Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 35, No. 1, 1991
Printed in the Republic of Korea

비수용매에서 이핵성 네자리 Schiff Base Nickel(II) 및 Copper(II) 착물들의 전기화학적 성질(제 1보)

趙奇衡[†] · 崔容國 · 徐成燮 · 李松周
전남대학교 자연과학대학 화학과
(1990. 8. 10 접수)

Electrochemical Properties of Binuclear Nickel(II) and Copper(II) Complexes with Tetradentate Schiff Base in Aprotic Solvents(1)

Ki-Hyung Chjo[†], Yong-Kook Choi, Seong-Seob Seo, and Song-Ju Lee
Department of Chemistry, College of Natural Science,
Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
(Received August 10, 1990)

요 약. 이핵성 네자리 Schiff base nickel(II) 및 copper(II) 착물로서 $[Ni(II)_2(SMPD)_2(L)_2]$, $[Ni(II)_2(SPPD)_2(L)_2]$, $[Cu(II)_2(SMPD)_2]$ 및 $[Cu(II)_2(SPPD)_2]$(L : Py, DMSO, DMF)들을 합성하여 원소분석, IR-spectrum, T.G.A, D.S.C 및 ESR을 측정하여 이핵성임을 확인하였다. 지지전해질로서 0.1 *M*-TEAP을 포함한 비수용매(Py, DMSO 및 DMF)인 10 m*M*-착물용액의 순환전압전류법과 DPP법으로 전기화학적 성질을 측정한 결과 일핵성인 Cu(II)(SOPD) 및 $Ni(II)(SOPD)(L)_2$는 일전자의 확산지배적인 첫단계 환원과정이 0.1 *M* TEAP-Py 용액에서는 비가역적이고, 0.1 *M* TEAP-DMSO 용액에서는 가역 및 준가역적이고 0.1 *M* TEAP-DMF 용액에서는 가역 및 E.C 반응으로 일어나지만, 이핵성 착물들은 일전자의 확산지배적인 환원과정이 두단계 과정으로 다음과 같이 일어남을 알았다.

$$[Cu(II)_2(SMPD)_2] \underset{\text{irrev.}}{\overset{-0.66^{a)},\ -0.70^{b)},\ -0.86^{c)}(V)}{\overset{e}{\rightleftharpoons}} [Cu(II)Cu(I)(SMPD)_2]^-$$

$$\underset{\text{irrev.}}{\overset{-1.49,\ -1.59,\ -1.62(V)}{\overset{e}{\rightleftharpoons}}} [Cu(I)_2(SMPD)_2]^{2-}$$

$$[Cu(II)_2(SPPD)_2] \underset{\text{irrev.}}{\overset{-0.67,\ -0.70,\ -0.58(V)}{\overset{e}{\rightleftharpoons}}} [Cu(II)Cu(I)(SPPD)_2]^-$$

$$\underset{\text{irrev.}}{\overset{-1.57,\ -1.52,\ -1.44(V)}{\overset{e}{\rightleftharpoons}}} [Cu(I)_2(SPPD)_2]^{2-}$$

$$[Ni(II)_2(SMPD)_2(L)_2] \underset{\text{irrev., } -1.25(V)\text{(quasi rev.), irrev.}}{\overset{-1.69,\ -1.38,\ -1.45(V)}{\overset{e}{\rightleftharpoons}}} [Ni(II)Ni(I)(SMPD)_2(L)_2]^-$$

$$\underset{\text{irrev., } -1.56(V)\text{(quasi rev.), irrev.}}{\overset{-1.90,\ -1.61,\ -1.69(V)}{\overset{e}{\rightleftharpoons}}} [Ni(I)_2(SMPD)_2(L)_2]^{2-}$$

$$[Ni(II)_2(SPPD)_2(L)_2] \underset{\text{irrev., } -1.37(V)\text{(quasi rev.), irrev.}}{\overset{-1.57,\ -1.51,\ -1.25(V)}{\xrightleftharpoons[e]{}}} [Ni(II)Ni(I)(SPPD)_2(L)_2]^-$$

$$\underset{\text{irrev., } -1.65(V)\text{(quasi rev.), irrev.}}{\overset{-1.87,\ -1.78,\ -1.48(V)}{\xrightleftharpoons[e]{}}} [Ni(I)_2(SPPD)_2(L)_2]^{2-}$$

The values of redox potential for dimeric complexes in 0.1 *M* TEAP-L solution(where, Py[a)], DMSO[b)] and DMF[c)]) with scan rate 100 mV/sec.

ABSTRACT. We synthesised the binuclear Tetradentate Schiff base nickel(II) and copper(II) complexes : $[Ni(II)_2(SMPO)_2(L)_2]$, $[Ni(II)_2(SPPD)_2(L)_2]$, $[Cu(II)_2(SMPD)_2]$ and $[Cu(II)_2(SPPD)_2]$(where, L : Py, DMSO and DMF). We identified the structure of these complexes by elemental analysis, IR-spectrum, T.G.A, D.S.C and ESR measurements. According to the results of cyclic voltammetry and DPP measurements in aprotic solvent included 0.1 *M* TEAP as supporting electrolyte, we knew that diffusional controlled redox process of one step with one electron was irreversible process in 0.1 *M* TEAP-Py solution. Also it was reversible or quasi reversible process in 0.1 *M* TEAP-DMSO solution and reversible or E.C reaction mechanism in 0.1 *M* TEAP-DMF solution at mononuclear complexes : [Cu(II)(SOPD)] and $[Ni(II)(SOPD)(L)_2]$. But, we knew that diffusional controlled redox process of two step for one electron of binuclear complexes was as follows.

$$[Cu(II)_2(SMPD)_2] \underset{\text{irrev}}{\overset{-0.66^{a)},\ -0.70^{b)},\ -0.86^{c)}(V)}{\xrightleftharpoons[e]{}} [Cu(II)Cu(I)(SMPD)_2]^-$$

$$\underset{\text{irrev}}{\overset{-1.49,\ -1.59,\ -1.62(V)}{\xrightleftharpoons[e]{}}} [Cu(I)_2(SMPD)_2]^{2-}$$

$$[Cu(II)_2(SPPD)_2] \underset{\text{irrev}}{\overset{-0.67,\ -0.70,\ -0.58(V)}{\xrightleftharpoons[e]{}}} [Cu(II)Cu(I)(SPPD)_2]^-$$

$$\underset{\text{irrev}}{\overset{-1.57,\ -1.52,\ -1.44(V)}{\xrightleftharpoons[e]{}}} [Cu(I)_{2(SPPD)2}]^{2-}$$

$$[Ni(II)_2(SMPD)_2(L)_2] \underset{\text{irrev., } -1.25(V)\text{(quasi rev.), irrev.}}{\overset{-1.69,\ -1.38,\ -1.45(V)}{\xrightleftharpoons[e]{}}} [Ni(II)Ni(I)(SMPD)_2(L)_2]^-$$

$$\underset{\text{irrev., } -1.56(V)\text{(quasi rev.), irrev.}}{\overset{-1.90,\ -1.61,\ -1.69(V)}{\xrightleftharpoons[e]{}}} [Ni(I)_2(SMPD)_2(L)_2]^{2-}$$

$$[Ni(II)_2(SPPD)_2(L)_2] \underset{\text{irrev., } -1.37(V)\text{(quasi rev.), irrev.}}{\overset{-1.57,\ -1.51,\ -1.25(V)}{\xrightleftharpoons[e]{}}} [Ni(II)Ni(I)(SPPD)_2(L)_2]^-$$

$$\xrightleftharpoons[\text{irrev., } -1.65(\text{V})(\text{quasi rev.}), \text{ irrev.}]{-1.87,\ -1.78,\ -1.48(\text{V})\ \ e} [Ni(I)_2(SPPD)_2(L)_2]^{2-}$$

The values of redox potential for dimeric complexes in 0.1 *M* TEAP-L solution(where, L ; Py[a)], DMSO[b)] and DMF[c)]) with scan rate 100 mV/sec.

