Journal of the Korean Chemical Society
1994, *Vol. 38, No. 2*
Printed in the Republic of Korea

다섯자리 Schiff Base Molybdenum(V) 착물들의 합성과 비수용매에서의 전기화학적 성질

金善淑 · 趙奇衛 · 崔容國* · 鄭炳九
전남대학교 자연과학대학 화학과
(1993. 10. 29 접수)

Synthesis of Pentadentate Schiff Base Molybdenum(V) Complexes and Their Electrochemical Properties in Aprotic Solvents

Sun-Sook Kim, Ki-Hyung Chjo, Yong-Kook Choi*, and Byeong-Goo Jeong
Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwang-ju 500-757, Korea
(Received Ocotober 29, 1993)

요 약. 다섯자리 Schiff base의 Molybdenum(V) 착물로써 [Mo(V)O(Sal-DET)(NCS)]와 [Mo(V)O(Sal-DPT)(NCS)]들을 Sabat법에 의해 합성하였다. 이들 착물들의 원소분석, IR-spectrum, UV-Vis spectrum 및 Thermogravimetric analysis(T.G.A.) 곡선으로부터 리간드 대 금속의 몰비가 1 : 1 착물임을 확인하였다. 0.1 *M* tetraethyl ammonium perchlorate(TEAP) 지지전해질을 포함한 비수용매에서 순환 전압-전류법과 시차펄스 폴라로그래피에 의한 전기화학적 측정으로부터 이들 착물들은 dimer로 형성된 후, 일전자 전이의 확산지배적인 환원과정이 다음과 같이 네단계로 진행됨을 알았다. $2Mo(V) \overset{e^-}{\rightleftarrows} Mo(V)Mo(IV) \overset{e^-}{\longrightarrow} 2Mo(IV)$, $Mo(IV) \overset{e^-}{\longrightarrow} Mo(III) \overset{e^-}{\longrightarrow} Mo(II)$

ABSTRACT. Pentadentate Schiff base molybdenum(V) complexes such as [Mo(V)O(Sal-DET)(NCS)] and [Mo(V)O(Sal-DPT)(NCS)] were synthesized by Sabat method. The structure of these complexes were identified by elemental analysis, spectroscopy, and thermogravimetric analysis(T.G.A.). It was found that the mole ratio of Schiff base ligand to the complexes was found to be 1 : 1. The redox processes of the complexes were investigated by cyclic voltammetric and differential pulse polarographic technique in nonaqueous solvent containing 0.1 *M* tetraethyl ammonium perchlorate(TEAP) as supporting electrolyte at glassy carbon electrode. It was found that diffusion controlled reduction processes of four steps with one electron were $2Mo(V) \overset{e^-}{\rightleftarrows} Mo(V)Mo(IV) \overset{e^-}{\longrightarrow} 2Mo(IV)$, $Mo(IV) \overset{e^-}{\longrightarrow} Mo(III) \overset{e^-}{\longrightarrow} Mo(II)$

서 론

말단 산소를 가지고 있는 Molybdenum 착물은 Xanthine oxidase와 Nitrate reductase 같은 Molybdenum을 포함하는 효소의 구조연구에 대한 모델화합물로서 최근에 많은 관심이 모아지고 있다[1~5]. 특히 이들 효소는 질소를 암모니아로 질소이온을 아질산이온으로, 알데히드를 카르복실산으로 변화시키는 촉매로 작용한다는 사실이 알려져 있다. 따라서 이들 효소의 생화학적 산화환원 반응에 대한 Molybdenum 모델 착물의 합성은 중요하다.

또한 molybdenum 효소에 있어서 molybdenum center는 치환체와 전자주게 혹은 전자받게 사이의 전자전달 촉매작용으로 산화상태가 +6, +5 그리고 +4 사이를 순환하는 것임이 밝혀졌다[1]. 따라서 monomeric Mo(V) 착물들의 성질이나 반응, 구조 그리고 효소의 molybdenum center의 산화-환원적 거동에 대한 연구는 이런 효소들을 이해하는데 도움이 되리라고 생각한다. 높은 산화상태인 전이금속에 배위된 amino 착물에 대한 탈수소화능(deprotonation)은 잘 알려져 있고[6~8], 쌍을 이루는 proton/

electron-transfer 과정이 예상되기 때문에 배위하는 amino기의 탈수소화는 molybdenum 효소라는 관점에서 아주 중요하다. 질소, 산소 주게원자를 가진 네자리 Schiff base 리간드와 molybdenum 착물에서 페놀의 -OH기나 Schiff base로서 -CH=N-의 질소들은 금속과 이온결합 및 배위결합으로 고리를 형성된다. 3N-2O형인 다섯자리 Schiff base 리간드의[9,10] 전이금속(II) 착물들의 합성과 특성에 대한 연구는 Sacconi와 Bertin[11]에 의해서 이루어져 왔다.

