

메탄올 용매에서 산소 첨가된 네자리 Schiff Base Cobalt(II) 착물들의 활성촉매에 의한 Hydrazobenzene의 산화반응(제 2보)

趙奇衡* · 崔容國 · 金相福† · 朴鍾基 · 朴東和

진남대학교 자연과학대학 화학과

† 울산대학교 자연과학대학 화학과

(1992. 6. 9 접수)

Oxidation Reaction of Hydrazobenzene by Activated Catalysts of Oxygen Adducted Tetradentate Schiff Base Cobalt(II) Complexes in Methanol Solvent.(II)

Ki-Kyung Chjo*, Yong-Kook Choi, Sang-Bock Kim†, Jong-Ki Park, and Dong-Hwa Park

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

Kwang-ju 500-757, Korea

†Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received June 9 1992)

요 약. 산소가 포화된 메탄올 용액에서 Superoxo형인 $[\text{Co(III)(SED)(Py)}_2\text{O}_2]$ 와 $[\text{Co(III)(SOPD)(Py)}_2\text{O}_2]$ 들의 균일 산화 활성 촉매에 의한 hydrazobenzene(H_2AB)의 산화 주생성물은 *trans*-azobenzene(*t*-AB)이고 반응 속도상수 $k = 7.690 \times 10^{-2} \text{ M/sec}$ 및 $5.076 \times 10^{-2} \text{ M/sec}$ 이나 μ -peroxo형인 $[\text{Co(III)(SND)(Py)}_2\text{O}_2]$ 에 의한 주생성물은 *cis*-azobenzene (*c*-AB)이 선택적으로 생성되고 반응 속도상수 $k = 1.266 \times 10^{-2} \text{ M/sec}$ 로 주어짐을 UV-visible 흡광도법으로 알아보았다. 이들 산화반응은 다음과 같이 균일 산소 첨가 착물촉매에 의하여 산화 주생성물이 선택적으로 다르게 생성된다. $\text{H}_2\text{AB} + \text{Co(II)(Schiff base)(Py)}_2 + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[\text{MeOH}]{K} \text{Co(III)(Schiff base)(Py)}_2 \cdot \text{H}_2\text{AB} + \text{Py} \xrightarrow{k} \text{Co(II)(Schiff base)(Py)}_2 + t\text{-AB} + \text{H}_2\text{O}_2$ (Schiff base : SED 및 SOPD). $\text{H}_2\text{AB} + 2\text{Co(II)(SND)(Py)}_2 + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[\text{MeOH}]{K} [\text{Co(III)(SND)(Py)}_2\text{O}_2] \cdot \text{H}_2\text{AB} + 2\text{Py} \xrightarrow{k} 2\text{Co(II)(SND)(Py)}_2 + c\text{-AB} + \text{H}_2\text{O}_2$.

ABSTRACT. Dioxxygen binding and homogeneous catalytic oxidation of hydrazobenzene were investigated by employing tetradentate Schiff base Cobalt(II) complexes such as Co(II)(SED)(Py)_2 , $\text{Co(II)(SOPD)(Py)}_2$ and Co(II)(SND)(Py)_2 in saturated oxygen methanol solvent. The major product of hydrazobenzene (H_2AB) oxidation by catalysts of superoxo type $[\text{Co(III)(SED)(Py)}_2\text{O}_2]$ and $[\text{Co(III)(SOPD)(Py)}_2\text{O}_2]$ complexes are *trans*-azobenzene (*t*-AB) and rate constants k for oxidation reaction was $7.692 \times 10^{-2} \text{ M/sec}$ for $[\text{Co(III)(SED)(Py)}_2\text{O}_2]$ and $5.076 \times 10^{-2} \text{ M/sec}$ for $[\text{Co(III)(SOPD)(Py)}_2\text{O}_2]$. But *cis*-azobenzene (*c*-AB) are obtained as a major product with μ -peroxo type $[\text{Co(III)(SND)(Py)}_2\text{O}_2]$ catalyst, and rate constant k is $1.266 \times 10^{-2} \text{ M/sec}$. The rate constants of oxidation reaction has been studied spectrophotometrically and the rate law established. A mechanism involving a intermediate activated complexes of catalyst, hydrazobenzene and oxygen has been proposed. $\text{H}_2\text{AB} + \text{Co(II)(Schiff base)(Py)}_2 + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[\text{MeOH}]{K} \text{Co(III)(Schiff base)(Py)}_2 \cdot \text{H}_2\text{AB} + \text{Py} \xrightarrow{k} \text{Co(II)(Schiff base)(Py)}_2 + t\text{-AB} + \text{H}_2\text{O}_2$ (Schiff base : SED and SOPD). $\text{H}_2\text{AB} + 2\text{Co(II)(SND)(Py)}_2 + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[\text{MeOH}]{K} [\text{Co(III)(SND)(Py)}_2\text{O}_2] \cdot \text{H}_2\text{AB} + 2\text{Py} \xrightarrow{k} 2\text{Co(II)(SND)(Py)}_2 + c\text{-AB} + \text{H}_2\text{O}_2$

서 론

Schiff base cobalt(II) 착물들이 유기 화합물들의 균일 촉매 산화제로 이용되는 반응 메카니즘 연구는 Van Dort¹이 N,N'-ethylene-bis(salicylidene-iminato) cobalt(II) [Co(II)(SED)] 착물을 촉매로 써서 산소 존재하의 유기 용매에서 hindered phenol류의 산화반응 메카니즘을 처음 보고하였다. Vogt와 Tomaja²은 여러 반응 조건하에서 Co(II)(SED) 착물을 균일 촉매로 할 때 hindered phenol의 산화 주 생성물이 benzoquinone(BQ)인 것은 산소 존재하에서 활성촉매가 superoxo형 [Co(III)(SED)O₂]에 의하여 생성되고 diphenoquinone(DPQ)은 μ -peroxo형 Co(III)(SED)-O₂-Co(III)(SED)에 의하여 생성된다고 제안하였다. 그러나 Kothari³은 BQ나 DPQ를 생성하는 활성촉매는 superoxo형 뿐이라고 제안하고 있다. Drago⁴도 Cobalt(II)-bis-[3-(salicylideneamino) propyl]methylamine [Co(II)(SMDPT)] 촉매에 의한 hindered phenol들의 산화반응메카니즘을 ESR 측정으로 보고하였다. 또한 Floliani⁵은 pyridine 용매에서 활성촉매인 Co(II)(SED)의 산소 첨가 착물은 O₂/Co의 결합비가 1:2이고, Misono⁶, Busetto⁷와 Dimente⁸는 같은 조건하에서 Co(II)(SED)의 monomeric와 dimeric oxygen adduct 사이에 평형이 이루어짐을 ESR 측정으로 보고하였다. Ochiai⁹와 다른 연구자들¹⁰⁻¹³도 여러 비수용매인 dimethyl formamide(DMF), N,N'-dimethylsulfoxide (DMSO) 및 pyridine(Py)에서 산소 첨가된 Co(III)(SED) 활성촉매의 산소 결합과정을 열역학적 성질과 ESR 측정으로 superoxo형과 μ -peroxo형의 생성메카니즘을 보고하였다. 그러나 산소 첨가 착물들인 균일 활성촉매가 형성되는 과정의 반응 메카니즘 이론은 아직 미비하고 이는 리간드, 온도, 용매, 착물농도 및 산소분압들의 여러 조건에 의하여 지배됨을 여러 연구자들¹⁰⁻¹³이 서로 다르게 제안하고 있다.