서 론

Schiff base 리간드의 전이금속(II) 착물들[1~7]에서 금속(II) 이온은 페놀의 -OH기와 이온결합을, Schiff base(-CH=N-)의 질소와는 배위결합으로 이루어지며 이들 cobalt(II) 착물들[8,9]은 산소분자와 가역적으로 결합하여 생체내에서 산소운반체 및 유기화합물들의 균일촉매산화제[10,11]로서 활용되고, 이 산화반응 메카니즘 연구와 활성 촉매들의 전기화학적 성질에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 또한, Pfeiffer들[1]은 이핵성 금속(II) 착물로서 N,N′-bis(Salicylaldehyde)-m-phenylene diimine($SMPDH_2$) 리간드의 Cu(II) 및 Ni(II) 착물과, N,N′-bis(Salicylaldehyde)-p-phenylene diimine($SPPDH_2$) 리간드의 Cu(II) 착물을 합성하여 X-ray 회절 연구[1,2]로 이들의 구조가 *cis*-planar와 tetrahedral 사이의 중간구조임을 보고하였다.

Hasty들[12]은 $Cu(II)_2(SMPD)_2$, $Ni(II)_2(SMPD)_2$ 및 $Cu(II)_2(SPPD)_2$와 2,2′,6,6′-bis(Salicylidene imino)-biphenyl(Sal-$TABPH_2$) 리간드의 Cu(II), Ni(II) 및 Co(II) 이핵성 착물들의 자화율과 EPR을 여러 온도에서 측정하여 착물들의 magnetic exchange interaction 특성을 보고하였다. Holm들[13]은 DMF 용매에서 $Cu(II)_2$(Sal-TSBP)들의 polarography 연구에서 이핵성 착물들의 두 연속된 일전자환원파 또는 이전자에 의한 환원파가 나타남을 지적하였고, Kadish들[14]은 DMF 용매에서 [meso-tetrakis(1-methyl pyridine-4yl)prophinato] Nickel(II)의 dimer-monomer 평형을 광화학적으로 고찰한 것을 비롯하여 많은 연구자들에 의하여 이핵성 착물들의 연구[15~20]가 이루어지고 있지만, 비수용매에서 이들 이핵성 착물들의 전기화학적 특성에 관한 연구는 아직 미약한 실정이다.

본 연구자들은 전보[21]에서 네자리 Schiff base 리간드로서 N,N′-bis(Salicylaldehyde)-o-phenylene diimine($SOPDH_2$)의 전이금속(II) 착물들을 합성하여 원소분석, IR 및 UV spectrum 및 T.G.A 실험으로 이들 구조가 일핵성 착물임을 알았고, 비수용매에서 cyclic voltammogram(CV)와 differential pulse polarography(DPP)법[22,23]으로 Co(II)(SOPD)$(H_2O)_2$ 착물의 전기화학적 특성을 규명하였지만, 본 보에서는 o-phenylenediamine 대신에 구조 이성체인 m-phenylenediamine과 p-phenylene diamine을 치환시킨 네자리 Schiff base 리간드인 $SMPDH_2$와 $SPPDH_2$들의 이핵성 Cu(II) 및 Ni(II) 착물들을 합성하여 비수용매인 N,N′-dimethylsulfoxide(DMSO), pyridine(Py) 및 dimethylformamide(DMF) 용매에서 이들의 전기화학적 특성을 측정하여 일핵성인 Ni(II)(SOPD)$(H_2O)_2$와 Cu(II)(SOPD) 착물들과 비교하여 알아보았다.

실 험

시약 및 기구. 모든 시약들은 특급시약(Merk 및 Aldrich Co.제)들을 사용하였으며, 비수용매로서 DMSO[24]는 CaH_2를 가하여 증류하고 사용하기 전에 Molecular Sieve 5A(Aldrich Co.제)로 48시간 동안 말려서 사용하였다. DMF와 pyridine[24]은 무수 CaO와 KOH로 각각 탈수처리하여 두번 증류한 것(수분함량 0.02~0.03% 이하)을 사용하였다. 지지전해질로서 tetraethylammoniumperchlorate(TEAP)[24]는 사용하기 전에 70℃에서 감압건조시켜 0.1 *M* TEAP-Py, 0.1 *M* TEAP-DMSO 및 0.1 *M* TEAP-DMF 용액으로 하여 실험하였다. CHN 및 금속들의 원소분석은 Yanaco-CHN Coder MT-3과 AA-spectrophotometer(Perkin Elmer Model 603)을 사용하였으며, IR-spectrum은 IR-spectrophotometer(Schimadzu Model IR-430)로 KBr pellet를 만들어 측정하고, T.G.A와 D.S.C는 Schimadzu DT-40을 사용하고, ESR spectrum은 ESR spectrometer(BRU-

KER)로 측정하였다.

네자리 Schiff base 리간드의 이핵성 Ni(II) 및 Cu(II) 착물들의 합성. 네자리 Schiff base 리간드로서 $SMPDH_2$와 $SPPDH_2$들은 전보[21]에서 $SOPDH_2$ 리간드의 합성법과 같이 Duff 반응[25]으로 Salicylaldehyde 2몰과 m- 및 p-phenylene diamine 1몰비로 에탄올에 용해하여 환류시켜 합성($SMPDH_2$; 수득률 95%, mp. 115℃ 황갈색 침전과 $SPPDH_2$; 수득률 98%, mp. 183℃ 황백색 침전)하고, 이 0.1 *M* 리간드-에탄올 용액에 0.1 *M*-M(II) 초산염(M(II) ; Cu(II) 및 Ni(II)) 수용액을 가하여 질소기류하에서 1 *M*-NaOH로 pH를 6~7로 조절하여 30~40분 동안 환류시키면 침상결정이 석출된다. 이를 걸러 에탄올로 재결정하여 80℃에서 감압건조시킨 것을 시료로 사용하였다. 이 착물들의 원소분석, 수득률, mp. 및 색깔을 *Table* 1에 종합하여 나타냈다. T.G.A 및 D.S.C 분석자료를 *Table* 2에, IR-specturm은 *Fig.* 1에, ESR 측정자료는 *Fig.* 2에 나타냈다. 또한, 이들 착물들의 비수용매에서의 전기화학적인 성질을 알아보기 위하여 착물들의 수화물이 떨어지는 온도에서 감압건조시킨 착물과 Py, DMSO 및 DMF의 몰비를 1 : 2로 침적한 것을 걸러서 105℃에서 감압건조기에서 질소 기류하에 말린 후 DMSO 용매에서 빙점강하법으로 분자량을 측정한 결과 Cu(II) 착물들은 분자량이 변하지 않으나 Ni(II) 착물들은 이 수화물 대신에 비수용매 두 분자가 결합한 분자량으로 주어지고 이는 CHN 및 금속의 원소분석치도 이에 상당한 조성으로 주어진다.

CV와 DPP법에 의한 착물의 전기화학적 측정. 순환전압전류법(CV)에 의한 전기화학적 측정은 전보[22,23]에서와 같이 작업전극은 평면형의 유리질 탄소전극(0.095 cm^2)을, 기준전극은 $Ag/AgNO_3$(0.1 *M* in Py, DMSO 및 DMF)을 사용하였으며, 이 전극의 SCE전극에 대한 전위 자료는 재현성 때문에 10 mV 범위내에서 평균값으로 나타냈다. 전해셀은 water jacket으로된 실린더형을, 온도조절은 항온조(HAAKE)을 사용하였고, 수분에 의한 전기화학적 반응을 제거하기 위하여 Molecular Sieve 5A와 활성

