

Polymer 다섯자리 Schiff Base Co(II), Ni(II) 및 Cu(II) 착물들의 합성과 전기화학적 성질

崔容國* · 趙奇衡 · 朴鍾大 · 沈愚宗
전남대학교 자연과학대학 화학과
(1993. 9. 20 접수)

Synthesis and Electrochemical Properties of Polymeric Pentadentate Schiff Base Co(II), Ni(II), and Cu(II) Complexes

Young-Kook Choi*, Ki-Hyung Chjo, Jong-Dae Park,
and Woo-Jong Sim
Department of Chemistry, Chonnam National University,
Kwang Ju 500-757, Korea
(Received September 20, 1993)

요 약. Poly(4-vinylpyridine-co-styrene)[PVPS] 리간드에 monomer 착물인 M(II)(SND) 및 M(II)(SOPD)[M: Co, Ni 및 Cu]들을 반응시켜 새로운 polymer 다섯자리 Schiff base 착물인 M(II)(PVPS)(SND), M(II)(PVPS)(SOPD)들을 합성하였다. 이들 착물들의 원소분석, IR-spectra, UV-visible spectra 및 T.G.A. 측정 결과에 의하여 Co(II), Ni(II) 및 Cu(II) 착물들은 polymer 5배위 착물로 주어짐을 알았다. 또한 0.1M TEAP-DMF 용액에서 순환 전압-전류법과 시차펄스 폴라로그래피에 의한 이들의 전기화학적 성질은 Co(II)(PVPS)(SND) 및 Co(II)(PVPS)(SOPD)는 Co(III)/Co(II)와 Co(II)/Co(I)의 두단계의 환원과정이 비가역적으로 일어나고, Ni(II)(PVPS)(SND)와 Ni(II)(PVPS)(SOPD)는 Ni(II)/Ni(I)의 비가역적인 일단계 환원과정으로, 그리고 Cu(II)(PVPS)(SND)와 Cu(II)(PVPS)(SOPD)는 Cu(II)/Cu(I)의 비가역적인 일단계 환원과정으로 일어남을 알았다.

ABSTRACT. Polymeric complexes such as M(II)(PVPS)(SND), M(II)(PVPS)(SOPD) have been prepared with monomeric complexes, M(II)(SND) and M(II)(SOPD)[M: Co(II), Ni(II), and Cu(II)] and polymer PVPS. These complexes have been indentified by elemental analysis, spectroscopy, and T.G.A. From the results, it was found that M(II)(PVPS)(SND), M(II)(PVPS)(SOPD) complexes were penta-coordinated configuration. Electrochemical properties of these complexes studied by cyclic voltammetry and differential pulse polarography in 0.1M TEAP-DMF solution at glassy carbon electrode. Co(II)(PVPS)(SND) and Co(II)(PVPS)(SOPD) showed irreversible two step reduction, such as Co(III)/Co(II) and Co(II)/Co(I), and Ni(II)(PVPS)(SND), Ni(II)(PVPS)(SOPD), Cu(II)(PVPS)(SND), and Cu(II)(PVPS)(SOPD) complexes showed irreversible one step reduction, such as Ni(II)/Ni(I) and Cu(II)/Cu(I), respectively.

서 론

네자리 Schiff base 리간드의 전이금속(II) 착물들에 관한 특성연구는 이미 많이 이루어져 왔으며, 최근에 이 착물들의 전기화학적인 특성도 비수용매와 지지전해질의 개발로 활발히 연구되고 있다¹⁻¹⁰. Olson과 Vasilevskis¹¹는 Cu(II), Ni(II) 및 Co(II)의

고리형 아민 착물의 폴라로그래픽적 연구에서 금속(II) → 금속(I)로의 환원과 금속(I)인 산화상태의 안정성은 리간드의 고리형성 특성임을 제안하였고, Kodama 등¹²은 DMF 용매에서 네자리 Schiff base의 β -cis와 trans형 전이금속착물들의 폴라로그래픽적 거동을 연구하였다. 2N-20형의 이들 Schiff base

금속착물들은 O_2^{13-16} , $NO^{19,20}$, CO , CO_2^{21-23} 와 같은 분자량이 작은 기체와의 결합, 유기물의 산화에 대한 촉매 활성, 알켄의 친핵성 치환반응, 비대칭 고리화 반응 등에서 보다 좋은 성질을 나타낸다고 보고되었으며, 이들 착물을 염료로 사용하는 문헌도 보고되었다²⁴⁻²⁶.

Polymer와 결합된 polymer 2N-2O형의 Schiff base는 열적으로 안정하고, 용매와 기체의 흡착 및 분리할 수 있는 능력 등 부가적인 성질을 나타내었다²⁷⁻³². 특히 Co(II)의 네자리 Schiff base 착물들은 산소 분자와의 가역적인 결합능력 때문에 유기화합물의 균일 산화촉매로서 관심의 대상이 되고 있다.