전보¹⁸에서 네 자리 Schiff base cobalt(II) 착물인 Co(II)(SED)(H₂O)₂의 고리치환 유도체로서 Co(II)(SOPD)(H₂O)₂ 및 Co(II)(SND)(H₂O)₂[SOPD: N,N'-bis(salicylaldehyde)-o-phenylenediimine, SND: N,N'-bis(salicylaldehyde)-1,8-naphthylenediimine] 들

을 합성하여 비수용매(DMF, DMSO 및 Py)에서 PVT법¹⁷으로 착물들의 O₂/Co몰 결합비를 알아 보았으며 μ -peroxo형과 superoxo형의 Co(III) 착물들이 생성되는 반응 메카니즘을 유전상수가 작고 donor수가 큰 Py 용매에서 전기화학적 특성을 CV법과 DPP법으로 고찰하고 산소가 포화된 DMF 용매에서 2,6-di-tert-butylphenol을 이들 활성촉매 존재하에서 산화시켜 주생성물로서 BQ과 DPQ가 생성되는 선택성을 알아보았다. 또한 네 자리 Schiff base cobalt(II) 착물인 Co(II)(3MeOSED)(H₂O)₂[3 MeOSED: N,N'-bis(3-methoxy-salicylaldehyde) ethylenediimine]는 Py 용매에서 PVT법으로 O₂/Co몰 결합비가 1:1이고 비수용매에서 CV법과 DPP법으로 전기 화학적인 산화 환원 특성과 산소와 공기가 포화된 메탄올 용액에서 Co(II)(3MeOSED)(H₂O)₂의 균일 산화 활성촉매에 의한 hydrazobenzene (H₂AB)의 산화반응에서 *trans*-azobenzene만이 선택적으로 생성되는 반응 메카니즘과 속도상수를 UV-visible 흡광도법으로 연구한 결과(제 1보)를 보고²⁰ 하였다.

본 보에서는 Co(II)(SED)(H₂O)₂, Co(II)(SOPD)(H₂O)₂ 및 Co(II)(SND)(H₂O)₂들을 합성하여 제 1보에서와 같은 방법으로 산소와 공기가 포화된 메탄올 용액에서 H₂AB의 산화반응 메카니즘과 반응속도 상수를 UV-visible 흡광도법으로 알아 보았다.

실 험

시약 및 기구. 모든 시약들은 특급시약(Merck 및 Aldrich Chem. Co. 제)을 사용하였으며 비수용매¹⁹로서 DMF는 Al₂O₃ 및 CaO를 가하여 탈수처리한 후 감압증류(65°C, 5 mmHg)한 것을, pyridine은 KOH를 가하여 두번 증류한 것을 사용하였으며, DMSO는 molecular sieve 5A(Aldrich Chem. Co. 제)로 50시간 동안 말려서(수분함량 0.03%이하) 사용하였다.

지지전해질로서 tetra ethyl ammonium perchlorate(TEAP)는 사용하기 전에 70°C에서 감압전조시켜 0.1M의 TEAP-DMF(-DMSO 및 -Py) 용액으로 하여 실험하였다. CHN 원소분석은 Yanaco-CHN Coder MT-3으로, Cobalt 정량은 AA-spectropho-

meter(parkin Elmer Model 603)으로 측정하고 IR-spectrum은 IR-spectrophotometer(Schimadzu IR-430형)로, UV-visible spectrum은 Hitachi Model 557 spectrophotometer로 측정하였다.

균일 산화합성 촉매인 산소 첨가된 네 자리 Schiff base cobalt(II) 착물들의 합성과 순환 전압-전류법에 의한 전기 화학적 측정. 네 자리 Schiff base cobalt(II) 착물인 Co(II)(SED)(H₂O)₂, Co(II)(SOPD)(H₂O)₂ 및 Co(II)(SND)(H₂O)₂들은 Appleton의 방법¹⁷으로 전보^{16,18}에서와 같이 합성하고 네 자리 Schiff base cobalt(II) 착물들의 산소 첨가 착물들은 수화물이 떨어지는 온도, (161, 130 및 160°C)에서 감압건조시켜 비수용매(DMF, DMSO 및 Py)들의 0.1 M 착물용액(10°C)에 dry oxygen을 bubbling시켜 합성하고 이들의 CHN 및 cobalt의 원소, 분석치, IR-spectrum 및 TGA의 측정결과 고체상상태에서는 μ -peroxo형의 산소 첨가 cobalt(III) 착물¹⁸로 주어진다.

또한 전보¹⁸에서와 같이 Appleton의 방법으로 비수용매(Py) 25 ml가 들어 있는 반응용기에 위에서 합성된 cobalt(II) 착물 1~2 g의 일정량을 칭량하여 작은 시료용기에 넣어 반응용기에 세우고 진공장치에 연결하여 10⁻³ mmHg로 감압하여 Argon gas를 30분 동안 흘려준 다음 일정한 온도(10~15°C)에서 착물과 용매를 혼합하고 일정한 부피속에 들어 있는 dry oxygen을 반응용기에 흘려준다. 산소와 반응이 끝나면 흡착된 산소 결합량을 순수한 비수용매(Py)에 용해된 산소량은 보정²²하여 PVT법으로 계산한 O₂/Co-몰 결합비로서 산소 첨가된 네 자리 Schiff base Cobalt(III) 착물들의 조성을 알아보았다. Pyridine 용매에서 산소 첨가된 네 자리 Schiff base cobalt(III) 착물들의 순환 전압-전류(CV)법에 의한 전기 화학적 측정은 본 실험실에서 제작된 potentiostat을 사용하여 측정¹⁸하였으며 작업전극인 유리질 탄소전극(0.095 cm²)은 사용하기 전에 0.05 μ m alumina로 매번 사용할 때마다 연마하여 증류수로 씻은 후 말려서 사용하였다. 기준 전극은 Ag/AgNO₃(0.1 M의 Py)를 사용하였으며 이는 칼로멜전극(chemitrix RO20)을 개조하여 용매가 pyridine인 경우 안쪽에 AgNO₃을 포함한 0.1 M pyridine 용액에 은선을 담그고 바깥용기에는 0.1 M TEAP-Py 지지 전해질 용액을 채워서 사용하였다. 기준전극의 포화 칼

로멜전극(SCE)에 대한 전위는 +0.09 V이었으며 본 논문에서 모든 전위자료는 이들 값을 기준으로 하여 SCE에 대하여 환산한 전위로 표시하였다.

산소가 포화된 메탄올 용액에서 UV-visible 흡광도법으로 균일 산화촉매인 Co(II)(Schiff base)(Py)₂에 의한 Hydrazobenzene의 산화반응과 속도상수 측정. hydrazobenzene(H₂AB)은 자동산화를 방지하기 위하여 항상 glove box내에서 P₂O₅관을 통과시킨 dry nitrogen 기체하에서 보관하여 사용하였다. [Co(II)(Schiff base)(Py)₂] 착물촉매농도(1×10⁻⁵ M)와 [H₂AB] 농도(1×10⁻⁴ M)는 메탄올 용액에 dry nitrogen 기체를 포화시켜준 상태로 보관하고 실험할 때는 각각 10 ml volumetric flask에서 원하는 농도로 산소가 포화된 메탄올 용액(dry oxygen을 30분 정도 bubbling시킨 용액)으로 묽혀서 만든 용액을 사용하였다. 이들 일정농도 용액들은 항온조(25°C, 1 atm)에서 약 20분간 가온한 다음 혼합하여 UV-cell에 옮겨 처음 (dA/dt)₀ (initial gradient)와 시간(바로 섞은 순간의 반응시간을 0으로 가정한다.) 변화에 따른 UV-visible 흡광도를 특정파장에서 측정하였다. UV-visible 흡광도를 측정할 때는 항온조와 UV-visible spectrophotometer의 circulate tube를 연결하여 cell 주위의 온도를 일정하게 유지하였다. 그리고 reference cell의 methanol 증발을 방지하기 위해 reference cell을 sealing한 후 실험하였다. 반응물(H₂AB)과 생성물(*t*-AB 및 *c*-AB)의 UV-visible 특성 최대 흡수파장(λ_{max})을 알아보기 위하여 H₂AB, *t*-AB, 그리고 *c*-AB²⁹의 methanol 용액에서의 최대 흡수파장(λ_{max})을 측정하여 몰 흡광계수(ϵ)를 계산한 자료를 Table 1에 나타내었다. 촉매가 존재할 때의 반응물과 생성물들의 특성 파장은 촉매가 존재하지 않을 때의 특성 peak 보다 약간씩 red shift 되어진다. 산소가 포화된 메탄올 용액의 1×10⁻⁵ M [Co(II)(Schiff base)(Py)₂]와 1×10⁻⁴ M [H₂AB]의 혼합용액에 대하여 25°C에서 시간변화에 따른 UV-visible spectrum의 흡광도를 200~500 nm 파장범위에서 측정된 결과를 Fig. 1~3에 나타냈다. 또한 일정한 [Co(II)(Schiff base)(Py)₂] 농도에서 [H₂AB] 농도 변화에 따른 이들 반응 혼합물들의 초기속도(R_0)를 공기와 산소가 포화된 메탄올 용액에서 각각 측정 (Table 2~5)하여 Fig. 4, 5에 R_0 에 대한 [H₂AB]의

