

세자리 Schiff base 몰리브데늄(V) 착물들의 합성과 비수용매에서의 전기화학적 성질

崔容國* · 宋美淑 · 林采坪 · 趙奇衡
전남대학교 자연과학대학 화학과
(1994. 8. 11 접수)

Synthesis of Tridentate Schiff base Molybdenum(V) Complexes and Their Electrochemical Properties in Aprotic Solvents

Young-Kook Choi*, Mi-Sook Song, Chae-Pyeong Rim, and Ki-Hyung Chjo
Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwang-ju 500-757, Korea
(Received August 11, 1994)

요 약. 세자리 Schiff base의 몰리브데늄(V) 착물로서 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}(\text{SOHB})_4]$, $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOIP})_2(\text{NCS})_2]$ 및 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOTB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (SOHB: Salicylidene-*o*-imino hydroxybenzene, SOIP; Salicylidene-*o*-imino pyridine, SOTB; Salicylidene-*o*-imino thiolbenzene)들을 합성하였다. 이들 착물들의 원소분석과 금속정량, IR, UV-visible spectrum 및 열무게분석(TGA)으로부터 금속과 리간드의 몰비가 1:1 및 1:2 착물임을 확인하였다. 0.1 M tetraethyl ammonium perchlorate(TEAP) 지지 전해질을 포함한 비수용매에서 순환 전압-전류법과 시차 펄스 플라로그래피에 의한 전기화학적 측정으로부터 이들 착물들은 일전자 전이의 확산 지배적인 환원과정인

다음과 같이 진행됨을 알았다. $\text{Mo}(\text{V})\text{Mo}(\text{V}) \xrightarrow{e^-} \text{Mo}(\text{V})\text{Mo}(\text{IV}) \xrightarrow{e^-} \text{Mo}(\text{IV})\text{Mo}(\text{IV}) \xrightarrow{e^-} \text{Mo}(\text{IV})\text{Mo}(\text{III})$.

ABSTRACT. Tridentate Schiff base molybdenum(V) complexes such as $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}(\text{SOHB})_4]$, $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOIP})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOTB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (SOHB: Salicylidene-*o*-imino hydroxybenzene, SOIP; Salicylidene-*o*-imino pyridine, SOTB; Salicylidene-*o*-imino thiolbenzene) were synthesized and identified by elemental analysis, spectroscopy, and thermogravimetric analysis (TGA). It was found that the mole ratio of Schiff base ligand to the metal in these complexes is 1:1 or 1:2. The redox processes of the complexes were investigated by cyclic voltammetric and differential pulse polarographic techniques in nonaqueous solvent containing 0.1 M tetraethylammonium perchlorate (TEAP) as supporting electrolyte at glassy carbon electrode. It was found that diffusion controlled reduction processes with one electron were $\text{Mo}(\text{V})\text{Mo}(\text{V}) \xrightarrow{e^-} \text{Mo}(\text{V})\text{Mo}(\text{IV}) \xrightarrow{e^-} \text{Mo}(\text{IV})\text{Mo}(\text{IV}) \xrightarrow{e^-} \text{Mo}(\text{IV})\text{Mo}(\text{III})$.

서 론

말단 산소를 가지고 있는 Schiff base 리간드의 몰리브데늄 착물은 효소의 구조연구에 대한 모델화 합물로서 최근에 많은 관심이 쏠리고 있다¹⁻⁵. 특히 이들 효소는 질소를 암모니아로, 질소 이온을 아질산 이온으로, 알데히드를 카르복실산으로 변화시키는 촉매로 작용한다는 것이 알려져 있다. 따라서 이들 효소의 생화학적 산화환원 반응에 대한 몰리브데늄

모델 착물의 합성은 중요하다.

또한 몰리브데늄 효소에 있어서 몰리브데늄 중심은 치환체와 전자주개 혹은 전자받개 사이의 전자 전달 촉매작용으로 산화 상태가 +6, +5 그리고 +4 사이를 순환하는 것임이 밝혀졌다⁶. 따라서 일핵성 Mo(V) 착물들의 성질이나 반응 및 구조 그리고 효소의 몰리브데늄 중심의 산화-환원적 거동에 대한 연구는 이런 효소들을 이해하는데 도움이 되리라고

생각한다. 높은 산화 상태인 전이금속에 배워된 아미노 착물에 대한 탈수소화능(deprotonation)은 잘 알려져 있고⁶⁻⁸, 쌍을 이루는 프론트/전자전이 과정이 예상되기 때문에 배워하는 아미노기의 탈수소화는 몰리브데늄 효소라는 관점에서 아주 중요하다. 질소 및 산소주개 원자를 가진 네자리 Schiff base 리간드와 몰리브데늄 착물에서 페놀의 -OH기나 Schiff base로서 -CH=N-의 질소들과 금속과 이온 결합 및 배위결합으로 고리를 형성한다. 3N-2O형인 다섯자리 Schiff base 리간드의^{9,10} 전이금속(II) 착물들의 합성과 특성에 대한 연구는 Sacconi와 Bertini¹¹에 의해서 이루어져 왔다. 또한 Moore¹²가 Mo(VI) 및 Mo(V) 착물들의 합성과 구조에 대해 연구하였으며, 이외에도 몰리브데늄 착물들은 Pence¹³들에 의하여 연구 보고되었다. Sabat¹⁴는 Mo(V) 착물의 합성과 자화율에 관하여 보고한 바 있으며, 최근에 Pickett¹⁵, Chaudhury¹⁶들은 몰리브데늄 착물의 합성과 전기화학적 성질에 관한 연구 결과를 보고하였다. 본 연구자들은 네자리 Schiff base Co(II), Ni(II), Cu(II) 착물들을 합성하였으며 비수용매에서 이들 착물들의 전기화학적 성질을 조사한 바 있다¹⁷⁻¹⁹.

