ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
(Journal of the Korean Society of Analytical Sciences)
Vol. 8, No. 1, 1995
Printed in the Republic of Korea

Pyridine 용액에서 산소 첨가된 네자리 Schiff base Cobalt(Ⅲ) 착물들의 전기 분석화학적 연구

임채평 · 채희남* · 조기형 · 최용국†
전남대학교 자연과학대학 화학과
*동아전문대학 공업화학과
(1995. 1. 25. 접수)

Studies on Electroanalytical Chemistry for the Oxygen Adducted Tetradentate Schiff base Cobalt(Ⅲ) Complexes in Pyridine Solution

Chae-Pyeong Rim, Hee-Nam Chae*, Ki- Hyung Chjo, and Yong-Kook Choi†
Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
**Department of Chemical Enginering, Dong-A College Yeong-am, Korea*
(Received Jan. 25, 1995)

요약 : 네 자리 Schiff base cobalt(Ⅱ) 착물로서 Co(Ⅱ)$_2$-N, N-bis(salicylidene)-*m*-phenylendiimine : [Co(Ⅱ)$_2$(SMPD)$_2$(H$_2$O)$_4$] 및 Co(Ⅱ)$_2$-N, N-bis(salicylidene)-*p*-phenylendiimine : [Co(Ⅱ)$_2$(SPPD)$_2$(H$_2$O)$_4$]들을 합성하였다. Pyridine 용액에서 이와 같은 착물들에 산소를 가하여 산소 첨가된 생성착물로서 [Co(Ⅲ)$_2$O$_2$(SMPD)$_2$(Py)$_2$] 및 [Co(Ⅲ)$_2$O$_2$(SPPD)$_2$(Py)$_2$]들을 합성하였다. 원소분석과 금속정량, IR spectra 및 TGA를 측정한 결과로부터 pyridine과 산소가 중심금속에 6배위로 결합함을 밝혔다. 0.1M TEAP-pyridine 용액에서 순환전압-전류법에 의한 산소 첨가 생성 착물들의 산화-환원 과정은 다음과 같이 5단계의 일전자 반응으로 진행됨을 알았다.

$$[Co(Ⅲ)_2\text{-}O_2\text{-}Co(Ⅲ)] \xrightarrow{e^-} [Co(Ⅲ)\text{-}O_2\text{-}Co(Ⅱ)] \xrightarrow{e^-} [Co(Ⅱ)\text{-}O_2\text{-}Co(Ⅱ)] \overset{e^-}{\rightleftarrows}$$

$$[Co(Ⅱ)+Co(Ⅱ)+O_2\cdot^-] \overset{e^-}{\rightleftarrows} [Co(Ⅱ)+Co(Ⅰ)+O_2\cdot^-] \overset{e^-}{\rightleftarrows} [Co(Ⅰ)+Co(Ⅰ)+O_2\cdot^-]$$

Abstract : Tetradentate Schiff base cobalt(Ⅱ) complexes such as Co(Ⅱ)$_2$-N, N-bis(salicylidene)-*m*-phenylendiimine; [Co(Ⅱ)$_2$(SMPD)$_2$(H$_2$O)$_4$] and Co(Ⅱ)$_2$-N, N-bis(salicylidene)-*p*-phenylendiimine; [Co(Ⅱ)$_2$(SPPD)$_2$(H$_2$O)$_4$], and oxygen adducted cobalt(Ⅲ) complexes such as [Co(Ⅲ)$_2$O$_2$(SMPD)$_2$(Py)$_2$] and [Co(Ⅲ)$_2$O$_2$(SPPD)$_2$(Py)$_2$] in pyridine solutions were synthesized. It was identified that the oxygen adducted cobalt(Ⅲ) complexes have hexacoordinated octahedral configuration with pyridine and oxygen from the measurement of elemental analysis, AA, IR spectra, and TGA. The redox processes were investigated for the oxygen adducted complexes in 0.1M TEAP-pyridine solution, using cyclic voltammetry on the glassy carbon electrode. The redox processes of oxygen adducted Co(Ⅲ) complexes result in

$$[Co(Ⅲ)_2\text{-}O_2\text{-}Co(Ⅲ)] \xrightarrow{e^-} [Co(Ⅲ)\text{-}O_2\text{-}Co(Ⅱ)] \xrightarrow{e^-} [Co(Ⅱ)\text{-}O_2\text{-}Co(Ⅱ)] \overset{e^-}{\rightleftarrows}$$

$$[Co(Ⅱ)+Co(Ⅱ)+O_2\cdot^-] \overset{e^-}{\rightleftarrows} [Co(Ⅱ)+Co(Ⅰ)+O_2\cdot^-] \overset{e^-}{\rightleftarrows} [Co(Ⅰ)+Co(Ⅰ)+O_2\cdot^-]$$

Key words : Schiff base cobalt(Ⅱ) complex, Catalytic effect.