농도를 plot한 것을 나타냈다. 그리고 속도상수를 알아보기 위하여 $k_0^{-1}(k_0=R_0/[Co]_T)$ 에 대한 $[H_2AB]^{-1}$ 을 plot한 것을 Fig. 6, 7에 나타내고 이들 자료에 의한 반응 속도상수와 반응메카니즘을 알아보았다.

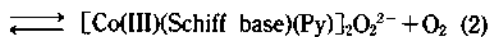
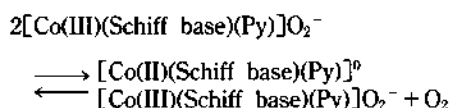
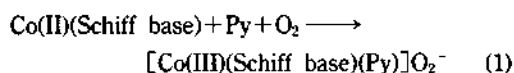
결과 및 고찰

균일 산화 활성촉매인 산소 첨가된 Cobalt(II) (Schiff base)(Py)₂ 착물들의 조성과 전기화학적 특성. 네 자리 Schiff base 리간드로서 SEDH₂, SOPDH₂와 SNDH₂는 전보^{16,18}에서와 같이 Duff법으로 합성하였으며 이들 리간드의 cobalt(II) 착물인 Co(II) (SED)(H₂O)₂, Co(II)(SOPD)(H₂O)₂ 및 Co(II)(SND)(H₂O)₂들을 합성하여 CHN 및 cobalt의 원소분석, TGA 및 자화율을 측정하여 조성을 확인하였다.

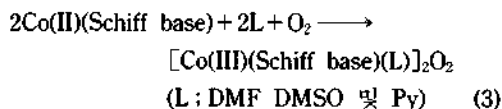
착물들이 비수용매에서 상호작용하는 성질을 알아보기 위하여 착물들의 수화물이 떨어지는 온도에서 감압건조시킨 착물들과 비수용매(Py)를 1:2몰 비로 첨적시켜 얻은 착물들은 2 수화물 대신에 2몰의 비수용매(Py)가 결합됨을 분자량 측정과 CHN 및 cobalt의 원소분석으로 확인하였다.

산소가 포화된 비수용매에서 합성된 산소 첨가 착물들은 고체상태에서는 O₂/Co몰 결합비¹⁸가 1:2이다. 그러나 PVT법으로 측정한 비수용매에서의 산소 결합비는 DMF와 DMSO 용매에서는 1:2이나 pyridine 용매에서는 μ -peroxo형의 [Co(III)(SND)(Py)]₂O₂와 superoxo형인 [Co(III)(SED)(Py)O₂] 및 [Co(III)(SOPD)(Py)O₂]로 주어진다.

Pyridine 용매에서는 반응 (1)와 (2)에서와 같이 Co(II)(SED)(Py)₂ 및 Co(II)(SOPD)(Py)₂들은 처음 단계(반응 1)에서는 몰 결합비가 1:1인 superoxo형으로 주어졌다가 시간이 경과되면 1:2인 μ -peroxo형의 산소 첨가 착물이 반응 (2)과 같이 평형과정으로 일어난다.



이들 과정은 pyridine 용매에서 Co(II)(SED)의 산소화 반응이 처음 단계에서 O₂/Co몰 결합비가 1:1로 되나 시간이 지나면 1:2의 산소 첨가 착물이 평형과정⁹⁻¹²으로 생성된다는 Dimente⁸의 제안과 같으며 이들 산소 첨가 착물들의 IR-특성 peak와 자화율측정에 대한 고찰은 이미 전보¹⁸에서 보고한 바 있다. 그러나 [Co(II)(SND)(L)]₂(L: DMF, DMSO 및 Py)는 비수용매에서 1:2인 μ -peroxo형으로만 반응 (3) 과정으로 느리게 일어난다.



비수용매인 DMF, DMSO, pyridine 및 MeOH들의 donor수에 의한 염기성 순위는 Py>DMSO>DMF>MeOH이며 Lewis 염기성이 큰 pyridine 용매는 donor수(33.1)가 크고 유전상수(12.3)가 특히 작기 때문에 착물 이온에 대한 정전기적 상호작용이 작고 pyridine 리간드가 결합된 산소첨가 cobalt(III) 착물은 안정하고 pyridine 용매에서의 CV법¹⁸에 의한 전기화학적 성질은 Co(III)/Co(II)와 Co(II)/Co(I) 과정의 환원전위가 DMF, DMSO 및 MeOH 용매에서 보다 음전위 쪽에서 일어남으로 활성촉매인 1:1과 1:2의 산소 첨가 착물들의 산화 환원 전위를 고찰하는데 적합한 용매라 본다.

Pyridine 용매에서 PVT법으로 처음 단계는 1:1인 산소 첨가착물[Co(II)(SED)(Py)O₂] 및 [Co(III)(SOPD)(Py)O₂]이 생성된다는 것을 지적하였지만 전기화학적 CV법으로 측정한 결과¹⁸도 처음 단계에서 1:1 산소 첨가착물의 환원과정은 0.1M의 TEAP-DMSO 용액과 0.1M TEAP-DMF 용액에서 주어지는 1:2 산소 첨가 착물의 환원과정과는 다르게 일어난다.

[Co(III)(SED)(Py)]O₂⁻ 착물은 pyridine 용액에서는 E_{p1}(-0.4 V)이 DMF 용액에서 보다 440 mV 정도 음전위 쪽에서 일어나며 -0.85±0.01 V에서 O₂⁻의 prewave인 환원과정이 일어난 다음 E_{p2}가 -1.18±0.01 V에서 두 번째 환원과정이 일어나며, 여기에 couple인 산화전위 E_{p2}가 -0.90 V에서 비