본 연구에서는 세자리 Schiff base 리간드로서 Salicylidene-*o*-imino hydroxybenzene(H₂SOHB), Salicylidene-*o*-imino pyridine(HSOIP) 및 Salicylidene-*o*-imino thiolbenzene(H₂SOTB)을 합성하고 이들 리간드와의 이핵성 Molybdenum(V) 착물인 [Mo(V)₂O(SOHB)₄], [Mo(V)₂O₃(SOIP)₂(NCS)₂] 및 [Mo(V)₂O₃(SOTB)₂(H₂O)₂]들을 합성하여 원소분석, IR, UV-visible 분광분석법 및 TGA의 실험으로 이들 구조를 확인하였다. 또한 비수용매인 *N,N'*-dimethylformamide(DMF)와 *N,N'*-dimethylsulfoxide(DMSO)의 용매에서 이들 이핵성 착물들의 전기화학적 산화-환원과정을 순환전압-전류(CV)법과 시차 펄스 플라로그래피(DPP)법으로 알아보았다.

실 험

시약 및 기구

모든 시약은 특급시약(Merck 및 Aldrich제)을 사용하였고 비수용매인 dimethyl formamide(DMF), dimethyl sulfoxide(DMSO)는 5 Å 분자체에 48시간

동안 담근 후 CaH₂와 CaO를 각각 가하여 증류한 것을 사용하였으며, 이때의 수분의 양은 Karl Fisher Moisture Titrator로 측정된 결과 0.03% 이하였다. 지지전해질로서 TEAP(tetraethyl ammonium perchlorate)는 70 °C에서 감압 건조시켜 사용하였다. Salicylaldehyde, ammonium molybdate, ammonium thiocyanate, *o*-aminophenol, 2-aminopyridine 및 *o*-aminothiobenzene(Aldrich제)들은 정제하지 않고 시판품을 그대로 사용하였다. 금속정량은 Perkin Elmer Model 603 원자 흡수 분광광도계로 하였으며 원소분석(C, H 및 N)은 Carlo Erba EA-1108로 하였다. 시료의 IR 및 UV-vis 스펙트럼은 Perkin-Elmer 783과 Hitachi-557 분광광도계를, 열무게분석(TGA)은 Perkin Elmer 2 series를, 녹는점은 Electrothermal Eng. Ltd.의 Digital Melting Point Apparatus를 사용하여 측정하였다.

리간드 및 착물의 합성

[H₂SOHB](salicylidene-*o*-imino hydroxybenzene) 리간드의 합성. *o*-amino phenol 10.9 g(0.1 mole)을 에탄올 100 mL에 가온 용해시키고 여기에 salicylaldehyde 12.2 g(0.1 mole)을 에탄올 100 mL에 녹인 용액을 서서히 가하고 환류시키면 붉은 색의 침전이 석출된다(수득률: 95.1%, mp: 186±2 °C).

[HSOIP](salicylidene-*o*-imino pyridine) 리간드의 합성. 2-amino pyridine 9.41 g(0.1 mole)을 에탄올 100 mL에 용해시키고 여기에 salicylaldehyde 12.2 g(0.1 mole)을 에탄올 100 mL에 녹인 용액을 서서히 가하고 환류시키면 노란색의 침전이 석출된다(수득률: 70.3%, mp: 55±2 °C).

[H₂SOTB](salicylidene-*o*-imino thiolbenzene) 리간드의 합성. *o*-amino thiolbenzene 12.7 g(0.1 mole)을 에탄올 70 mL에 용해시키고 여기에 salicylaldehyde 12.2 g(0.1 mole)을 에탄올 70 mL에 녹인 용액을 가하고 환류시키면 황백색의 침전이 석출된다(수득률: 93.5%, mp: 148±3 °C). 위와 같이 합성한 리간드들을 걸러 에탄올로 재결정하여 80 °C에서 감압 건조시킨 후 시료로 사용하였다.

Pentathiocyno- μ -oxo molybdenum(V) dipyridinium; (PyH)₂[Mo(V)O(NCS)₅] 착물의 합성. (PyH)₂[Mo(V)O(NCS)₅] 착물은 다음과 같은 방법으로 합성하였다. 즉 ammonium molybdate 6.0 g을

30 mL 물에 녹이고 여기에 150 mL의 진한 염산을 가한 후, 40% hydrazine hydrate 5 mL를 넣어주고 80 °C 까지 가열한다. 환원이 일어난 후에 pyridine 9 mL를 서서히 가해주고 혼합물을 냉각한 후 ammonium thiocyanate 13.6 g을 가해주면 진한 녹색의 침전이 생성된다. 이를 걸러 물로 재결정한 후 P₂O₅ 하에서 진공 건조시켜 사용하였다(수득률: 93.5%, mp: 142 ± 3 °C).

Tetrakis(salicylideneimino-*o*-hydroxybenzene)- μ -oxo dimolybdenum(V); [Mo(V)₂O(SOHB)₄] 착물의 합성. 세자리 Schiff base 리간드 [H₂SOHB] 2.13 g(0.01 mole)을 칭량하여 메탄올 150 mL에 녹이고 여기에 (PyH)₂[Mo(V)O(NCS)₅] 2.81 g(0.005 mole)을 메탄올 150 mL와 증류수 60 mL의 혼합용매에 질소 기체를 통과시키면서 가온 용해시킨 용액을 서서히 가한다. 1 N NaOH 용액을 pH 4로 조절하여 24시간 동안 환류시키면 밝은 갈색의 침전이 석출된다. 이를 메탄올로 재결정하여 80 °C 에서 감압 건조시킨 것을 시료로 사용하였다(수득률: 94.6%, mp: 341 ± 2 °C).

Bis(salicylidene-*o*-imino pyridine) dithiocyanato dioxo- μ -oxo dimolybdenum(V); [Mo(V)₂O₃(SOIP)₂(NCS)₂] 착물의 합성. 위와 같은 방법으로 HSOIP 리간드 1.98 g(0.01 mole)을 메탄올 150 mL에 녹이고 여기에 (PyH)₂[Mo(V)O(NCS)₅] 2.81 g(0.05 mole)을 메탄올 150 mL와 증류수 60 mL의 혼합용매에 질소기체를 통과시키면서 가온 용해시킨 용액을 서서히 가한다. 1 N NaOH 용액으로 pH를 4.5로 조절하여 환류시키면 황갈색의 침전이 석출된다(수득률: 85.7%, mp: 358 ± 2 °C).

