

Cu(II) 전이금속 착물의 합성과 전기화학적 성질에 관한 연구

채 희 남 · 최 용 국[†]

전남대학교 자연과학대학 화학과
(1998년 3월 31일 접수, 1998년 6월 2일 채택)

Synthesis of Transition Metal Cu(II) Complexes and Their Electrochemical Properties

Hee-nam Chae and Yong-kook Choi[†]

Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
(Received March 31, 1998; Accepted June 2, 1998)

요 약: Salicylaldehyde와 2-hydroxy-1-naphthaldehyde를 2-aminophenol과 2-amino-*p*-cresol에 반응시켜 세자리 Schiff base 리간드들을 합성하였다. 이들 리간드를 Cu(II)이온과 반응시켜 세자리 Schiff base Cu(II) 착물들을 합성하였다. 리간드와 그 착물들의 구조와 특성을 원소분석, ¹H-NMR, IR, UV-vis 분광법과 열 무게 분석법으로 알아보았다. Schiff base 리간드와 Cu(II)의 몰비는 1:1로 결합하며 Cu(II)착물들은 1 분자의 수화물이 배워진 4배 위의 평면 사각형 구조임을 알았다. 지지전해질로서 0.1 M TBAP를 포함한 DMSO 용액에서 순환 전압전류법과 미분 펄스 전압전류법으로 세자리 Schiff base 리간드와 이들의 Cu(II) 착물들의 전기 화학적인 산화·환원 과정을 알아보았다. 세자리 Schiff base 리간드들의 전기 화학적 환원은 확산 지배적이고 비가역적으로 진행되었다. Cu(II) 착물들의 전기화학적 환원과정은 1단계 1전자 반응으로 모두 확산 지배적이고 준가역적으로 진행되었다. Cu(II)착물들의 환원전위는 [Cu(II)(HNIP)(H₂O)] > [Cu(II)(HNIP)(H₂O)] > [Cu(II)(SIP)(H₂O)] > [Cu(II)(SIP)(H₂O)] 순으로 양전위 방향으로 이동하였다.

Abstract: Tridentate Schiff base ligands were prepared by the reactions of salicylaldehyde and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde with 2-aminophenol and 2-amino-*p*-cresol. And then Cu(II) complexes of those ligands were synthesized. The structures and properties of ligands and their complexes were studied by elemental analysis, ¹H-NMR, IR, UV-visible spectra, and thermogravimetric analysis. The mole ratio of Schiff base to the metal of complexes was found to be 1:1. Cu(II) complexes were contemplated to be four-coordinated square planar configuration containing one water molecule. The redox process of ligands and complexes in DMSO solution containing 0.1 M TBAP as a supporting electrolyte was investigated by cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry with glassy carbon electrode. The redox process of the tridentate Schiff base ligands was totally irreversible. The redox process of Cu(II) complexes was quasi-reversible and diffusion-controlled as one electron by one step process Cu(II)/Cu(I). The reduction potentials of the Cu(II) complexes shifted in the positive direction in the order of [Cu(II)(HNIP)(H₂O)] > [Cu(II)(HNIP)(H₂O)] > [Cu(II)(SIP)(H₂O)] > [Cu(II)(SIP)(H₂O)].

Key words: Schiff Base, Electrochemistry

1. 서 론

생체 내에서 산소 운반체로 작용하는 전이 금속을 포함한 저장 단백질들 중[1] 철 (Fe) 착물인 경우에는 myoglobin과 hemoglobin, 구리 (Cu)인 경우에는 hemocyanine이 있다. 이들 전이금속 착물과 산소의 반응을 조절하는 것은 생물계 (biological system)[2]와, 산소화 효소 (oxygenase enzyme)[3], 그리고 균일 산화 촉매계 (homogeneous oxygenation catalysts)[4]에서 산소의 이동과 밀접한 관련이 있음은 이미 보고[5]되어졌다. 특히 이와 같은 착물들은 생물학적 산소 운반체의 구조와 유사하기 때문에 salicylaldehyde와 amine기를 갖는 화합물로부터 합성된 Schiff base 리간드와 Co(II), Cu(II) 및 Mn(II)착물들은 균일 산화 촉매계의 응용에 대한 연구의 대상이 되고 있다[6]. Ashmawy[7]등은 aliphatic amine의 치환된 methyl기의 수를 변화시켜 가면서 salicylaldehyde 및 1-hydroxy-2-naphthaldehyde와 반응시켜 2N2O 형태의 네자리 Schiff base 리간드를 합성하였고, 이들과 Co(II), Cu(II) 및 Mn(II) 착물들을 합

성하여 산소 분자와의 반응성을 체계있게 연구하고 있다. 그러나 salicylaldehyde 또는 2-hydroxy-1-naphthaldehyde와 amine으로부터 합성된 세자리 Schiff base 전이금속(II) 착물들의 전기화학적 성질에 대한 연구는 아직까지 체계적으로 보고 되지 않았으며 산화·환원 과정에서 두 중심 금속간 상호작용의 메커니즘도 명확하게 규명되지 않은 상태이다.

따라서 본 연구에서는 salicylaldehyde 및 2-hydroxy-1-naphthaldehyde와 2-aminophenol 및 2-amino-*p*-cresol과의 반응에 의해 세자리 Schiff base 리간드인 salicylidene-2-imino-phenol[SIPH₂], salicylidene-2-imino-*p*-cresol[SIPCH₂], 2-hydroxy-1-naphthylidene-2-imino-phenol[HNIPH₂], 2-hydroxy-1-naphthylidene-2-imino-*p*-cresol[HNIPCH₂]들을 합성하고 이들의 음이온 리간드와 Cu(II)(CH₃COO)₂·2H₂O들의 반응으로 세자리 Schiff base Cu(II)착물들을 합성하였다. 리간드들과 착물들의 원소분석, 금속정량, IR, ¹H-NMR, UV-vis 스펙트럼 및 열무게분석 (thermal gravimetric analysis)을 측정하여 이들 분석 결과로부터 리간드들과 착물들의 가설적인 구조를 밝혔으며 또한 지지전해질로써 0.1M TBAP가 포함된 DMSO 용액에서 순환 전압전류법과 미분 펄스 전압전류법 이용하여 리간드 및 착물들의 전기화학적 산화·환원 과정을 알아보았다.

