

비수용매에서 Schiff Base를 가진 Cobalt(II) 착물들의 전기화학적 성질

오정근* · 최용국

*서남대학교 이학부 화학과
전남대학교 자연과학대학 화학과
(2001. 11. 26 접수)

Electrochemical Properties of Cobalt(II) Schiff Base Complexes in Nonaqueous Solvent

Jeong-Geun Oh* · Yong-Kook Choi

*Department of Chemistry, Seonam University, Namwon 590-170, Korea
Department of Chemistry, Cheonnam National University, Kwangju 500-100, Korea
(Received Nov. 26, 2001)

요 약 : Co(II)착물들을 세자리 Schiff base-NOIPH, 네자리 Schiff base-NOTDH₂ 및 TNBPH₄로부터 합성하였으며, 이 착물들의 산화-환원 과정 mechanism을 지지 전해질로서 0.1 M TBAP를 포함한 DMF 용액에서 작업전극으로 유리질 탄소전극을 사용하여 순환 전압-전류법과 펄스 차이 전압-전류법에 의해서 알아 보았다. [Co(II)(NOIP)₂]와 [Co(II)(NOTD)(H₂O)₂] 착물의 환원은 Co(III)/Co(II)의 반응이 비가역적으로 진행되고 Co(II)/Co(I)의 반응이 준가역적으로 진행되는 일전자의 2단계반응이 확산 지배적으로 일어났다. 반면에 [Co(II)₂(TNBP)] 착물의 환원반응은 Co(II)₂가 Co(II)/Co(I)로 진행되는 준가역적이며 일전자 일단계의 반응이 확산지배적으로 일어났다.

Abstract : Co(II) complexes with tridentate Schiff base-NOIPH and tetradentate Schiff base-NOTDH₂ and TNBPH₄ were synthesized. The redox process of the complexes in DMF solution containing 0.1M TBAP was investigated at glassy carbon electrode by cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry techniques. Reduction step of [Co(II)(NOIP)₂] and [Co(II)(NOTD)(H₂O)₂] complexes were observed in two step as one electron process of irreversible or quasi-reversible and diffusion-controlled reaction. [Co(II)₂(TNBP)] complex was observed in one step as one electron process of quasi-reversible and diffusion-controlled reaction

Key words : electrochemical properties, cyclic voltammetry

1. 서 론

Aldehyde기와 amine기로 부터 Duff 반응으로 유도된 Schiff base 리간드의 Cobalt(II) 착물 molecular

oxygen과 가역적으로 결합하는 능력때문에 생체내에서 산소 운반체의 모델화합물로서, 유기화합물의 균일촉매 산화제로서, 산소의 환원에 대한 촉매로서, 그리고 전기화학적 촉매로서 그 응용범위가 다양하다. 뿐만 아니라 porphyrin계 착물¹이나 phthalocyanine계 착물²에 비하여 값이 저렴하고 합성하기가 쉬운 이점이 있기 때문에 최근에 많은 연구³⁻⁸가 활발히 진행되고 있다.

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)63-620-0059 Fax : +82+(0)63-620-0113
E-mail : ojg059@hanmir.com

Isse⁹ 등은 DMF 용매에서 Co(II)[N,N'-1,2-phenylenebis(salicylidene-iminate)]의 전기화학적 환원 mechanism을 순환 전압-전류법(cyclic voltammetry)과 조절 전위 전기분해(controlled-potential electrolysis)를 이용하여 알아보았다. 첫 번째의 환원 봉우리는 전자를 받아서 중심 금속의 환원에 의한 것으로 보고, 두번째와 세번째의 전자 전이는 imine에 있는 이중결합의 환원에 대응하는 ligand의 환원으로 보고하였다. 이러한 Co(III)/Co(II)와 Co(II)/Co(I)의 환원전위는 용매나 지지전해질질의 성질 및 킬레이트 리간드와 착물의 구조에 의해 크게 영향을 받고 있음이 보고¹⁰⁻¹¹되어져 있다. Nevin¹² 등은 일핵성과 이핵성 cobalt phthalocyanine의 산화환원 mechanism과 전극에서 반응하는 화학종들에 대해 분광 전기화학적 방법으로 알아보았다.

본 연구에서는 합성한 2-hydroxy-1-naphthaldehyde와 aromatic amine으로부터 Schiff base 리간드인 [(2-hydroxy-1-naphthalidene)-o-aminopyridine]; NOIPH, [bis(2-hydroxy-1-naphthalidene)-o-toluene-diimine]; NOTDH₂, 및 [tetra(2-hydroxy-1-naphthalidene)-biphenylenediamine]; TNBP₄를 합성하였으며 이들 리간드와 Co(II) acetate를 Duff 반응시켜 Schiff base Co(II) 착물들을 비수용매에서 순환 전압-전류법과 펄스 차이 전압-전류법을 이용하여 Schiff base 리간드 및 이들의 Co(II) 착물의 전기화학적 성질로부터 산화-환원 과정의 mechanism을 알아보았다.