가역적으로 일어난다. 그러나 순환과정을 2, 3회 반복하면 E_{pc2} 는 -1.14 ± 0.01 V와 E_{pa2} 가 -0.98 V에서 일어나고 $\Delta E = E_{pc2} - E_{pa2}/2 = 110 \pm 2$ mV이므로 준가역적이다. $[\text{Co(III)(SOPD)(Py)}]_2\text{O}_2^-$ 와 $[\text{Co(III)(SOPD)(Py)}]_2\text{O}_2$ 는 $E_{pc1} = -0.43$ V에서 Co(III)/Co(II)의 환원과정이 비가역적으로 일어난 다음, E_{pc2} 가 -0.98 ± 0.02 V와 $E_{pa2} = -0.84 \pm 0.01$ V에서 $\Delta E = E_{pc2} - E_{pa2}/2 = 75 \pm 5$ mV이고 $i_{pc}/v^{1/2}$ 이 $18.5 \pm 0.2 \mu\text{AmV}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ 로 일정함으로 O_2^- 의 산화 환원과정은 확산 지배적이고 준가역적이다. $[\text{Co(III)(SOPD)(Py)}]_2\text{O}_2^-$ 에서는 -1.15 ± 0.02 V에서 prewave가 E_{pc2} 전위의 뒤에서 일어난다. Dimente⁸들은 pyridine 용매에서 Co(II)(SED)의 산소화 반응에서 1:2인 산소 첨가 착물이 형성되기 전에 1:1 산소 첨가 착물이 형성됨을 제안하였고, Misono⁶와 Walker¹³도 ESR 연구로 $[\text{Co(III)(SED)(Py)}]_2\text{O}_2$ 와 $[\text{Co(III)(SED)(Py)}]_2\text{O}_2^-$ 사이의 평형관계(반응 2)를 제안한 바와 같이 이 O_2^- 의 prewave는 PVT법의 실험결과¹⁸에서 1:1 산소 첨가 착물이 형성된 다음에 시간이 경과하면 1:2 산소 첨가 착물로 가역적으로 일어나는

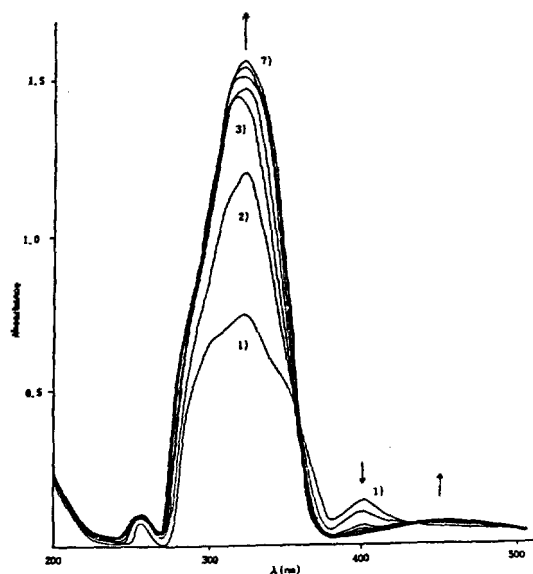


Fig. 1. Changes in absorption spectra at 320 nm during reaction in O_2 saturated methanol (at 5°C). $[\text{Co(II)(SED)(Py)}_2] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{AB}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$. Time order (min): 1) 0, 2) 3.30, 3) 7.30, 4) 10, 5) 14.30, 6) 23.30, 7) 33.30.

환원과로서 CV법에서 순환과정을 2, 3회 반복하면 없어지고, 1:2 산소 첨가 착물의 전기화학적 CV과정만이 일어난다. 따라서 1:1과 1:2 산소 첨가 착물 사이의 평형과정은 반응 (2)과 같은 과정으로 pyridine^{15,16,18} 용매에서 $[\text{Co(III)(SED)(Py)}]_2\text{O}_2^-$ 와 $[\text{Co(III)(SOPD)(Py)}]_2\text{O}_2^-$ 들은 E_{pc1} 에서 두 $[\text{Co(III)(Schiff base)(Py)}]_2\text{O}_2^-$ 착물분자 가운데 하나가 $[\text{Co(II)(Schiff base)(Py)}]^0 + \text{O}_2^-$ 로 비가역적인 Co(III)/Co(II) 환원과정이 일어난다 동시에 다른 $[\text{Co(III)(Schiff base)(Py)}]_2\text{O}_2^-$ 착물분자와 $[\text{Co(III)(Schiff base)(Py)}]_2\text{O}_2$ 를 형성하며 이는 O_2^- 의 prewave인 환원과에서 $[\text{Co(III)(Schiff base)(Py)}]_2\text{O}_2^- + [\text{Co(II)(Schiff base)(Py)}]^0$ 로 환원되었다가 E_{pc2} 및 E_{pa2} 에서 $[\text{Co(III)(Schiff base)(Py)}]_2\text{O}_2^- \rightleftharpoons [\text{Co(II)(Schiff$

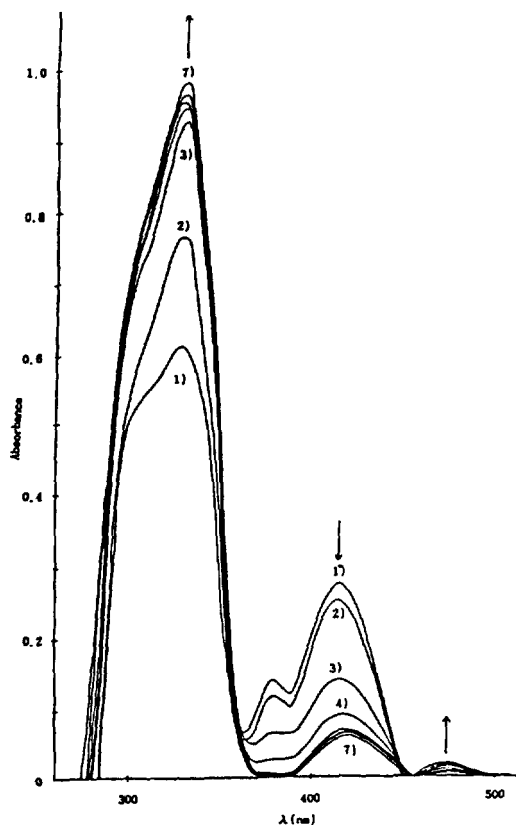


Fig. 2. Changes in absorption spectra at 328 nm during reaction on O_2 saturated methanol (at 25°C). $[\text{Co(II)(SOPD)(Py)}_2] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{AB}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$. Time order (min): 1) 0, 2) 3, 3) 6, 4) 4.93, 5) 15.22, 6) 34.30, 7) 45.30.

base(Py)]⁰ + O₂⁻로 산화 환원과정이 준가역적으로 일어나며, E_{pc3}에서 [Co(II)(Schiff base)(Py)]⁰ → [Co(I)(Schiff base)(Py)]⁻로 비가역적인 Co(II)/Co(I) 환원과정이 일어난다.

그러나 비수용매(Py)에서 [Co(III)(SND)(Py)]₂O₂는 PVT법으로 1:2 산소 첨가 착물만을 형성하고 전기화학적 특성도 Co(III)/Co(II) 환원과정이 E_{pc1} = -0.55 V에서 비가역적으로 일어나고 O₂⁻에 의한 산화 환원과정이 E_{pc2} = -0.79 V에서 E_{pc} - E_{pa}/2가 75 ± 5 mV, E_{pc} - E_{pa} = 230 ± 10 mV이고 i_{pc}/v^{1/2}가 일정함으로 확산지배적이고 준가역적인 과정으로 일어나며 i_{pc}/v^{1/2}이 크게 주어지는 것은 pyridine 용액에 포화된 산소의 산화 환원전위의 i_p가 겹쳐 일어나는 것으로 생각된다. 또 Co(II)/Co(I) 환원과정이 E_{pc3} = -1.42 V에서 비가역적으로 일어나지만 prewave는 나타나지 않는다.

위 고찰에서 pyridine 용매의 처음 단계에서 1:1 산소 첨가 착물을 형성하는 [Co(III)(Schiff base)(Py)]O₂⁻ (Schiff base; SED 및 SOPD)들은 prewave를 포함한 O₂⁻의 두 단계 환원과정이 일어나고 1:2 산소 첨가 착물을 형성하는 [Co(III)(SND)(Py)]₂O₂은 O₂⁻에 의한 산화 환원과정에서 prewave는 나타나지 않고 한 단계 환원과정으로 일어나는 특성을 갖는다.