[†] 주 저자 (e-mail: YKChoi@chonnam.chonnam.ac.kr)

2. 실험

2.1. 시약

본 실험에 사용된 2-aminophenol, 2-amino-*p*-cresol, salicylaldehyde, 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, copper(II) acetate monohydrate는 Aldrich 회사제 특급 시약을, tetra-*n*-butylammonium perchlorate; (TBAP)는 Tokyo Kasei제 시약을 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용 하였다. 에탄올은 Hayman제 시약을 두번 증류하여 사용하였다. 비수용매로서 DMSO는 Aldrich와 Merck제 특급 시약을 CaO, CaH₂ 및 KOH를 각각 가하여 질소 기류 하에서 증류[8]한 것을 4 Å molecular sieve로 수분을 제거한 후 사용하였다.

2.2. 세자리 Schiff base 리간드들의 합성

세자리 Schiff base 리간드인 SIPH₂, SIPCH₂, HNIPH₂ 및 HNIPCH₂는 질소분위기에서 에탄올 용매로 2-aminophenol 또는 2-amino-*p*-cresol을 salicylaldehyde 또는 2-hydroxy-1-naphthaldehyde들과의 반응으로 다음과 같이 각각 합성하였다.

Salicylidene-2-iminophenol(SIPH₂) 리간드의 합성 : 에탄올 50 mL에 2-amino-phenol (0.1 mol)을 용해시킨 용액을 교반하면서 에탄올 50 mL에 salicylaldehyde (0.1 mol)을 녹인 용액을 한 방울씩 가한 후 30분 동안 환류시키면 주황색 결정인 SIPH₂ 리간드가 생성된다. 이를 걸러 에탄올로 재결정하여 45 °C에서 진공 건조한 것을 시료로 사용하였다(수득률 ; 92%, mp ; 216±2 °C).

Salicylidene-2-imino-*p*-cresol(SIPCH₂) 리간드의 합성 : 같은 방법으로 2-amino-*p*-cresol (0.1 mol)과 salicylaldehyde (0.1 mol)로부터 빨간색 결정인 SIPCH₂ 리간드를 합성하였다(수득률 ; 91%, mp ; 223±2 °C).

2-hydroxy-1-naphthylidene-2-iminophenol(HNIPH₂) 리간드의 합성 : 같은 방법으로 2-aminophenol (0.1 mol)과 2-hydroxy-1-naphthaldehyde (0.1 mol)로부터 노란색 결정인 HNIPH₂ 리간드를 합성하였다(수득률 ; 93%, mp ; 242±2 °C).

2-hydroxy-1-naphthylidene-2-imino-*p*-cresol(HNIPCH₂) 리간드의 합성 : 같은 방법으로 2-amino-*p*-cresol (0.1 mol)과 2-hydroxy-1-naphthaldehyde (0.1 mol)로부터 노란색 결정인 HNIPCH₂ 리간드를 합성하였다(수득률 ; 91%, mp ; 247±1 °C).

2.3. 세자리 Schiff base Cu(II) 착물들의 합성

[Cu(II)(SIP)(H₂O)] 착물의 합성 : 40 °C로 가온한 에탄올 50 mL에 리간드인 SIPH₂ (0.01 mol)를 넣고 NaOH (0.02 mol)를 가하여 2가 음이온의 세자리 Schiff base 리간드 용액을 만들었다. 질소 기류하에서 용액을 교반하면서 copper(II) acetate monohydrate (0.01 mol)를 증류수 30 mL에 녹인 용액을 한 방울씩 서서히 가한 후 1시간 동안 환류한 다음 실온으로 냉각하여 결정을 여과하였다. 이 결정을 에탄올로 3회 씻은 후 60 °C에서 진공 건조하여 [Cu(II)(SIP)(H₂O)] 착물을 얻었다(수득률 ; 84%, mp ; 324±1 °C).

[Cu(II)(SIP)(H₂O)] 착물의 합성 : 같은 방법으로 리간드 SIPCH₂ (0.01 mol)와 copper(II) acetate monohydrate (0.01 mol)로부터 [Cu(II)(SIP)(H₂O)] 착물을 합성 하였다(수득률 ; 85%, mp ; 313±2 °C).

[Cu(II)(HNIP)(H₂O)] 착물의 합성 : 같은 방법으로 리간드 HNIPH₂ (0.01 mol)와 copper(II) acetate monohydrate (0.01 mol)로부터 [Cu(II)(HNIP)(H₂O)] 착물을 합성하였다(수득률 ; 82%, mp ; 305±2 °C).

[Cu(II)(HNIPC)(H₂O)] 착물의 합성 : 같은 방법으로 리간드 HNIPCH₂ (0.01 mol)와 copper(II) acetate monohydrate (0.01 mol)로부터 [Cu(II)(HNIPC)(H₂O)] 착물을 합성하였다(수득률 ; 80%,

mp ; 299±2 °C).

2.4. 세자리 Schiff base 리간드와 Cu(II)착물들의 분석

합성한 세자리 Schiff base 리간드와 Cu(II) 착물들의 원소분석(탄소, 질소, 수소)은 Foss Heraeus CHN Rapid (Analysetechnik GmbH)로, 금속 정량은 Perkin Elmer Model 603 Atomic Absorption Spectrometer로 측정하였다. IR 스펙트럼은 리간드 또는 Cu(II) 착물과 KBr을 1:100으로 섞어 KBr pellet을 만들어 Perkin-Elmer Model 1620 FT-IR 분광계로 측정하였다. UV-vis 스펙트럼은 DMSO 용매에서 리간드 및 Cu(II) 착물들의 농도를 0.1 mM 용액으로 하여 Hewlett Packard 8452A Diode Array Spectrophotometer로 측정하였으며 최대 흡수 파장에서 흡광도를 측정하여 몰 흡광계수를 계산하였다. 또한 ¹H-NMR은 300 MHz Bruker NMR 분광계를 사용하여 측정하였다. Cu(II) 착물들의 열 무게분석은 N₂ 기체 기류하에서 분당 10 °C로 온도를 높이면서 Perkin-Elmer 2 Series를 이용하여 측정하였다. 리간드와 Cu(II) 착물의 녹는점은 Electrothermal Melting Point 장치를 사용하여 측정하였다.