Chang과 Enermak[12]는 terminal oxygen을 포함한 monomeric oxomolybdenum(V) 착물의 전기화학적 연구에서 chelate ring의 methyl기의 수가 증가함에 따라 환원전위가 음의 방향으로 이동함을 밝혔다. Bradbury[13,14]는 일핵성 molybdenum(V) 화합물은 용액속에서 회합에 의하여 binuclear나 polynuclear 착물들을 생성하는 경향이 있고, 이는 spin-spin interaction에 의하여 binuclear 착물이 될 가능성이 있는 반면에 oxomolybdenum(IV)들은 열역학적으로 mononuclear형의 화합물로 되기 쉽다고 지적하고 있다. Sabat[16]는 $(PyH)_2[O(V)O(NCS)_5]$ 착물을 합성하여 ESR 측정으로 그들의 구조를 알아보았으며, Mo(V)를 시료로 사용하여 네자리 Schiff base 리간드의 H_2SED, H_2SPD 및 H_2SOPD와의 착물을 합성하고 이들의 전기화학적 성질의 첫 과정에 대하여 보고한 바 있다.

본 연구에서는 $(PyH)_2[Mo(V)O(NCS)_5]$의 출발물질과 다섯자리 Schiff base 리간드와의 반응으로 Sal-$DETH_2$(*N,N'*-imino-n-ethyl bis(salicylideneimine)과 Sal-$DPTH_2$(*N,N'*-inino-n-propyl bis(salicylideneimine)의 Molybdenum(V) 착물들을 합성하여 이들의 조성과 구조를 IR-spectra, UV-visible spectra, T.G.A. 및 원소분석으로 알아보았으며, 비수용매인 *N,N'*-dimethylsulfoxide(DMSO), *N,N'*-dimethylformamide(DMF) 및 pyridine(Py) 용매에서 이들 착물들의 전기화학적 성질을 순환 전압-전류법(CV)과 시차펄스 폴라로그래피(D.P.P.)로 알아보았다.

실 험

시약 및 기구

모든 시약들은 특급시약(Merk 및 Aldrich제)을 사용하였고, 비수용매로서 dimethylsulfoxide(DMSO), dimethylformamide(DMF), pyridine(Py)[14]들은 5 Å 분자체에 48시간 동안 담근 후 CaH_2, CaO 및 KOH를 각각 가하여 증류한 것을 사용하였으며, 이때의 수분의 양은 Karl Fisher Moisture Titrator로 측정한 결과 0.03% 이하였다. 지지전해질로서 TEAP (tetraethyl ammonium perchlorate)는 70℃에서 감압건조시켜 사용하였다. Salicylaldehyde, 3,3'-iminobispropylamine과 di-ethylenetriamine(Aldrich제)은 정제하지 않고 시판품을 그대로 사용하였다. 원소분석(C, H, 및 N)은 CARLO ERBA EA-1108으로 측정하였고, IR-spectrum은 KBr pellet을 만들어 Perkin-Elmer 783(4000~400 cm^{-1})으로 측정하였으며, UV-vis spectrum은 Hitachi 557로, T.G.A.는 Perkin Elmer 2 series로 측정하였다.

리간드 및 착물의 합성

다섯자리 Schiff base 리간드의 합성. 다섯자리 Schiff base 리간드로서 Sal-$DETH_2$와 Sal-$DPTH_2$들은 Sacconi[11]들과 같이 Duff[15]법으로 합성하였다. Sal-$DETH_2$는 salicylaldehyde 0.1 mole을 95% ethanol 30 m*l*에 40~50℃로 유지하면서 용해시키고, diethylene triamine 0.05 mole을 95% ethanol 100 m*l*에 용해시킨 것을 서서히 가하고 환류시키면 노란색의 침전이 생긴다. 이를 걸러 90℃에서 감압건조시켜 시료로 사용하였다. 같은 방법으로 Sal-$DPTH_2$ 역시 salicylaldehyde 0.1 mole을 95% ethanol 30 m*l*에 용해시키고 3,3'-imino bis propylamine 0.05 mole을 95% ethanol 100 m*l*에 용해시킨 것을 서서히 가하고 환류시키면 노란색의 침전이 형성된다. 이를 걸러 90℃에서 감압 건조시켜 시료로 사용하였다.

$(PyH)_2[Mo(V)O(NCS)_5]$의 합성. $(PyH)_2[Mo(V)O(NCS)_5]$ 착물은 Sabat[26]가 제안한 방법으로 합성하였다. 즉 ammonium molybdate 6.0 g을 30 m*l* 물에 녹이고 여기에 150 m*l*의 진한 염산을 가한 후, 40% hydrazine hydrate 5 m*l*를 넣어주고 80℃까지 가열한다. 환원이 일어난 후에 pyridine 9 m*l*를 서서히 가해주고 혼합물을 냉각한 후 ammonium thiocyanate 13.6 g을 가해주면 진한 녹색의 침전이 생성된다. 이를 걸러 물로 두 번 정도 씻어준 후 P_2O_5

하에서 진공 건조시켜 사용하였다.

[Mo(V)O(Sal-DET)(NCS)]착물의 합성. 다섯 자리 Schiff base 리간드 Sal-$DETH_2$ 0.1 mole을 ethanol에 질소기체를 통과시키면서 용해시키고, 위에서 합성한 $(PyH)_2[Mo(V)O(NCS)_5]$ 0.1 mole을 질소기류하에서 ethanol에 용해시킨 것을 서서히 가한 다음 30~40분간 환류시키면 갈색의 *N,N'*-imino-n-ethyl bis(salicylideneimine)thiocyanato molybdenum(V); [Mo(V)O(Sal-DET)(NCS)]가 생성된다. 이들을 여과시켜 거르고 99% ethanol로 재결정한 후 105℃에서 진공 건조시킨 것을 시료로 사용하였다.