Averill 등³³은 피리딘 용액에서 Co(II)(SED) 착물은 네자리 Schiff base의 ethylene에 축방향으로 위치한 기(group)가 금속이온에 축방향으로 배위된 피리딘 분자와 상호작용하여 반과전위가 양의 전위로 이동됨을 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 전보³⁴와 같이 네자리 Schiff base 리간드로서 2N-2O형인 SND[*N,N'*-bis(salicylaldehyde)-1,8-naphthylenediamine] 및 SOPD[*N,N'*-bis(salicylaldehyde)-*o*-naphthylenediamine]과의 monomer 착물인 M(II)(SND) 및 M(II)(SOPD)를 합성하여 이들 착물을 polymer인 리간드 PVPS[poly(4-vinylpyridine-co-styrene)]과 반응시켜 polymer Schiff base 착물인 M(II)(PVPS)(SND) 및 M(II)(PVPS)(SOPD)들을 합성하였다. 원소분석, IR-spectra, T.G.A. 및 UV-visible spectra를 측정하여 착물의 가상적인 구조를 결정하고 0.1M TEAP-DMF 용액에서 순환 전압-전류법(Cyclic Voltammetry, CV)와 시차펄스 폴라로그래피(Differential Pulse Polarography, DPP)의 전기화학적 방법으로 이들 시료의 산화 환원과정을 알아보았다.

실 험

시약 및 기구

모든 시약들은 특급시약(Merk 및 Aldrich제)을 사용하였고 비수용매인 DMF(*N,N*-dimethylformamide)는 특급시약을 5 Å 분자체에 48시간 동안 담근 후 P_2O_5 를 넣어 증류하여 사용하였으며, 이때 수분의 양은 Karl Fisher Moisture Titrator를 사용하여

측정한 결과 0.03% 이하였다. 지지전해질로서 tetraethyl ammonium perchlorate(TEAP)는 사용하기 전에 70°C로 유지된 진공 건조기에서 감압 건조시켜 사용하였다. 그밖의 시약은 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. C.H.N. 원소분석은 CARLO ERBA EA-1108로 측정하였고 금속정량은 A.A.-spectrophotometer(Perkin-Elmer Model 603)으로 측정하였다. IR-spectrum은 KBr-pellet를 만들어 Perkin Elmer 783으로, UV-visible spectrum은 Hitachi-557로, 그리고 Thermogravimetric Analysis(T.G.A.)는 Schimadzu DT-40으로 측정하였다.

리간드 및 착물의 합성

2N-2O형의 네자리 Schiff base 리간드인 SND 및 SOPD와 Co(II), Ni(II) 그리고 Cu(II)의 monomer 착물들인 M(II)(SND) 및 M(II)(SOPD)는 전보³⁴와 같은 방법으로 합성하였다. 또한 poly(4-vinylpyridine-co-styrene) 합성은 Bohlen³⁵과 같은 방법으로 toluene 50 ml에 styrene 30 mmol과 4-vinylpyridine 10 mmol과 2,2'-azoisobutyronitrile (AIBN) 0.5 mmol을 용해한 다음 이들을 밀폐된 작은 용기에 넣고 질소분위기에서 60°C로서 10시간 동안 반응시키면 갈색의 polymer가 생성되고 이를 DMF에 녹인 다음 methanol로 추출하여 흰색의 polymer 리간드 PVPS를 얻었다(수율; 82.1%).

Polymer M(II)(PVPS)(SND)[M: Co(II), Ni(II) 및 Cu(II)] 착물들의 합성. PVPS 리간드 1.25 mmol을 DMF 50 ml에 용해하고 M(II)(SND) 1.25 mmol과 AIBN 0.5 mmol을 첨가한 다음 질소분위기하의 밀폐된 작은 용기에서 40°C에서 감압 건조시켜 시료로 사용하였다. 이때의 pH 조건은 상당히 중요한 영향을 미쳤으며, pH 8.0~8.5에서 Co(II)(PVPS)(SND)는 암갈색(수율; 78.2%), Ni(II)(PVPS)(SND)는 암녹색(수율; 77.6%) 그리고 Cu(II)(PVPS)(SND)는 녹색(수율; 79.5%) 착물이 석출되었다.

Polymer M(II)(PVPS)(SOPD)[M: Co(II), Ni(II) 및 Cu(II)] 착물들의 합성. 위와 같은 방법으로 PVPS 리간드 1.25 mmol을 DMF 50 ml에 용해하고 M(II)(SOPD) 1.25 mmol과 AIBN 0.5 mmol을 첨가하여 합성하였다. pH 8.0~8.5에서 Co(II)(PVPS)(SOPD)는 적갈색(수율; 87.1%), Ni(II)(PVPS)(SOPD)는 갈색(수율; 79.8%) 그리고 Cu(II)(PVPS)(SOPD)는

황록색(수율; 83.6%) 착물이 석출되었다.

순환 전압-전류법(C.V.)과 시차펄스 풀라로그래피법(D.P.P.)에 의한 착물들의 전기화학적 측정

전해 용기는 water jacket으로 된 실린더형을 사용하였으며 온도는 HAAKE constant temperature controller를 사용하여 25°C로 유지하였고, 용액속에 존재하는 산소에 의한 전기화학반응의 영향을 없애기 위하여 전해질 용액에 질소를 포화시킨 후 전기화학적 실험을 진행하였다. 전기화학 측정에 사용한 질소는 아연-아말감과 V_2O_5 -황산용액으로 구성된 환원관을 통과시킨 후 실리카겔층, 5 Å 분자체, 실리카겔층, 그리고 5 Å 분자체로 채워진 판을 통과시켜 잔존하고 있는 산소와 수분을 제거하여 사용하였다.

순환 전압-전류법 측정은 본 실험에서 제작한 potentiostat를 사용하여 Graphtec X-Y recorder로 기록하였다. 순환 전압-전류법에 사용한 작업전극은 유리질 탄소전극(geometric area 0.095 cm²)을 사용하였으며, 사용하기 전에 0.1 μm 알루미늄으로 매번 연마하여 ultrasonic cleaning bath에서 처리하고 증류수로 씻은 후 말려서 사용하였다.