2.5. 전기화학적 측정

지전해질로 0.1 M TBAP를 포함한 DMSO에서 착물들의 전기화학적 측정을 위한 작업 전극으로는 유리질 탄소 전극 (Geometric Area ; 0.075 cm²)을 사용하였다. 작업 전극은 사용하기 전에 매번 0.1 μm Al₂O₃를 현탁시킨 용액으로 연마한 후, 전극 표면의 고체 입자들을 제거하기 위해 초음파 세척기에서 30분 동안 흔들여 증류수로 씻고 에탄올로 씻은 후 tissue로 닦고 공기 중에서 건조하여 사용하였다. 상대 전극으로는 백금 선을 사용하였으며 기준 전극으로는 Ag/AgCl(4 M KCl)을 사용하였다. 전기화학적 측정은 EG & G Princeton Applied Research의 Potentiostat/Galvanostat Model 273A를 사용하였으며 순환 전압전류 곡선 측정용 시료 용액에 존재하는 용존 산소는 질소 기체를 사용하여 제거하였으며, 사용한 질소 기체는 아연-아말감과 V₂O₅-황산 용액으로 구성된 환원관과 실리카겔, 5 Å 분자체, 오산화인, 실리카겔 층의 순서로 채워진 칼럼을 통과시켜 정제하였다.

3. 결과 및 고찰

세자리 Schiff base 리간드인 SIPH₂, SIPCH₂, HNIPH₂ 및 HNIPCH₂와 Cu(II) 착물들을 원소분석, 금속정량, TGA, UV-vis, IR 및 ¹H-NMR스펙트럼으로 그들의 조성과 특성을 알아보았다. 세자리 Schiff base 리간드와 Cu(II) 착물들은 에탄올과 메탄올에는 약간 녹으며 아세톤, 피리딘, DMF 및 DMSO와 같은 비양성자성 용매에는 비교적 잘 녹았다.

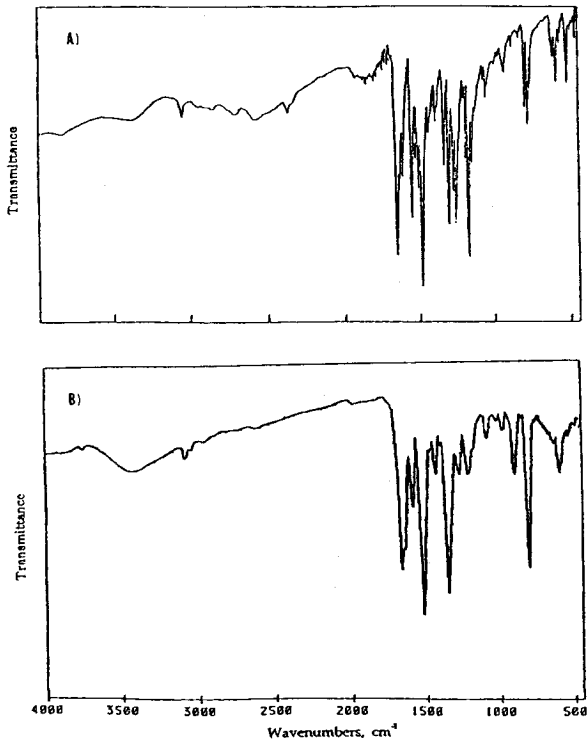
합성한 리간드들과 Cu(II) 착물들의 원소분석 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 실험치와 이론치는 1~2% 오차 범위 내에서 잘 일치하였다.

3.1. 적외선 흡수 스펙트럼

SIPH₂ 리간드의 적외선 흡수 스펙트럼을 Figure 1의 (A)에 나타내었다. 이미 알려진 바와 같이 이민의 신축 진동의 흡수 피크는 1625~1690 cm⁻¹ 영역에서 나타나므로 1631 cm⁻¹에서 관찰되는 흡수 피크는 Schiff base인 이민의 ν(C=N)으로 볼 수 있다. 따라서 출발 물질인 Salicylaldehyde와 2-aminophenol의 반응으로 이민인 Schiff base이 합성 되었음을 알 수 있다. 또한 출발물질인 알데히드(-CHO)의 특성을 나타내는 2750 cm⁻¹에서의 C-H 신축 진동과 1730 cm⁻¹에서의 C=O의 신축 진동은 나타나지 않았으며 1차 이민

Table 1. Elemental Analysis Data of the Ligands and Cu(II) Complexes

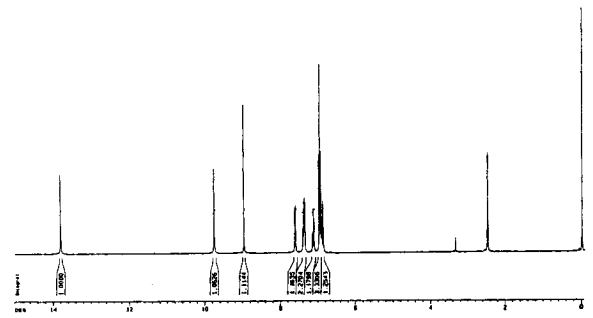
| | C(%) | | H(%) | | N(%) | | Cu(%) | |
|---|------|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|
| | Cal. | Found | Cal. | Found | Cal. | Found | Cal. | Found |
| SIPH ₂ (C ₁₃ H ₁₁ O ₂ N) | 73.3 | 72.4 | 5.16 | 5.14 | 6.57 | 6.63 | - | - |
| SIPCH ₂ (C ₁₄ H ₁₃ O ₂ N) | 74.0 | 73.5 | 5.72 | 5.69 | 6.16 | 6.19 | - | - |
| HNIPH ₂ (C ₁₇ H ₁₃ O ₂ N) | 77.6 | 77.8 | 4.94 | 4.97 | 5.32 | 5.37 | - | - |
| HNIPCH ₂ (C ₁₈ H ₁₅ O ₂ N) | 78.0 | 78.2 | 5.41 | 5.47 | 5.05 | 5.08 | - | - |
| [Cu(II)(SIP)(H ₂ O)] | 64.3 | 63.8 | 3.71 | 3.69 | 5.76 | 5.71 | 13.1 | 12.7 |
| [Cu(II)(SIPC)(H ₂ O)] | 65.2 | 65.0 | 4.65 | 4.62 | 5.43 | 5.40 | 12.3 | 12.5 |
| [Cu(II)(HNIP)(H ₂ O)] | 69.7 | 69.2 | 3.75 | 3.71 | 4.78 | 4.82 | 10.8 | 11.0 |
| [Cu(II)(HNIPC)(H ₂ O)] | 70.4 | 70.0 | 4.24 | 4.22 | 4.56 | 4.50 | 10.4 | 10.1 |