1. 서 론

네 자리 Schiff base [N, N′-bis(salicylaldehyde) ethylenediimine] cobalt(Ⅱ)와 같은 2N, 2O형 착물들[1, 2]은 산소분자가 가역적으로 결합하여 생체내에서 산소운반체 또는 유기화합물들의 균일촉매산화체[3-7]로 사용될 수 있다는 것이 이미 보고되어 있다.

Tsumaki[8]와 Calvin들[9, 10]은 Co(Ⅱ)(SED)의 고리치환 유도체 착물들은 고체상태에서 산소와의 결합이 가역적으로 일어남을 밝혔으며, pyridine 용액에서 Co(SED) 착물의 산소 분자와의 반응 메카니즘을 연구하였다. Fritz[11]는 N, N′-dipropyleneamine bis (salicylidene iminato) cobalt(Ⅱ) 착물은 5배위 착물을 형성하나 산소 첨가된 경우 산소와의 결합으로 6배위 착물을 형성한다고 보고하였다. 또한 이들 착물은 산소와 금속의 몰비가 1:1인 일핵성 산소 첨가 착물을 생성하나 용매에 따라 oxygen bridge를 갖는 dimer로 형성됨을 보고하고 있다.

Calderazzo들[2, 12]은 pyridine 뿐만 아니라 DMF와 DMSO 용매에서 Co(SED) 착물과 이의 고리치환 유도체들의 성질을 보고한 가운데 DMF와 DMSO 용액에서 산소와 Co(Ⅱ)의 결합비가 1:2임을 알았고 Basolo와 Crumblies들[13, 14]도 비수용매에서 이들 착물들이 1:2의 몰결합비로 주어짐을 보고하고 있다. Diment[15] 등은 pyridine 용매에서 Co(SED)가 monomeric와 dimeric oxygen adduct 사이에 평형이 이루어짐을 ESR 측정으로 보고하고 있고 Averill[16]과 Mark들[17]은 0.1M TEAP-pyridine 용액에서 네 자리 Schiff base Co(Ⅱ) 착물 유도체들의 전기화학적 성질을 연구한 바 있다.

본 연구에서는 이핵성 네 자리 Schiff base cobalt (Ⅲ) 착물들인 $Co(Ⅱ)_2$-N, N-bis(salicylidene)-*m*-phenylendiimine : $[Co(Ⅱ)_2(SMPD)_2(H_2O)_4]$과 $Co(Ⅱ)_2$-N, N-bis(salicylidene)-*m*-phenylendiimine : $[Co(Ⅱ)_2(SPPD)_2(H_2O)_4]$ 및 산소 첨가 생성물을 합성하여 이들의 조성을 분석하여 착물들의 구조를 밝혔으며 순환전압-전류법으로 pyridine 용액에서 이들 착물의 산화-환원 과정을 알아 보았다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 기구

모든 시약들은 특급시약(Merck 및 Aldrich제)을 사용하였고 비수용매인 pyridine은 두 번 증류하여 사용하였으며, 이 때의 수분의 양은 Karl Fisher Moisture Titrator를 사용하여 측정한 결과 0.03% 이하였다. 지지전해질로서 tetraethylammonium perchlorate(TEAP)는 70℃로 유지된 진공건조기에서 감압 건조시켜 사용하였다. 원소분석(C, H, N)은 Yanaco-CHN corder MT-3으로, 금속 정량은 Perkin Elmer Model 603 AA-spectrometer로 하였다. 시료의 IR spectra는 Schimadzu IR-430형 spectrophotometer, 열무게분석은 Mettler TA 3000 system으로 측정하였다.

2.2. H_2SMPD;[N, N-bis(salicylidene)-*m*-phenylendiimine] 리간드의 합성

m-phenylenediamine 5.407g과 ethyl alcohol 100m*l*를 가하여 가온 용해시키고 여기에 salicylaldehyde 12.21g을 ethyl alcohol 20m*l*에 용해시켜 가한 다음 30분 정도 환류시키면 황색의 결정이 석출된다. 이 결정을 여과하여 ethyl alcohol로 2~3회 씻고 진공 건조기에서 건조시켰다(수득률 : 95%, mp : 105±2℃).