기준전극으로는 Ag/AgNO₃를 사용하였으며, 칼로멜전극(Chemtrix RO20)을 개조하여 안쪽의 용기에 0.01 M AgNO₃을 함유한 DMF 용액에 은선을 담그고, 바깥용기에는 0.1 M TEAP-DMF 용액을 채워서 사용하였다. 이 기준전극의 포화 칼로멜전극에 대한 전위는 +0.43 V이며 본 논문에서의 모든 전위는 포화칼로멜전극에 대해 환산한 전위로 표시하였다. Differential Pulse Polarography(D.P.P) 측정은 PAR 384B Polarography를 사용하였으며, 보조전극으로는 백금전극을, 기준전극으로는 SCE를 사용하였다.

결과 및 고찰

착물의 조성과 가상적인 구조, 합성한 polymer 리간드 PVPS와 polymer 금속착물인 M(II)(PVPS)(SND) 및 M(II)(PVPS)(SOPD)의 원소 분석치를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타낸 바와 같이 이들 금속 착물들에 대한 원소분석치는 이론치와 잘 일치하고 있다. polymer 금속 착물들의 IR 특성 peak들을 Fig. 1과 Fig. 2 그리고 Table 2에 나타내었다.

Pyridine non-conjugated C=N 신축 진동에 기인한 흡수 peak는 일반적으로 1690~1640 cm⁻¹의 영역에서 발견되나 conjugation을 이룰 경우에 저주파쪽으로 이동됨은 잘 알려져 있다³⁶. Fig. 1과 Table 2에 보인 바와 같이 PVPS에서 Pyridine의 ring stretching band($\nu_{C=N}$)가 1600 cm⁻¹에서 나타나고 polymer PVPS와 monomer M(II)(SND) 착물의 반응으로 생성된 polymer인 M(II)(PVPS)(SND) 착물들 중에서 Co(II) 착물은 1598 cm⁻¹(vs)에서, Ni(II) 착물은 1597 cm⁻¹(vs)에서, 그리고 Cu(II) 착물은 1598 cm⁻¹(vs)에서 각각 나타났다.

또한 polymer PVPS와 monomer M(II)(SOPD) 착물들이 결합된 새로운 M(II)(PVPS)(SOPD) 착물들에서 Pyridine의 ring stretching band($\nu_{C=N}$)가 Co(II) 착물은 1558 cm⁻¹(w)에서, Ni(II) 및 Cu(II) 착물은 1556 cm⁻¹(w)에서 각각 나타나고 있다. 이와 같은 결과는 PVPS에 있는 Pyridine의 질소가 M(II)(SND) 및 M(II)(SOPD)의 금속과 배위결합을 이룸으로써 저주파수쪽으로 이동하여 나타난 현상으로 볼 수 있으며 새로운 착물이 합성되었음을 알 수 있다.

Table 1. Analytical data of PVPS ligand and polymeric Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes

Complexes	Metal(%)		C(%)		H(%)		N(%)	
	Calc.	Foun.	Calc.	Foun.	Calc.	Foun.	Calc.	Foun.
PVPS	—	—	88.90	89.57	7.50	7.73	3.60	3.29
Co(II)(PVPS)(SND)	1.25	1.29	86.69	86.76	7.19	7.78	3.85	3.89
Ni(II)(PVPS)(SND)	1.24	1.22	86.70	87.10	7.19	6.92	3.85	3.24
Cu(II)(PVPS)(SND)	1.35	1.36	86.94	86.35	7.17	7.16	3.87	3.20
Co(II)(PVPS)(SOPD)	1.26	1.31	86.59	87.31	7.22	7.70	3.90	3.56
Ni(II)(PVPS)(SOPD)	1.26	1.38	86.60	86.69	7.22	7.45	3.90	3.55
Cu(II)(PVPS)(SOPD)	1.36	1.28	86.84	88.60	7.20	7.60	3.91	3.55

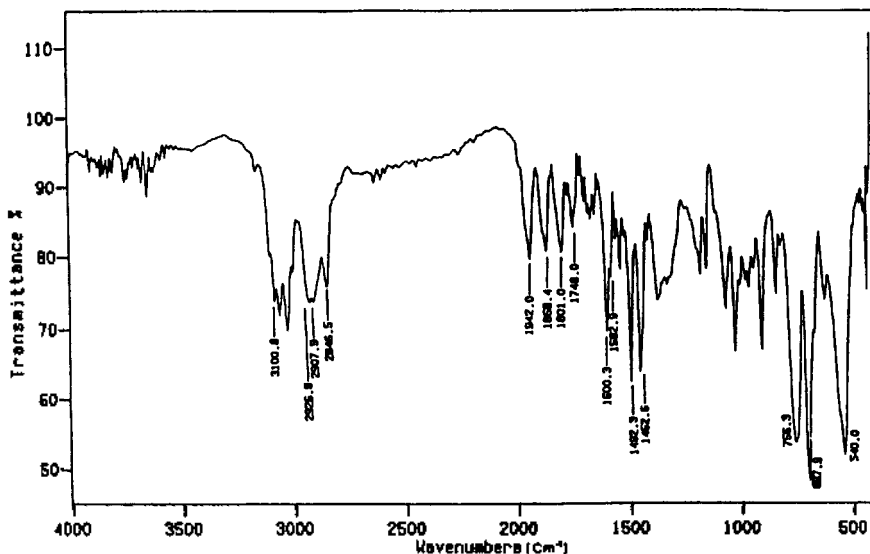


Fig. 1. Infrared absorption spectra of PVPS ligand.