[MO(V)O(Sal-DPT)(NCS)] 착물의 합성. 같은 방법으로 Sal-$DPTH_2$ 0.1 mole을 ethanol에 질소기체를 통과시키면서 용해시키고, 여기에 $(PyH)_2[Mo(V)O(NCS)_5]$ 0.1 mole을 가하여 갈색의 *N,N'*-imino-n-propyl bis(salicylideneimine)thiocyanato molybdenum(V); [Mo(V)O(Sal-DPT)(NCS)] 착물을 얻었다. 이들을 여과시켜 거르고 99% ethanol로 재결정한 후 105℃에서 진공 건조시킨 것을 시료로 사용하였다.

순환 전압-전류법(CV)과 시차펄스 폴라로그래피(D.P.P.)에 의한 착물들의 전기화학적 성질

순환 전압-전류법은 본 실험실에서 제작한 삼전극 장치의 전해조와 일정전위기를 사용하여 측정하였고, 모든 실험결과는 Graphtec X-Y recorder에 의해 기록하였다. 순환 전압-전류법에 사용한 지시전극은 백금전극을, 작업전극은 실험실에서 제작한 유리질 탄소전극(geometric area; 0.095 cm^2)을 사용하기전 0.1 μm 알루미나 powder로 매번 연마하여 Ultrasonic cleaning bath에서 약 30분간 처리한 후 2차 증류수로 씻고 말려서 사용하였다. 기준전극으로는 $Ag/AgNO_3$를 사용하였으며, 이는 Chemtrix RO2O 칼로멜 전극을 개조하여 용매가 DMF인 경우에 안의 용기에 0.01 *M* $AgNO_3$을 함유한 DMF 용액에 은선을 담그고, 바깥 용기에는 0.1 *M* TEAP-DMF 용액을 채워서 사용하였다. 이 기준전극의 전위는 포화칼로멜 전극에 대해 보정하여 사용하였으며, 본 논문에서의 모든 전위자료는 포화칼로멜 전극에 대해 환산한 전위로 표시하였다.

전해 cell의 용기는 Water jacket으로 된 실린더형을 사용하였으며 온도는 HAAKE constant temperature controller를 사용하여 25℃로 유지하였고, 용액속에 존재하는 산소에 의한 전기화학 반응의 영향을 없애기 위하여 전해질 용액은 질소 포화한 후 전기화학적 실험을 진행하였다. 산소를 제거하기 위하여 사용한 질소는 아연-아말감과 V_2O_5-황산용액으로 구성된 환원관을 통과시킨 후 실리카겔, 5 Å 분자체, 실리카겔층, 그리고 5 Å 분자체층으로 구성된 관을 통과시켜 잔존하고 있는 산소와 수분을 제거한 것을 사용하였다.

시차펄스 폴라로그래피(D.P.P.) 측정에서는 PAR Model 384-B Polarography 장치를 사용하였고, 작업전극으로 DME 전극을, 보조전극으로 백금전극을, 그리고 기준전극으로 순환 전압-전류법에서와 같은 $AgNO_3$ 전극을 사용하였다.

결과 및 고찰

리간드 및 착물들의 조성과 가상적인 구조

본 연구에서 합성한 리간드 및 Mo(V) 착물들의 원소분석치를 *Table* 1에 나타냈다. *Table* 1에서 볼 수 있듯이 다섯가지 Schiff base 리간드와 Mo(V) 전이금속 착물들에 대한 원소 분석치는 이론값과 잘 일치하고 있다. 이들 리간드와 Mo(V)의 몰결합비는 1 : 1이며 다른 Schiff base 금속착물들과 같이 물에는 녹지 않으나 에탄올, 메탄올, 아세톤 및 피리딘과 같은 비극성 용매에는 녹는다.

합성된 리간드와 Mo(V) 금속착물들의 IR-spectrum 자료들을 *Table* 2에 나타냈다. 이들 자료에서 볼 수 있듯이 3448~3449 cm^{-1}는 리간드에서 페놀의 ν_{OH} 및 ν_{NH}가 겹쳐 나타나지만 Mo(V) 착물을 이룸으로써 ν_{NH}는 3430 cm^{-1}와 3444 cm^{-1}에서 나타나고 있다. δ_{NH}도 리간드에서는 1582 cm^{-1} 근처에서 나타나지만 착물을 이룸으로써 1546 cm^{-1}(w)인 단파수 쪽으로 작게 이동하여 나타난다. $(PyH)_2[Mo(V)O(NCS)_5]$에서 2075 cm^{-1}의 peak는 ν_{NCS}에 의한 것으로 리간드에서는 보이지 않으나 Mo(V) 착물을 이룸으로써 2071~2073 cm^{-1}에서 뚜렷하고 크게 나타난다. 946 cm^{-1}는 $(PyH)_2[Mo(V)O(NCS)_5]$의 $\nu_{NO=O}$에 의한 것[16]으로 역시 리간드에서는 보이지 않지만 [Mo(V)O(Sal-DET)(NCS)]과 [Mo(V)O (Sal-DPT)