Table 1. Analytical data of complexes

Complexes	Metal(%)		C(%)		H(%)		N(%)		H_2O(%)		Yield	m.p	Color
	Calcd.	Found.	Calcd.	Found	Calcd.	Found.	Calcd.	Found	Calcd.	Found.	(%)	(℃)	
$Cu(II)_2(SMPD)_2$	16.32	16.31	61.22	61.20	7.14	7.15	7.14	7.15	0		99	220	Green-brown
$Ni(II)_2(SMPD)_2(H_2O)_2$	14.50	14.52	58.97	58.95	7.86	7.89	6.88	6.85	4.42	4.41	85	215	Yellow-green
$Cu(II)_2(SPPD)_2$	16.32	16.30	61.22	61.21	7.14	7.15	7.14	7.16	0		98	189	Yellow-blue
$Ni(II)_2(SPPD)_2(H_2O)_2$	14.50	14.51	58.97	58.95	7.86	7.87	6.88	6.90	4.42	4.40	85	230	Black-blue

Table 2. T.G.A. and D.S.C data of the complexes

Complexes	T.G.A		Residure(%)	ΔH(kcal/mol)*
$Cu(II)_2(SMPD)_2$	Temp.(℃)	80 ~ 220 ~ 370 ~ 560		
	Weight loss(%)	0.81 16.5 62.12	21.02	9.2
$Ni(II)_2(SMPD)_2(H_2O)_2$	Temp.(℃)	80 ~ 215 ~ 380 ~ 450		
	Weight loss(%)	4.41 8.49 68.22	18.88	2.0
$Cu(II)_2(SPPD)_2$	Temp.(℃)	100 ~ 189 ~ 475		
	Weight loss(%)	0.25 78.7	21.05	10.6
$Ni(II)_2(SPPD)_2(H_2O)_2$	Temp.(℃)	100 ~ 230 ~ 640		
	Weight loss(%)	4.40 76.75	18.85	406.2

*The values of ΔH was obtained by D.S.C measurement.

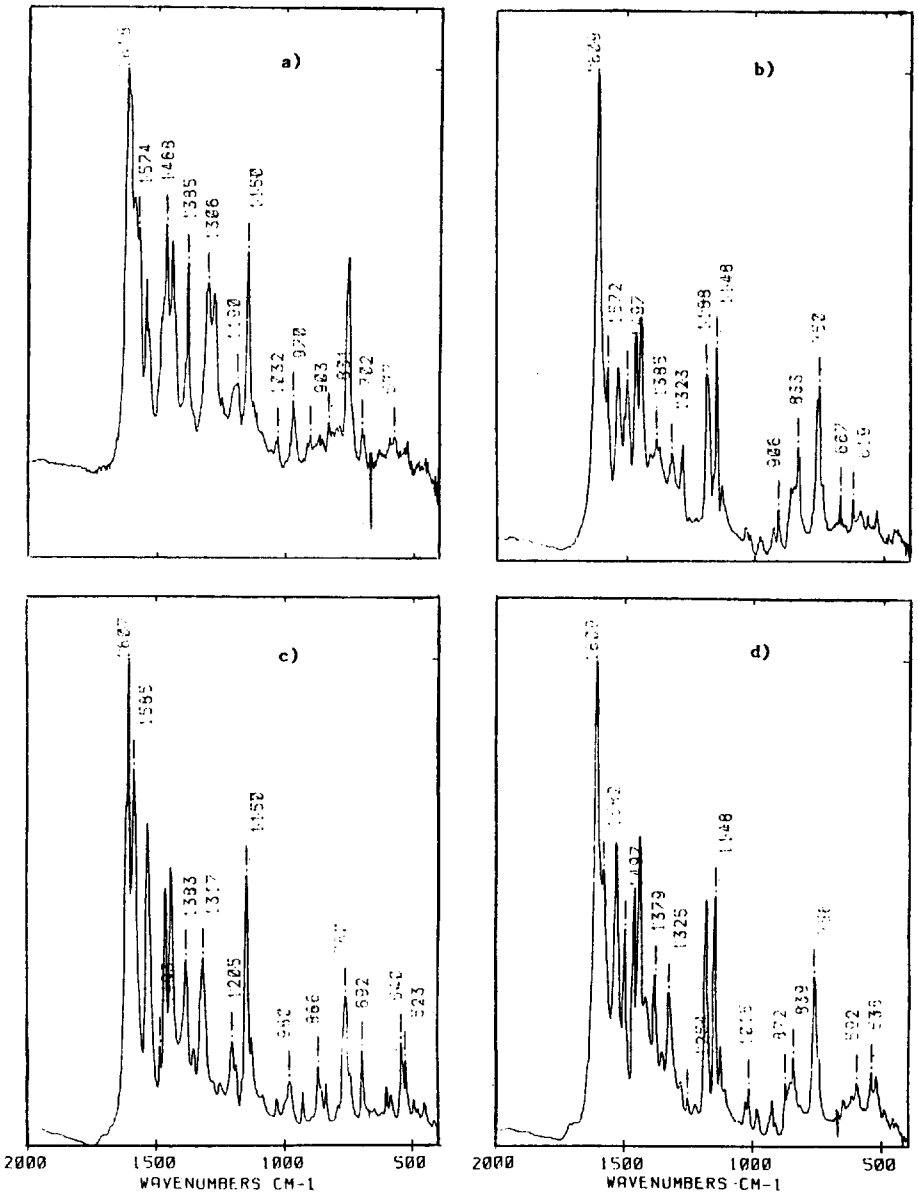

Fig. 1. Infrared absorption spectra of a) $Ni(II)_2(SMPD)_2(H_2O)_2$, b) $Ni(II)_2(SPPD)_2(H_2O)_2$, c) $Cu(II)_2(SMPD)_2$ and d) $Cu(II)_2(SPPD)_2$.

alumina가 채워진 관을 부착시킨 cell을 진공장치에 연결하여 측정하였다. DPP(PAR 384-13 system의 Model 235 polarography) 측정에서는 보조전극으로는 백금전극을, 기준전극으로는 SCE전극을 사용하였고, pulse amplitude는 −100 mV이며 작업전극과 지지전해질은 CV법과 같은 방법으로 조작하여 측정하였으며 이들 결과를 *Fig.* 3~10과 *Table* 3~6에 나타냈다.

결과 및 고찰

네자리 Schiff base 리간드의 일핵성과 이핵성 Cu(II) 및 Ni(II) 착물들의 조성과 특성

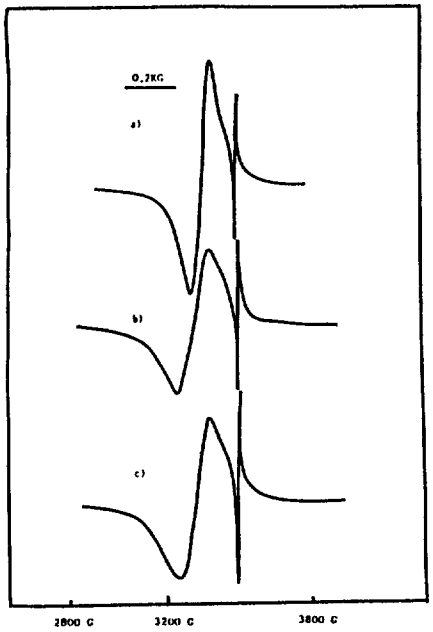

Fig. 2. E.S.R spectra of a) Cu(II)(SOPD), b) $Cu(II)_2(SMPD)_2$ and c) $Cu(II)_2(SPPD)_2$ at room temperature.

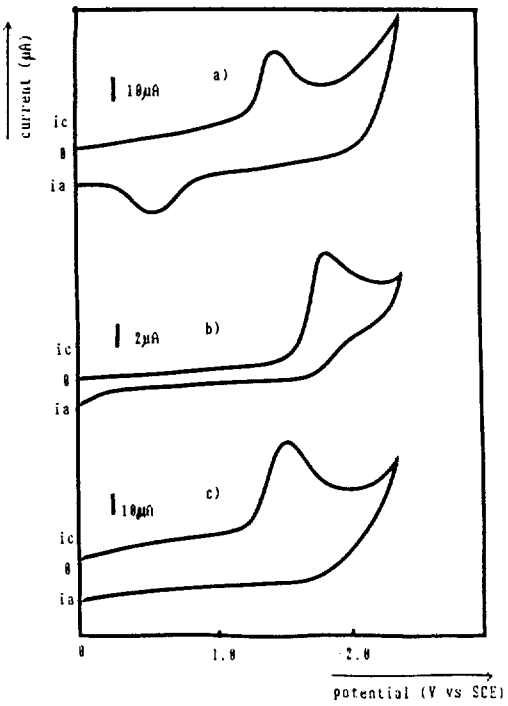

Fig. 3. Cyclic voltammograms of 1 m*M*-$SMPDH_2$ in 0.1 *M* TEAP-a) Py, b) DMSO and c) DMF with a scan rate 100 mV/sec.