Bis(salicylideneimino-*o*-thiolbenzene) diaqua dioxo- μ -oxo dimolybdenum(V); [Mo(V)₂O₃(SOTB)₂(H₂O)₂] 착물의 합성. 같은 방법으로 HSOTB 리간드 2.30 g(0.01 mole)을 메탄올 150 mL에 녹이고 여기에 (PyH)₂[Mo(V)O(NCS)₅] 2.81 g(0.005 mole)을 메탄올 150 mL와 증류수 60 mL의 혼합용매에 질소기체를 통과시키면서 가온 용해시킨 용액을 서서히 가한다. 1 N NaOH 용액으로 pH를 4로 조절하여 환류시키면 흑갈색의 침전이 석출된다(수득률: 96.5%, mp: 268 ± 2 °C).

순환 전압-전류법(CV)과 시차펄스 폴라로그래피

(DPP)법에 의한 착물들의 전기화학적 성질

순환 전압-전류법은 본 실험실에서 제작한 삼전극 장치의 전해조와 일정전위기로 측정하였고, 모든 실험결과는 Graphtec X-Y recorder에 의해 기록하였다. 순환 전압-전류법에 사용한 지지전극은 백금전극을, 작업전극은 실험실에서 제작한 유리질 탄소전극(BAS 회사제, geometric area; 0.095 cm²)을 사용하기전 0.1 μ m 알루미늄 가루로 매번 연마하여 초음파 세척기에서 30분간 처리한 후 2차 증류수로 씻고 말려서 사용하였다. 기준전극으로는 Chemtrix RO 20 칼로멜전극을 개조하여 용매가 DMF인 경우에 안외 용기에 0.01 M AgNO₃을 함유한 DMF 용액에 은선을 담구고, 바깥 용기에는 0.1 M TEAP-DMF 용액을 채운 Ag/AgNO₃ 전극을 사용하였다. 본 논문에서의 모든 전위자료는 기준전극의 전위를 포화칼로멜 전극에 대해 환산한 전위로 표시하였다.

전해조는 순환장치가 된 실린더형을 사용하였으며 전해액의 온도는 HaaKE 온도조절기를 사용하여 25 °C로 유지하였고, 용액속에 존재하는 산소에 의한 전기 화학반응의 영향을 없애기 위하여 전해질 용액에 질소를 포화한 후 전기화학적 실험을 진행하였다. 산소를 제거하기 위하여 사용한 질소는 아연-아말감과 V₂O₅-황산용액으로 구성된 환원관을 통과시킨 후 실리카겔, 5 Å 분자체, 실리카겔층, 그리고 5 Å 분자체층으로 구성된 관을 통과시켜 질소 기체 속에 잔존하고 있는 산소와 수분을 제거한것을 사용하였다. 시차 펄스 폴라로그래피(DPP) 측정용 PAR Model 384-B Polarography 장치를 사용하였고, 작업전극으로 DME 전극을, 보조전극으로 백금전극을, 그리고 기준전극으로는 순환 전압-전류법에서와 같은 AgNO₃ 전극을 사용하였다.

결과 및 고찰

리간드 및 착물들의 조성과 가상적인 구조. 본 연구에서 합성한 리간드 및 Mo(V) 착물들의 원소 분석치를 Table 1에 나타냈다. Table 1에서 볼 수 있듯이 세자리 Schiff base 리간드와 Mo(V) 전이금속 착물들에 대한 원소 분석치는 이론값과 잘 일치하고 있다. Mo(V) 금속과 리간드와의 몰 결합비는 [H₂SOHB] 리간드와는 1 : 2이고, [HSOIP]와 [H₂

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

Sample	C(%)		H(%)		N(%)		S(%)		Mo(V)	
	Cal.	Found	Cal.	Found	Cal.	Found	Cal.	Found	Cal.	Found
[H ₂ SOHB]	73.22	72.23	5.20	5.20	6.57	6.45	—	—	—	—
[HSOIP]	72.71	71.98	5.09	5.01	14.13	14.04	—	—	—	—
[H ₂ SOTB]	68.10	67.83	4.84	4.80	6.11	6.12	13.98	14.08	—	—
(PyH) ₂ [Mo(V)O(NCS) ₂]	34.81	34.89	2.06	2.11	16.72	17.03	27.33	27.32	16.36	16.99
[Mo(V) ₂ O(SOHB) ₄]	59.32	59.34	3.45	3.31	5.32	5.31	—	—	18.23	18.06
[Mo(V) ₂ O ₃ (SOIP) ₂ (NCS) ₂]	14.61	41.46	2.42	2.23	11.20	11.03	8.54	8.32	25.57	25.43
[Mo(V) ₂ O ₃ (SOTB) ₂ (H ₂ O) ₂]	42.75	42.69	3.04	3.06	3.84	3.89	8.78	8.34	26.27	26.88

Table 2. IR-spectra (cm⁻¹) of ligands and complexes

(PyH) ₂ [Mo(V)O(NCS) ₂]	[H ₂ SOHB]	[Mo(V) ₂ O(SOHB) ₄]	[HSOIP]	[Mo(V) ₂ O ₃ (SOIP) ₂ (NCS) ₂]	[H ₂ SOTB]	[Mo(V) ₂ O ₃ (SOTB) ₂ (H ₂ O) ₂]	Assignments
						3443(s)	ν_{OH} (in hydrate)
					2881(w)		ν_{SH}
2075(vsb)				2066(vs)			ν_{NCS}
	1631(s)	1609(s)	1698(m)	1662(vs)	1619(w)	1603(vs)	$\nu_{C=N}$ (Schiff base)
	1592(s)	1583(s)	1608(m)	1622(vs)	1584(w)	1588(vs)	$\nu_{C=C}$
1327(w)	1369(m)		1351(m)		1361(m)		δ_{OH} (in phenol)
	1223(s)	1448(w)	1187(s)	1165(w)	1237(s)	1182(m)	δ_{C-H} (in plane)
	1140(s)	1121(w)	1147(s)		1221(s)	1151(m)	
949(sb)				996(vs)		976(m)	$\nu_{Mo=O}$
		738(s)		744(vs)		784(vs)	$\nu_{Mo-O-Mo}$
672(s)		640(s)		677(s)		628(m)	ν_{Mo-O} (metal-ligand)
		558(m)		510(s)		563(m)	
486(m)				469(s)			δ_{NCS}

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

SOTB) 리간드와는 1:1이며, 다른 Schiff base 금속 착물들과 같이 이들 착물들도 물에는 녹지 않으나 에탄올, 메탄올, 아세톤 및 피리딘과 같은 비극성 용매에는 녹는다.