**Figure 1.** Infrared absorption spectra of (A) SIPH₂ ligand and (B) [Cu(II)(SIP)(H₂O)] complex.

(-NH₂)의 특성 band인 3300~3500 cm⁻¹에서 두개의 N-H 신축 진동 흡수 띠 역시 나타나지 않았다. 이와 같은 현상은 합성된 리간드에 미반응의 Salicylaldehyde와 2-amino-phenol이 존재하지 않는 결과로 볼 수 있다. 또한 약 3430 cm⁻¹에서 broad한 흡수 띠가 나타나는데 이는 리간드에 있는 O-H의 수소가 분자내 아조메틴의 질소와 수소결합 하기 때문에 나타난 결과로 볼 수 있으며, 벤젠 고리에 있는 C=C 신축 진동에 의한 흡수 띠는 1593 cm⁻¹에서 나타났다. 본 연구에서 합성한 세자리 Schiff base 리간드들의 적외선 스펙트럼의 특징적인 흡수 띠를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 볼 수

Table 2. IR Spectral Bands(cm⁻¹) and Assignment of Ligands and Cu(II) Complexes

| | ν (C=N) (Schiff Base) | ν (C=C) (aromatic) | ν (Cu-N) | ν (Cu-O) |
|-----------------------------------|------------------------------|---------------------------|--------------|--------------|
| SIPH ₂ | 1631 | 1593, 1529 | - | - |
| SIPCH ₂ | 1629 | 1523, 1489 | - | - |
| HNIPH ₂ | 1635 | 1550, 1510 | - | - |
| HNIPCH ₂ | 1635 | 1618, 1547 | - | - |
| [Cu(II)(SIP)(H ₂ O)] | 1610 | 1533, 1417 | 748 | 536 |
| [Cu(II)(SIPC)(H ₂ O)] | 1614 | 1533, 1489 | 742 | 542 |
| [Cu(II)(HNIP)(H ₂ O)] | 1604 | 1533, 1471 | 740 | 572 |
| [Cu(II)(HNIPC)(H ₂ O)] | 1606 | 1533, 1500 | 740 | 569 |

**Figure 2.** ¹H-NMR spectrum of SIPH₂ ligand.

있듯이 SIPH₂ 리간드에서 나타나는 흡수 띠와 비슷한 영역에서 리간드들의 특성띠가 관찰됨을 볼 수 있다.

[Cu(II)(SIP)(H₂O)] 착물의 적외선 흡수 스펙트럼을 Figure 1의 (B)에 나타내었다. Figure 1에서 볼 수 있듯이 Schiff base인 이민의 ν (C=N)은 1610 cm⁻¹에서 관찰되었으며 SIPH₂ 리간드의 ν (C=N)보다 21 cm⁻¹ 저파수쪽으로 이동하여 나타났다. 이는 리간드에 있는 이민의 질소가 Cu(II) 이온과 배위 결합을 하므로써 이민의 신축 진동 에너지가 약해지는 것으로 볼 수 있다[9]. Cu(II)착물의 스펙트럼에서 약 3430 cm⁻¹ 근처의 흡수 띠는 Cu(II) 착물에 물분자가 배위되어 있어 Cu(II) 착물은 수화물이 배위되어 있는 것으로 생각된다. 또한 748 cm⁻¹에서 관찰된 흡수띠는 Cu(II) 이온이 리간드의 질소와 배위결합을 이룸으로써 나타난 흡수띠로 볼 수 있고, 536 cm⁻¹에서 관찰된 흡수띠는 리간드의 산소와 이온결합을 함으로써 나타난 흡수 띠로 볼 수 있다. 이들 흡수 띠 범위는 이미 Kobayashi [10]가 지정한 metal-N의 진동 파수 650~850 cm⁻¹범위와 Ueno등 [11]이 지정한 metal-O 진동 파수 400~600 cm⁻¹ 범위의 값과 잘 일치하였다. 세자리 Schiff base Cu(II) 착물들의 특성적인 흡수 띠를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 대부분의 Cu(II) 착물은 [Cu(II)(SIP)(H₂O)] 착물에서와 같은 파수 영역에서 흡수 띠를 관찰할 수 있었다.

3.2. ¹H-NMR 스펙트럼

SIPH₂ 리간드의 DMSO-d₆ 용매에서 ¹H-NMR 스펙트럼을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 볼 수 있듯이 벤젠 내의 수소는 6.8~7.8 ppm 근처에서 나타났고 이민기의 탄소에 결합된 수소의 흡수 봉우리는 9.0 ppm 근처에서 나타났다. 한편 벤젠 고리에 결합되어 있는 OH의 수소는 9.8 ppm과 13.8 ppm에서 나타났다.