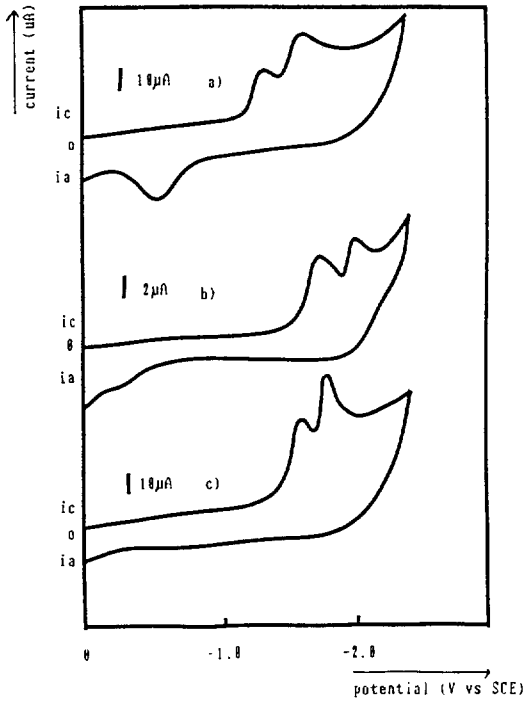

Fig. 4. Cyclic voltammograms of 1 m*M*-$SPPDH_2$ in 0.1 *M* TEAP-a) Py, b) DMSO and c) DMF with a scan rate 100 mV/sec.

$SOPDH_2$ 리간드의 Cu(II)(SOPD)와 Ni(II)$(SOPD)(H_2O)_2$ 착물들은 원소분석, IR 및 UV-visible specturm, T.G.A 분석으로 일핵성인 금속(II) 착물임을 보고[21]한 바 있다. 같은 방법으로 합성한 $SMPDH_2$ 리간드를 포함한 $Cu(II)_2(SMPD)_2$와 Ni$(II)_2(SMPD)_2(H_2O)_2$ 착물과 $SPPDH_2$를 포함한 Cu$(II)_2(SPPD)_2$와 $Ni(II)_2(SPPD)_2(H_2O)_2$ 착물들은 원소분석 결과(*Table* 1)에 의하여 리간드 : 금속(II)의 몰비가 이핵성 착물인 2 : 2로 주어진다. T.G.A 분석결과(*Table* 2)로 Ni(II) 착물들은 80~215℃와 100~230℃에서 이수화물에 의한 감량이 각각 4.41%와 4.40%로 나타나고 CuO 및 NiO 금속산화물의 잔량은 21.04± 0.02%와 18.86± 0.02%로서 이론치와 비슷한 값으로 나타났다. D.S.C 측정에서 $Cu(II)_2(SMPD)_2$ 및 $Ni(II)_2(SMPD)_2(H_2O)_2$의 25~700℃ 사이에서의 ΔH는 9.2 kcal/mol과 2.0 kcal/mol이며, ΔS는 0.13 eu와 0.09 eu이고, ΔG는 −24.1 kcal/mol 및 −13.2 kcal/mol이었다. $Cu(II)_2(SPPD)_2$와 Ni$(II)_2(SPPD)_2(H_2O)_2$의 25~700℃ 사이에서의 ΔH

Table 3. Cyclic voltammetry data of 1 m*M*-ligands in 0.1 *M* TEAP-Py, -DMSO and -DMF solution

Compl-exes	Solution	scan rate (mV/sec)	$-E_{pc1}$, (V)	$-E_{pc2}$	$i_{pc1}/\nu^{1/2}$,	$i_{pc2}/\nu^{1/2}$
$SMPDH_2$	Py	200	1.56		2.65	
		100	1.56		2.65	
		50	1.55		2.64	
		20	1.55		2.63	
	DMSO	200	1.90		0.81	
		100	1.90		0.80	
		50	1.88		0.80	
		20	1.86		0.81	
	DMF	200	1.56		2.85	
		100	1.56		2.85	
		50	1.55		2.84	
		20	1.55		2.84	
$SMPDH_2$	Py	200	1.40	1.66	1.82	2.95
		100	1.39	1.65	1.80	2.95
		50	1.39	1.64	1.81	2.94
		20	1.38	1.63	1.80	2.93
	DMSO	200	1.80	2.10	0.50	0.42
		100	1.79	2.10	0.51	0.42
		50	1.76	2.08	0.50	0.42
		20	1.74	2.07	0.51	0.42
	DMF	200	1.62	1.74	3.57	4.01
		100	1.61	1.73	3.55	4.00
		50	1.60	1.72	3.54	4.02
		20	1.59	1.72	3.55	4.02

는 10.6 kcal/mol 및 406.2 kcal/mol이고, ΔS는 0.15 eu와 1.20 eu이며, ΔG는 −29.9 kcal/mol과 −305.84 kcal/mol임을 알았다. *Fig.* 1의 IR-spectrum에서는 $Cu(II)_2(SMPD)_2$, $Ni(II)_{12}(SMPD)_{12}(H_2O)_2$, $Cu(II)_2(SPPD)_2$ 및 $Ni(II)_2(SPPD)_2(H_2O)_2$들은 리간드의 $\nu_{O\text{-}H}$(in phenol)가 3330 cm^{-1}에서 착물을 형성함으로서 3050 cm^{-1}와 3080 cm^{-1}의 단파수쪽으로 이동되며 Schiff base와의 결합도 리간드의 $\nu_{-C=N-}$이 1624 cm^{-1}와 1612 cm^{-1}에서 착물을 형성함으로서, 1618 cm^{-1}와 1608 cm^{-1}로 이동되었고 M(II)-N 결합은 각각 760, 702 cm^{-1}와 756, 750 cm^{-1}에서 M(II)-O 결합은 540, 577 cm^{-1}와 592, 619 cm^{-1}에서 나타났다[22,23].

Pfeiffer들은 $Cu(II)_2(SMPD)_2$ 및 $Ni(II)_2(SMPD)_2(H_2O)_2$과 $Cu(II)_2(SPPD)_2$들을 합성하여 X-ray 회절연구로서 이들 이핵성 착물구조가 *cis*-planar와 te-

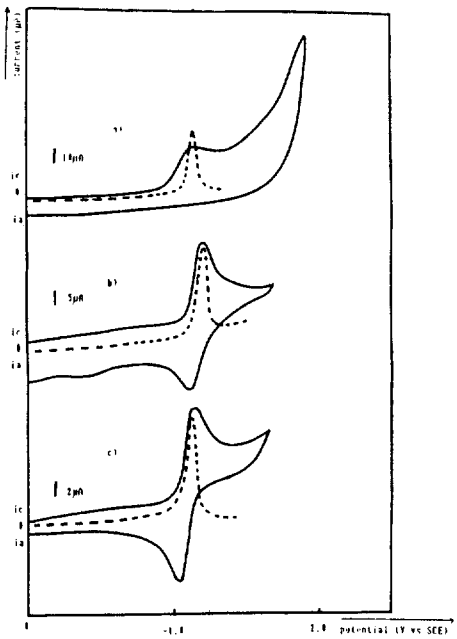

Fig. 5. Cyclic voltammograms(—) and differential pulse polarograme(---) of 10 m*M*-Cu(II)(SOPD) in 0.1 *M* TEAP-a) Py, b) DMSO and c) DMF with a scan rate 100 mV/sec.