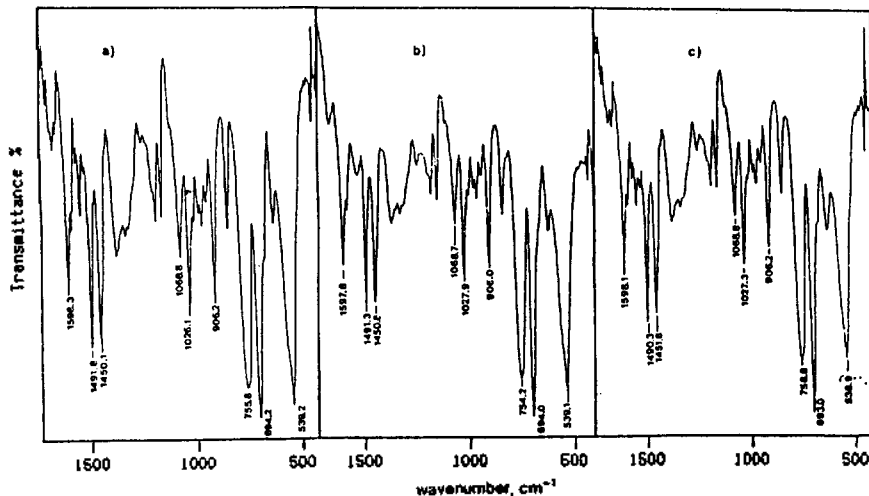


Fig. 2. Infrared absorption spectra of Co(II)(PVPS)(SND) (a), Ni(II)(PVPS)(SND) (b), and Cu(II)(PVPS)(SND) (c).

또한 polymer PVPS에 있는 pyridine의 질소와 M(II)(SND)가 결합하여 생성되는 M(II)-N의 특성 peak가 Co(II) 착물은 755 cm^{-1} 에서, Ni(II) 착물은 754 cm^{-1} 에서, Cu(II) 착물은 755 cm^{-1} 에서 각각 나타났다. 이는 Hill^{37,38}과 Kobayashi³⁹가 지적한 범위 (Metal-N : $650\sim 850\text{ cm}^{-1}$)와 일치한다. 따라서 이들 2N-2O형의 Schiff base 리간드와 polymer PVPS는 Co(II), Ni(II) 및 Cu(II)와 결합을 형성할 때 5배위

자로서 산소와는 이온결합, 질소와는 배위결합하여 Bohlen³⁵이 지적한 바와 같이 중합된 착물을 형성하고 있음을 예상할 수 있다.

이들 3N-2O형의 polymer 다섯자리 Schiff base 금속(II) 착물들은 물이나 알코올에 녹지 않으나, DMF와 같은 극성이 작은 용매에 녹는 것으로 보아 비이온성 착물로 생각된다. DMF를 용매로 하여 polymer 금속착물들의 가시부-자외선 흡수 spect-

Table 2. Characteristic IR-bands (wave numbers in cm^{-1} ; in KBr) of PVPS ligand and polymeric Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes

Compounds	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (Schiff base)	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (Pyridine)	-M(II)-N (Metal chelate)	-M(II)-O (Metal chelate)
PVPS		1600 (vs)		
Co(II)(PVPS)(SND)	1579 (s)	1598 (vs)	775 (m)	539 (w)
Ni(II)(PVPS)(SND)	1578 (s)	1598 (vs)	754 (m)	539 (w)
Cu(II)(PVPS)(SND)	1579 (s)	1598 (vs)	755 (m)	538 (w)
Co(II)(PVPS)(SOPD)	1576 (s)	1558 (vs)	756 (m)	540 (w)
Ni(II)(PVPS)(SOPD)	1578 (s)	1556 (vs)	756 (m)	540 (w)
Cu(II)(PVPS)(SOPd)	1578 (s)	1556 (vs)	757 (m)	541 (w)

vs: very strong, s: strong, w: weak.

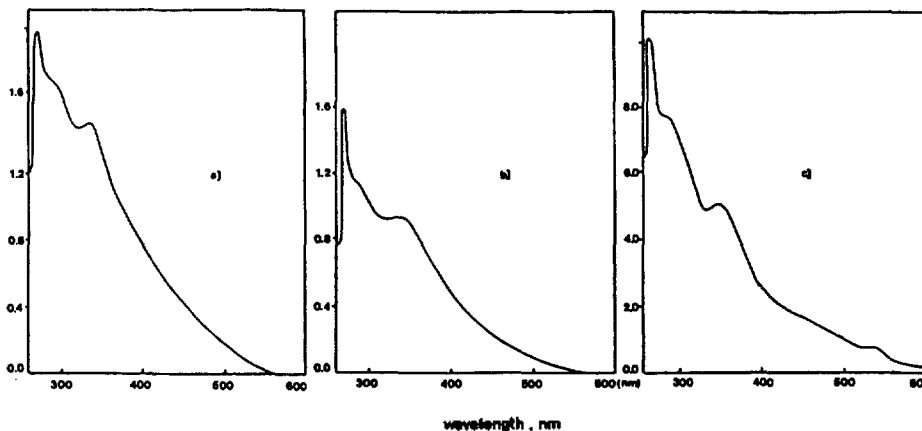


Fig. 3. UV-vis. absorption spectra of (a) Co(II)(PVPS)(SND), (b) Ni(II)(PVPS)(SND), and (c) Cu(II)(PVPS)(SND).

rum의 최대흡수파장(λ_{max})과 몰흡광계수(ϵ)을 Fig. 3과 Table 3에 나타냈다. PVPS와의 착물들은 다른 Schiff base 금속착물에서 관찰되는 것과 같이 배위자의 $\pi-\pi^*$ 전자전이 때문 생각되는 280~290 nm에서 강한 흡수가 나타나며 금속과 배위자 사이의 $d-\pi^*$ 전자전이 흡수띠는 320~360 nm에서 관찰되었다.