Table 3. $^1\text{H-NMR}$ Data of Ligands in $\text{DMSO-}d_6$ Solution

| Ligands | Benzene or Naphthalene | -CH=N- | Phenyl (OH) |
|---------------------|------------------------|--------|-------------|
| SIPH ₂ | 6.8~7.8 | 9.0 | 13.8 |
| SIPCH ₂ | 6.8~7.8 | 9.0 | 13.9 |
| HNIPH ₂ | 6.8~8.4 | 9.5 | 15.7 |
| HNIPCH ₂ | 6.8~8.4 | 9.5 | 15.7 |

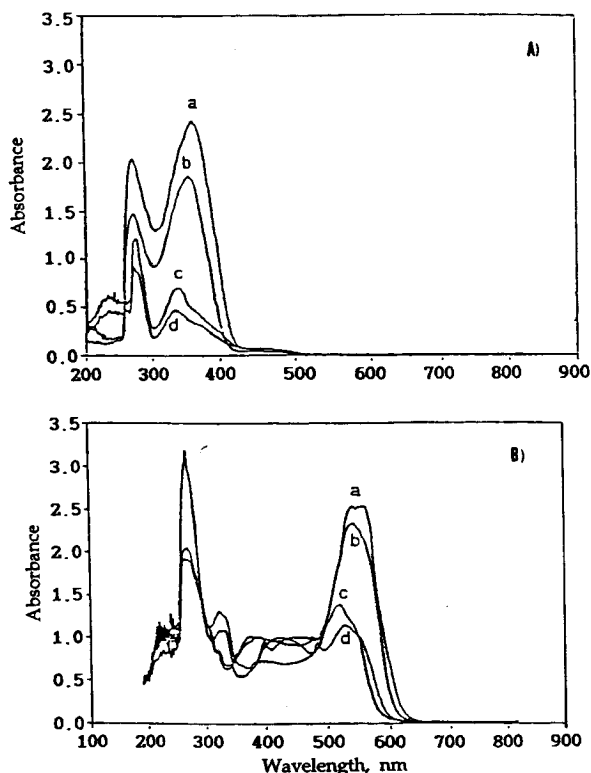


Figure 3. UV-visible spectra of ligands and complexes ((A); a) SIPC, b) SIP, c) HNIP, and d) HNIPC ligands and (B); a) $[\text{Cu}(\text{II})(\text{HNIPC})(\text{H}_2\text{O})]$, b) $[\text{Cu}(\text{II})(\text{HNIP})(\text{H}_2\text{O})]$, c) $[\text{Cu}(\text{II})(\text{SIP})(\text{H}_2\text{O})]$, and d) $[\text{Cu}(\text{II})(\text{SIPC})(\text{H}_2\text{O})]$ complexes).

세자리 Schiff base 리간드들의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 자료들을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있듯이 대부분 리간드의 NMR 특성 peak는 SIPH₂ 리간드의 특성과 비슷한 결과를 나타내고 있다.

3.3. 가시선 및 자외선 흡수스펙트럼

DMSO 용매에서 0.1 mM 리간드들의 UV-vis 흡수스펙트럼을 측정하여 Figure 3의 (A)에 나타냈으며 최대 흡수 파장(λ_{max})에서의 흡광도로부터 몰 흡광계수(ϵ_{max})를 얻어 Table 4에 나타냈다. 리간드의 스펙트럼중 268~272 nm에서 나타나는 강한 흡수 띠는 벤젠 고리의 짝진 탄소-탄소 이중결합의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전자 전이에 의해 나타나며, 335~362 nm 에서 나타나는 흡수 띠는 azomethine 발색단의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전자 전이에 의해 나타난 것으로 볼 수 있다. DMSO 용매에서 0.1 mM Cu(II) 착물 등의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 측정하여 Figure 3의 (B)에 나타냈으며 최대 흡수 파장(λ_{max})에서의 흡광도로부터 몰흡광계수(ϵ_{max})를 얻어 Table 4에 나타냈다. 모든 Cu(II) 착물들의 UV-vis 스펙트럼은 리간드들과 비슷한 파장에서

Table 4. UV-visible Spectral Data of 0.1 mM Ligands and Cu (II) Complexes in DMSO Solution

| Ligands | λ_{max} (nm) | ϵ_{max} ($10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) |
|--|-----------------------------|---|
| SIPH ₂ | 270, 356 | 1.48, 1.86 |
| SIPCH ₂ | 268, 362 | 2.03, 2.43 |
| HNIPH ₂ | 272, 340 | 1.20, 0.68 |
| HNIPCH ₂ | 270, 335 | 0.81, 0.48 |
| $[\text{Cu}(\text{II})(\text{SIP})(\text{H}_2\text{O})]$ | 270, 530 | 3.19, 2.56 |
| $[\text{Cu}(\text{II})(\text{SIPC})(\text{H}_2\text{O})]$ | 270, 535 | 3.10, 2.35 |
| $[\text{Cu}(\text{II})(\text{HNIP})(\text{H}_2\text{O})]$ | 268, 512 | 2.05, 1.40 |
| $[\text{Cu}(\text{II})(\text{HNIPC})(\text{H}_2\text{O})]$ | 266, 527 | 1.92, 1.16 |

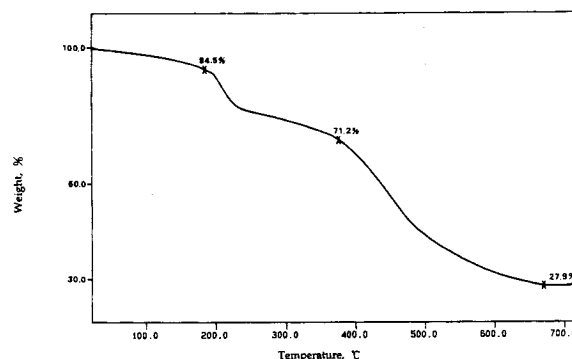


Figure 4. TGA curve of $[\text{Cu}(\text{II})(\text{SIP})(\text{H}_2\text{O})]$ complex.

흡수 띠를 보여주고 있으며 Cu(II) 착물에서는 d-d 전자 전이로 여겨지는 512~535 nm에서 흡수띠가 관찰되었다.