Table 1. Elemental analysis data of ligands and Mo(V) complexes

Samples	Metal (%)		C (%)		H (%)		N (%)		S (%)		Color
	Cal.	Foun.	Cal.	Foun.	Cal.	Foun.	Cal.	Foun.	Cal.	Foun.	
[Sal-$DETH_2$]	–	–	69.43	69.80	6.80	6.38	13.49	13.11	–	–	Yellow
[Sal-$DPTH_2$]	–	–	70.77	70.42	7.42	7.38	12.38	12.12	–	–	Yellow
$(PyH)_2$[MoO] $(NCS)_5$]	17.05	17.00	32.03	31.55	2.15	2.16	17.43	17.35	28.50	27.96	Darkgreen
[Mo(V)O (Sal-DET) (NCS)]	20.01	20.11	47.60	47.43	3.99	3.97	11.69	10.97	6.69	6.52	Brown
[Mo(V)O (Sal-DPT) (NCS)]	18.91	18.26	49.71	48.99	4.57	4.46	11.04	10.74	6.32	6.16	Brown

Table 2. IR-spectra (cm^{-1}) of ligands and Mo(V) complexes

$(pyH)_2$ $[MoO(NCS)_5$	Sal-$DETH_2$	Sal-$DPTH_2$	[Mo(V)O (Sal-DET) (NCS)	[Mo(V)O (Sal-DPT) (NCS)]	Assignments.
	3449(s, b)	3448(s, b)			νOH(in phenol)
			3430(w, b)	3444(w, b)	νNH(schiff base)
	3070(w)	3070(w)	3049(w)	3042(w)	νCH(aromatic)
	2916(m)	2935(m)	2809(w)	2805(w)	νCH(aliphatic)
	2847(m)	2849(w)			
2075(vs, b)			2071(vs, b)	2073(vs, b)	νNCS
	1631(vs, sh)	1631(vs, sh)	1619(vs, sh)	1621(vs, sh)	νC=N(schiff base)
1532(m)	1581(w)	1582(w)	1546(w)	1546(w)	δN-H
1482(m)	1494(m)	1496(m)	1471(m)	1472(m)	νC=C(aromatic)
	1462(m)	1460(m)	1446(m)	1447(w)	
	1278(s)	1278(s)			δO-H(in phenol)
1161(w)	1151(w)	1151(w)	1151(w)	1151(w)	δC-N(schiff base)
946(s, b)			936(s, b)	937(s, b)	νMo=O
	75(s)	756(s)	759(m)	760(m)	δC-H(out of plane, aromatic)

s: strong, m: middle, w: weak, b: broad, sh: shoulder, vs: very strong.

(NCS)] 착물들에서는 936 cm^{-1}과 937 cm^{-1}에서 나타나고 있다. 1631 cm^{-1}는 리간드의 Schiff base에서 $\nu_{C=N}$에 의한 것으로 착물을 이룸으로써 1619~1621 cm^{-1}로 단파수쪽으로 작게 이동하는데 이는 결합에 의하여 stretching vibration energy가 약해지는 것으로 볼 수 있다.

비수용매인 DMF, DMSO 및 Py을 용매로 하여 UV-Vis 흡수 spectrum의 최대흡수파장(λ_{max})와 몰흡광계수(ε)를 *Table* 3에 나타냈다. Mo(V) 착물들을 π-π^* 전자전이따라 생각되는 최대흡수파장이 다른 Schiff base 금속착물에서 관찰되는 것과 같이 315~320 nm에서 흡광도가 크게 나타나며, 금속과 배위자 사이의 d-π^* 전하전이 흡수띠는 최대흡수파장이 376~382 nm에서 관찰되었다.

또한 *Table* 4의 T.G.A. 측정자료에서 볼 수 있듯이 60~220℃에서 수화물에 의한 무게감량은 보여지지 않고 있으며, Mo(V) 착물들은 850℃ 근방에서 MoO_3에 해당하는 양으로 각각 31.12%와 28.92%의 무게 잔량이 주어진다.

이상에서 이들 다섯자리 Schiff base 리간드는

Table 3. UV-visible spectra of 0.1 mM Mo(V) complexes in nonaqueous solvents

Complexes	Solvent	λ_{max} (nm)	ε ($\times 10^5$)
[Mo(V)O	Py	320, 380	0.64, 0.24
(SaL-DET)	DMSO	318, 378	0.80, 0.30
(NCS)]	DMF	315, 376	0.71, 0.29
[Mo(V)O	Py	320, 382	0.68, 0.32
(SaL-DPT)	DMSO	318, 378	0.86, 0.35
(NCS)]	DMF	315, 378	0.71, 0.35

Table 4. T.G.A. data of Mo(V) complexes

Complexes	T.G.A.			Residue
[Mo(V)O(Sal-DET)(NCS)]	Temp. (℃)	60~224	~856	
	Weight loss (%)	1.23	69.88	31.12
[Mo(V)O(Sal-DPT)(NCS)]	Temp. (℃)	60~215	~853	
	Weight loss (%)	0.80	71.00	28.92

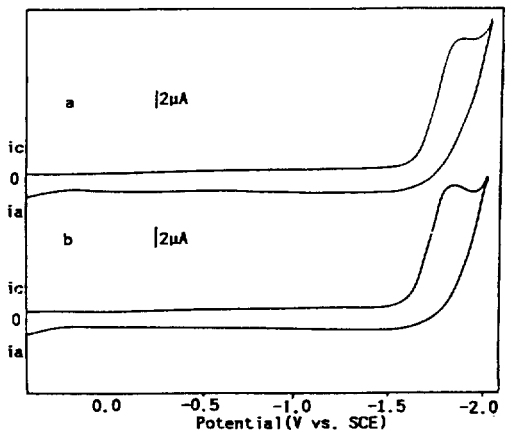


Fig. 1. Cyclic voltammograms of 1 mM Sal-DETH$_2$ (a) and Sal-DPTH$_2$ (b) ligand in 0.1 *M* TEAP-DMF solution at glassy carbon electrode. Scan rate was 100 mV/sec.