착물들의 가상적인 구조를 뒷받침하기 위하여 T. G.A.로 리간드의 분해량 및 금속 산화물의 양을 측정하여 이들 결과치를 Table 4에 나타냈다. Table 4에서 볼 수 있듯이 Co(II)(PVPS)(SND) 착물에서는

31.2~653°C에서 98.89% 감량, Ni(II)(PVPS)(SND) 착물에서는 31.2~569°C에서 96.99% 감량, 그리고 Cu(II)(PVPS)(SND) 착물에서는 31.2~674°C에서 97.42% 감량을 나타냈다. 이들 Co(II), Ni(II) 및 Cu(II) 착물 각각의 잔여량 1.57%, 1.52%, 그리고 1.56%는 각 금속 산화물(CoO, NiO 및 CuO)의 이론치와 비슷하였다. 또한 Co(II)(PVPS)(SOPD) 착물은 SND 착물보다 더 낮은 온도인 413~450°C에서 98.59%의 감량을, Ni(II)(PVPS)(SOPD) 착물은 413~441°C에서 98.48%의 감량을, 그리고 Cu(II)(PVPS)(SOPD)

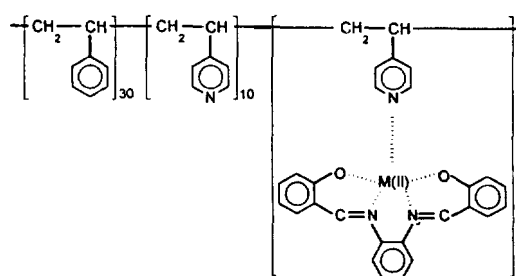
착물은 409~434°C에서 98.57%의 감량을 나타내고 있다. 이들 M(II)(PVPS)(SOPD) 착물들의 각각의 잔여량 1.41%, 1.52%, 그리고 1.43%는 각 금속 산화물에 해당하는 이론치와 비슷하게 주어졌다.

이상과 같은 결과로부터 M(II)(PVPS)(SND) 착물들의 가상적인 구조를 Scheme 1과 같이 예상할 수 있다.

또한 M(II)(PVPS)(SOPD) 착물들의 가상적인 구조를 Scheme 2와 같이 예상할 수 있다.

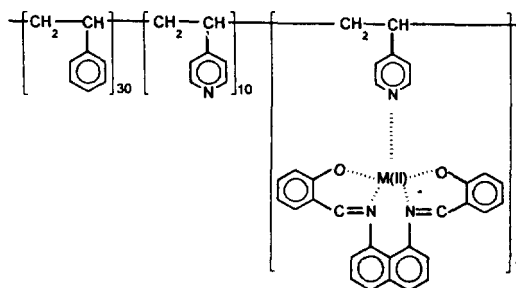
Polymer M(II) 착물들의 전기화학적 성질. 지지 전해질로 0.1 M TEAP가 첨가된 1 mM Co(II)(PVPS)(SND) 착물이 용해된 DMF 용액에서 유리질 탄소 전극을 사용하여 측정된 순환 전압-전류 곡선과 D.P.

P의 결과를 Fig. 4에 나타냈고 여러 주사속도에 따라 측정된 순환 전압-전류 곡선의 자료를 정리하여 Table 5에 나타냈다. Fig. 4의 a)는 리간드 SND의 순환 전압-전류 곡선이며 리간드의 환원에 의한 전류는 -1.6 V 근처에서 나타나고 있으며 비가역적인 반응이 진행됨을 볼 수 있다. 이 리간드가 금속과 착



M(II) : Co, Ni, Cu

Scheme 1.



M(II) : Co, Ni, Cu

Scheme 2.

Table 3. UV-visible spectra of 0.01 mM Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes in DMF

Complexes	λ_{max} (nm)	ϵ ($\times 10^5$)
Co(II) (PVPS)(SND)	332, 375	1.90, 1.65
Ni(II) (PVPS)(SND)	330, 378	1.13, 0.90
Cu(II) (PVPS)(SND)	330, 392, 548	0.75, 0.53, 0.15
Co(II) (PVPS)(SOPD)	318, 395	1.45, 1.13
Ni(II) (PVPS)(SOPD)	319, 410	1.02, 0.75
Cu(II) (PVPS)(SOPD)	318, 397, 565	0.84, 0.52, 0.16