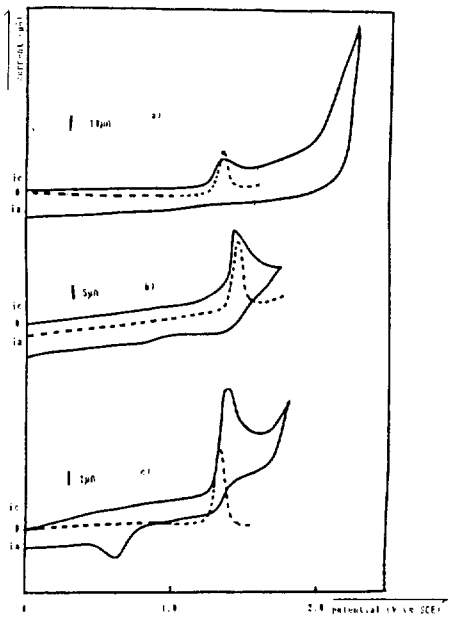

Fig. 6. Cyclic voltammograms(—) and differential pulse polarograms(---) of 10 m*M*-Ni(II)(SOPD)$(L)_2$ in 0.1 *M* TEAP-a) Py, b) DMSO and c) DMF with a scan rate 100 mV/sce.

Table 4. Cyclic voltammetry and differential pulse polarography data of 10 m*M*-complexes in 0.1 *M* TEAP-Py, -DMSO and -DMF solution

Complexes	Solution	Scan rate	C.V $-E_{pc}$ (V)	$-E_{pa}$ (V)	$i_{pc1}/v^{1/2}$ ($\mu As^{11/2}mV^{-1/2}$)	D.P.P $-E_{pc}$ (V)	$-E_{1/2}$ (V)	$W_{1/2}$ (mV)
Cu(II) (SOPD)	Py	200	1.12		2.52			
		100	1.12		2.51	1.05	1.10	94
		50	1.12		2.50			
		20	1.12		2.50			
	DMSO	200	1.21	1.13	1.94			
		100	1.21	1.13	1.92	1.15	1.20	96
		50	1.20	1.13	1.93			
		20	1.20	1.13	1.93			
	DMF	200	1.16	1.08	1.22			
		100	1.16	1.08	1.22	1.09	1.14	95
		50	1.16	1.08	1.20			
		20	1.16	1.07	1.20			
Ni(II) $(SOPD)(L)_2$	Py	200	1.35		1.82			
		100	1.35		1.80	1.30	1.35	95
		50	1.34		1.81			
		20	1.34		1.80			
	DMSO	200	1.42	1.35	1.77			
		100	1.42	1.35	1.77	1.34	1.39	94
		50	1.41	1.34	1.77			
		20	1.40	1.33	1.77			
	DMF	200	1.37	0.68	1.34			
		100	1.37	0.68	1.36	1.32	1.37	97
		50	1.36	0.67	1.36			
		20	1.35	0.67	1.36			

trahedral 사이의 중간구조임을 보고[1]하고 있다. Hasty들[12]도 여러 온도에서 이들 착물들의 자화율과 ESR을 측정하여 금속(II)-금속(II) 사이의 상호작용이 일어나는 것을 보고하고 있다. Cu(II)(SOPD), $Cu(II)_2(SMPD)_2$ 및 $Cu(II)_2(SPPD)_2$들의 time constant 50 sec에서 고체상태로 측정된 ESR spectra (*Fig.* 2) 결과에서 일핵성인 Cu(II)(SOPD)의 g값은 2.09이나 이핵성인 $Cu(II)_2(SMPD)_2$와 $Cu(II)_2(SPPD)_2$들의 g값은 2.11로서 비슷하게 주어졌고 세기는 Cu(II)(SOPD)는 9.21×10^{-2}이나 이핵성인 $Cu(II)_2(SMPD)_2$와 $Cu(II)_2(SPPD)_2$들은 8.30×10^{-2}으로 약하게 나타난다. 이 결과는 이핵성 착물의 중간금속 사이에 상호작용으로 인하여 세기가 감소한 것이라 생각되며 이와 같은 결과는 Hasty들이 자화율과 EPR 측정에서도 지적한 바 있다.

위와 같은 고찰에서 Cu(II)(SOPD)와 Ni(II)$(SOPD)(H_2O)_2$들은 일핵성인 착물로 주어지나 $Cu(II)_2(SMPD)_2$, $Ni(II)_2(SMPD)_2(H_2O)_2$, $Cu(II)_2(SPPD)_2$ 및 $Ni(II)_2(SPPD)_2(H_2O)_2$들은 이핵성 착물로 주어짐을 알 수 있었다.

네자리 Schiff base 리간드의 일핵성과 이핵성 Cu(II) 및 Ni(II) 착물들의 전기화학적 성질

(1) 네자리 Schiff base 리간드인 $SOPDH_2$, $SMPDH_2$ 및 $SPPDH_2$들의 전기화학적 성질. 유리질 탄소전극을 작업전극으로 하여 지지전해질인 0.1 *M* TEAP을 포함한 Py, DMSO 및 DMF 용액에서 주사속도를 변화시켜 주면서 측정한 1 m*M* 네자리 Schiff base 리간드 용액의 순환전압전류법의 측정 결과를 *Fig.* 3, 4에 나타내었고 이를 종합하여 *Table* 3에 나타냈다. 비수용매인 Py, DMSO 및 DMF 용

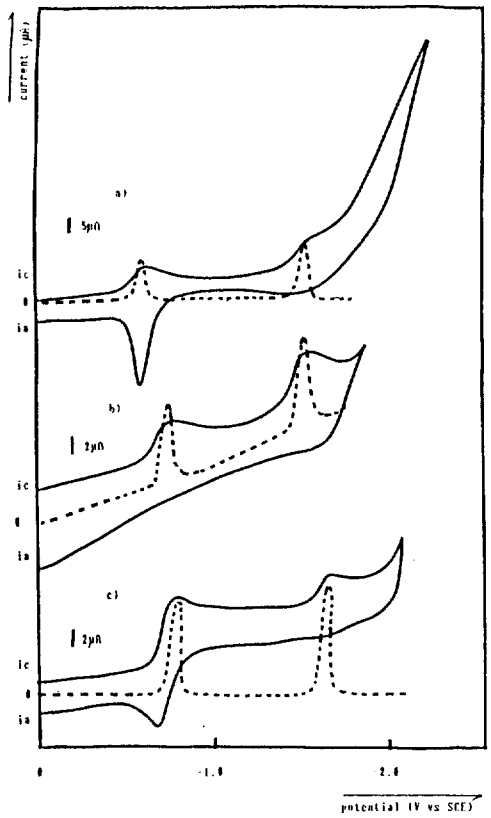

Fig. 7. Cyclic voltammograms(—) and differential pulse polarograms(---) of 10 m*M*-Cu(II)$_2$(SMPD)$_2$ in 0.1 *M* TEAP-a) Py, b) DMSO and c) DMF with a scan rate 20 mV/sce.

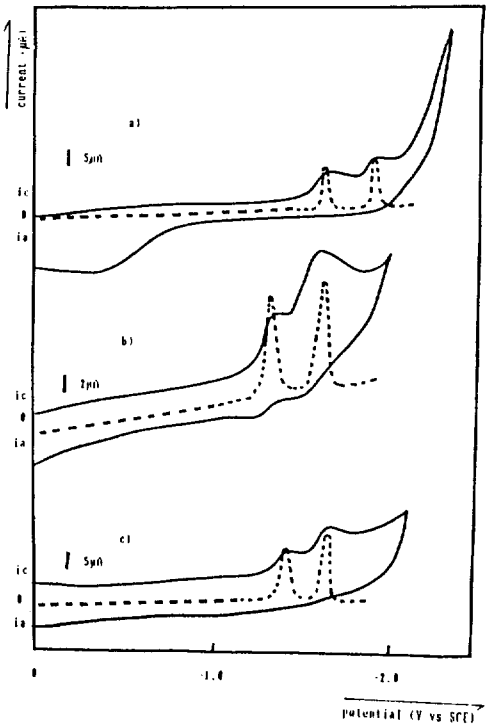

Fig. 8. Cyclic voltammograms(—) and differential pulse polarograms(---) of 10 m*M*-Ni(II)$_2$(SMPD)$_2$(L)$_2$ in 0.1 *M* TEAP-a) Py, b) DMSO and c) DMF with a scan rate 20 mV/sce.