합성된 리간드와 Mo(V) 금속착물들의 IR-스펙트럼 자료들을 Table 2에 나타냈다. 이들 자료에서 볼 수 있듯이 [H₂SOHB], [HSOIP]와 [H₂SOTB] 등의 세자리 Schiff base 리간드에서 ν_{OH} (in phenol)의 peak는 각각 3057 cm⁻¹, 3052 cm⁻¹ 및 3054 cm⁻¹에서 나타나지만 이들 리간드가 Mo(V)와 착물을 이룸으로써 각각 3056 cm⁻¹, 3030 cm⁻¹와 3040 cm⁻¹인 단파수쪽으로 이동하여 나타나고 있다. 또한, 1631 cm⁻¹, 1698 cm⁻¹ 및 1619 cm⁻¹에서 나타나는 peak는 Schiff base 리간드의 $\nu_{C=O}$ 에 의한 것으로 이들 역시 착물을 이룸으로써 1603~1662 cm⁻¹의

단파수쪽으로 이동하여 나타나고 있다. 이와 같은 현상은 결합에 의하여 신축 진동에너지가 약해지는 것을 볼 수 있으며 이들 결과는 Bamfield²⁰가 보고한 바와 잘 일치하고 있다.

산소를 포함하는 Mo 착물에서 Mo=O의 신축진동^{21,22}은 일반적으로 900~1100 cm⁻¹에서 나타나며 Mo-O-Mo의 신축진동은 좀 적은 450~750 cm⁻¹에서 나타난다고 알려지고 있다. Cotton과 Wing²¹은 Mo 금속 착물들중 860 cm⁻¹에서 나타난 peak를 반대칭적인 Mo-O-Mo 신축진동에 의한 것이라고 보았으며, Moore와 Larson¹²은 766~810 cm⁻¹ 영역의 peak를 Mo-O의 신축진동에 의한 것이라고 보고한 바 있다. 본 연구에서 합성한 [Mo(V)₂O₃(SOTB)₂(H₂O)₂] 착물에서의 976 cm⁻¹의 peak는 Mo=O에 의한 것으로 보여진다.

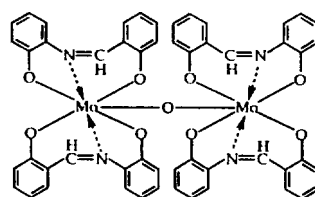
또한 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}(\text{SOHB})_4]$ 에서의 738 cm^{-1} , $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOIP})_2(\text{NCS})_2]$ 에서의 744 cm^{-1} 와 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOTB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 에서의 784 cm^{-1} 에서 나타난 peak 들은 Mo-O-Mo에 의한 것이라 할 수 있다. $\nu_{\text{Mo-O}}$ (metal ligand)에 의한 peak들은 각각 640 cm^{-1} , 677 cm^{-1} , 628 cm^{-1} 에서 나타나고 있다. $(\text{PyH})_2[\text{Mo}(\text{V})\text{O}(\text{NCS})_3]$ 착물중 ν_{NCS} 에 의한 peak가 2075 cm^{-1} 에서, δ_{NCS} 에 의한 peak가 486 cm^{-1} 에서 나타났고, $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOIP})_2(\text{NCS})_2]$ 에서 ν_{NCS} 에 의한 peak는 2066 cm^{-1} 에서 나타나며, δ_{NCS} 의 peak도 469 cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 보아 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOIP})_2(\text{NCS})_2]$ 착물에서의 -NCS의 존재를 확인할 수 있었다. 따라서 이들 Schiff base 리간드는 Mo(V) 이온들과 결합할 때 산소와는 이온결합, 질소와는 배위결합을 함으로써 착물을 형성하고 있음을 예상할 수 있다.

비수용액인 DMF와 DMSO를 용매로 하여 가시 부-자외선 흡수 스펙트럼의 최대흡수파장(λ_{max})과 몰흡광계수(ϵ)를 Table 3에 나타내었다. Mo(V) 착물들은 $n-\pi^*$ 전자띠라 생각되는 최대 흡수 파장이 $305\sim 320\text{ nm}$ 에서 나타나고 있으며 금속과 배위자 사이에 $d-\pi^*$ 전자전이 흡수띠는 최대 흡수 파장이 $350\sim 380\text{ nm}$ 에서 관찰되었다.

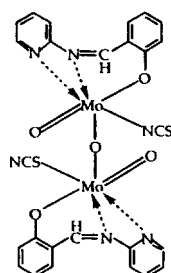
Table 4의 TGA 측정 자료에서 볼 수 있듯이 $[\text{Mo}$

$(\text{V})_2\text{O}(\text{SOHB})_4]$ 착물은 $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 0.58%의 감소량이 주어지므로 수화된 H_2O 는 없다고 볼 수 있으며 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOIP})_2(\text{NCS})_2]$ 착물은 $100\sim 246\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 14.96%의 감소량이 주어지는데 이것은 2 NCS의 분해량(이론치: 15.5%)으로 볼 수 있다. $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOTB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 착물은 수화된 $2\text{H}_2\text{O}$ 가 $287\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 4.75%(이론치: 5.05%)로 감소된다. 금속 산화물로서 $760\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 주어지는 잔량은 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}(\text{SOHB})_4]$ 의 경우 $2(\text{MoO})_2$ 로서 24.8%이며, $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOIP})_2(\text{NCS})_2]$ 와 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOTB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 의 경우 $2(\text{MoO})_2$ 로서 30.2%와 32.7%가 주어짐을 알 수 있다.