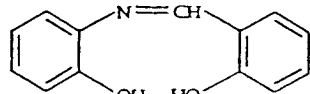
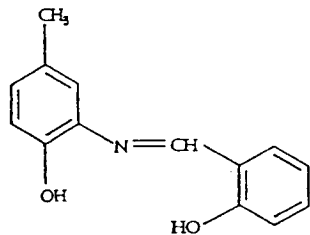
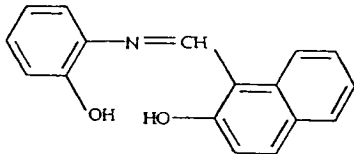
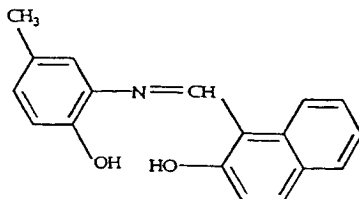
3.4. 열무게분석

N_2 기체 기류하에서 전기로의 온도를 분당 10°C 로 승온하면서 $50\sim 700^\circ\text{C}$ 온도 범위에서 온도의 증가에 따른 세자리 Schiff base Cu(II) 착물들의 무게 감량을 알아보았다. $[\text{Cu}(\text{II})(\text{SIP})(\text{H}_2\text{O})]$ 착물의 T.G.A.곡선을 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 볼 수 있듯이 약 180°C 부근에서 5.5%의 무게 감량은 보였으며 이는 착물의 분자량에서 1분자의 수화물에 해당하는 이론치 6.2%와 비슷하였다. 385°C 이하에서의 무게 감량은 리간드의 벤젠 고리의 분해와 657°C 이하에서의 무게 감량은 리간드의 아조메틴 사이의 사슬의 분해에 해당하는 이론치와 비슷하였다. $[\text{Cu}(\text{II})(\text{SIP})(\text{H}_2\text{O})]$ 착물인 경우 무게 잔량은 27.9%로 CuO에 해당하는 이론치 27.2%와 거의 비슷하였다. 열 무게분석 자료를 Table 5에 나타내었다. 열 무게분석 결과로부터 Cu(II) 착물들은 1분자의 수화물을 포함하는 착물임을 알 수 있었다.

이상과 같은 분석 결과들로부터 Cu(II) 이온은 세자리 Schiff base 리간드와 1:1의 몰 비로 결합하고 있으며 리간드(OH)의 산소와는 이온결합을, 질소와는 배위결합으로 이루어진 비이온성 착물을 형성한다고 본다. 또한 Cu(II) 착물들은 1분자의 수화물이 배위한 4배위 평면사각형 구조의 착물을 이루고 있음을 알았다. 따라서 본 연구에서 합성한 세자리 Schiff base 리간드들과 이들의 Cu(II) 착물들의 구조를 Scheme 1과 2와 같이 예측할 수 있다.

Table 5. TGA Data of Cu(II) Complexes

| Complexes | TGA | H ₂ O(%) | | residue (%) |
|-----------------------------------|---|---------------------|-------|-------------|
| | | cal. | found | |
| [Cu(II)(SIP)(H ₂ O)] | Temp. (°C) ~180 ~385 ~657 weight loss(%) 5.5 23.3 43.3 | 6.2 | 5.5 | 27.9 |
| [Cu(II)(SIPC)(H ₂ O)] | Temp. (°C) ~179 ~441 ~653 weight loss(%) 6.8 25.5 42.3 | 5.9 | 6.8 | 25.4 |
| [Cu(II)(HNIP)(H ₂ O)] | Temp. (°C) ~247 ~402 ~688 weight loss(%) 5.2 32.8 37.3 | 5.3 | 5.2 | 24.7 |
| [Cu(II)(HNIPC)(H ₂ O)] | Temp. (°C) ~253 ~406 ~672 weight loss(%) 5.4 28.7 41.4 | 5.0 | 5.4 | 24.5 |

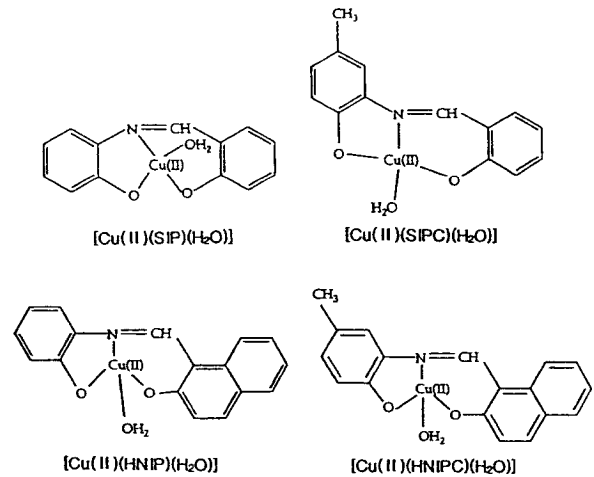
Salicylidene-2-iminophenol (SIPH₂)Salicylidene-2-imino-*p*-cresol (SIPCH₂)2-hydroxy-1-naphthylidene-2-iminophenol(HNIPH₂)2-hydroxy-1-naphthylidene-2-imino-*p*-cresol(HNIPCH₂)

Scheme 1. Structure of schiff base ligands.

3.5. 세자리 Schiff base 리간드들과 Cu(II) 착물들의 전기화학적 성질

지지 전해질로서 0.1 M TBAP를 포함한 DMSO 용액에서 순환 전압전류법과 미분 펄스 전압전류법으로 세자리 Schiff base 리간드와 이들의 Cu(II) 착물들의 전기 화학적 성질을 조사하였다. DMSO 용액에서 바탕 전류는 리간드와 Cu(II) 착물들의 산화·환원 전류 곡선에 영향을 미치지 않았으며, 본 연구에서 나타낸 모든 전류는 바탕 전류를 보정한 값을 사용하였다.

0.1 M TBAP를 포함한 DMSO 용액에서 1 mM SIPH₂ 리간드의 순환 전압-전류 곡선을 측정하여 Figure 5의 (A)에 나타내었다. 여기에서 볼 수 있듯이 리간드의 환원 봉우리는 -1.5 V 근처에서



Scheme 2. Structure of Cu(II) Complexes.