매에서 SOPDH$_2$ 리간드의 환원과정(주사속도 ; 100 mV/s)은 각각 −1.49, −1.77 V 및 −1.01 V에서 확산지배적이고 비가역적으로 일어남을 전보[22,23]에 보고한 바 있다. *Fig.* 3과 *Table* 3에서 SMPDH$_2$ 리간드의 환원과정(100 mV/s)은 −1.56, −1.90 V 및 −1.56 V에서 확산지배적이고 비가역적으로 일어나며 *Fig.* 4와 *Table* 3에서 SPPDH$_2$ 리간드의 환원과정(100 mV/s)도 첫단계 환원과정이 −1.39, −1.79 V 및 −1.61 V에서, 두번째 환원과정이 −1.65, −2.10 V 및 −1.73 V에서 확산지배적이고 비가역적으로 일어난다.

(2) 일핵성 Cu(II)(SOPD) 및 Ni(II)(SOPD)(L)$_2$ 착물들의 전기화학적 특성. 0.1 *M* TEAP 지지전해질을 포함한 Py, DMSO 및 DMF 용액에서 일핵성 금속(II) 착물인 Cu(II)(SOPD)와 Ni(II)(SOPD)(L)$_2$들을 10 m*M* 착물용액으로 하여 주사속도 변화에 따라 측정한 CV와 DPP법의 결과들을 *Fig.* 5, 6(주사속도 ; 100 mV/s)과 *Table* 4에 나타내었다. Py, DMSO 및 DMF 용액에서 Cu(II)(SOPD) 착물의 E_{pc}은 각각 −1.12, −1.20 V 및 −1.16 V로 주어지며 이는 [Cu(II)(SOPD)]/[Cu(I)(SOPD)]$^-$의 환원과정에 의한 것으로 볼 수 있다. DMSO 및 DMF 용매에서는 E_{pa}가 −1.13 V와 −1.07 V인 전위에서 산화반응이 일어나고 이 산화환원과정은 $i_{pc}/\nu^{1/2}$가 주사속도와 무관하게 일정함으로 확산지배적인 반응이다. 또한, $W_{1/2}$(the width of the peak at half height)가 95± 1 mV로서 일전자가 관여하며 $\Delta E(E_{pc}-E_{pa})=80\pm 10$ mV이고 i_{pc}/i_{pa}가 1에 가까우므로 가역에 가까운 준가역과정으로 일어나지만 pyridine 용액에서는 확산 지배적이나 비가역적으로 일전자의 환원과정이 일어난다. Ni(II)(SOPD)(L)$_2$도 0.1 *M* TEAP-Py, −DMSO 및 −DMF 용액에서

Table 5. Cyclic voltammetry and differential pulse polarography data of 10 m*M*-complexes in 0.1 *M* TEAP-Py, -DMSO and -DMF solution

Complexes	Solution	Scan rate	C.V $-E_{pc1}$, $-E_{pc2}$(V)		E_{pa1}, $-E_{pa2}$(V)		$i_{pc}/v^{1/2}$ ($\mu As^{1/2}mV^{-1/2}$)		D.P.P $-E_{pc}$ (V)		$-E_{1/2}$ (V)		$W_{1/2}$ (mV)
$Cu(II)_2$ $(SMPD)_2$	Py	200	0.67	1.49			1.26	1.62					
		100	0.66	1.49			1.27	1.61	0.61	1.42	0.66	1.47	96, 96
		50	0.66	1.49			1.28	1.59					
		20	0.64	1.48			1.26	1.59					
	DMSO	200	0.71	1.60			1.66	0.97					
		100	0.70	1.59			0.66	0.96	0.64	1.52	0.69	1.57	94, 95
		50	0.70	1.58			0.67	0.97					
		20	0.70	1.57			0.67	0.97					
	DMF	200	0.87	1.62			1.33	1.51					
		100	0.86	1.62			1.30	1.52	0.81	1.54	0.86	1.59	95, 94
		50	0.85	1.61			1.31	1.50					
		20	0.83	1.60			1.32	1.50					
$Ni(II)_2$ $(SMPD)(L)_2$	Py	200	1.70	1.91			1.28	2.73					
		100	1.69	1.90			1.27	2.74	1.61	1.83	1.66	1.88	96, 95
		50	1.68	1.89			1.25	2.72					
		20	1.68	1.89			1.25	2.71					
	DMSO	200	1.38	1.64	1.25	1.57	0.76	1.41					
		100	1.38	1.61	1.25	1.56	0.76	1.41	1.31	1.54	1.36	1.59	95, 95
		50	1.37	1.60	1.27	1.49	0.76	1.42					
		20	1.37	1.60	1.23	1.49	0.77	1.41					
	DMF	200	1.47	1.70			1.60	2.21					
		100	1.45	1.69			1.61	2.22	1.38	1.62	1.43	1.67	96, 94
		50	1.44	1.67			1.60	2.20					
		20	1.43	1.67			1.59	2.19					

E_{pc}이 각각 −1.35 −1.42 V 및 −1.37 V에서 [Ni(II)(SOPD)$(L)_2$]/[Ni(I)(SOPD)$(L)_2$]$^-$의 환원과정이 일어난다. Cu(II) 착물에서와 같이 DMSO 용액에서는 E_{pa}이 −1.35 V에서 산화과정이 일어나며 $\Delta E(E_{pc}-E_{pa})=70$ mV이나 $i_{pc}/i_{pa}>1$이므로 준가역과정이고, DMF 용액에서는 E_{pa}이 −0.68 V에서 산화반응이 일어나며 이는 EC반응 mechanism으로 일어남을 알 수 있었다.

(3) 이핵성 Cu(II)$_2$(SMPD)$_2$ 및 Ni(II)$_2$(SMPD)$_2$(L)$_2$ 착물들의 전기화학적 성질. 0.1 *M* TEAP를 포함한 Py, DMSO 및 DMF 지지전해질 용액에서 이핵성 금속(II)착물로서 Cu(II)$_2$(SMPD)$_2$와 Ni(II)$_2$(SMPD)$_2$(L)$_2$들을 10 m*M* 착물용액으로 하여 주사속도 변화에 따른 CV와 DPP법으로 측정한 이들 결과를 *Fig.* 7, 8(주사속도 ; 20 mV/s)와 *Table* 5에 나타냈다. Cu(II)$_2$(SMPD)$_2$는 첫번째 단계인 E_{pc1}은 −0.64, −0.70 V 및 −0.83 V인 전위에서 [Cu(II)$_2$(SMPD)$_2$]/[Cu(II)Cu(I)(SMPD)]$^-$의 환원과정이 일어나고 두번째 단계로 E_{pc2}가 −1.48, −1.57 V 및 −1.60 V에서 [Cu(II)Cu(I)(SMPD)$_2$]$^-$/[Cu(I)$_2$(SMPD)$_2$]$^{2-}$의 환원과정이 일어난다. $i_{pc}/v^{1/2}$이 일정하고 DPP의 $W_{1/2}$가 각각 95±1 mV로 주어지는 것으로 보아 이 반응은 일전자의 확산지배적이고 비가역적인 이단계 환원과정이 760~890 mV 간격으로 연속적으로 일어남을 알 수 있다.