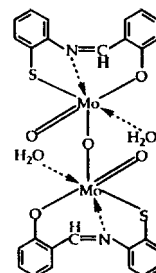
이상과 같은 고찰에서 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}(\text{SOHB})_4]$ 착물은 금속과 리간드의 몰비가 1 : 2로 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOIP})_2$



a) $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}(\text{SOHB})_4]$



b) $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOIP})_2(\text{NCS})_2]$



c) $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOTB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Scheme 1.

Table 3. UV-visible spectra of 0.01 mM Mo(V) complexes in aprotic solvent

Complexes	Solvent	λ_{max} (nm)	ϵ ($\times 10^4$)
$[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}(\text{SOHB})_4]$	DMF	300	351
	DMSO	305	353
$[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOIP})_2(\text{NCS})_2]$	DMF	305	362
	DMSO	307	369
$[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOTB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	DMF	334	378
	DMSO	320	373

Table 4. TGA data of Mo(V) complexes

Complexes	T. G. A.		Residue
	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Weight loss (%)	
$[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}(\text{SOHB})_4]$	100	~ 0.58	24.8
	~ 200	~ 1.45	
$[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOIP})_2(\text{NCS})_2]$	100	~ 14.96	30.2
	~ 246	~ 55.2	
$[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOTB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	100	~ 4.75	32.7
	~ 287	~ 63.8	

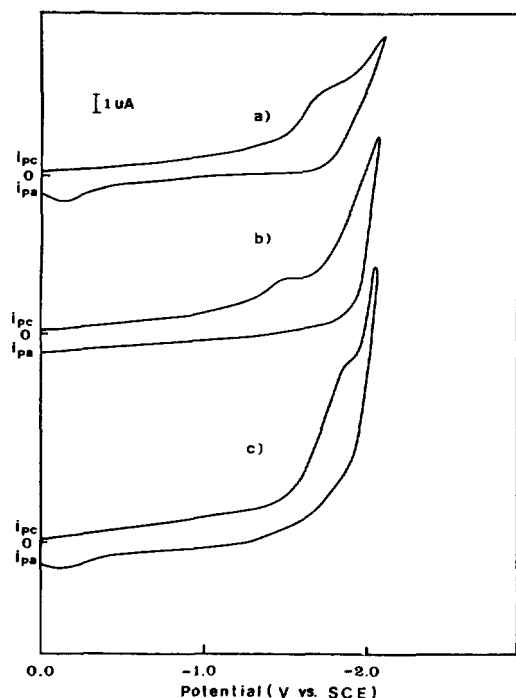


Fig. 1. Cyclic voltammograms of 1 mM (a) H_2SOHB , (b) HSOIP , and (c) H_2SOTB ligand in 0.1 M TEAP-DMSO solution at glassy carbon electrode. Scan rate was 100 mV/sec.

$(\text{NCS})_2$ 와 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOTB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 착물들은 금속과 리간드의 몰비가 1:1로 결합하고 있으며 이들 착물들의 가상적인 구조들을 Scheme 1과 같이 생각할 수 있다.

전기화학적 성질

세자리 Schiff base 리간드인 $[\text{H}_2\text{SOHB}]$, $[\text{HSOIP}]$ 및 $[\text{H}_2\text{SOTB}]$ 의 전기화학적 성질. 유리질 탄소전극을 작업전극으로 하여 지지전해질로써 0.1 M TEAP를 포함한 DMF 및 DMSO 용액에서 1 mM 세자리 Schiff base 리간드 용액의 순환 전압-전류 곡선을 측정하였으며, 전형적인 예를 Fig. 1에 나타냈다. 각각의 용액에서 바탕전류(background current)의 봉우리는 리간드의 환원 전류 봉우리에 영향을 미치지 않았으며 모든 전류는 바탕 전류를 보정한 값을 사용하였다. Fig. 1의 (a)에서 볼 수 있듯이 DMSO 용액에서 $[\text{H}_2\text{SOHB}]$ 리간드의 환원 peak이 -1.7 V 근처에서 하나만 나타나고 있다. 이와 같은 현상은 Fig. 1의 (b)와 (c)에서도 볼 수 있듯이

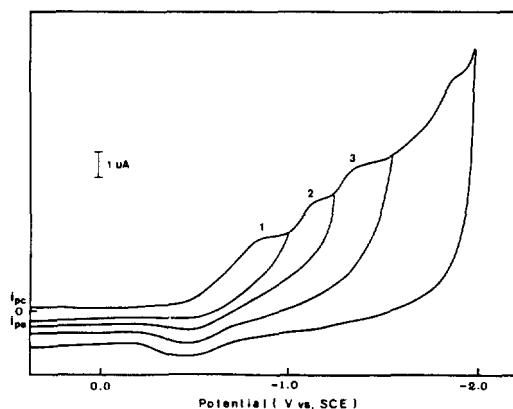


Fig. 2. Cyclic voltammograms of 1 mM $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOIP})_2(\text{NCS})_2]$ in 0.1 M TEAP-DMSO solution according to various switching potential. Scan rate was 100 mV/sec.

$[\text{HSOIP}]$ 와 $[\text{H}_2\text{SOTB}]$ 의 순환 전압-전류곡선에서도 하나의 환원과정을 관찰할 수 있으며 리간드의 산화 peak는 H_2SOHB 와 H_2SOTB 에서는 -0.1 V 근처에서 나타나고 있으나 HSOIP 에서는 나타나지 않고 있다. 환원전위들은 주사속도의 영향을 크게 받지 않았으나 주사속도가 증가됨에 따라 환원전위는 다소 음전위 방향으로 이동되어 나타난다(not shown). 이들 환원전류(i_p)와 주사속도(v)와의 관계 $i_p/v^{1/2}$ 는 일정한 값으로 주어졌으며 이와 같은 결과로 미루어보아 이들 반응은 확산지배적인 반응이 비가역적으로 진행된다고 볼 수 있다²³.