Table 4. T.G.A. data of Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes

Complexes	T.G.A.	Residue (%)
Co(II)(PVPS)(SND)	Temp. (°C)	31.2 ~ 409.8 ~ 653.8
	Weight loss (%)	0.54 97.89
Ni(II)(PVPS)(SND)	Temp. (°C)	31.2 ~ 415.8 ~ 569.6
	Weight loss (%)	1.49 96.99
Cu(II)(PVPS)(SND)	Temp. (°C)	31.2 ~ 395.4 ~ 674.2
	Weight loss (%)	1.02 97.42
Co(II)(PVPS)(SOPD)	Temp. (°C)	31.2 ~ 413.5 ~ 449.5
	Weight loss (%)	1.01 97.58
Ni(II)(PVPS)(SOPD)	Temp. (°C)	31.2 ~ 415.83 ~ 569.69
	Weight loss (%)	1.49 96.99
Cu(II)(PVPS)(SOPD)	Temp. (°C)	31.2 ~ 409.1 ~ 434.5
	Weight loss (%)	1.32 97.25

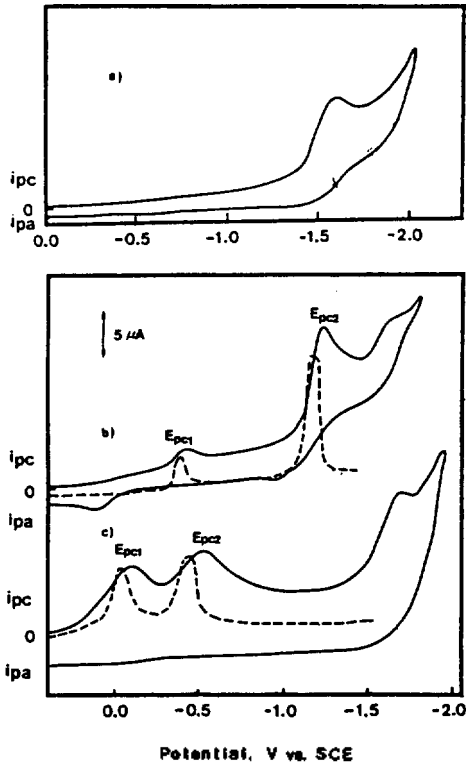


Fig. 4. Cyclic voltammograms (—) and D.P.P. (----) of (a) PVPS ligand, (b) Co(II)(SND), and (c) Co(II)(PVPS)(SND). Scan rate was 50 mV/s.

물을 형성한 Co(II)(SND) 착물의 순환 전압-전류 곡선은 Fig. 4의 b)에 나타난 바와 같이 3개의 peak를 나타내고 있다. 이들 3개의 peak들중 처음 두 개의 환원 peak는 Co(III)/Co(II) 및 Co(II)/Co(I)로 가는 확산지배적인 일전자 환원반응에 의한 것으로 보고³⁴한 바 있다. 또한 Fig. 4의 c)는 Co(II)(SND) 착물이 PVPS와 결합하여 생성된 새로운 M(II)(PVPS)(SND) 착물의 순환 전압-전류 곡선과 D.P.P.의 결과를 나타내고 있다. 순환 전압-전류 곡선의 peak 중 -1.6 V 근처에서 나타난 환원 peak는 SND 리간드의 환원 전위의 비슷한 것으로 보아 착물 중 금속의 환원이 라기 보다는 리간드의 환원 peak로 볼 수 있다. 환원전위가 -0.02 V 근처에서 나타난 E_{pc1}과 -0.52 V 근처에서 나타난 E_{pc2}의 환원과정은 $i_{pc}/v^{1/2}$ 값이 각각 0.95 ± 0.01 과 1.11 ± 0.02 의 값으로 일정하고 D.P.P. 측정에서 $W_{1/2}$ (limiting peak width at half height)는 93 mV이므로 확산지배적인 일전자 두단계 환원과

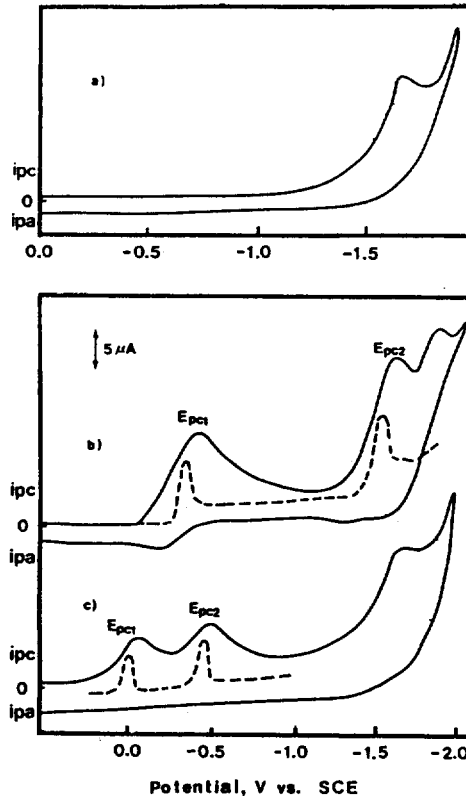


Fig. 5. Cyclic voltammograms (—) and D.P.P. (----) of (a) PVPS ligand, (b) Co(II)(SOPD), and (c) Co(II)(PVPS)(SOPD). Scan rate was 50 mV/s.