2.3. H_2SPPD;[N, N-bis(salicylidene)-*p*-phenylenediimine] 리간드의 합성

p-phenylenediamine 5.407g과 ethyl alcohol 100m*l*를 가하여 가온 용해시키고 여기에 salicylaldehyde 12.21g을 ethyl alcohol 20m*l*에 용해시켜 가한 다음 30분 정도 환류시키면 황색의 결정이 석출된다. 이 결정을 여과하여 ethyl alcohol로 2~3회 씻고 진공 건조기에서 건조시켰다(수득률 : 95%, mp : 103±1℃).

2.4. $[Co(Ⅱ)_2(SMPD)_2(H_2O)_4]$ 착물의 합성

반응용기에 위에서 합성한 H_2SMPD 1.5818g과 ethyl alcohol 100m*l*를 가하여 가온 용해시키고 여기에 $Co(CH_3CO_2)\cdot 4H_2O$ 1.2454g을 증류수 30m*l*에 가하여

가온 용해시킨 후 반응시키고 1N NaOH 용액을 적가하면서 pH를 7로 조절하여 1시간 정도 환류시키면 갈색의 결정이 석출된다. 이를 재결정하여 감압 건조시켰다(수득률 : 88%, mp : 225±2℃).

2.5. [Co(Ⅱ)$_2$(SPPD)$_2$(H$_2$O)$_4$] 착물의 합성

반응용기에 위에서 합성한 H$_2$(SPPD) 1.5818g과 ethyl alcohol 100m*l*를 가하여 가온 용해시키고 여기에 Co(CH$_3$CO$_2$)$\cdot$4H$_2$O 1.2454g을 증류수 30m*l*에 가하여 가온 용해시킨 후 반응시키고 1N NaOH 용액을 적가하면서 pH를 7로 조절하여 1시간 정도 환류시키면 갈색의 결정이 석출된다. 이를 재결정하여 감압 건조시켰다(수득률 : 88%, mp : 200±3℃).

2.6. 산소 첨가된 착물의 합성 및 산소와의 결합비 측정

Appleton의 방법[1]으로 50m*l* 반응용기에 25m*l* pyridine을 넣고 위에서 합성한 착물 1g을 작은 시료용기에 넣어 위 반응용기에 넣고 10^{-3}mmHg로 감압하여 Argon 기체를 20분간 흘려 준 다음 착물을 용액에 가하면서 −10℃에서 서서히 dry oxygen을 흘려 주면 흑적갈색의 침전이 석출된다. 이를 걸러 냉각된 ethyl ether로 몇 번 씻고 산소 기류 속에서 건조하였다. 위에서 합성한 착물의 산소 결합비를 측정하기 위하여 착물 일정량에 25m*l* pyridine을 가하여 1mM 용액으로 하고 dry oxygen을 흘려 주면서 4~6℃에서 PVT 법으로 측정하였다. 착물의 산소결합량은 순수한 pyridine에 용해된 산소량을 보정[18]하여 계산한 것을 *Table* 1에 나타냈다.

2.7. 전기화학적 측정

순환 전압-전류법의 실험은 본 실험실에서 제작한 potentiostat를 사용하여 측정하였고, 모든 실험결과는 Graphtec X-Y recorder에 의해 기록하였다. 작용전극은 유리질 탄소전극(0.095cm^2)을 0.1μm 알루미나로 측정할 때마다 연마하여 초음파 세척기에서 30분간 처리한 후 2차 증류수로 씻고 말려서 사용하였다. 보조전극은 백금 전극, 기준전극은 Ag/AgNO$_3$를 사용하였으며, 이는 칼로멜전극(Chemtrix RO 20)을 개조하여 안쪽 용기에 AgNO$_3$(0.1M)를 함유한 pyridine 용액에 은선을 담그고 바깥 용기에는 0.1M TEAP를 함유한 pyridine 용액을 채워서 사용하였다. 기준전극의 포화 칼로멜전극에 대한 전위는 pyridine인 경우 +0.09V였으며, 본 논문에서의 모든 전위자료는 이 값을 기준으로 하여 포화 칼로멜전극에 대해 환산된 전위로 표시하였다. 전해 Cell의 용기는 Water Jacket으로 된 실린더형을 사용하였고 온도는 HaaKE constant temperature controller를 사용하여 원하는 온도로 조절하였다. 용액 속에 존재하는 산소에 의한 전기화학반응의 영향을 없애기 위하여 전해질 용액에 수분과 산소를 제거한 정제된 질소[19]를 통과한 후 전기화학적 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비수용매에서 네 자리 Schiff base Cobalt(Ⅱ) 착물과 산소 첨가된 착물의 조성