이해성 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOIP})_2(\text{NCS})_2]$ 착물의 전기화학적 성질. 0.1 M TEAP 지지전해질을 포함한 DMF 및 DMSO 용액의 1 mM $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOIP})_2(\text{NCS})_2]$ 착물이 첨가된 용액에서 역방향 주사전위의 변화에 따른 순환 전압-전류 곡선을 측정하였으며 전형적인 예를 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 착물의 전기화학적 환원 반응은 4단계로 진행되며 -1.75 V 근처에서 나타난 환원 봉우리는 Fig. 1과 비교해 볼 때 리간드의 환원에 의한 것으로 생각된다. 이와 같은 현상은 리간드가 착물을 형성하므로써 더욱 안정하게 존재하게 되므로 환원 전위는 더 음전위 방향으로 이동되어 나타난 결과로 볼 수 있으며 다른 착물들에서도 비슷한 현상을 보여주고 있다. -0.5 V 근처에서 나타난 산화 봉우리는 $\text{Mo}(\text{V})/\text{Mo}(\text{IV})/\text{Mo}(\text{V})/\text{Mo}(\text{V})$ 로 가는 산화반응에 의한 것

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

Complexes	Process 1				Process 2				Process 3				
	Scan rate (mV/s)	$-E_{pc1}$ (V vs. SCE)	i_{pc1} (μ A)	$i_{pc1}/v^{1/2}$	W_{1pc1} (mV)	$-E_{pc2}$ (V vs. SCE)	i_{pc2} (μ A)	$i_{pc2}/v^{1/2}$	W_{1pc2} (mV)	$-E_{pc3}$ (V vs. SCE)	i_{pc3} (μ A)	$i_{pc3}/v^{1/2}$	W_{1pc3} (mV)
[Mo(V) ₂ O ₃ (SOHB) ₂]	200	1.15	3.54	0.25	1.39	1.39	1.70	0.12	1.51	2.12	0.15	0.15	
	100	1.12	2.80	0.28	1.37	1.37	1.10	0.11	1.50	1.60	0.16	0.16	92
	50	1.12	1.84	0.26	1.36	1.36	0.92	0.13	1.50	1.13	0.16	0.16	
	20	1.11	1.21	0.27	1.37	1.37			1.49	0.76	0.17	0.17	
[Mo(V) ₂ O ₃ (SOIP) ₂ (NCS) ₂]	200	0.89	0.71	0.05	1.20	1.13	1.13	0.08	1.39	1.41	0.10	0.10	
	100	0.84	0.60	0.06	1.20	0.90	0.90	0.09	1.39	1.30	0.13	0.13	91
	50	0.84	0.42	0.06	1.16	0.64	0.64	0.09	1.34	0.71	0.10	0.10	
	20	0.74	0.27	0.06	1.19	0.40	0.40	0.09	1.27	0.49	0.11	0.11	
[Mo(V) ₂ O ₃ (SOTB) ₂ (H ₂ O) ₂]	200	1.09	4.52	0.32	1.54	3.39	3.39	0.24	1.78	4.52	0.32	0.32	
	100	1.06	3.00	0.30	1.51	2.30	2.30	0.23	1.78	3.30	0.33	0.33	92
	50	1.00	2.33	0.33	1.43	1.70	1.70	0.24	1.74	2.26	0.32	0.32	
	20	0.95	1.34	0.30	1.37	1.07	1.07	0.24	1.78	1.43	0.32	0.32	

Table 6. Cyclic voltammetry (CV) and differential pulse polarography (DPP) data of 1 mM Mo(V) complexes in 0.1 M TEAP-DMF solution

Complexes	Process 1				Process 2				Process 3				
	Scan rate (mV/s)	$-E_{pc1}$ (V vs. SCE)	i_{pc1} (μ A)	$i_{pc1}/v^{1/2}$	W_{1pc1} (mV)	$-E_{pc2}$ (V vs. SCE)	i_{pc2} (μ A)	$i_{pc2}/v^{1/2}$	W_{1pc2} (mV)	$-E_{pc3}$ (V vs. SCE)	i_{pc3} (μ A)	$i_{pc3}/v^{1/2}$	W_{1pc3} (mV)
[Mo(V) ₂ O ₃ (SOHB) ₂]	200	1.19	3.96	0.28	1.45	1.56	1.56	0.11	1.61	2.69	0.19	0.19	
	100	1.16	2.90	0.29	1.14	1.90	1.90	0.19	1.59	1.80	0.18	0.18	91
	50	1.13	2.05	0.29	1.39	0.71	0.71	0.10	1.56	1.34	0.19	0.19	
	20	1.12	1.34	0.30	1.38				1.54	0.85	0.19	0.19	
[Mo(V) ₂ O ₃ (SOIP) ₂ (NCS) ₂]	200	0.57	0.14	0.01	1.07	1.27	1.27	0.09	1.27	1.98	0.14	0.14	
	100	0.57	0.20	0.02	1.09	1.00	1.00	0.10	1.26	1.30	0.13	0.13	90
	50	0.57	0.14	0.02	1.09	0.78	0.78	0.11	1.27	0.99	0.14	0.14	
	20	0.50	0.04	0.01	1.07	0.49	0.49	0.11	1.25	0.63	0.14	0.14	
[Mo(V) ₂ O ₃ (SOTB) ₂ (H ₂ O) ₂]	200	1.03	2.55	0.18	1.47	1.70	1.70	0.12	1.77	2.26	0.16	0.16	
	100	0.98	1.70	0.17	1.42	1.30	1.30	0.13	1.72	1.50	0.15	0.15	90
	50	0.98	1.20	0.17	1.40	0.92	0.92	0.13	1.77	1.13	0.16	0.16	
	20	1.01	0.85	0.19	1.48	0.63	0.63	0.14	1.74	0.76	0.17	0.17	

^aThe values of $i_{pc}/v^{1/2}$ (μ As^{-1/2} mV^{-1/2}) according to various scan rate. ^bDetermined according to Osteryong, R. A. *Anal. Chem.* 1965, 37, 1634.