Mo(V) 금속과 착물을 만들 때 산소와는 이온결합, 질소와는 배위결합을 함으로써 착물고리를 형성하여 안전하게 주어짐을 예상할 수 있으며, Mo(V) 금속과 다섯자리 Schiff base 리간드 Sal-DETH$_2$와 Sal-DPTH$_2$는 1 : 1의 몰비로 결합하고 있으며 이들 착물들의 가상적인 구조를 *Scheme* 1과 같이 생각할 수 있다.

전기화학적인 성질

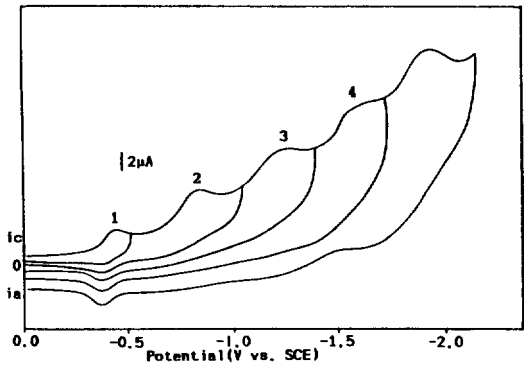


Fig. 2. Cyclic voltammograms of 1 mM [Mo(V)O(Sal-DET)(NCS)] in 0.1 *M* TEAP-DMF solution according to various switching potential. Scan rate was 100 mV/sec.

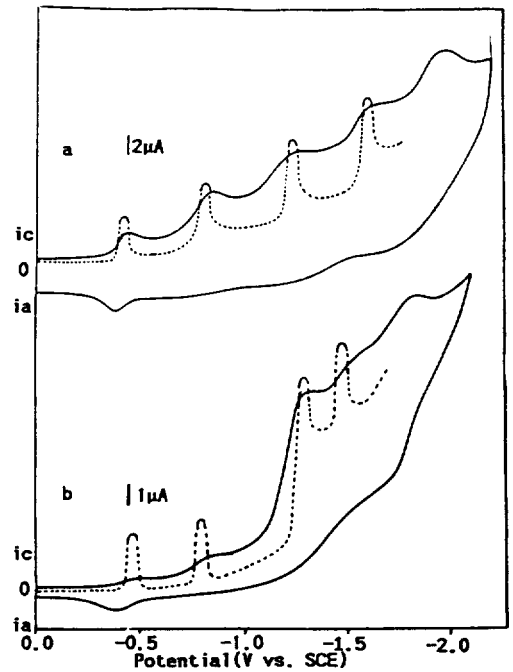
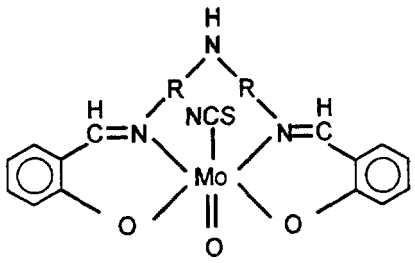


Fig. 3. Cyclic voltammograms (——) and differential pulse polrgrams (----) or 1 mM [Mo(V)O(Sal-DET)(NCS)] (a) and [Mo(V)O(Sal-DPT)(NCS)] (b) in 0.1 *M* TEAP-DMF solution. Scan rate was 100 mV/sec.

다섯자리 Schiff base 리간드인 Sal-DETH$_2$ 및 Sal-DPTH$_2$의 전기화학적 성질. 유리질 탄소전극을 작업전극으로 사용하여 지지전해질로서 0.1 *M* TEAP을 포함하는 DMF, DMSO 및 Py 용매에서



I) [Mo(V)O(Sal-DET)(NCS)] (R:$(CH_2)_2$)
II) [Mo(V)O(Sal-DPT)(NCS)] (R:$(CH_2)_3$)

Scheme 1.

1 mM Sal-$DETH_2$ 리간드 용액의 순환 전압-전류 곡선을 측정하였으며 대표적인 예를 *Fig.* 1에 나타냈다. 각각의 용매에서 바탕전류(background current)는 리간드의 환원전류에 영향을 미치지 않았으며 모든 전류는 바탕전류를 보정한 값을 사용하였다. *Fig.* 1의 a)에서 볼 수 있듯이 DMF 용매에서 리간드의 환원 peak이 −1.8 V 근처에서 하나만 나타나고 있다. 이와 같은 현상은 *Fig.* 1의 b)에서 볼 수 있듯이 Sal-$DPTH_2$ 리간드의 순환 전압-전류곡선에서도 같은 현상을 나타내고 있다. Sal-$DPTH_2$