본 연구에서 합성한 [Co(Ⅱ)$_2$(SMPD)$_2$(H$_2$O)$_4$] 및 [Co(Ⅱ)$_2$(SPPD)$_2$(H$_2$O)$_4$] 착물 및 이들의 산소첨가 생성 착물들의 원소분석치를 *Table* 1에 나타냈다. *Table* 1에서 볼 수 있듯이 이들 금속 착물들에 대한 원소분석치는 이론치와 잘 일치하고 있다. 또한 *Table* 2에서 보는 바와 같이 비수용매인 pyridine 용매에서 산소 분자와의 기체 용적실험에 의한 결과는 산소의

Table 1. Analytical Data of Co(Ⅱ) Complexes and Oxygen Adducted Co(Ⅲ) Complexes

Complexes	Cobalt(%) Cal.	Found.	C(%) Cal.	Found	H(%) Cal.	Found	N(%) Cal.	Found
[Co(Ⅱ)$_2$(SMPD)$_2$(H$_2$O)$_4$]	14.4	13.9	58.7	58.3	4.43	4.33	6.85	6.71
[Co(Ⅱ)$_2$(SPPD)$_2$(H$_2$O)$_4$]	14.4	14.1	58.7	58.2	4.43	4.31	6.85	6.68
[Co(Ⅲ)$_2$O$_2$(SMPD)$_2$(Py)$_2$]	12.2	12.0	62.0	61.9	3.95	3.81	8.68	9.94
[Co(Ⅲ)$_2$O$_2$(SPPD)$_2$(Py)$_2$]	12.2	12.1	62.0	61.3	3.95	3.80	8.68	8.85

Table 2. Gas-Volumetric Oxygen Absorption Data of 0.1mM Tetradentate Schiff Base Co(Ⅲ) Complexes in 10m*l* Pyridine Solution.

Complexes	Co(Ⅲ) concen. (m mole)	O_2 absor. (m mole)	Ratio(O_2/Co)
[Co(Ⅲ)$_2O_2$(SMPD)$_2$(Py)$_2$]	0.101	0.099	0.98
[Co(Ⅲ)$_2O_2$(SPPD)$_2$(Py)$_2$]	0.096	0.102	1.06

Table 3. Characteristic Infrared Spectral Bands(cm^{-1}) and Assignment of Cobalt(Ⅱ) Complexes.

Ligands & Complexes	ν(O−H) (hydrate)	ν(C=N)	ν(C=C) (aromatic)	ν(Co−O)	ν(Co−N)	ν(O−O)
H_2SMPD	3480	1622	1585 , 1470	−	−	
H_2SPPD		1622	1588 , 1509	−	−	
[Co(Ⅱ)$_2$(SMPD)$_2$(H_2O)$_4$]	3435	1605	1578 , 1462	542	754	
[Co(Ⅱ)$_2$(SPPD)$_2$(H_2O)$_4$]		1605	1582 , 1501	596	758	
[Co(Ⅲ)$_2O_2$(SMPD)$_2$(Py)$_2$]	3437	1607	1578 , 1462	538	756	698
[Co(Ⅲ)$_2O_2$(SPPD)$_2$(Py)$_2$]		1607	1581 , 1499	594	756	700

Table 4. T. G. A. Data of Complexes and Oxygen Adducted Complexes.

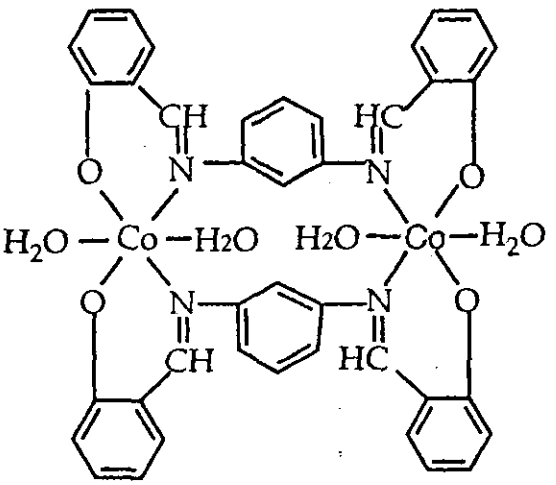
Complexes	Data		Residue(%)
[Co(Ⅱ)$_2$(SMPD)$_2$(H_2O)$_4$]	Temp(℃)	50···150···350···700	
	Weight Loss(%)	0 19 64	17
[Co(Ⅱ)$_2$(SPPD)$_2$(H_2O)$_4$]	Temp(℃)	50···150···350···700	
	Weight Loss(%)	0 16 63	17
[Co(Ⅲ)$_2O_2$(SMPD)$_2$(Py_2]	Temp(℃)	50···150···350···700	
	Weight Loss(%)	16 14 50	16
[Co(Ⅲ)$_2O_2$(SPPD)$_2$(Py_2]	Temp(℃)	50···150···350···700	
	Weight Loss(%)	20 11 49	16

cobalt(Ⅱ) 착물에 대한 결합비가 pyridine에서는 1:1에 가까운 결합비로 주어지며 이들 결과는 *Diment*에 의하여 보고된 결과[15]와 일치한다.