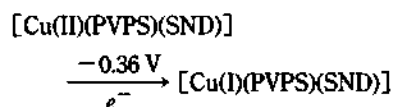
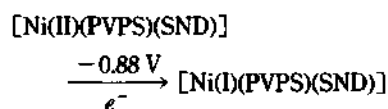
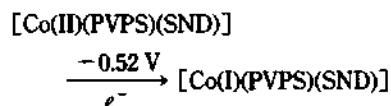
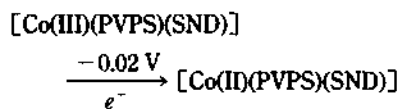
정이 진행된다³⁶고 본다. 이들 결과로 미루어 보아 Co(II)(PVPS)(SND) 착물의 환원반응 과정은 Co(III)/Co(II)의 환원에 의해 첫번째 peak이 나타나고 Co(II)/Co(I)로 환원될 때 두번째 peak이 나타난다고 해석할 수 있다. 결국 Co(II)(PVPS)(SND) 착물에서 환원전위는 Co(II)(SND)보다 훨씬 더 양전위 방향에서 나타나게 되는데 이와 같은 현상은 polymer Schiff base Co(II) 착물이 DMF 용액에서는 Co(II)(SND) 착물보다 더 불안정한 상태로 존재하기 때문에 쉽게 환원됨으로써 나타난 결과로 본다.

Ni(II)(PVPS)(SND) 착물과 Cu(II)(PVPS)(SND) 착물들의 순환 전압-전류 곡선의 결과를 Table 5에 나타내었다. Co(II)(PVPS)(SND) 착물과는 달리 Ni(II) 및 Cu(II) 착물에서는 확산지배적인 일전자반응이 일단계로 나타난다. 즉, Ni(II)/Ni(I) 및 Cu(II)/Cu(I)의 환원과정이 진행된다고 본다.

Table 5. Cyclic voltammetry data of polymer schiff base complexes in 0.1M TEAP-DMF solution

Complexes	Scan rate(V) mV/s	Peak potential.-V		Peak current. μ A		$i_{p1}/v^{1/2}$	$i_{p2}/v^{1/2}$
		E_{p1}	E_{p2}	i_{p1}	i_{p2}		
Co(II)(PVPS)(SND)	20	0.02	0.50	4.30	5.01	0.96	1.12
	50	0.03	0.52	6.69	7.74	0.95	1.09
	100	0.04	0.52	9.41	11.26	0.94	1.12
	200	0.04	0.51	13.64	15.84	0.96	1.12
Ni(II)(PVPS)(SND)	20	0.88		2.96		0.66	
	50	0.89		4.78		0.66	
	100	0.87		6.66		0.67	
	200	0.86		9.51		0.67	
Cu(II)(PVPS)(SND)	20	0.35		3.84		0.86	
	50	0.36		6.02		0.85	
	100	0.36		8.59		0.86	
	200	0.37		12.02		0.85	
Co(II)(PVPS)(SOPD)	20	0.09	0.37	4.00	4.02	0.89	0.90
	50	0.08	0.37	6.32	6.15	0.89	0.87
	100	0.08	0.38	8.70	8.90	0.87	0.89
	200	0.07	0.38	12.70	12.40	0.90	0.90
Ni(II)(PVPS)(SOPD)	20	1.41		3.08		0.69	
	50	1.43		5.02		0.71	
	100	1.43		7.04		0.70	
	200	1.43		9.90		0.70	
Cu(II)(PVPS)(SOPD)	20	0.35		3.84		0.86	
	50	0.36		6.02		0.85	
	100	0.36		8.59		0.86	
	200	0.37		12.02		0.85	

위와 같은 결과로 미루어 보아 M(II)(PVPS)(SND) polymer 착물들의 전기화학적 환원과정은 다음과 같이 진행된다고 본다.

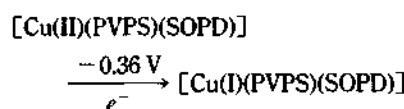
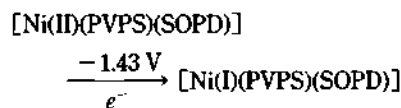
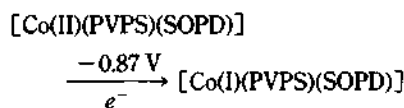
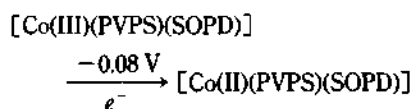


네자리 Schiff base 리간드 SOPD의 금속 착물들이 polymer와 결합하여 생성된 M(II)(PVPS)(SOPD) 착물들의 순환 전압-전류 곡선과 D.P.P.의 결과를 Fig. 5와 Table 5에 나타냈다. Fig. 5의 a)는 SOPD 리간드의 순환 전압-전류곡선을 나타내고 있는데 -1.61 V 근처에서 나타난 환원 peak는 SOPD 리간드 자체의 환원에 의한 것으로 금속과 결합하여 생성된 착물들의 산화 환원 전위에 영향을 미치지 않고 있다. 즉, Co(II)(SOPD) 착물과 Co(II)(PVPS)(SOPD) 착물의 전기화학적 측정 결과를 비교해 볼 때 Fig. 5의 b)와 c)에서 3번째 환원 peak는 리간드 환원 peak의 위치와 거의 일치하고 있다. Fig. 5의 b)에 나타난 처음 두 개의 peak은 Co(II)(SOPD) 착물이 비수용매인 DMF에서 Co(III)/Co(II) 및 Co(II)/Co(I)로 가는 확산지배적인 일전자 두단계 환원반응에 의한 결과임을 이미 보고³⁴한 바 있다.