Table 5. Cyclic voltammetry (CV) and differential pulse polarography (DPP) data of 1 mM mononuclear Mo (V) complexes in 0.1 *M* TEAP-DMF solution

		Process I					Process II				
		C V			D P P		C V			D P P	
Complexes	Scan rates (mV/s)	$-E_{pc_1}$ (V *vs.* SCE)	$-E_{pa_1}$ (V *vs.* SCE)	$^a i_{pc}/v^{1/2}$	$-E_{pc_1}$ (V *vs.* SCE)	$^b W_{1/2}$ (mV)	$-E_{pc_2}$ (V *vs.* SCE)	$-E_{pa_2}$ (V *vs.* SCE)	$^a i_{pc}/v^{1/2}$	$-E_{pc_2}$ (V *vs.* SCE)	$^b W_{1/2}$ (mV)
[Mo(V)O	200	0.44	0.36				0.86	–			
(Sal-DET)	100	0.42	0.35	0.37	0.41	94	0.84	–	0.54	0.80	91
(NCS)]	50	0.42	0.35				0.83	–			
	20	0.41	0.34				0.82	–			
[Mo(V)O	200	0.51	0.41				0.86	–			
(Sal-DPT)	100	0.49	0.40	0.25	0.47	91	0.85	–	0.32	0.83	94
(NCS)]	50	0.49	0.40				0.85	–			
	20	0.48	0.39				0.84	–			

		Process III					Process IV				
		C V			D P P		C V			D P P	
Complexes	Scan rates (mV/s)	$-E_{pc_3}$ (V *vs.* SCE)	$-E_{pa_3}$ (V *vs.* SCE)	$^a i_{pc}/v^{1/2}$	$-E_{pc_1}$ (V *vs.* SCE)	$^b W_{1/2}$ (mV)	$-E_{pc_4}$ (V *vs.* SCE)	$-E_{pa_4}$ (V *vs.* SCE)	$^a i_{pc}/v^{1/2}$	$-E_{pc_2}$ (V *vs.* SCE)	$^b W_{1/2}$ (mV)
[Mo(V)O	200	1.25	–				1.57	–			
(Sal-DET)	100	1.24	–	0.72	1.22	90	1.56	–	0.82	1.54	93
(NCS)]	50	1.24	–				1.55	–			
	20	1.23	–				1.55	–			
[Mo(V)O	200	1.28	–				0.86	–			
(Sal-DPT)	100	1.27	–	0.79	1.25	92	1.57	–	1.02	1.43	93
(NCS)]	50	1.26	–				1.56	–			
	20	1.26	–				1.56	–			

[a]The values of $i_{pc}/v^{1/2}$ ($\mu As^{1/2} mV^{-1/2}$) according to various scan rates. [b]Determined according to Osteryong, R. A. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1634.

리간드의 환원전위가 Sal-DETH$_2$에서의 환원전위와 비슷한 것으로 보아 리간드에 결합된 R의 영향을 크게 받지 않는다고 해석할 수 있다.

또한 주사속도를 변화시켜 가면서 순환 전압-전류 곡선을 측정한 결과, 리드간의 환원반응은 모두 비가역적으로 진행되었으며 환원전위들은 주사속도의 영향을 크게 받지 않았다(not shown). 이들 환원전류와 주사속도와의 관계 $i_{pc}/v^{1/2}$는 일정한 값으로써 모두 확산지배적인 반응으로 진행되었다.

일핵성[Mo(V)O(Sal-DET)(NCS)] 및 [Mo(Mo(V)O(Sal-DPT)(NCS)] 착물들의 전기화학적 성질. 0.1 *M* TEAP 지지전해질을 포함한 DMF 용매에 1 mM [Mo(V)O(Sal-DET)(NCS)] 착물이 첨가된 용액에서 switching potential의 변화에 따른 순환 전압-전류 곡선을 *Fig.* 2에 나타냈다. *Fig.* 2에서 볼 수 있듯이 [Mo(V)O(Sal-DET)(NCS)] 착물의 전기화학적 환원반응는 5단계로 진행하며, −1.8 V 근처에서 나타난 환원 peak은 *Fig.* 1과 비교해 볼 때 리간드의 환원에 의한 것으로 볼 수 있다. 또한 −0.4 V 근처에서 나타난 환원 peak은 −0.35 V에서 나타나는 산화 peak와 대응하는 반응이 진행되나 peak 2, 3, 4 등은 비가역적인 반응이 진행된다.

이들 환원반응에 관여한 전자수를 구하기 위하여 시차펄스 폴라로그래피(D.P.P.)를 측정하여 *Fig.* 3에 나타내었으며, $W_{1/2}$값을 구하여 *Table* 5에 나타냈다. *Table* 5에서 볼 수 있듯이 환원 peak 1, 2, 3, 4 등은 모두 $W_{1/2}$값이 90 mV 근처의 값으로 주어짐으로 보아 각각의 환원과정은 일 전자 전이 반응으로 볼 수 있다. 즉, [Mo(V)O(L)(NCS)] (여기서 L은 (Sal-DET) 또는 (Sal-DPT))의 환원반응은 비수용매에서 2[Mo(V)O(L)(NCS)] ⇌ [Mo(V)$_2$O$_2$(L)$_2$(NCS)$_2$]와 같이 dimer를 형성한 후 [Mo(V)$_2$O$_2$(L)$_2$]$^{2+}$와 2(NCS)$^-$ 상태로 되어 초기상태에는 [Mo(V)Mo

