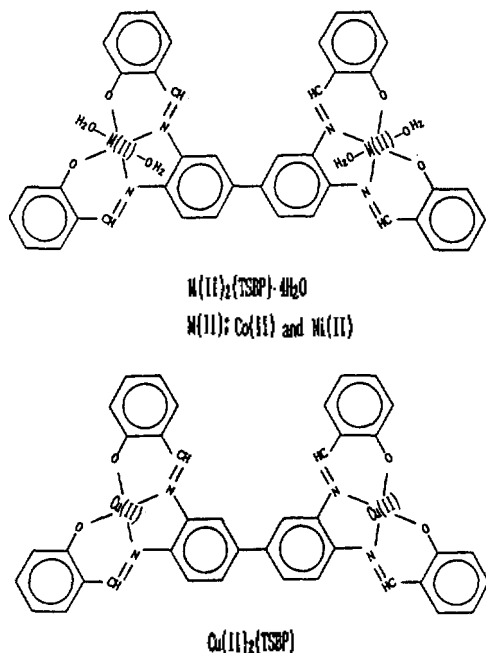
의 경향이 짙은 것으로 예상된다.

이들의 구조를 뒷받침하기 위해 T.G.A. 분석(Table

2)으로 H<sub>2</sub>O함량, 리간드의 분해량 및 금속산화물의 양들로서 Co(II)착물은 100~220°C에서 hydrate된

$4\text{H}_2\text{O}$ 가 6.87%(이론치; 8.82%)로 감소되고 금속산화물로서는  $760^\circ\text{C}$ 에서  $2(\text{CoO})$ 로 생각되는 residue 22.255%가 주어진다.  $\text{Ni(II)}$ 착물도  $100\sim 220^\circ\text{C}$ 에서 hydrate된  $4\text{H}_2\text{O}$ 가 7.56%(이론치; 8.83%)로 감소되고 금속산화물로서  $780^\circ\text{C}$ 에서  $2(\text{NiO})$ 로 생각되는 residue 23.26%가 주어진다.  $\text{Cu(II)}$ 착물은  $100\sim 200^\circ\text{C}$ 에서 0.50%의 감소량이 주어지나 hydrate된  $\text{H}_2\text{O}$ 는 없다고 볼 수 있으며 금속산화물로서  $750^\circ\text{C}$ 에서 주어지는 residue는  $2(\text{CuO})$ 로서 22.52%가 주어짐을 알 수 있다. 이상과 같은 고찰에서  $[\text{TSBP}H_4]$  착물들은 리간드와 금속의 몰비가 1:2이고,  $\text{Co(II)}$  및  $\text{Ni(II)}$  착물들은 4수화물을 갖는 Octahedral인 6배위 착물을 형성하고  $\text{Cu(II)}$  착물은 평면사면체 4배위 착물로 주어짐을 Scheme 1과 같은 구조로 가상할 수 있다.

리간드와 전이금속착물들의 C.V. 및 D.P.P. 측정 네자리 Schiff base 리간드인  $[\text{TSBP}H_4]$ 의 전기화학적 성질. 유리질 탄소전극을 작업전극으로 하여 Py, DMSO 및 DMF 용매에 지지전해질 0.1M과 네자리 Schiff base 리간드 1mM을 녹인 용액을 순환전압-전류법으로 주사속도를 20, 50, 100, 200



Scheme 1. Schematic idealized structure of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) complexes.

mV/sec의 4가지로 변화시켜주면서 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내고 이들의 결과를 종합하여 Table 5에 나타냈다.

리간드  $[\text{TSBP}H_4]$ 는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 비수용매인 Py, DMSO 및 DMF들의 0.1M TEAP 지지전해질 용액에서의 환원과정(주사속도; 100 mV/sec)에서 첫단계는,  $E_{pc1} = -1.30\text{ V}$ ,  $-1.53\text{ V}$  및  $-1.48\text{ V}$ 에서, 두번째 단계는,  $E_{pc2} = -1.74\text{ V}$ ,  $-1.69\text{ V}$  및  $-1.92\text{ V}$ 에서 확산지배적( $i_{pc}/v^{1/2} = \text{constant}$ )이고 비가역적 환원과정으로 일어남을 알 수 있다.