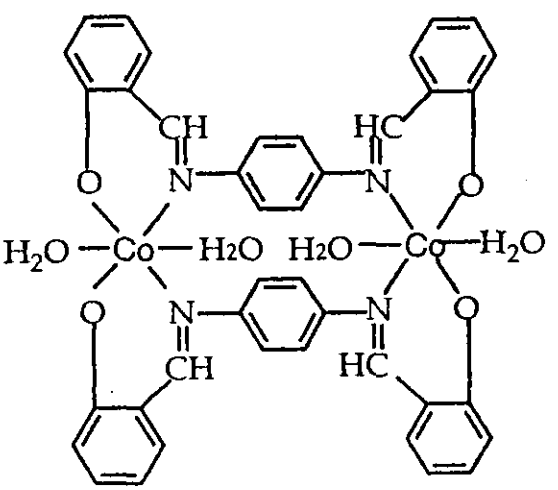
일반적으로 Co(Ⅱ)(Schiff base) 착물들의 산소와의 반응이 pyridine 용액에서 증진됨은 π-acceptor 성질에 의한 것으로 볼 수 있고 *Table* 3에 나타낸 바와 같이 산소첨가 생성물에서는 50~80℃에서 결합된 산소분자가 분해됨을 TGA 실험으로 알았다. pyridine non-conjugated C=N 신축 진동에 기인한 흡수 peak는 일반적으로 1690~1640cm^{-1}의 영역에서 발견되나 conjugation을 이룰 경우에 저주파수쪽으로 이동됨은 잘 알려져 있다. *Table* 4에서 보인 바와 같이 H_2SMPD 리간드에서 pyridine ring stretching band($\nu_{C=N}$)가 1622cm^{-1}에서 나타나고 cobalt와 착물을 이룸으로써

$1605cm^{-1}$에서 나타났다. 이와 같은 결과는 리간드에 있는 pyridine의 질소가 금속과 배위결합을 이룸으로써 저주파수쪽으로 이동하여 나타난 결과로 볼 수 있으며, 새로운 착물이 합성되었음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 H_2SPPD 리간드와 Co(Ⅱ) 착물에서도 비슷한 결과를 보였다.

Co(Ⅲ)-O-O-Co(Ⅲ) stretching vibration에 대하여 Ueno와 Martell[20]은 산소첨가 생성물은 $500cm^{-1}$에서 week band가 나타난다고 보고하였다. 그리고

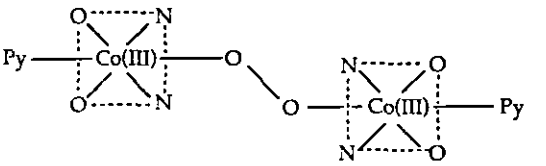


$Co(II)_2(SMPD)_2(H_2O)_4$



$Co(II)_2(SPPD)_2(H_2O)_4$

Scheme 1.



$[Co(III)_2O_2(L)_2(Py)_2]$ (where, L= SMPD, SPPD)

Scheme 2.

Floriani들[2]은 ν_{O-O}로서 superoxo형의 O_2^-는 1057~$1195cm^{-1}$에서, peroxo형의 O_2^{2-}는 742~$932cm^{-1}$에서 week band가 나타난다고 지적한 바와 같이 본 실험에서 보여진 698~$700cm^{-1}$에서 나타난 새로운 week band는 산소와 결합된 착물들이 peroxo형의 O_2^{2-}의 bridge band가 비선형적으로 결합됨에 기인한 bend vibration으로 생각된다. 이상과 같은 고찰에서 $[Co(II)_2(SMPD)_2(H_2O)_4]$ 및 $[Co(II)_2(SPPD)_2(H_2O)_4]$ 착물들은 금속과 리간드의 몰비가 1:1로, 금속과 산소의 비도 1:1로 결합하고 있으며 이들 착물들의 구조들을 다음 *Scheme* 1과 같이 생각할 수 있다.