산소가 포화된 메탄올 용액에서 산소 첨가된 Co(II)(Schiff base)(Py)₂ 활성축매에 의한 Hydrazobenzene의 산화반응. 산소와 공기가 포화된 (25°C) 메탄올 용액에서 1 × 10⁻⁴ M hydrazobenzene[H₂AB]이 superoxo형의 1 × 10⁻⁵ M [Co(III)(Schiff base)(Py)]O₂ (Schiff base; SED 및 SOPD) 활성

축매에 의한 산화반응(Fig. 1, 2)에서 [H₂AB](특성 흡수파장(Table 1), λ_{max} = 245 nm의 흡광도 감소)가 감소하면서 t-AB(특성 흡수파장(Table 1) λ_{max} = 315 nm 증가)만이 선택적으로 생성된다. 320 및 328 nm 파장에서 t-AB의 흡광도는 시간변화에 따라서 증가하고 있으며 반응은 20~30분 정도에서 거의 완결되지만 반응속도는 [H₂AB]와 [Co(II)(Schiff base)

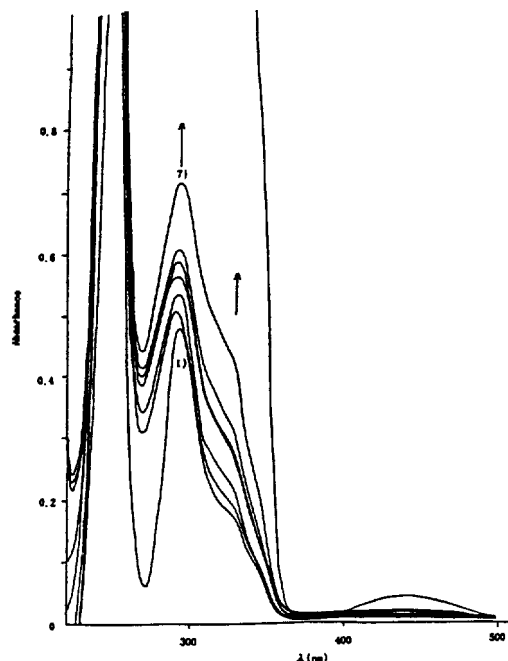


Fig. 3. Changes in absorption spectra at 298 nm during reaction in O₂ saturated methanol (at 25°C). [Co(II)(SND)(Py)]₂ = 1 × 10⁻⁵ M, [H₂AB] = 1 × 10⁻⁴ M. Time order (min): 1) 0, 2) 7, 3) 11, 4) 15, 5) 28, 6) 41, 7) 59.

Table 1. λ_{max} and ε data (maxima absorption) of hydrazobenzene, trans-azobenzene, cis-azobenzene in methanol, 25°C.

Hydrazobenzene(H ₂ AB)		trans-azobenzene(t-AB)		cis-azobenzene ^a (c-AB)	
λ _{max} (nm)	ε (10 ³ M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ _{max} (nm)	ε (10 ³ M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ _{max} (nm)	ε (10 ³ M ⁻¹ cm ⁻¹)
245	21.81	227	13.10	240	8.61
289	5.23	315	16.10	298	6.42
(315)	(2.32)	437	0.509	425	1.36
(298)	(4.24)				

^aMaxima absorption in ethanol, 25°C (Ref. 29).

(Py)₂]의 농도와 산소의 분압에 의존하며 [Co(II) (Schiff base)(Py)₂] 활성촉매에 의한 반응차수는 1차 (촉매없이 산소가 포화된 무수 메탄올 용매에서 [H₂AB]만이 산화 반응속도는 1차 반응임을 Kaupp²³가 보고 하였다.)이나 [H₂AB]의 반응차수는 1차가 아니고 복잡한 촉매반응으로 일어남을 UV-visible spectrum법으로 알 수 있다.

이 산화반응은 초기 단계에서 빠르게 일어나지만 60분 정도가 지나면 평형을 향하여 서서히 계속 일어나므로 [H₂AB] 농도에 의한 초기속도를 측정하여 반응차수(*n*)를 구하였다. 산소 첨가된 [Co(II) (Schiff base)(Py)O₂] 균일 산화 활성촉매는 산소분자와의 결합이 Octahedral 구조²⁴로 주어짐을 앞서 Py용매에서 산소 첨가 착물 형성과정에서 밝혔으며 [H₂AB]는 산소 첨가된 [Co(III)(Schiff base)(Py)O₂] 촉매에 결합된 O₂와 결합하거나 Co(III)와 배위하여 산화반응을 일으킨 것으로 예상된다. 그러나 isopro-

panol의 산화반응에서는 Co(II)(SED) 착물촉매의 Co(II)와 배위되는 것보다는 활성촉매인 Co(III)O₂⁻와 결합하여 산화²⁵되는 것으로 이미 보고되고 있다. [H₂AB]가 산소 첨가된 균일 활성촉매의 O₂와 결합한다면 *cis*- 및 *trans*-AB의 형성이 가능하지만 UV-visible spectrum 고찰에서는 *cis*-AB(특성파장 λ_{max} = 240, 298 및 425 nm)는 생기지 않고 *t*-AB만 생성됨을 알 수 있다.

이들 반응과정은 중간 단계의 활성화착물(intermediate complex)을 거쳐야 할 것이다. 이 구조는 [H₂AB]의 두 개의 수소원자가 산소 첨가 착물의 산소분자와 동시에 결합하는 *cis*형의 azobenzene은 생기지 않으므로 *t*-AB로서 [H₂AB]의 한 수소원자가 superoxo형인 Co(III)O₂⁻의 terminal 산소원자²⁶ (전자밀도가 큰 쪽)에 수소결합 형태로 결합하여 *t*-AB이 다음 식(4)와 같이 안전하게 생성될 것으로 예상된다.

Table 2. The initial rate R₀ against varying [H₂AB] on the oxidation of hydrozobenzene in O₂ saturated methanol, [Co(II)]_T = 1 × 10⁻⁵ M, 25°C

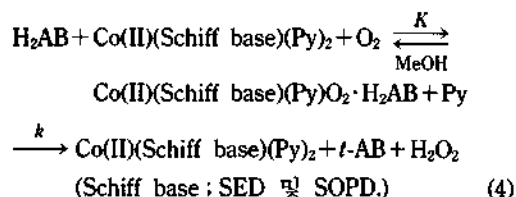
Co(II)(SED)(Py) ₂ λ _{max} = 320 nm						
[H ₂ AB] 10 ⁻⁵ M	(dA/dt) ₀ 10 ⁻⁴ sec ⁻¹	R ₀ ^a 10 ⁻⁸ M/sec ⁻¹	R ₀ ^b 10 ⁻⁹ M/sec ⁻¹	R ₀ 10 ⁻⁸ M/sec ⁻¹	k ₀ ⁻¹ 10 ¹ sec	[H ₂ AB] ⁻¹ 10 ⁴ M ⁻¹
1	4.42	5.40	1.68	5.24	19.1	10.00
2	8.22	10.04	3.00	9.74	10.27	5.00
3	11.41	13.96	4.36	13.52	7.40	3.33
4	15.12	18.50	5.82	17.92	5.58	2.50
5	17.33	21.25	7.09	20.54	4.87	2.00
6	19.11	23.49	8.44	22.65	4.42	1.67
8	23.04	28.35	10.53	27.30	3.66	1.25
10	26.35	32.48	12.51	31.23	3.20	1.00
20	34.88	43.41	20.82	41.33	2.42	0.50
Co(II)(SOPD)(Py) ₂ λ _{max} = 328 nm						
1	3.23	3.99	1.68	3.83	26.41	10.00
2	5.18	6.44	3.00	6.14	16.30	5.00
3	7.37	9.17	4.36	8.74	11.45	3.33
4	8.86	11.08	5.82	10.50	9.52	2.50
5	10.42	13.06	7.09	12.35	8.10	2.00
6	11.96	15.01	8.44	14.17	7.06	1.67
8	14.95	18.76	10.53	17.17	5.65	1.25
10	16.88	21.25	12.51	20.00	5.00	1.00

R₀^a: initial rate of the reaction mixture, R₀^b: initial rate on the autoxidation of [H₂AB] (without catalyst), R₀: R₀^a - R₀^b, k₀⁻¹ = [Co(II) complex]/R₀ ([Co(II)]_T = 1 × 10⁻⁵ M), Δε⁻¹ = 1.185 × 10⁻⁴ M cm, R₀ = Δε⁻¹(dA/dt)₀.