Ni(II)$_2$(SMPD)$_2$(L)$_2$도 첫번째 단계로 E_{pc1}가 −1.68, −1.37 V 및 −1.43 V에서 [Ni(II)$_2$(SMPD)$_2$(L)$_2$]/[Ni(II)Ni(I)(SMPD)$_2$(L)$_2$]$^-$의 환원과정이 일어나고 두번째 단계로 E_{pc2}가 −1.89, −1.60 V 및 −1.67 V에서 [Ni(II)Ni(I)(SMPD)$_2$(L)$_2$]$^-$/[Ni(I)$_2$

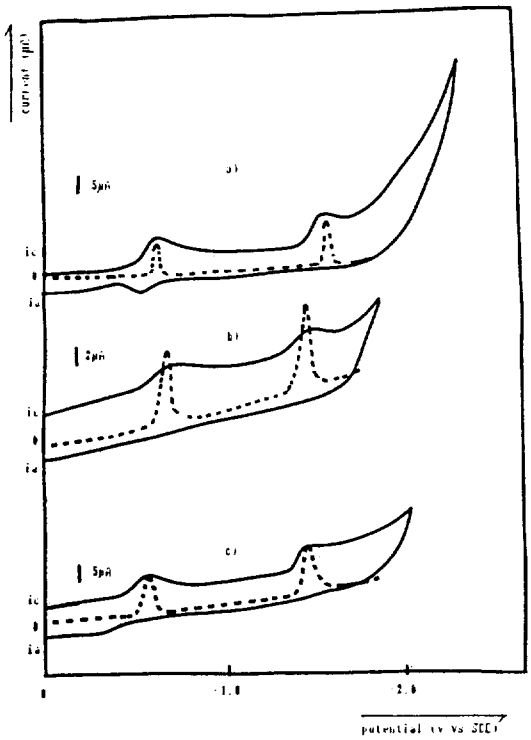

Fig. 9. Cyclic voltammograms(—) and differential pulse polarograms(---) of 10 m*M*-Cu(II)$_2$(SPPD)$_2$ in 0.1 *M* TEAP-a) Py, b) DMSO and c) DMF with a scan rate 20 mV/sce.

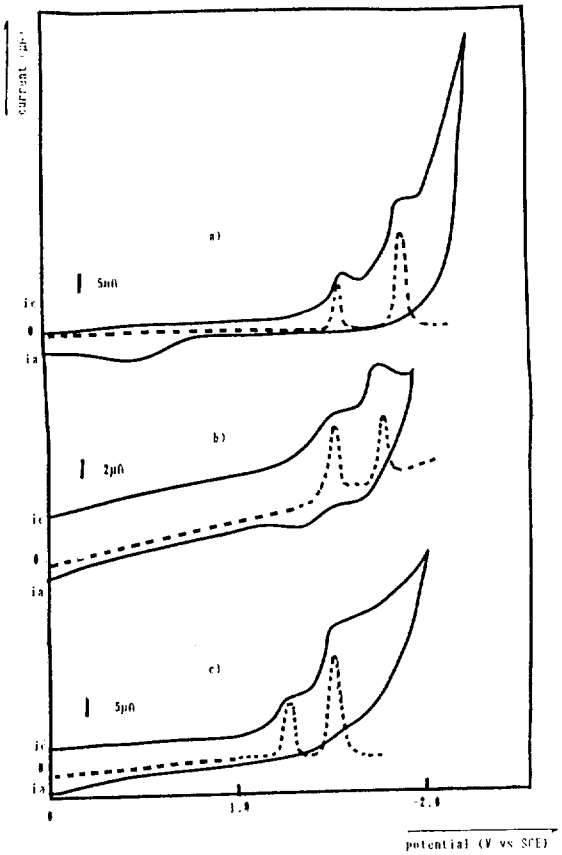

Fig. 10. Cyclic voltammograms(—) and differential pulse polarograms(---) of 10 m*M*-Ni(II)$_2$(SPPD)$_2$(L)$_2$ in 0.1 *M* TEAP-a) Py, b) DMSO and c) DMF with a scan rate 20 mV/sce.

(SMPD)$_2$(L)$_2$]$^{2-}$의 환원과정이 pyridine과 DMF 용액에서는 일전자($W_{1/2}$=95± 1 mV)의 확산지배적인 비가역적 환원과정으로 일어나지만 DMSO 용액에서는 E_{pa1}이 −1.23 V, E_{pa2}가 −1.49 V에서 ΔE= 140~110 mV로 주어지며 첫단계와 두번째 산화환원과정이 준가역적으로 일어나고, Cu(II) 착물에서와 같이 연속된 일전자($W_{1/2}$=95± 1 mV) 환원과정이 두단계로 일어나지만 Cu(II)착물보다는 짧은 전위 간격으로 일어난다.

(4) 이핵성 Cu(II)$_2$(SPPD)$_2$ 및 Ni(II)$_2$(SPPD)$_2$(L)$_2$ 착물들의 전기화학적 성질. 이핵성 금속(II) 착물인 Cu(II)$_2$(SPPD)$_2$와 Ni(II)$_2$(SPPD)$_2$(L)$_2$들도 0.1 *M* TEAP의 지지전해질을 포함한 Py, DMSO 및 DMF 용액에서 10 m*M* 착물용액으로하여 주사속도 변화에 따른 CV와 DPP법으로 측정한 이들의 결과를 *Fig.* 9, 10(주사속도 ; 20 mV/s)과 *Table* 6에 나타냈다. [Cu(II)$_2$(SPPD)$_2$]의 첫번째 환원과정인 E_{pc1}가 각각 −0.65, −0.70 V 및 −0.57 V인 전위에서 일어나고 두번째 환원과정인 E_{pc2}가 −1.57, −1.52 V 및 −1.42 V에서 두단계 [Cu(II)$_2$(SPPD)$_2$]/[Cu(II)Cu(I)(SPPD)$_2$]$^-$과 [Cu(II)Cu(I)(SPPD)$_2$]/[Cu(I)$_2$(SPPD)$_2$]$^{2-}$ 과정의 연속된 일전자($W_{1/2}$=95± 1 mV) 환원과정이 820~920 mV 간격에서 확산지배적이고 비가역적으로 일어난다. 또한, Ni(II)$_2$(SPPD)$_2$(L)$_2$는 첫단계 환원과정인 E_{pc1}가 −1.56, −1.50 V 및 −1.23 V에서 일어나고 두번째 환원과정인 E_{pc2}가 −1.85, −1.78 V 및 −1.47 V에서 [Ni(II)$_2$(SPPD)$_2$(L)$_2$]/[Ni(II)Ni(I)(SPPD)$_2$(L)$_2$]$^-$와 [Ni(II)Ni(I)(SPPD)$_2$(L)$_2$]$^-$/[Ni(I)$_2$(SPPD)$_2$(L)$_2$]$^{2-}$의 두 환원과정이 pyridine과 DMF 용액에서는 일전자($W_{1/2}$ =95± 1 mV)가 확산지배적이고 비가역적으로 230

Table 6. Cyclic voltammetry and differential pulse polarography data of 10 m*M*-complexes in 0.1 *M* TEAP-Py, -DMSO and -DMF solution

Complexes	Solution	Scan rate	C.V $-E_{pc1}$, $-E_{pc2}$(V)		E_{pa1}, $-E_{pa2}$(V)		$i_{pc}/v^{1/2}$ ($\mu As^{1/2}mV^{-1/2}$)		D.P.P $-E_{pc}$ (V)		$-E_{1/2}$ (V)		$W_{1/2}$ (mV)
$Cu(II)_2$ $(SPPD)_2$	Py	200	0.68	1.57			0.86	1.45					
		100	0.67	1.57			0.85	1.44	0.61	1.50	0.66	1.55	94, 96
		50	0.66	1.57			0.84	1.43					
		20	0.65	1.57			0.85	1.43					
	DMSO	200	0.70	1.52			0.49	0.66					
		100	0.70	1.52			0.49	0.65	0.63	1.44	0.68	1.49	95, 94
		50	0.70	1.52			0.48	0.65					
		20	0.70	1.52			0.48	0.65					
	DMF	200	0.58	1.44			1.60	2.30					
		100	0.58	1.44			1.61	2.30	0.52	1.37	0.57	1.42	95, 96
		50	0.57	1.43			1.62	2.28					
		20	0.57	1.42			1.61	2.28					
$Ni(II)_2$ $(SPPD)(L)_2$	Py	200	1.57	1.87			0.95	1.34					
		100	1.57	1.87			0.93	1.34	1.49	1.80	1.54	1.85	96, 96
		50	1.56	1.86			0.92	1.32					
		20	1.56	1.85			0.92	1.30					
	DMSO	200	1.51	1.78	1.37	1.65	0.95	1.43					
		100	1.51	1.78	1.37	1.65	0.95	1.43	1.46	1.72	1.51	1.77	94, 94
		50	1.50	1.78	1.35	1.64	0.95	1.44					
		20	1.50	1.78	1.35	1.63	0.94	1.44					
	DMF	200	1.25	1.49			1.69	3.09					
		100	1.25	1.48			1.67	3.10	1.18	1.40	1.23	1.45	96, 95
		50	1.24	1.48			1.68	3.08					
		20	1.23	1.47			1.68	3.09					

~300 mV 간격으로 일어나지만 DMSO 용액에서는 $E_{pa1}=-1.35$ V와 $E_{pa2}=-1.63$ V에서 $\Delta E=150\sim130$ mV로서 일전자가 준가역적으로 두 환원과정이 연속적으로 일어나고 있다.