3.2. $[Co(II)_2(SMPD)_2(H_2O)_4]$ 및 $[Co(II)_2(SPPD)_2(H_2O)_4]$ 착물의 전기화학적 성질

0.1M TEAP 지지전해질을 포함한 pyridine 용액에서 1mM $[Co(II)_2(SMPD)_2(H_2O)_4]$ 착물의 순환 전압-전류곡선을 측정하여 *Fig.* 1의 (a)에 나타냈다. *Fig.* 1의 (a)에서 볼 수 있듯이 착물의 전기화학적 환원반응은 4단계로 진행되고 있다. 즉 $[Co(II)_2(SMPD)_2(H_2O)_4]$ 착물은 pyridine 용액 속에서 $Co(III)_2$ 착물로 존재하며 −0.07V와 −0.22V에서 $Co(III)_2$가 $Co(II)_2$로 환원되는 일전자 반응이 연속적으로 일어난다. $Co(II)_2$가 $Co(I)_2$로 진행되는 환원은 −1.51V와 −1.63V에서 2단계의 연속적인 일전자 반응이 비가역적으로 일어남을 볼 수 있다. 또한 $[Co(II)_2(SPPD)_2(H_2O)_4]$ 착물은 pyridine 용액 속에서 $Co(III)_2$ 착물로 존재하며 −0.06V와 −0.29V에서 $Co(III)_2$가 $Co(II)_2$로 환원되는 일전자 반응이 연속적으로 일어난다. $Co(II)_2$가 $Co(I)_2$로 진행되는 환원은 −1.52V와 −1.64V에서 2단계의 연속적인 일전자 반응이 비가역적으로 일어남을 볼 수 있다. *Table* 5에서 볼 수 있듯이 주사속도 변화에 따른 환원 전류값들과의 관계로부터 $i_{pc}/\nu^{1/2}$가 일정한 값으로 주어진다는 사실로 보아 이들 반응은 확산지배적인 반응이 진행된

Table 5. Cyclic Voltammetry Data of 1mM Tetradentate Schiff base Co(Ⅱ) Complexes and Oxygen Adducted Co(Ⅲ) Complexes in 0.1M TEAP-Py Solution.

Complexes	Scan rate (mV/s)	Process 1			Process 2			Process 3		Process 4			Process 5		
		$-E_{pc}$ 1 (V vs.SCE)	i_{pc} 1 (μA)	$i_{pc}/v^{1/2}$	$-E_{pc}$ 2 (V vs.SCE)	i_{pc} 2 (μA)	$i_{pc}/v^{1/2}$	$-E_{pc}$ 3 (V vs.SCE)	$-E_{pa}$ 3 (V vs.SCE)	$-E_{pc}$ 1 (V vs.SCE)	i_{pc} 2 (μA)	$i_{pc}/v^{1/2}$	$-E_{pc}$ 1 (V vs.SCE)	i_{pc} 1 (μA)	$i_{pc}/v^{1/2}$
[Co(Ⅱ)$_2$ (SMPD)$_2$ (H$_2$O)$_4$]	200	0.08	2.97	0.21	0.24	0.01	0.07			1.53	12.4	0.88	1.65	4.61	0.33
	100	0.07	2.04	0.20	0.22	0.72	0.07			1.51	8.72	0.87	1.63	3.17	0.32
	50	0.06	1.34	0.19	0.21	0.42	0.06			1.50	6.08	0.86	1.63	2.26	0.32
	20	0.05	0.85	0.19	0.20	0.22	0.05			1.49	3.80	0.85	1.61	1.39	0.31
[Co(Ⅱ)$_2$ (SPPD)$_2$ (H$_2$O)$_4$]	200	0.07	2.12	0.15	0.31	1.22	0.09			1.54	18.4	0.96	1.66	6.84	0.48
	100	0.06	1.39	0.14	0.29	0.79	0.08			1.52	12.9	0.94	1.64	2.31	0.46
	50	0.05	0.92	0.13	0.28	0.57	0.08			1.51	9.12	0.94	1.63	1.63	0.44
	20	0.05	0.58	0.13	0.27	0.27	0.06			1.51	5.68	0.93	1.62	0.98	0.44
[Co(Ⅲ)$_2$ (SMPD)$_2$ (Py)]$_2$O$_2$	200	0.08	4.95	0.35	0.24	1.70	0.12	0.72	0.59	1.66	19.1	1.35	1.86	7.07	0.50
	100	0.07	3.38	0.34	0.23	1.11	0.11			1.66	13.4	1.34	1.85	4.91	0.49
	50	0.06	2.40	0.34	0.22	0.78	0.11			1.65	9.40	1.33	1.84	3.46	0.49
	20	0.05	1.43	0.32	0.21	0.45	0.10			1.64	5.95	1.33	1.84	2.15	0.48
[Co(Ⅲ)$_2$ (SPPD)$_2$ (Py)]$_2$O$_2$	200	0.05	4.67	0.33	0.25	1.56	0.11	0.73	0.60	1.53	18.4	1.30	1.96	1.96	0.48
	100	0.04	3.17	0.32	0.24	1.02	0.10			1.52	12.9	1.29	1.94	1.94	0.47
	50	0.04	2.19	0.31	0.23	0.64	0.09			1.51	9.12	1.29	1.93	1.93	0.47
	20	0.03	1.39	0.31	0.23	0.40	0.09			1.50	5.68	1.27	1.91	1.91	0.47