으로 볼 수 있으며, 산화와 환원 전위의 차이가 크게 나타나는 것으로 보아 이는 준가역적인 반응이 진행된다고 본다. 봉우리 2와 3에 대응하는 산화전류는 나타나지 않는 것으로 보아 이들 환원반응은 비가역적으로 진행됨을 예측할 수 있다. DMF 및 DMSO 용액에서 DPP를 측정하여 $W_{1/2}$ 값을 구하였으며 그 결과를 Table 5와 6에 나타내었다. Table 5와 6에서 볼 수 있듯이 환원 peak 1, 2, 3 등은 모두 $W_{1/2}$ 값이 90 mV 근처의 값으로 주어짐으로 보아 각각의 환원과정은 일전자 전이 반응으로 볼 수 있다.

또한 주사속도 100 mV/s에서 이들 착물의 순환 전압-전류 곡선의 첫단계 환원은 DMF 용매에서는 -0.57 V, DMSO 용매에서는 -0.84 V 근처에서 Mo(V)Mo(V)/Mo(V)/Mo(IV)의 환원과정이 일전자의 확산지배적인 비가역과정으로 일어난다고 본다. 두번째 환원과정인 Mo(V)/Mo(IV)/Mo(IV)Mo(IV)의 환원은 DMF 용매에서는 -1.09 V, DMSO 용매에서는 -1.20 V 근처에서 일어나며, 세번째 단계인 Mo(IV)Mo(IV)/Mo(IV)Mo(III)로의 환원과정은 DMF 용매에서는 -1.26 V, DMSO 용매에서는 -1.39 V 근처에서 비가역적으로 진행된다. 주사속도 변화에 따른 환원 전류값(i_p)과의 관계 $i_p/v^{1/2}$ 가 일정한 값으로 주어짐으로 보아 이들 반응은 확산지배적인 환원과정으로 진행된다고 본다.

이핵성 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}(\text{SOHB})_4]$ 착물의 전기화학적 성질. 0.1 M TEAP 지지전해질을 포함한 DMF 및 DMSO 용액에서 1 mM $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}(\text{SOHB})_4]$ 착물의 순환전압-전류 곡선을 측정하여 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3의 (a)에서 볼 수 있듯이 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}(\text{SOHB})_4]$ 착물의 전기화학적 환원반응은 4단계로 진행되고 있다. 즉 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}(\text{SOHB})_4]$ 착물의 첫번째 환원은 -1.12 V에서 Mo(V)/Mo(V)/Mo(V)/Mo(IV)로 가는 일전자 전이반응이 일어난다. 두번째 단계는 -1.37 V에서 Mo(V)Mo(IV)/Mo(IV)Mo(IV)의 환원과정이 비가역적으로 일어나며, 세번째 환원과정인 Mo(IV)Mo(IV)/Mo(IV)Mo(III)의 환원은 -1.50 V 근처에서 일전자 전이반응이 비가역 과정으로 일어남을 볼 수 있다. 또한 -1.8 V 근처에서 나타난 peak는 Fig. 1과 비교해 볼 때 리간드의 환원에 의한 것으로 볼 수 있다. 주사속도 변화에 따른 환원 전류값들과의 관계로부터 $i_p/v^{1/2}$ 가 일정한 값으로 주어짐으로 보아

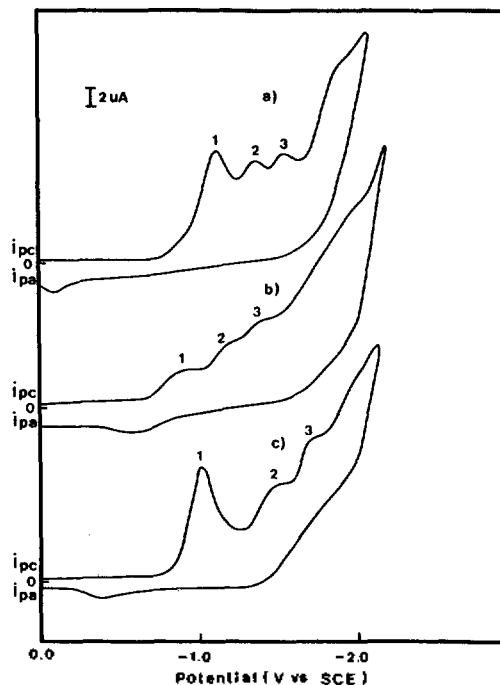


Fig. 3. Cyclic voltammograms of 1 mM (a) $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}(\text{SOHB})_4]$, (b) $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOIP})_2(\text{NCS})_2]$, and (c) $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOTB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ complexes in 0.1 M TEAP-DMSO solution. Scan rate was 100 mV/sec.

이들 반응은 역시 확산지배적인 반응이 진행된다고 볼 수 있다.

DMSO 및 DMF 용매에서 DPP를 측정하여 전형적인 예를 Fig. 4에 나타냈으며 이들 결과로부터 $W_{1/2}$ 값을 구하여 Table 5와 6에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 DPP의 첫번째 봉우리의 환원전류는 상대적으로 두번째 봉우리의 환원전류보다 상당히 크게 나타나고 있다. 이와 같은 현상은 전극 표면에서 Mo(V)Mo(V)의 농도는 초기상태의 실험농도로 매우 큰 값으로 주어지므로 이들이 Mo(V)Mo(IV)로 환원될 때의 전류가 크게 나타난 결과로 볼 수 있다. 그러나 두번째 환원과정에 참여한 Mo(V)Mo(IV)의 농도는 첫단계 환원전극 반응으로써 생긴 비교적 적은 농도를 갖는 전극 활성물질이므로 두번째 환원 봉우리는 작게 나타난다. 세번째 환원 봉우리에서도 같은 결과를 보여주고 있으며 봉우리의 크기는 전극 활성물질의 농도에 비례하여 나타난 것으로 볼 수 있다. 또한 Table 5와 6에서 볼 수 있듯이 환원 peak