본 연구에서 새로이 합성한 Co(II)(PVPS)(SOPD)

착물의 전기화학적 환원반응은 Fig. 5의 c)에 나타낸 바와 같이 3개의 peak으로 주어짐을 볼 수 있다. 이들 peak 중 환원전위가 -0.08 V 근처의 값으로 주어진 E_{p1} 과 -0.38 V 근처에서 나타난 E_{p2} 의 환원반응은 $i_{pc}/v^{1/2}$ 값이 각각 0.88 ± 0.01 과 0.89 ± 0.01 의 값으로 일정하고 D.P.P. 측정에서 $W_{1/2} = 97$ mV임으로 확산 지배적인 두단계 일전자 반응이 진행된다⁴⁰고 본다. 이들 착물 역시 DMF와 같은 비수용매에서 M(II) (SOPD) 착물보다도 더 양전위에서 환원반응이 진행되는 것으로 보아 착물의 안정도가 낮은 것으로 생각된다. 이와 같은 결과로 미루어 보아 polymer M(II)(PVPS)(SOPD) 착물들의 전기화학적 환원은 네 자리 Schiff base 리간드인 SOPD의 영향을 받지 않지만 polymer인 PVPS의 영향을 받게 된다. Table 5에 나타낸 Ni(II)(PVPS)(SOPD)와 Cu(II)(PVPS)(SOPD) 착물들의 전기화학적 자료에서 $i_{pc}/v^{1/2}$ 값들이 일정하고 D.P.P. 자료의 $W_{1/2} = 92$ mV로 주어지는 것으로 보아 확산지배적인 일전자 일단계 환원과정 이 진행된다고 본다.

이상과 같은 전기화학적 실험 자료로부터 M(II) (PVPS)(SOPD) 착물들의 DMF 용액에서의 환원과정은 다음과 같이 진행된다고 본다.



본 논문은 1993년 교육부 기초과학육성 연구비의 지원으로 수행된 바, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Pfeiffer, P. et al., *J. Pract. Chem.* **1937**, *149*, 217.
- Yamaguchi, M. *J. Chem. Soc. Jpn.* **1954**, *74*, 26.
- Muto, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 1242.
- Okawa, H.; Tokii, T.; Muto, Y.; Kida, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2464.
- Okawa, H.; Tokii, T.; Muto, Y.; Kida, S. *ibid.* **1973**, *46*, 1462.
- Horwitz, C. P.; Winslow, P. J.; Warden, J. T.; Lissek, A. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 82.
- McAuliffe, C. A.; Parish, R. V.; Abu-El-Wafa, S. M.; Issa, R. M. *Inorg. Chem. Acta.* **1986**, *115*, 91.
- McAuliffe, C. A.; Parish, R. V.; Ashmawy, F. M.; Issa, R. M.; Amer, S. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2009.
- Hoss, H.; Elias, H. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 317.
- Arena, F.; Floriani, C.; Zanazzi, P. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 183.
- Olson, D. C.; Vasilevskis, J. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1611.
- Kodama, M.; Fujii, Y.; Sakurai, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1729.
- Jones, R. D.; Summerville, D. A.; Basolo, F. *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 139.
- Niswander, R. H.; Taylor, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5935.
- Drago, R. S. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1408.
- Aymes, D. K.; Paris, M. R. *J. Mol. Catal.* **1980**, *7*, 289.
- Tsuchida, E. *J. Macromol. Sci. Chem.* **1979**, *13*, 545.
- (a) Tovrong, B. S.; Kitko, D. J.; Drago, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5144; (b) Tovrog, B. S.; Diamond, S. E.; Mares, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 270.
- Clarkson, S. F.; Basolo, F. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1528.
- McCleverty, J. A. *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 53.
- Fachinetti, G.; Floriani, C.; Zanazzi, P. F.; Zanari, A. R. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3002.
- Gambarotta, S.; Arena, F.; Floriani, C.; Zanazzi, P. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *104*, 5082.
- Fachinetti, G.; Floriani, C.; Zanazzi, P. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7405.
- Nishinaga, A.; Tomita, H. *J. Mol. Catal.* **1980**, *7*, 179.
- Zombeck, A.; Drago, R. S.; Corden, B. B.; Gaul, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7580.

26. Tateichi, T.; Ishimori, M.; Tsuruta, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2614.
27. Drago, R. S.; Gaul, J. H.; Zombeck, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1033.
28. Wöhrlé, D.; Bohlen, H.; Aringer, C.; Pohl, D.; *Makromol. Chem.* **1984**, *185*, 669.
29. Nishinaga, A.; Tomita, H.; Oda, T.; Matsuuda, T. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 339.
30. Manecke, G.; Wille, R. *Makromol. Chem.* **1970**, *133*, 61.
31. Manecke, G.; Wille, R. *ibid.* **1972**, *160*, 111.
32. Sawodny, W.; Riederer, M.; Urban, E. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *29*, 63.
33. Averill, D. F.; Broman, R. F. *Inorg. Chem.* **1979**, *17*, 3389.
34. Chjo, K. H.; Chung, J. S.; Ham, H. S.; Seo, S. *S. J. Korean Chem. Soc.* **1987**, *31*, 542.
35. Bohlen, H.; Martens, B.; Wöhrlé, D. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1980**, *1*, 753.
36. Ueno, K.; Martell, A. E. *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 1270.
37. Hill, D. G.; Rosenberg, A. G. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1148.
38. Hill, D. G.; Rosenberg, A. G. *ibid.* **1954**, *24*, 1219.
39. Kobayashi, M.; Fujita, J. *ibid.* **1955**, *23*, 1354.
40. Diamontis, A.; Murrphy, W. R.; Heyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3230.