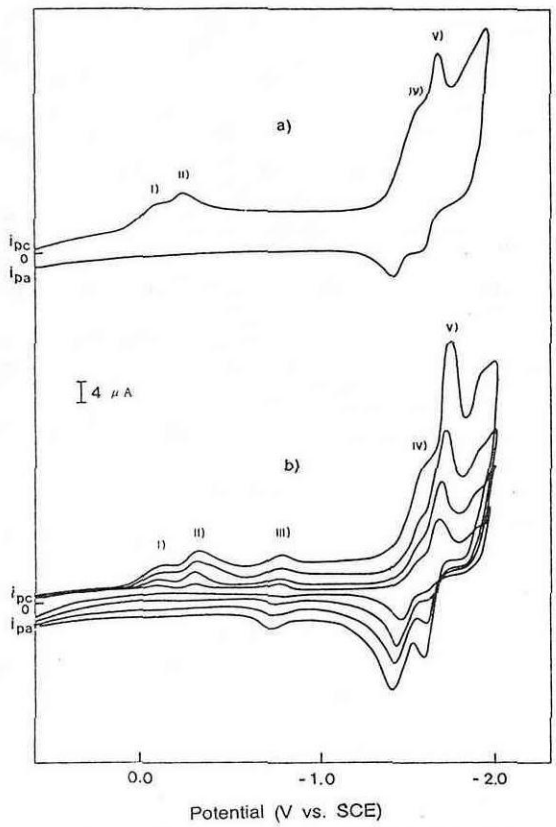


Fig. 1. Cyclic Voltammograms of (a) 1mM $[Co(Ⅱ)_2(SMPD)_2(H_2O)_4]$ and (b) $[Co(Ⅲ)_2O_2(SMPD)_2(Py_2)_2]$ at Various Scan Rate in 0.1M Solution.

다고 볼 수 있다.

3.3. $[Co(Ⅲ)_2O_2(SMPD)_2(Py)_2]$ 및 $[Co(Ⅲ)_2O_2(SPPD)_2(Py)_2]$ 착물의 전기화학적 성질

0.1M TEAP 지지전해질을 포함한 pyridine 용액에서 1mM $[Co(Ⅲ)_2O_2(SMPD)_2(Py)_2]$ 착물의 순환 전압-전류곡선을 측정하여 *Fig.* 1의 (b)와 *Table* 5에 나타냈다. *Fig.* 1의 (b)에서 볼 수 있듯이 착물의 전기화학적 환원반응은 5단계로 진행되고 있다. 즉 $[Co(Ⅲ)_2O_2(SMPD)_2(Py)_2]$ 착물은 pyridine 용액 속에서 *Co*(Ⅲ) 착물로 존재하며 *−0.08*V와 *−0.24*V에서 *Co*$(Ⅲ)_2$가 $Co(Ⅱ)_2$로 환원되는 일전자 반응이 연속적으로 일어난다. $Co(Ⅱ)_2$가 $Co(Ⅰ)_2$로 진행되는 환원은 −1.66V와 −1.86V에서 2단계의 연속적인 일전자 반응이 비가역적으로 일어남을 볼 수 있다. 또한, 첨가된 산소의 환원은 −0.72V에서, 산화는 −0.59V에서 주어진다는 사실로 보아 준가역적으로 일어남을 알 수 있었다. 또한 $[Co(Ⅲ)_2O_2(SPPD)_2(Py)_2]$ 착물은 pyridine 용액 속에서 *Co*(Ⅲ) 착물로 존재하며 −0.05V와 −0.25V에서 $Co(Ⅲ)_2$가 $Co(Ⅱ)_2$로 환원되는 일전자 반응이 연속적으로 일어난다. $Co(Ⅱ)_2$가 $Co(Ⅰ)_2$로 진행되는 환원은 −1.53V와 −1.96V에서 2단계의 연속적인 일전자 반응이 비가역적으로 일어남을 볼 수 있다. 또한, 첨가된 산소의 환원은 −0.72V에서, 산화는 −0.59V에서 주어진다는 사실로 보아 준가역적으로 일어남을 알 수 있었다. 주사속도 변화에 따른 환원전류값들과의 관계로부터 $i_{pc}/v^{1/2}$가 일정한 값으로 주어진다는 사실로 보아 이들 반응은 확산지배적인 반응이 진행된다고 볼 수 있다.