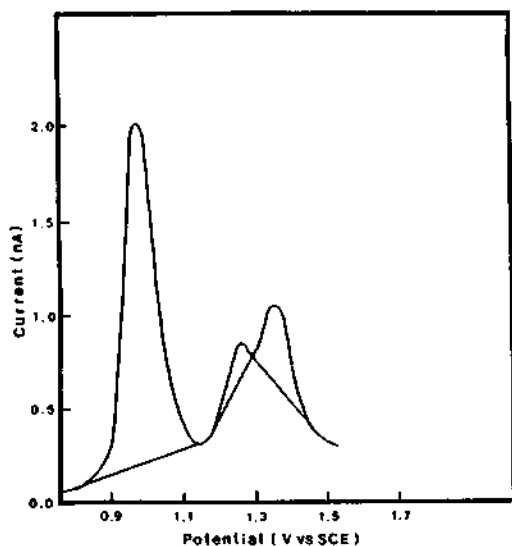
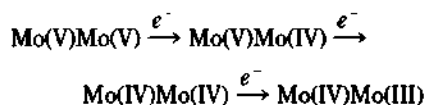


Fig. 4. Differential pulse polarography of 1 mM $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}(\text{SOHB})_4]$ complexes in 0.1 M YEAP-DMSO solution. Modulation amplitude was 20 mV.

1, 2, 3 등은 모두 $W_{1/2}$ 값이 90 mV 근처의 값으로 주어짐으로 보아 각각의 환원과정은 일전자 전이반응으로 볼 수 있다²⁴.

이해성 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOTB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 착물의 전기화학적 성질. 0.1 M TEAP 지지전해질을 포함한 DMF 및 DMSO 용액에서의 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOTB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 착물의 순환 전압-전류 곡선을 Fig. 3의 (c)에 나타내었다. DMSO 용액에서 이들 착물의 첫단계 환원은 -1.06 V 근처에서 $\text{Mo}(\text{V})\text{Mo}(\text{V})/\text{Mo}(\text{V})\text{Mo}(\text{IV})$ 의 환원과정이 일전자의 확산지배적인 비가역 과정으로 일어나고, 두번째 $\text{Mo}(\text{V})\text{Mo}(\text{IV})/\text{Mo}(\text{IV})\text{Mo}(\text{IV})$ 의 환원은 -1.50 V 근처에서 일어나며, 세 번째 단계인 $\text{Mo}(\text{IV})\text{Mo}(\text{IV})/\text{Mo}(\text{IV})\text{Mo}(\text{III})$ 의 환원 과정이 -1.78 V 근처에서 비가역적으로 진행된다. 또한, 주사속도 변화에 따른 환원 전류값(i_p)과의 관계 $i_p/v^{1/2}$ 가 일정한 값으로 주어짐으로 보아 이들 반응은 확산지배적인 환원반응으로 볼 수 있다. DPP의 결과로부터 $W_{1/2}$ 값을 구하여 Table 5와 6에 나타내었다. Table 5와 6에서 볼 수 있듯이 환원 peak 1, 2, 3 등은 모두 $W_{1/2}$ 값이 90 mV 근처의 값으로 주어짐으로 보아 각각의 환원과정은 일전자 전이반응으로 진행된다고 본다. 이상과 같은 고찰에서 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}(\text{SOHB})_4]$ 착물은 금속과 리간드의 몰비가

1 : 2로 주어지며 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOTB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 및 $[\text{Mo}(\text{V})_2\text{O}_3(\text{SOIP})_2(\text{NCS})_2]$ 들은 1 : 1 몰비로 결합하는 착물을 형성한다고 본다. 이들 착물들은 모두 18-electron rule에서 벗어난 14-16 electron을 갖는 것으로 보아 다소 불안정한 착물로 존재한다고 생각할 수 있다. 또한 이들 착물의 환원반응은 다음과 같이 일전자 전이가 3단계로



과정을 거쳐 일어난다고 본다.

본 연구는 93년도 한국과학재단 목적기초 연구비 (과제번호 : 93-2100-01)의 지원에 의한 결과로 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. Bary, R. C. *Enzymes* 1975, 12, 299.
2. Stiefel, E. I. *Prog. Inorg. Chem.* 1977, 22, 1.
3. Spence, J. T. in *Metal Ion in Biological Systems*; Sigel, H., Ed.; Marcel Dekker: New York, N. Y., 1976; Vol. 5, p 273.
4. Lawrence, G. D.; Spence, J. T. *J. Biochem.* 1975, 14, 3626.
5. Bray, R. C.; Viencent, S. P.; Lowe, D. J.; Clegg, R. A.; Garland, P. B. *J. Biochem.* 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. Nishinaga, A.; Tomita, H. *J. Mol. Catal.* 1980, 7, 179.
11. Sacconi, W.; Bertini, I. *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 5180.
12. Moore, F. W.; Larson, M. L. *Inorg. Chem.* 1967, 6, 998.
13. Pence, H. E.; Selbin, J. *Inorg. Chem.* 1969, 8, 353.
14. Sabat, R. H.; Rudolf, M. F.; Jezowska-Trzebiatowska, B. *Inorg. Chim. Acta* 1973, 7, 365.
15. Pickett, C.; Kumer, S.; Vella, P. A.; Zubicta, J. *Inorg. Chem.* 1992, 21, 908.

16. Chaudhury, M. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4434.
17. Chjo, K. H.; Choi, Y. K.; Seo, S. S.; Lee, S. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **1991**, *35*, 24.
18. Chjo, K. H.; Choi, Y. K.; Seo, S. S.; Lee, S. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **1991**, *35*, 378.
19. Chjo, K. H.; Choi, Y. K.; Lee, S. J.; Kim, C. Y.; Rim, C. P. *J. Kor. Chem. Soc.* **1992**, *36*, 709.
20. Bamfield, P. *J. Chem. Soc(A)*, **1968**. *Inorg. Phys. Theor.* 81.
21. Cotton, F. A.; Wing, R. M. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 867.
22. Edward, D. A. *J. Inorg. Nuclear. Chem.* **1965**, *27*, 303.
23. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*; Wiley: New York, 1980; Chap. 6.
24. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*; Wiley: New York, 1980; Chap. 5.