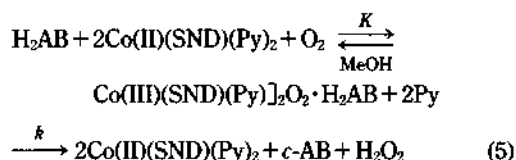
Table 3. The initial rate R_0 against varying $[H_2AB]$ on the oxidation of hydrazobenzene in O_2 saturated methanol, $[Co(II)(SND)(Py)_2] = 1 \times 10^{-5} M$ at $\lambda_{max} = 298 \text{ nm}$, $25^\circ C$

$[H_2AB]$ $10^{-5} M$	$(dA/dt)_0$ 10^{-5} sec^{-1}	R_0^a $10^{-9} M/\text{sec}^{-1}$	R_0^b $10^{-9} M/\text{sec}^{-1}$	R_0 $10^{-9} M/\text{sec}^{-1}$	k_0^{-1} 10^2 sec	$[H_2AB]^{-1}$ $10^4 M^{-1}$
1	1.50	8.58	1.68	6.90	14.49	10.00
2	2.62	15.00	3.00	12.00	8.33	5.00
3	3.98	22.61	4.36	18.25	5.48	3.33
4	4.96	28.60	5.82	22.76	4.39	2.50
5	6.14	35.23	7.09	28.14	3.55	2.00
6	7.37	42.25	8.44	33.81	2.96	1.67
8	9.17	52.61	10.53	42.08	2.38	1.25
10	10.58	61.05	12.51	48.54	2.06	1.00
20	15.48	91.83	20.82	71.01	1.41	0.50

R_0^a : initial rate of the reaction mixture, R_0^b : initial rate on the autoxidation of $[H_2AB]$ (without catalyst), R_0 : $R_0^a - R_0^b$, $k_0^{-1} = [Co(II)(SND)(Py)_2]/R_0$, $\Delta\epsilon^{-1}_{298} = 4.587 \times 10^{-4} M \text{ cm}$, $R_0 = \Delta\epsilon^{-1}(dA/dt)_0$.



그러나 산소가 포화된 ($25^\circ C$) 메탄올 용액에서 $1 \times 10^{-4} M$ $[H_2AB]$ 가 μ -peroxo형인 산소 첨가된 $1 \times 10^{-5} M$ $[Co(III)(SND)(Py)_2]O_2$ 활성촉매에 의한 산화반응(Fig. 3)에서는 *c*-AB(특성 파장 $\lambda_{max} = 298$ 및 430 nm 의 증가)이 생성된다. 즉, 298 nm 에서 *c*-AB의 흡광도는 시간변화에 따라서 증가하고 있으며 430 nm 의 흡광도는 시간변화에 따라서 약간 증가하고 있다. 이 반응은 60분 정도에서 완결되지만 반응속도는 *t*-AB보다 훨씬 느리게 일어남을 알 수 있다. 이들 반응식은 식 (5)와 같이 일어나는 것으로 예상된다.



산소가 포화된 메탄올 용액에서 산소 첨가된 $Co(II)(Schiff \text{ base})(Py)_2$ 의 균일 산화활성 촉매에 의한 Hydrazobenzene의 산화반응 메커니즘과 속도상수. 산소와 공기가 포화($25^\circ C$)된 메탄올 용액에서 $1 \times 10^{-5} M$ $[Co(II)(Schiff \text{ base})(Py)_2]$ (Schiff base :

SED, SOPD 및 SND)의 일정한 농도인 균일 활성 촉매하에서 $1 \sim 20 \times 10^{-5} M$ $[H_2AB]$ 의 농도변화에 대한 초기속도 R_0 를 $320, 328$ 그리고 298 nm 에서 UV-visible 흡광도법으로 구하여 Table 2~5에 나타냈다. 이 R_0 를 $[H_2AB]$ 농도에 대하여 plot하면 Fig. 4, 5과 같이 산소가 포화된 메탄올 용액에서 H_2AB 의 산화 반응속도는 공기가 포화된 메탄올 용액에서 보다 약 3배 정도 빠르게 일어난다. 이 초기속도 R_0 는 다음 식 (6)으로 계산된다.

$$R_0 = l^{-1} \Delta\epsilon^{-1} (dA/dt)_0 \quad (6)$$

여기서 l 는 시료 cell(UV-cell)의 광조사길이(1 cm)이고 $\Delta\epsilon$ 는 반응물과 생성물의 흡광도 차로써 $1.185 \times 10^{-4} M \cdot \text{cm}$ 이며 $(dA/dt)_0$ 는 시간변화에 따른 초기 흡광도 변화속도이다.

반응이 일어날 때 *t*-AB 및 *cis*-AB가 생성되기 위한 활성화 transition state에서 중간 활성화 착물은 $Co(II)(Schiff \text{ base})(L)_2[CoL]$, H_2AB 및 O_2 들이 삼중 착물(ternary complex)로서 이루어진다면 반응경로는 두 단계 과정³⁰으로 생성될 것이 예상된다.

따라서 활성화착물인 $CoL \cdot O_2 \cdot H_2AB$ 가 생성되면 이는 식 (7)과 같이 빠른 속도로 산화되어 *t*-AB와 느린 속도로 *c*-AB가 생성될 것으로 예상된다.

Superoxo형 활성촉매에서 :

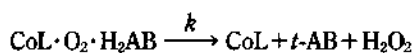


Table 4. The initial rate R_0 against varying $[H_2AB]$ on the oxidation of hydrazobenzene in air saturated methanol, $[Co(II)]_T = 1 \times 10^{-5} M$, $25^\circ C$

Co(II)(SED)(Py) ₂ $\lambda_{max} = 320 \text{ nm}$						
$[H_2AB]$ $10^{-5} M$	$(dA/dt)_0$ 10^{-4} sec^{-1}	R_0^a $10^{-8} M/\text{sec}^{-1}$	R_0^b $10^{-9} M/\text{sec}^{-1}$	R_0 $10^{-8} M/\text{sec}^{-1}$	k_0^{-1} 10^1 sec	$[H_2AB]^{-1}$ $10^4 M^{-1}$
1	3.05	3.76	1.47	3.62	27.64	10.00
2	5.75	7.09	2.75	6.81	14.68	5.00
3	8.31	10.24	3.93	9.85	10.16	3.33
4	10.60	13.11	5.46	12.56	7.96	2.50
5	12.57	15.55	6.60	14.89	6.72	2.00
6	14.46	17.94	8.00	17.44	5.83	1.67
8	17.77	22.05	9.94	21.06	4.75	1.25
10	20.62	25.62	11.89	24.43	4.09	1.00
Co(II)(SOPD)(Py) ₂ $\lambda_{max} = 328 \text{ nm}$						
$[H_2AB]$ $10^{-5} M$	$(dA/dt)_0$ 10^{-4} sec^{-1}	R_0^a $10^{-8} M/\text{sec}^{-1}$	R_0^b $10^{-9} M/\text{sec}^{-1}$	R_0 $10^{-8} M/\text{sec}^{-1}$	k_0^{-1} 10^1 sec	$[H_2AB]^{-1}$ $10^4 M^{-1}$
1	2.81	3.76	1.47	3.33	30.08	10.00
2	5.19	6.42	2.75	6.15	16.27	5.00
3	7.54	9.33	3.93	8.93	11.19	3.33
4	9.46	11.79	5.46	11.21	8.92	2.50
5	10.98	13.67	6.60	13.01	7.69	2.00
6	12.46	15.56	8.00	14.76	6.78	1.67
8	14.84	18.58	9.94	17.59	5.69	1.25
10	16.83	21.13	11.89	19.94	5.02	1.00