이상과 같은 결과로부터 $[Co(Ⅱ)_2(SMPD)_2(H_2O)_4]$ 및 $[Co(Ⅱ)_2(SPPD)_2(H_2O)_4]$와 $[Co(Ⅲ)_2O_2(SMPD)_2(Py)_2]$ 및 $[Co(Ⅲ)_2O_2(SPPD)_2(Py)_2]$ 착물들의 전기화학적 반응 메카니즘을 다음과 같이 제시할 수 있다.

$[Co(Ⅱ)_2(SMPD)_2(H_2O)_4]$ 및 $[Co(Ⅱ)_2(SPPD)_2(H_2O)_4]$:

$$Co(Ⅲ)Co(Ⅲ) \xrightarrow{e^-} Co(Ⅲ)Co(Ⅱ) \xrightarrow{e^-} Co(Ⅱ)Co(Ⅱ) \xrightarrow{e^-} Co(Ⅱ)Co(Ⅰ) \xrightarrow{e^-} Co(Ⅰ)Co(Ⅰ)$$

$[Co(Ⅲ)_2O_2(SMPD)_2(Py)_2]$ 및 $[Co(Ⅲ)_2O_2(SPPD)_2(Py)_2]$:

$$[Co(Ⅲ)\text{-}O_2\text{-}Co(Ⅲ)] \xrightarrow{e^-} [Co(Ⅲ)\text{-}O_2\text{-}Co(Ⅱ)] \xrightarrow{e^-} [Co(Ⅱ)\text{-}O_2\text{-}Co(Ⅱ)] \overset{e^-}{\rightleftarrows}$$

$$[Co(Ⅱ)+Co(Ⅱ)+O_2\cdot^-] \overset{e^-}{\rightleftarrows} [Co(Ⅱ)+Co(Ⅰ)+O_2\cdot^-] \overset{e^-}{\rightleftarrows} [Co(Ⅰ)+Co(Ⅰ)+O_2\cdot^-]$$

Acknowledgment

This work was supported by the Basic Science Research Institute Program, Ministry of Education of Korea. (*BSRI 94-3429*)

4. 인용문헌

1. Appleton, T. G., *J. Chem. Educ.*, **7**, 443(1977).
2. Floriani, C. ; Calderazzo, F., *J. Chem. Soc.*, (A)

964(1969).
3. Janes, R. D. ; Sunmerville D. A, ; Basolo, F., *Chem. Rev.*, **79**, 139(1979).
4. Nishinaga, A. ; Tomita, H., *J. Mol. Catal.*, **7**, 179 (1980).
5. Zombeck, A. ; Drago, R. S. ; Cordon, B. B. ; Gaul, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7580(1981).
6. Whits, D. A., *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **7**, 433(1977).
7. Takeichi, T. ; Isaimori M. ; Tsurata, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 2614(1929).
8. Tsumaki, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **13**, 252 (1938).
9. Calvin, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2254(1946).
10. Bailes, R. H. ; Calvin, M., *ibid.*, **69**, 1886(1947).
11. Fritz, H. P. ; Grenter, W., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **3**, 141(1967).
12. Calderazzo, F. ; Floriani, C. ; Salzman, J. F., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **2**, 379(1966).
13. Crumblies., A. L. ; Basolo, F., *Science*, **164**, 1168 (1969).
14. Crumblies, A. L. ; Basolo, F., *ibid.*, **92**, 55(1970).
15. Diemente, D. ; Hoffman, B. M. ; Basolo, F., *J. C. S. Chem. Commun.*, 467(1970).
16. Averill, D. F. ; Broman, R. F. *Inorg. Chem.*, **17**, 12, 3389(1978).
17. Mark, J. ; Carter, D. ; Rillema, P. ; Basolo, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2(1974).
18. Sawyer, D. T. ; *et al.*, *Anal. Chem.*, **54**, 1720(1982).
19. Chjo, K. H. ; Chung, J. S. ; Ham, H. S ; Seo, S. S., *J. Kor. Chem. Soc.*, **31**, 6(1987).
20. Ueno, K. ; Martell, A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1270(1956).