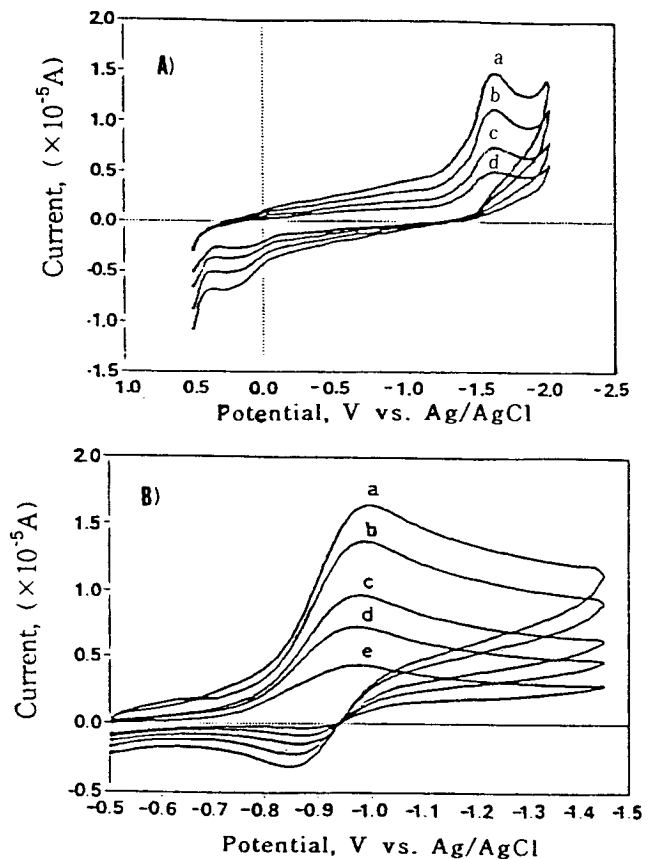
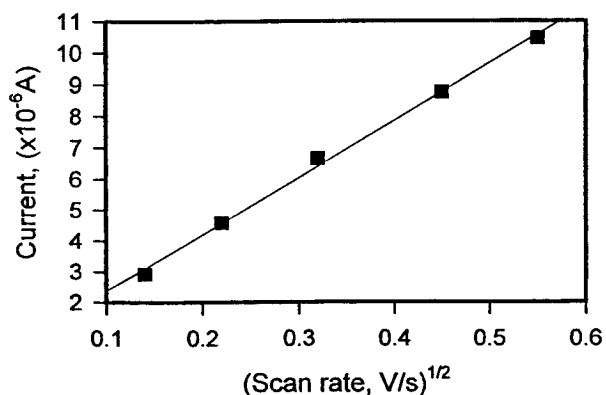


Figure 5. (A) Cyclic voltammograms of SIPCH₂ ligand at various scan rate a) 300, b) 200, c) 100, and d) 50 mV/sec, (B) cyclic voltammograms of [Cu(II)(SIP)(H₂O)] complex at various scan rate a) 300, b) 200, c) 100, d) 50, and e) 20 mV/sec, in DMSO solution containing 0.1 M TBAP.

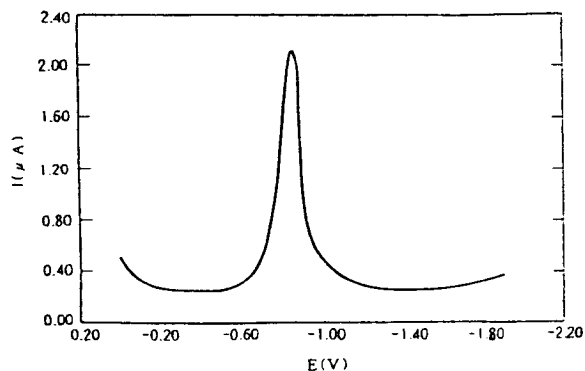
나타나고 이에 대응하는 산화 봉우리는 +0.3 V 근처에서 나타 났다. 합성된 세자리 Schiff base 리간드의 산화·환원 봉우리는 Isse [12] 등이 Schiff base 리간드의 전기화학적 산화·환원 메커니즘의 연구에서 이미 지적한 바와 같이 아조메틴의 질소 환원에 의한 것으로 볼 수 있으며 이들 반응은 비가역적으로 진행됨을 알 수 있었다.

Table 6. Cyclic Voltammetric Data of Cu(II) Complexes in 0.1M TBAP-DMSO Solution

| Complexes | Scan rate | E_{pc1} | E_{pa1} | i_{pc1} | i_{pa1} |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | mV/s | -V | -V | μA | μA |
| [Cu(II)(SIP)(H ₂ O)] | 300 | 0.978 | 0.784 | 10.5 | 4.58 |
| | 200 | 0.964 | 0.804 | 8.75 | 3.33 |
| | 100 | 0.956 | 0.821 | 6.65 | 2.58 |
| | 50 | 0.950 | 0.830 | 4.58 | 1.75 |
| | 20 | 0.946 | 0.844 | 2.92 | 1.25 |
| [Cu(II)(SIPC)(H ₂ O)] | 300 | 1.010 | 0.818 | 14.2 | 3.33 |
| | 200 | 0.972 | 0.828 | 12.1 | 2.92 |
| | 100 | 0.962 | 0.840 | 8.33 | 2.50 |
| | 50 | 0.950 | 0.852 | 5.83 | 1.46 |
| | 20 | 0.948 | 0.868 | 3.27 | 1.04 |
| [Cu(II)(HNIP)(H ₂ O)] | 300 | 0.946 | 0.846 | 11.5 | 4.78 |
| | 200 | 0.943 | 0.858 | 9.75 | 3.91 |
| | 100 | 0.940 | 0.865 | 7.17 | 3.48 |
| | 50 | 0.936 | 0.870 | 5.22 | 2.61 |
| | 20 | 0.934 | 0.875 | 3.04 | 1.30 |
| [Cu(II)(HNIPC)(H ₂ O)] | 300 | 0.875 | 0.710 | 12.3 | 3.00 |
| | 200 | 0.850 | 0.715 | 9.92 | 2.50 |
| | 100 | 0.822 | 0.720 | 6.87 | 1.67 |
| | 50 | 0.812 | 0.726 | 4.07 | 1.33 |
| | 20 | 0.787 | 0.731 | 2.50 | 1.00 |