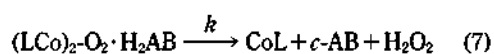
R_0^a : initial rate of the reaction mixture, R_0^b : initial rate on the autoxidation of $[H_2AB]$ (without catalyst), R_0 : $R_0^a - R_0^b$, $k_0^{-1} = [Co(II)]_T / R_0$, $R_0 = \Delta \epsilon^{-1} (dA/dt)_0$, $\Delta \epsilon^{-1} = 1.185 \times 10^{-4} M \text{ cm}$.

Table 5. The initial rate R_0 against varying $[H_2AB]$ on the oxidation of hydrazobenzene in air saturated methanol, $[Co(II)(SND)(Py)_2]_T = 1 \times 10^{-5} M$ at $\lambda_{max} = 298 \text{ nm}$, $25^\circ C$

$[H_2AB]$ $10^{-5} M$	$(dA/dt)_0$ 10^{-5} sec^{-1}	R_0^a $10^{-9} M/\text{sec}^{-1}$	R_0^b $10^{-9} M/\text{sec}^{-1}$	R_0 $10^{-9} M/\text{sec}^{-1}$	k_0^{-1} 10^2 sec	$[H_2AB]^{-1}$ $10^4 M^{-1}$
1	1.23	7.92	2.29	5.63	17.76	10.00
2	2.47	14.29	2.96	11.33	8.83	5.00
3	3.70	20.02	3.07	16.95	5.90	3.33
4	4.92	28.17	5.60	22.57	4.43	2.50
5	6.17	35.14	6.85	28.29	3.54	2.00
6	7.47	43.32	9.07	34.25	2.92	1.67
8	9.73	54.92	10.28	44.64	2.24	1.25
10	12.18	67.48	11.61	55.87	1.79	1.00
20	24.77	132.09	18.45	113.64	0.88	0.50

R_0^a : initial rate of the reaction mixture, R_0^b : initial rate on the autoxidation of $[H_2AB]$ (without catalyst), R_0 : $R_0^a - R_0^b$, $k_0^{-1} = [Co(II)(SND)(Py)_2]_T / R_0$, $\Delta \epsilon^{-1}_{298} = 4.587 \times 10^{-4} M \text{ cm}$, $R_0 = \Delta \epsilon^{-1} (dA/dt)_0$.

μ -Peroxo형 활성촉매에서 :



농도가 $[O_2] > [H_2AB] > [CoL]$ 의 실험조건 하에서 반응속도식은 다음과 같이 유도된다. 즉 생성물 $t-AB$ 및 $c-AB$ 의 생성속도식은 식 (8)과 같다.

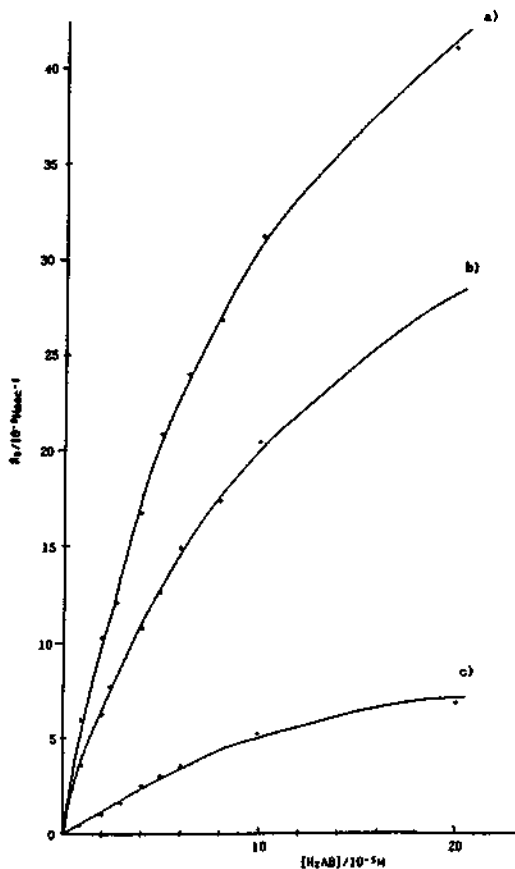
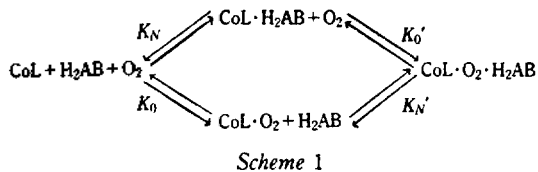


Fig. 4. Plots of initial rate R_0 against $[H_2AB]$ in O_2 saturated methanol (at $25^\circ C$). $[Co(II)complexes] = 1 \times 10^{-5} M$, $[H_2AB] = 1 \times 10^{-4} M$. (a) $[Co(II)(SED)(Py)_2]$; (b) $[Co(II)(SOPD)(Py)_2]$; (c) $[Co(II)(SND)(Py)_2]$.



$$\begin{aligned}
 \frac{d[t-AB]}{dt} &= k[CoL \cdot O_2 \cdot H_2AB] \\
 \frac{d[c-AB]}{dt} &= k[(CoL)_2O_2 \cdot H_2AB] \quad (8)
 \end{aligned}$$

Scheme 1의 K_0 , K_N 및 K'_N 의 평형상수를 고려하면

$$[CoL \cdot O_2 \cdot H_2AB] = K'_N / K_0 [CoL][O_2][H_2AB] \quad (9)$$

촉매의 총농도인 $[Co]_T$ 는

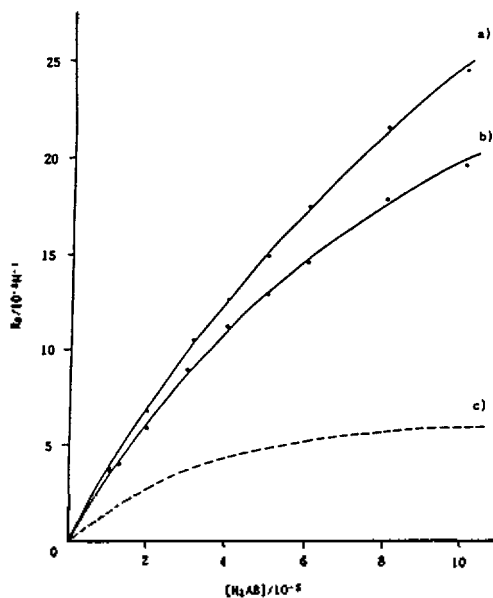


Fig. 5. Plots of initial rate R_0 against $[H_2AB]$ in air saturated methanol (at $25^\circ C$). $[Co(II)complexes] = 1 \times 10^{-5} M$, $[H_2AB] = 1 \times 10^{-4} M$. (a) $[Co(II)(SED)(Py)_2]$; (b) $[Co(II)(SOPD)(Py)_2]$; (c) $[Co(II)(SND)(Py)_2]$.

$$\begin{aligned}
 [Co]_T &= [CoL] + [CoL \cdot O_2] + [CoL \cdot H_2AB] \\
 &\quad + [CoL \cdot O_2 \cdot H_2AB] \quad (10)
 \end{aligned}$$

식 (10)으로부터 촉매에 대한 농도는 식 (11)와 같다.