이핵성  $\text{Co(II)}_2(\text{TSBP})(\text{L})_4$ 착물의 전기화학적 성질. 0.1M TEAP-L 지지전해질을 포함한(L; Py, DMSO 및 DMF) 용액의 1mM  $\text{Co(II)}_2(\text{TSBP})(\text{L})_4$  착물용액에서 주사속도 변화에 따라 측정된 C.V.법과 D.P.P.법의 결과를 Fig. 3과 Table 6에 나타냈다.

첫번째 환원단계(주사속도; 100 mV/sec)는  $E_{pc1a} = -0.32\text{ V}$ ,  $-0.08\text{ V}$  및  $-0.07\text{ V}$ 에서  $\text{Co(III)}_2/\text{Co(II)}_2$ 의 환원과정이 일전자( $W_{1/2} = 92 \pm 1\text{ mV}$ )<sup>34,35</sup>의 확산지배적( $i_{pc}/v^{1/2} = \text{constant}$ )인 증가역( $\Delta E =$

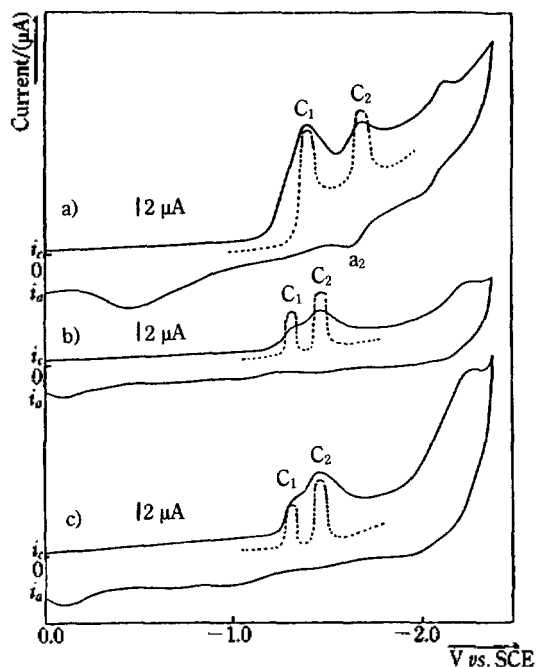


Fig. 4. Cyclic voltammograms (—) and differential pulse polarograms (----) of  $\text{Ni(II)}_2(\text{TSBP})(\text{L})_4$  in 0.1 M TEAP-Py(a), -DMSO(b) and -DMF(c) solution at scan rate was 100 mV/sec.



Table 7. Cyclic voltammetry and differential pulse polarography data of 1 mM binucleated Ni(II) complexes in 0.1M TEAP-Py, -DMSO and -DMF solution

Complexes	Solution	Process I						Process II						
		Scan rate	$-E_{pc1}$ (V vs. SCE)	$-E_{pa1}$ (V vs. SCE)	$\Delta E^a$ (mV)	$i_{pc1}/v^{1/2}$ ( $\mu\text{A s}^{1/2} \text{mV}^{-1/2}$ )	$-E_{pc1}$ (V vs. SCE)	$W_{pc1}$ (mV)	$-E_{pc2}$ (V vs. SCE)	$-E_{pa2}$ (V vs. SCE)	$\Delta E$ (mV)	$i_{pc2}/v^{1/2}$ ( $\mu\text{A s}^{1/2} \text{mV}^{-1/2}$ )	$-E_{pc2}$ (V vs. SCE)	$W_{pc2}$ (mV)
Ni(II) <sub>2</sub> (TSBPXL) <sub>4</sub>	Py	200	1.45			1.21	1.42	91	1.72	1.65	70			
		100	1.43						1.70	1.63	70	0.88	1.70	93
		50	1.41						1.69	1.62	70			
		20	1.39						1.68	1.61	70			
DMSO		200	1.33						1.49					
		100	1.32			0.21	1.32	94	1.48			0.35	1.48	92
		50	1.32						1.47					
		20	1.31						1.46					
DMF		200	1.32						1.48					
		100	1.32			0.33	1.31	90	1.48			0.48	1.48	94
		50	1.31						1.47					
		20	1.30						1.46					
Cu(II) <sub>2</sub> (TSBP)	Py	200	1.17	1.08	90				1.94					
		100	1.16	1.08	80	1.42	1.16	91	1.93			0.47	1.92	91
		50	1.15	1.07	80				1.90					
		20	1.14	1.07	70				1.88					
DMSO		200	1.22	1.15	70				2.04	1.98	60			
		100	1.21	1.15	60	0.82	1.21	93	2.04	1.97	70	0.34	2.03	93
		50	1.21	1.14	70				2.03	1.96	70			
		20	1.20	1.14	60				2.02	1.94	80			
DMF		200	1.18	1.12	60				2.04	1.97	70			
		100	1.18	1.12	60	0.85	1.18	91	2.04	1.95	90	0.65	2.03	93
		50	1.18	1.12	60				2.02	1.94	80			
		20	1.18	1.12	60				2.01	1.93	80			