**Figure 6.** Plots of current vs. $\nu^{1/2}$ for [Cu(II)(SIP)(H₂O)] complex.

0.1 M TBAP를 포함한 DMSO 용액에서 1 mM [Cu(II)(SIP)(H₂O)] 착물의 순환 전압전류 곡선을 주사속도 100 mV/s에서 측정하여 Figure 5의 (B)에 나타내었으며 이들 결과로부터 얻은 산화 환원 전위와 전류값을 Table 6에 나타내었다. Figure 5와 Table 6에서 볼 수 있듯이 주사속도 100 mV/s에서 [Cu(II)(SIP)(H₂O)] 착물과 [Cu(II)(SIPC)(H₂O)] 착물류의 환원 메카니즘은 -0.956 V와 -0.962 V에서 Cu(II)/Cu(I)의 반응으로 진행되었다. 이들 환원 과정에서 볼 수 있듯이 [Cu(II)(SIP)(H₂O)] 착물은 [Cu(II)(SIPC)(H₂O)] 착물보다 불안정함을 알 수 있었다. 또한 [Cu(II)(HNIP)(H₂O)] 착물의 환원 메카니즘은 -0.940 V에서, [Cu(II)(HNIPC)(H₂O)] 착물의 환원 반응은 -0.822 V로 각각 Cu(II)/Cu(I)의 반응으로 진행되었다. 이들 환원 과정에서 볼 수 있듯이 [Cu(II)(HNIP)(H₂O)] 착물은

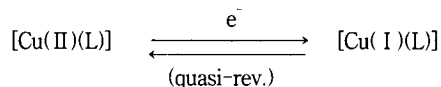
**Figure 7.** Differential pulse voltammograms of [Cu(II)(SIP)(H₂O)] complex.**Table 7.** Differential Pulse Voltammetric Data of 1.0 mM Cu(II) Complexes in 0.1 M TBAP-DMSO Solution

| Complexes | $E_{1/2}$ (-V) | $W_{1/2}$ (mV) |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
| [Cu(II)(SIP)(H ₂ O)] | 0.864 | 92 |
| [Cu(II)(SIPC)(H ₂ O)] | 0.874 | 95 |
| [Cu(II)(HNIP)(H ₂ O)] | 0.851 | 90 |
| [Cu(II)(HNIPC)(H ₂ O)] | 0.726 | 90 |

[Cu(II)(HNIPC)(H₂O)] 보다 전기화학적으로 더 안정함을 알 수 있었다.

환원전류를 주사속도의 제곱근에 대하여 도시하여 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 볼 수 있듯이 좋은 직선으로 주어지므로 Cu(II)에서 Cu(I)로의 환원 과정은 준가역적인 1단계의 환원 반응으로 진행됨을 알 수 있다.

착물들이 Cu(II)에서 Cu(I)로 환원될 때 반응에 관여한 전자수를 구하기 위하여 미분 펄스 전압전류법을 측정하여 Figure 7에 나타내었고, $E_{1/2}$ 값과 $W_{1/2}$ 값을 Table 7에 나타내었다. Figure 7 및 Table 7에서 볼 수 있듯이 착물의 $W_{1/2}$ 는 93 ± 2 mV 값으로 주어졌다. 환원에 관여한 전자수 n 이 1일 때 $W_{1/2}$ 값[13]이 90.4 mV이므로 착물들의 환원 과정은 일 전자 반응으로 볼 수 있다. 이상과 같은 실험 결과로부터 각 Cu(II) 착물들의 환원 반응은 확산지배적이며 다음과 같은 준가역과정으로 진행된다고 생각할 수 있다.



(L : a) SIP, b) SIPC, c) HNIP, d) HNIPC)

또한 세자리 리간드를 갖는 전이금속(II) 착물의 환원전위는 양전위 방향으로 [Cu(II)(HNIPC)(H₂O)] > [Cu(II)(HNIP)(H₂O)] > [Cu(II)(SIP)(H₂O)] > [Cu(II)(SIPC)(H₂O)] 순으로 이동했으며 리간드의 영향을 크게 받지 않았고, [Cu(II)(SIPC)(H₂O)] 착물이 전기화학적으로 가장 안정하였다.

4. 결 론

세자리 Schiff base 리간드와 그들의 Cu(II) 착물들을 합성하였다. 리간드와 착물들의 구조를 분석한 결과 리간드와 Cu(II)의 물

비는 1:1로 결합하며 이들 착물은 1분자의 수화물이 배워진 4배위의 평면 사각형 구조임을 알았다. 0.1 M TBAP를 포함한 DMSO용액에서 전기화학적 방법으로 리간드와 Cu(II) 착물들의 산화·환원 과정을 알아보았다. 세자리 Schiff base 리간드들의 전기화학적 환원은 확산지배적이고 비가역적으로 진행되었으며 Cu(II) 착물들의 전기화학적 환원과정은 1단계 1전자 반응으로 모두 확산지배적이고 준가역적으로 진행되었다. Cu(II) 착물들의 환원전위는 [Cu(II)(HNIP)(H₂O)] > [Cu(II)(HNIP)(H₂O)] > [Cu(II)(SIP)(H₂O)] > [Cu(II)(SIPC)(H₂O)] 순으로 양전위 방향으로 이동하였다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비(BSRI-97-3429)에 의하여 이루어졌으며 이에 대해 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. G. Appleton, *J. Chem. Ed.*, **54**, 443(1977).
2. J. E. Baldwin, P. Perlmutter, *Top. Curr. Chem.*, **121**, 181 (1984).
3. E. P. Guengerich, J. L. McDonald, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 9 (1984).
4. A. E. Martell, D. T. Sawyer, Eds. *Oxygen Activation by Transition Metals*, Plenum Press: New York, (1988).
5. C. P. Horwitz, P. J. Winslow, J. T. Warden, and C. A. Lisek, *Inorg. Chem.*, **32**, 82(1993).
6. C. Floriani, F. Calderazzo, *J. Chem. Soc. A.*, 946(1969).
7. F. M. Ashmawy, C. A. McAuliffe, R. V. Parish, and J. Tames, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1391(1985).
8. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed. Pergamon press, (1988).
9. W. M. Coleman, R. K. Boggess, J. W. Hughes, and L. Taylor, *Inorg. Chem.*, **10**, 2195(1971).
10. M. Kobayashi, J. Fujita, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1354(1955).
11. K. Ueno, A. E. Martell, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1270(1956).
12. A. A. Isse, A. Gennaro, and E. Vianello, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2091(1993).
13. G. A. Mabbott, *J. Chem. Ed.*, **60**, 697(1983).