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

식 (11)를 식 (9)에 대입하면,

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

$K_N K'_0 = K_N K_0 = K$ 일 때, $t-AB$ 및 $c-AB$ 의 생성속도 상수 k 는 식 (8)과 (12)로부터 식 (13)이 유도된다.

$$\begin{aligned}
 R_0 &= \frac{d[t-AB]}{dt} = \frac{d[c-AB]}{dt} \\
 &= \frac{k K'_N K_0 [O_2][H_2AB][Co]_T}{1 + K_N[H_2AB] + K_0[O_2] + K'_N K_0 [H_2AB][O_2]} \\
 &= \frac{k K [O_2][H_2AB][Co]_T}{1 + K_N[H_2AB] + K_0[O_2] + K[H_2AB][O_2]} \quad (13)
 \end{aligned}$$

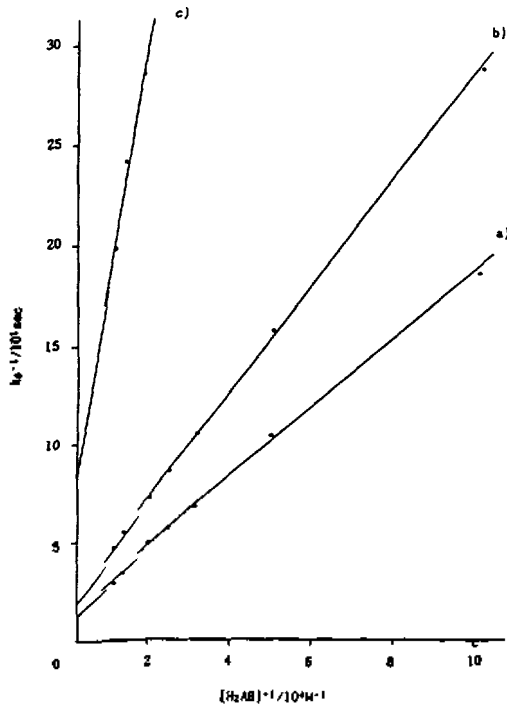


Fig. 6. Plots of k_0^{-1} against $[H_2AB]^{-1}$ in O_2 saturated methanol (at $25^\circ C$). $[Co(II)]_T = 1 \times 10^{-5} M$. (a) $[Co(II)(SED)(Py)_2]$; (b) $[Co(II)(SOPD)(Py)_2]$; (c) $[Co(II)(SND)(Py)_2]$.

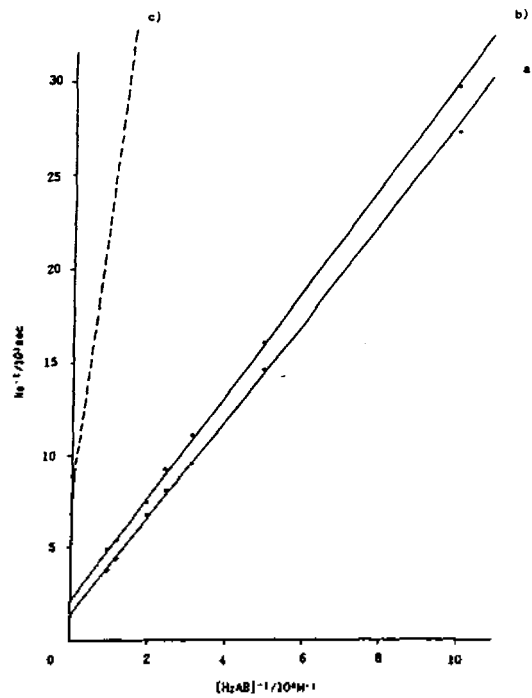


Fig. 7. Plots of k_0^{-1} against $[H_2AB]^{-1}$ in air saturated methanol (at $25^\circ C$). $[Co(II)]_T = 1 \times 10^{-5} M$. (a) $[Co(II)(SED)(Py)_2]$; (b) $[Co(II)(SOPD)(Py)_2]$; (c) $[Co(II)(SND)(Py)_2]$.

$R_0/[Co]_T = k_0$ 일 때 식 (14)가 유도된다.

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{[H_2AB]} \left(\frac{K_0}{Kk} + \frac{1}{kK[O_2]} \right) + \frac{1}{k} \left(1 + \frac{K_N}{K[O_2]} \right) \quad (14)$$

$[O_2]$ 가 일정할 때 식 (14)에서 k_0^{-1} 대 $[H_2AB]^{-1}$ 의 plot(Fig. 6, 7)은 직선으로 주어지고 k_0^{-1} 축의 절편은 $\frac{1}{k} \left(1 + \frac{K_N}{K[O_2]} \right)$ 이다.

Scheme 1에서 실험적으로 $CoL \cdot H_2AB$ 착물은 생성되지 않으므로 $K_N = 0$ 이고 절편 k_0^{-1} 의 역수인 속도상수 k 는 균일 활성 촉매에 의하여 산소가 포화된 메탄올 용액에서(Fig. 7) 다음과 같이 계산되고

$Co(II)(SED)(Py)_2$;

$$k_0^{-1} = 1.30 \times 10 M/sec, k = 7.692 \times 10^{-2} M/sec.$$

$Co(II)(SOPD)(Py)_2$;

$$k_0^{-1} = 1.97 \times 10 M/sec, k = 5.076 \times 10^{-2} M/sec.$$

$Co(II)(SND)(Py)_2$;

$$k_0^{-1} = 7.90 \times 10 M/sec, k = 1.266 \times 10^{-2} M/sec.$$

또한 공기가 포화된 메탄올 용액(Fig. 8)에서는 다음과 같이 계산된다.

$Co(II)(SED)(Py)_2$;

$$k_0^{-1} = 1.32 \times 10 M/sec, k = 7.576 \times 10^{-2} M/sec.$$

$Co(II)(SOPD)(Py)_2$;

$$k_0^{-1} = 2.02 \times 10 M/sec, k = 4.950 \times 10^{-2} M/sec.$$

$Co(II)(SND)(Py)_2$;

$$k_0^{-1} = 7.94 \times 10 M/sec, k = 1.259 \times 10^{-2} M/sec.$$

본 연구논문은 1992년도 교육부기술과학육성연구비의 지원에 의하여 수행되었음을 밝히고 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. H. M. Van Dort and H. J. Guerson, *Real. Trav. Chim. Pays-Bus*, **86**, 520
2. (a) L. H. Vogt, J. G. Wirth, and H. L. Finkbeimer, *J. Org. Chem.* **4**, 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**, 12 (1971).
8. D. Dimento, B. M. Hoffman, and F. Basolo, *Chem. Comm.*, 1467 (1970).
9. E. I. Ochiai, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 1727 (1973).
10. J. A. Weil and J. K. Kinnaid, *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. Hanrison, L. Henselmesier, R. W. Schwant, and J. Matheewe, Jr., Iowa 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.*, **10**, 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.*, **1102**, 6014 (1980).
27. R. S. Drago, B. B. Cordon and R. P. Perito, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2903 (1985).
28. F. Gerson, E. Heilbronner, A. Van Veen and B. M. Wepster, *Helv. Chim. Acta.*, **43**, 1889 (1960).
29. K. H. Chjo, Y. K. Choi, and S. B. Kim, *J. Korea. Chem. Soc.*, **36**, 2,261 (1992).