<sup>a</sup>peak to peak separation, <sup>b</sup>the values of  $i_{pc}/v^{1/2}$  according to the various scan rate, <sup>c</sup>determined according to; R. A. Osteryong, *Anal. Chem.*, 37, 13, 1634 (1965).

160~90 mV,  $i_{pc}/i_{pa} \approx 1$ ) 과정으로 일어나고 두번째 환원단계의  $E_{pc1b} = -1.01$  V,  $-0.64$  V 및  $-0.63$  V에서  $\text{Co(III)Co(II)/Co(II)}_2$ 의 환원과정이 비가역과정으로 일어난다. 세번째 환원단계는,  $E_{pc2a} = -1.26$  V,  $-1.21$  V 및  $-1.22$  V에서  $\text{Co(II)}_2/\text{Co(II)Co(I)}$ 의 가역적인 환원과정과, 네번째 단계의  $E_{pc2b} = -1.84$  V,  $-1.96$  V 및  $-2.03$  V에서도  $\text{Co(II)Co(I)/Co(I)}_2$ 의 가역적( $\Delta E = 60 \sim 80$  mV,  $i_{pc}/i_{pa} \approx 1$ )인 산화-환원과정이 일어난다. 이들 네단계 환원과정 모두가  $W_{1/2} = 92 \pm 1$  mV이고,  $i_{pc}/v^{1/2} = \text{constant}$ 이므로 일전자의 확산지배적인 환원과정이라 볼 수 있다. 이 이핵성  $\text{Co(II)}$  착물들은 두단계 일전자의 환원과정이 일어나는 일핵성  $\text{Co(II)}$  착물과는 달리 두과정에서 각각 두단계로 네전자가 네단계의 환원과정이 일어남을 알 수 있다.

**이핵성  $\text{Ni(II)}_2(\text{TSBP})(\text{L})_4$  착물의 전기화학적 성질.** 이핵성  $\text{Ni(II)}$  착물인  $\text{Ni(II)}_2(\text{TSBP})(\text{L})_4$ 는 0.1 M TEAP-L 지지 전해질을 포함한(L; Py, DMSO, 및 DMF) 용액에서 1 mM  $\text{Ni(II)}_2(\text{TSBP})(\text{L})_4$  착물용액으로 하여 주사속도 변화에 따라 측정된 C.V.법과 D.P.P.법의 결과를 Fig. 4과 Table 7에 나타냈다.

첫번째 환원단계(주사속도; 100 mV)는  $E_{pc1} = -1.43$  V,  $-1.32$  V 및  $-1.32$  V에서  $\text{Ni(II)}_2/\text{Ni(II)Ni(I)}$ 의 환원과정이 비가역적으로 일어나고 두번째 환원단계는  $E_{pc2} = -1.70$  V,  $-1.48$  V 및  $-1.48$  V에서  $\text{Ni(II)Ni(I)/Ni(I)}_2$ 의 환원과정이 0.1 M TEAP-DMSO (-DMF) 용액에서는 비가역적으로 일어나지만 0.1 M TEAP-Py 용액에서는  $E_{pc2} = -1.63$  V의 산화반응이  $\Delta E = 70$  mV로 주어지며  $i_{pc}/i_{pa} \approx 1$ 이고, 두단계 환원과정이 모두  $W_{1/2} = 92 \pm 1$  mV이며  $i_{pc}/v^{1/2} = \text{constant}$ 이므로 일전자의 확산지배적인 산화-환원 가역과정으로 일어나고  $\text{Cu(II)}$  착물보다는 짧게 연속된 전위 간격으로 일어난다.