이상과 같은 고찰에서 $SOPDH_2$의 Cu(II)와 Ni(II) 일핵성 착물들은 CV와 DPP법에 의한 환원과정이 일전자의 일단계 환원과정으로 일어나지만 $SMPDH_2$와 $SPPDH_2$ 리간드의 이핵성 Cu(II) 및 Ni(II) 착물들은 일전자의 연속된 두 환원과정이 다음과 같이 일어남을 요약할 수 있었다.

$$[Cu(II)(SOPD)] \underset{\text{irrev., } -1.13, -1.08(V)\text{(rev.)}}{\overset{-1.12^{a)},\ -1.21^{b)},\ -1.16^{c)}(V)}{\overset{e}{\rightleftharpoons}} [Cu(I)(SOPD)]^-$$

$$[Ni(II)(SOPD)(L)_2] \underset{\text{irrev., } -1.35(\text{quasi rev.}), -0.68(V)}{\overset{-1.35,\ -1.42,\ -1.37(V)}{\overset{e}{\rightleftharpoons}}} [Ni(I)(SOPD)(L)_2]^-$$

$$[Cu(II)_2(SMPD)_2] \underset{\text{irrev}}{\overset{-0.66^{a)},\ -0.70^{b)},\ -0.86^{c)}(V)}{\overset{e}{\rightleftharpoons}} [Cu(II)Cu(I)(SMPD)_2]^-$$

$$\xrightleftharpoons[\text{irrev}]{-1.49,\ -1.59,\ -1.62(\text{V})\ \ e} [\text{Cu(I)}_2(\text{SMPD})_2]^{2-}$$

$$[\text{Cu(II)}_2(\text{SPPD})_2] \xrightleftharpoons[\text{irrev}]{-0.67,\ -0.70,\ -0.58(\text{V})\ \ e} [\text{Cu(II)Cu(I)}(\text{SPPD})_2]^{-}$$

$$\xrightleftharpoons[\text{irrev}]{-1.57,\ -1.52,\ -1.44(\text{V})\ \ e} [\text{Cu(I)}_2(\text{SPPD})_2]^{2-}$$

$$[\text{Ni(II)}_2(\text{SMPD})_2(\text{L})_2] \xrightleftharpoons[\text{irrev.},\ -1.25(\text{V})(\text{quasi rev.}),\ \text{irrev.}]{-1.69,\ -1.38,\ -1.45(\text{V})\ \ e} [\text{Ni(II)Ni(I)}(\text{SMPD})_2(\text{L})_2]^{-}$$

$$\xrightleftharpoons[\text{irrev.},\ -1.56(\text{V})(\text{quasi rev.}),\ \text{irrev.}]{-1.90,\ -1.61,\ -1.69(\text{V})\ \ e} [\text{Ni(I)}_2(\text{SMPD})_2(\text{L})_2]^{2-}$$

$$[\text{Ni(II)}_2(\text{SPPD})_2(\text{L})_2] \xrightleftharpoons[\text{irrev.},\ -1.37(\text{V})(\text{quasi rev.}),\ \text{irrev.}]{-1.57,\ -1.51,\ -1.25(\text{V})\ \ e} [\text{Ni(II)Ni(I)}(\text{SPPD})_2(\text{L})_2]^{-}$$

$$\xrightleftharpoons[\text{irrev.},\ -1.65(\text{V})(\text{quasi rev.}),\ \text{irrev.}]{-1.87,\ -1.78,\ -1.48(\text{V})\ \ e} [\text{Ni(I)}_2(\text{SPPD})_2(\text{L})_2]^{2-}$$

The values of redox potential for dimeric complexes in 0.1 *M* TEAP-L solution(where, L ; Py[a], DMSO[b] and DMF[c]) with scan rate 100 mv/sec.

본 연구논문은 1990년도 문교부 기초과학육성 연구비의 지원에 의하여 수행되었음을 밝히고 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. (a) P. Pfeiffer and H. Pfitzner, *J. Pract. Chem.*, **145**, 243(1936) ; (b) P. Pfeiffer and H. Pfitzner, *ibid.*, **149**, 15(1937) ; (c) P. Pfeiffer and H. Pfitzner, *ibid.*, **149**, 217(1937).
2. M. Yamaguchi, *J. Chem. Soc. Japan*, **74**, 26(1954).
3. Y. Muto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 9, 1242(1960).
4. K. Ozima, *J. Chem. Soc. Japan*, **88**, 3, 329(1967).
5. K. Isagai, *ibid.*, **83**, 4, 447(1962).
6. (a) T. Tanaka, *ibid.*, **83**, 11, 1179(1962) ; (b) T. Tanaka, *ibid.*, **81**, 7, 1014(1960).
7. K. H. Chjo, *J. Chem. Soc. Korea*, **.18**, 3, 194(1974).
8. T. G. Appleton, *J. Chem. Educ.*, **54**, 7, 443(1977).
9. C. Floriani and F. Calderrazzo, *J. Chem. Soc.*, (A), 964(1969).
10. K. D. Janes, D. A. Summervills and F. Basolo, *Chem. Rev.*, **79**, 139(1979).
11. A. Nishinaga and H. Tomita, *J. Mol. Catal.*, **7**, 179 (1980).
12. E. F. Hasty, H. J. Wilson, and D. N. Handrickson, *Inorg. Chem.* **17**, 7, 1834(1979).
13. G. S. Patterson and R. H. Holm, *Bio Inorg. Chem.*, **4**, 257(1975).
14. K. M. Kadish, D. Sazou, Y. M. Liu, A. Saoiabi, M. Fohat, and R. Guiland, *Inorg. Chem.*, **26**, 686 (1988).
15. P. H. Burk, J. A. Osborn, and M. T. Youinou, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1273(1981).
16. W. A. Nevin, M. R. Hempeted, W. Hiu, C. C. Hez-

noff, and A. B. Phever, *Inorg. Chem.*, **26**, 570 (1987).

17. J. J. GreyBowski, P. H. Merrell, and F. H. Urbach, *ibid.*, **17**, 11, 3078(1978).
18. W. Majurek, A. M. Bond, M. J. Oconnor, and A. G. Wed, *ibid.*, **25**, 906(1986).
19. R. R. Gagne, C. A. Koval, J. J. Smith, and M. C. Cimolino, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 16, 4571 (1979).
20. A. M. Bond, M. A. Haga, F. S. Greece, R. Robson, and J. C. Wilson, *Inorg. Chem.*, **27**, 712(1988).
21. K. H. Chjo, *J. Nat. Sci.*(Chonnam University), **7**, 1, 93(1976).
22. K. H. Chjo, S. S. Seo, and D. C. Chon, *J. Chem. Soc. Korean*, **33**, 3, 295(1989).
23. K. H. Chjo, J. S. Chung, H. S. Ham, and S. S. Seo, *ibid*, **31**, 6, 542(1987).
24. D. D. Perrin, W. L. Armargo, and Dawn R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, 2 edition, peramon, press Ltd.
25. J. C. Duff, *J. Chem. Soc.*, **547**(1941).