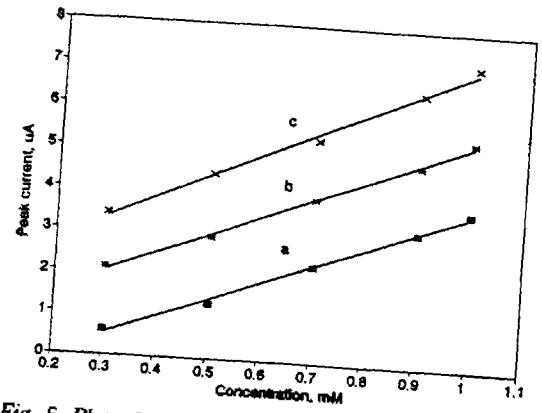


Fig. 5. Plot of peak current vs. concentration for the result of *Fig.* 4; a) peak 1, b) peak 2, and c) peak 3.

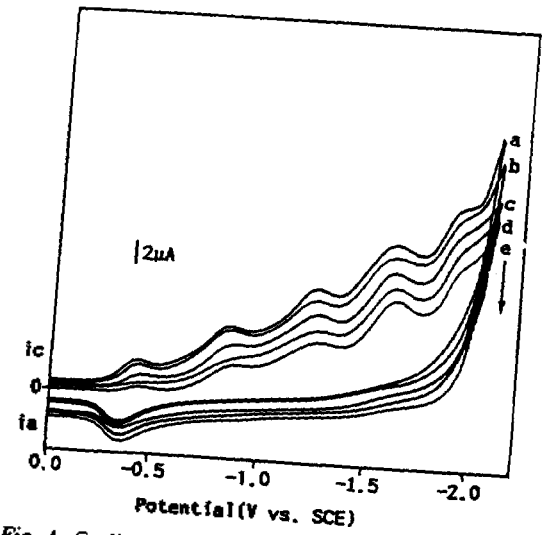


Fig. 4. Cyclic voltammograms of a) 1, b) 0.9, c) 0.7, d) 0.5, and e) 0.3 mM-[Mo(V)O(Sal-DET)(NCS)] in 0.1 *M* TEAP-DMF solution. Scan rate was 100 mV/sec.

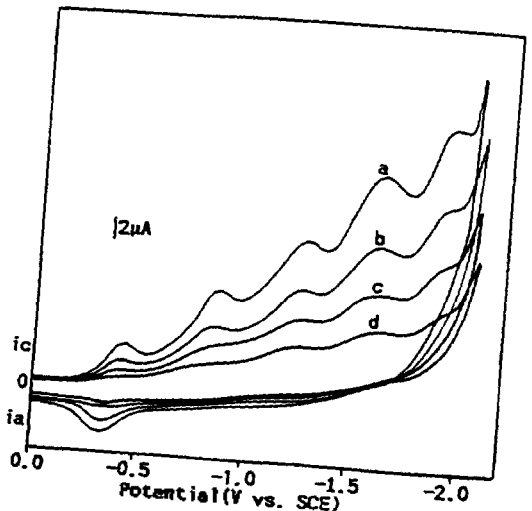


Fig. 6. Cyclic voltammograms of 1 mM [Mo(V)O(Sal-DET)(NCS)] in 0.1 *M* TEAP-DMF solution according to various scan rate. Scan rates were a) 200, b) 100, c) 50, and d) 20 mV/sec, respectively.

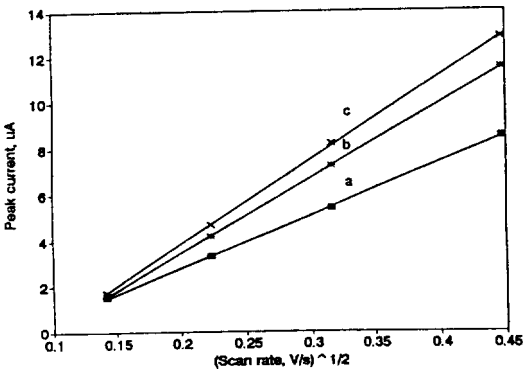


Fig. 7. Plot of peak current *vs.* $v^{1/2}$ for the result of *Fig.* 6; peak 1, b) peak 2, and c) peak 3.

$(IV)O_2(L)_2]^+$와 2[MO(IV)O(L)]^{0}로 환원된다고 본다. 또한 [Mo(IV)O(L)]은 연속적으로 Mo(IV)/Mo(III) 및 Mo(III)/Mo(II)의 환원과정이 비가역적으로 진행된다고 볼 수 있다.

이와 같은 환원반응의 전기화학적 성질을 알아보기 위해 전해질 용액의 농도에 따라 순환 전압-전류 곡선을 측정하여 *Fig.* 4에 나타냈다. 이들 결과에서 볼 수 있듯이 농도의 증가에 따라 환원전류는 증가하였으나 환원전위는 거의 일정하게 유지되었다. *Fig.* 4의 환원전류를 농도에 따라 도시한 *Fig.* 5에서 볼 수 있듯이 peak 1, 2, 3, 4 모두 농도에 직선으로 비례함을 알 수 있다.