**이핵성  $\text{Cu(II)}_2(\text{TSBP})$  착물의 전기화학적 성질.** 0.1 M TEAP-L 지지 전해질을 포함한(L; Py, DMSO 및 DMF) 용액에서 1 mM  $\text{Cu(II)}_2(\text{TSBP})$  착물용액으로 하여 주사속도 변화에 따라 측정된 C.V.법과 D.P.P.법의 결과를 Fig. 5와 Table 7에 나타냈다.

첫단계 환원과정(주사속도; 100 mV/sec)은  $E_{pc1} = -1.16$  V,  $-1.21$  V 및  $-1.18$  V에서  $\text{Cu(II)}_2/\text{Cu(II)Cu(I)}$  환원과정이 일전자의 확산지배적인 가역( $\Delta E = 60 \sim 80$  mV,  $i_{pc}/i_{pa} \approx 1$ ,  $i_{pc}/v^{1/2} = \text{constant}$ ,  $W_{1/2} = 92$

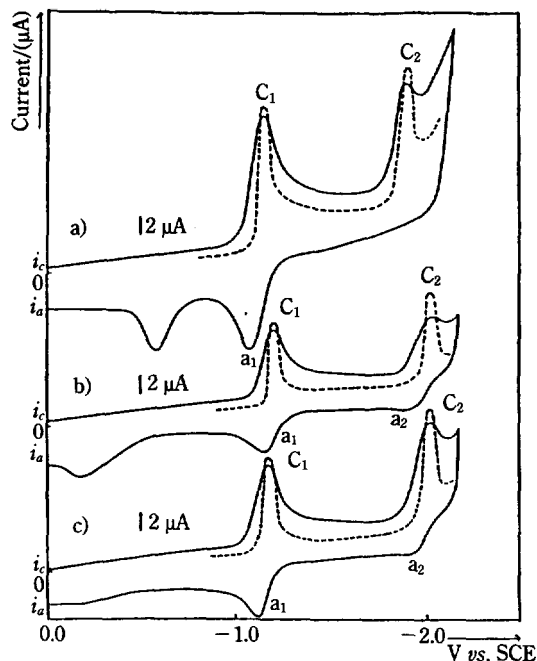
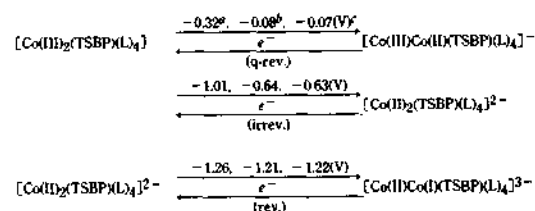
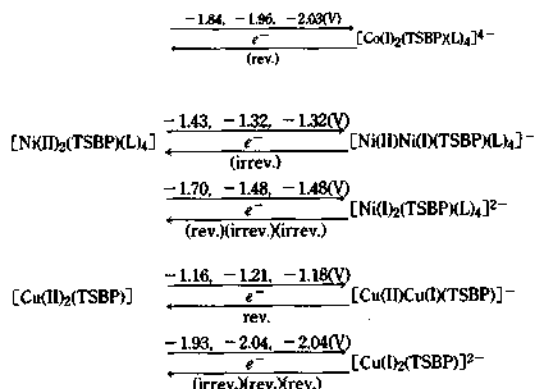


Fig. 5. Cyclic voltammograms (—) and differential pulse polarograms (----) of  $\text{Cu(II)}_2(\text{TSBP})$  in 0.1 M TEAP-Py(a), -DMSO(b) and -DMF(c) solution at scan rate was 100 mV/sec.

$\pm 1$  mV) 과정이며, 두번째 환원단계는,  $E_{pc2} = -1.93$  V,  $-2.04$  V 및  $-2.04$  V에서  $\text{Cu(II)Cu(I)/Cu(I)}_2$ 의 환원과정은 0.1 M TEAP-Py 용액에서는 비가역적인 E.C. 반응으로 일어나지만, 0.1 M TEAP-DMSO (-DMF) 용액에서는  $\Delta E = 80 \sim 60$  mV이고,  $i_{pc}/i_{pa} \approx 1$ 이므로 일전자의 확산지배적인 산화-환원이 가역과정으로 일어남을 알 수 있다.