또한 주사속도를 변화시키면서 측정한 순환 전압-전류 곡선은 *Fig.* 6에 나타내었으며 이들 결과로부터 얻은 환원전류를 $v^{1/2}$에 대해 도시하여 *Fig.* 7에 나타냈다. peak 1, 2, 3, 4 모두 좋은 곡선으로 주어지며 주사속도의 변화에 따른 $i_{pc}/v^{1/2}$의 값이 일정한 값을 갖는 것으로 보아 확산지배적인 일전자 전이반응이 4단계를 거쳐 일어난다고 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 *Table* 5에 나타낸 바와 같이 [Mo(V)O(Sal-DPT)(NCS)] 착물에서도 같은 결과를 보여주고 있다. 즉, Sal-DPT 착물에서도 5개의 환원 과정 중 peak 1, 2, 3, 4는 일전자 전이 반응으로 확산지배적이었으며 peak 5는 리간드의 환원 peak에 해당되었다.

본 연구에서 합성한 Mo(V) 금속착물들은 리간드의 환원반응에서 지적했듯이 *Scheme* 1의 리간드에서 사슬 (-X-)의 길이가 $-(CH_2)_2-$일 때와 $-(CH_2)_3-$인 경우의 착물들의 환원전위는 -X-의 길이에 크게 영향을 받지 않는다고 볼 수 있다.

이상과 같은 실험 결과로부터 [Mo(V)(L)(NCS)] 착물들의 환원 반응은 다음과 같은 과정을 거쳐 진행된다고 생각할 수 있다.

$$2[Mo(V)O(L)(NCS)] \overset{L'}{\rightleftharpoons} [Mo(V)_2O_2(L)_2]^{2+} + 2NCS^-$$

$$[Mo(V)_2O_2(L)_2]^{2+} \xrightarrow{e^-} [Mo(V)Mo(IV)O_2L]^+$$

$$[Mo(V)Mo(IV)O_2(L)^+] \xrightarrow{e^-} 2[Mo(IV)O(L)]$$

$$[Mo(IV)O(L)] \xrightarrow{e^-} [Mo(III)O(L)H(L')]$$

$$[Mo(III)O(L)H(L')] \xrightarrow{e^-} [Mo(II)O(L)H_2(L')_2]$$

(*L*: Sal-DET and Sal-DPT; *L'*: DMF, DMSO, and Py solvents)

본 논문은 1993년 교육부 기초과학 육성 연구비의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Bary, R. C. *Enzymes* **1975**, *12*, 299.
2. Stiefel, E. I. *Prog. Inorg. Inorg. Chem.* **1977**, *22*, 1.
3. Spence, J. T. Inn *Metal Ions in Biological systems*; Sigel, H., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1976; Vol. 5, p 273.
4. Lawrence, G. D.; Spence, J. T. *Biochemistry* **1975**, *14*, 3626.
5. Bray, R. C.; Viencent, S. P.; Lowe, D. J.; Clegg, R. A.; Garland, P. B. *Biochem. J.* **1976**, *155*, 201.
6. Balch, A. L.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5021.
7. Stiefel, E. I.; Billing, J. H.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3016.
8. Balch, A. L.; Rohrsheid, F.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2031.
9. Wohle, D. *Polym. Bull.* **1980**, *3*, 227.
10. Nishinager, A.; Tomita, H. *J. Mol. Catal.* **1980**, *7*, 179.
11. Sacconi, W.; Bertin, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5180.
12. Chang, C. J.; Enermak, J. H. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 683.

13. Bradbury, J. R.; Masters, A. F.; Mcdonell, A. C.; Brunette, A. A.; Bond, A. M.; Wedd, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1959.
14. Bradbury, J. R.; Hanson, G. R.; Bond, A. M.; Wedd, A. G. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 844.
15. Duff, J. C. *J. Chem. Soc.* **1941**, 547.
16. Sabat, R. H.; Rudolf, M. F.; Jezowska-Trzebiatowska, B. *Inorg. Chemica Acta* **1973**, *7*, 365.
17. Nicholson, R. S.; Shain, I. *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706.
18. Sawyer, D. T.; Roberts, J. L. Jr. *Experimental Electrochemistry for Chemists*; Wiely: New York, N. Y., 1974; p 340.
19. Niswander, R. H.; Taylor, L. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *31*, 5935.
20. Charney, L. M.; Finklea, H. O.; Schultz, F. A. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 549.
21. Boyd, I. W.; Dance, I. G.; Londers, A. E.; Wedd, A. G.; *Inorgl. Chem.* **1979**, *18*, 1875.
22. Boyd, I. W.; Spence, J. T. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1602.
23. Isbell, A. F.; Sawyer, D. T. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2449.
24. Howie, J. K.; Sawyer, D. T. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1982.
25. Dehayes, L. J.; Faulkner, H. C.; Doub, W. H.; Sawyer, D. T. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2110.
26. Ott, V. R.; Schultz, F. A. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1975**, *61*, 81.
27. Divaria, M.; Orioliand, P. W.; Sacconi, W. *Chem.* **1971**, *10*, 553.
28. Ueno, K.; Martell, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *60*, 1270.
29. Sarma, B. D.; Bailar, J. C. *Stereochemistry of Metal Chelate with Polydentate Ligands*; **1955**, *5*, 5476.