이상과 같은 고찰에서  $[\text{TSBP}]_4$  리간드의  $\text{Co(II)}$  착물은 C.V.와 D.P.P.법에 의하면 두과정, 네단계 환원과정이 4전자가 관여하는 확산지배적인 과정으로 일어나지만  $\text{Ni(II)}$  및  $\text{Cu(II)}$  착물들은 두과정 두단계 환원과정이 2전자의 확산지배적인 과정으로 일어남을 알 수 있으며 그 메카니즘은 다음과 같다.





The values of redox potential for binuclear tetradentate Schiff base Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) complexes in 0.1M TEAP-L solution, (where L: Py<sup>r</sup>, DMSO<sup>r</sup> and DMF<sup>r</sup> with scan rate 100 mV/sec).

본 연구는 92년도 교육부 기초과학 육성 연구비의 지원에 의하여 이루어졌음을 밝히고 이에 감사드립니다.

### 인용문헌

- P. Pfeiffer, *et al.*, *J. Pract. Chem.*, **149**, 217 (1937).
- M. Yamaguchi, *J. Chem. Soc. Japan*, **74**, 26 (1954).
- Y. Muto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**(9), 1242 (1960).
- H. Okawa, T. Tokii, Y. Muto, and S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 2464 (1973).
- H. Okawa, T. Tokii, Y. Muto, and S. Kida, *ibid.*, **46**, 1462 (1973).
- K. H. Chjo, *J. Chem. Soc. Korea*, **18**, 4, 267 (1974).
- K. H. Chjo, *ibid.*, **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 (1980).
- 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).
- M. Kodama, Y. Fujii, and M. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1729 (1972).
- M. Kodama, *ibid.*, **48**, 3133 (1975).
- D. F. Averill and R. F. Broman, *Inorg. Chem.*, **17**, 3389 (1979).
- W. M. Coleman, R. K. Boggess, J. W. Hughes, and L. T. Taylor, *ibid.*, **20**, 700 (1981).
- W. M. Coleman, R. K. Boggess, J. W. Hughes, and L. T. Taylor, *ibid.*, **20**, 1253 (1981).
- J. R. Bradbury, G. R. Hanson, A. M. Bond, and A. G. Wedd, *ibid.*, **23**, 844 (1984).
- J. J. Grazybowski, P. H. Merrell, and F. L. Urach, *Inorg. Chem.*, **17**, 3078 (1978).
- E. F. Hasty, H. J. Wilson, and D. W. Handrickson, *Inorg. Chem.*, **17**, 7, 1834 (1979).
- G. S. Patterson and R. H. Holm, *Bio. Inorg. Chem.*, **4**, 257 (1975).
- K. M. Kidish, D. Sazou, A. Seoiabi, M. Fohat, and R. Guiland, *Inorg. Chem.*, **26**, 686 (1988).
- P. H. Burk, J. A. Osborn, and T. M. Youinsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1273 (1981).
- W. A. Nevin, M. R. Hampeted, W. Hiu, C. C. Heznoff, and A. B. Phover, *Inorg. Chem.*, **26**, 570 (1987).
- D. D. Perrin, W. L. Armungo, and D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2ed, peramon press Ltd.
- J. C. Duff, *J. Chem. Soc.*, 547 (1941).
- K. Ueno and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1270 (1956).
- K. H. Chjo, *et al.*, *J. Korean Chem. Soc.*, **35**, 1, 24 (1991).
- K. H. Chjo, *et al.*, *These Collection of Chonnam Univ.*, **35**, 33-45 (1990).
- K. H. Chjo, *et al.*, *J. Korean Chem. Soc.*, **35**, 4, 379 (1991).
- K. H. Chjo, *et al.*, *These Collection of Chonnam Univ.*, **36**, 127 (1991).
- E. P. Parry and R. A. Osteryong, *Anal. Chem.*, **37**, 13, 1635 (1965).
- A. A. Diamantis, W. R. Murphy, and T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **23**, 3230 (1984).