2. 실험

2.1 순환 전압-전류법

순환 전압-전류 곡선은 EG & G Princeton Applied Research의 Potentiostat/Galvanostat Model 273A를 사용하여 측정하였다. 작업 전극으로는 유리질 탄소 전극(glassy carbon electrode, geometric area ; 0.075 cm²)을 사용하였다. 작업 전극은 사용하기 전에 매번 0.1 μm Al₂O₃을 현탁시킨 용액을 써서 거울상으로 연마한 후, 전극 표면의 고체 입자들을 제거하기 위해 초음파 세척기에서 30분 동안 흔들어 증류수로 씻고 에탄올로 씻은 후 tissue로 닦고 공기 중에서 건조하여 사용하였으며, 보조 전극으로는 백금 선을 사용하였다. 기준 전극으로는 Ag/AgCl(4 M KCl)을 사용하였다. 또한 모든 전위 자료는 SCE에 대하여 환산한 전위로 표시하였다. 지지전해질로는 TBAP를 정제하지 않고 0.1 M

TBAP 용액으로 제조하여 사용하였다.

2.2 펄스 차이 전압-전류법

펄스 차이 전압-전류법 측정 또한 EG & G Princeton Applied Research의 Potentiostat/Galvano stat Model 273 A를 이용하였다. 변조폭(Modulation Amplitude)은 20 mV로, scan Increase는 2 mV로 하였다. 작업전극으로는 유리질 탄소전극을, 보조전극으로는 백금 선을, 기준 전극으로는 순환 전압-전류법에서와 같이 Ag/AgCl(4 M KCl)을 사용하였으며 지지 전해질로는 0.1 M TBAP를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Schiff base 리간드들의 전기화학적 성질

0.1 M TBAP를 포함한 DMF 용액에서 1 mM NOIPH, NOTDH₂ 및 TNBP₄ 리간드들의 순환 전압-전류 곡선을 측정하였으며 이들 중 1 mM TNBP₄ 리간드 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 리간드의 환원 봉우리는 약 -1.5 V 근처에서 하나만 나타나고 이에 대응하는 산화 봉우리는 +0.1 V 근처에서 각각 나타났다. 그러므로 합성된 Schiff base 리간드들의 전기 화학적인 산화-환원 반응은 비가역적으로 진행됨을 알았다. Isse¹³ 등은 리간드의 환원은 아조메틴의 질소의 환원에 의한 것으로 보고하였다.

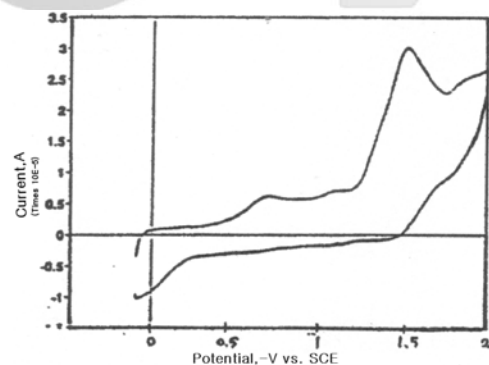


Fig. 1. Cyclic voltammogram of 1 mM TNBP₄ ligand in 0.1M TBAP-DMF solution.

3.2 Schiff base Co(II)착물들의 전기화학적 성질

0.1 M TBAP를 포함한 DMF 용액에서 주사 속도의

변화에 따른 1 mM Co(II) 착물 용액들의 순환 전압-전류 곡선을 측정하고 이들 결과로부터 얻은 산화 환원 전류값을 Table 1에 나타내었다.

3.2.1 [Co(II)(NOIP)₂] 착물의 환원과정

Fig. 2에서 볼수 있듯이 두 개의 환원 봉우리가 약 -0.87 V와 -1.47 V 근처에서 나타나고, 이에 대응하는 산화파는 약하지만 약 -0.45 V와 -1.40 V 근처에서 나타났다. 이와 같은 환원 봉우리는 [Co(II)(NOIP)₂] 착물이 DMF에 용해될 때 용액상에서는 중심 금속인 cobalt의 +2가의 산화 상태가 불안정하므로 쉽게 산화

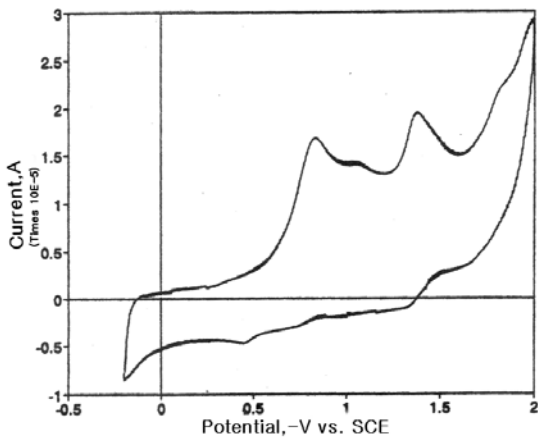


Fig. 2. Cyclic voltammograms of [Co(II)(NOIP)₂] complex in 0.1M TBAP-DMF solution.

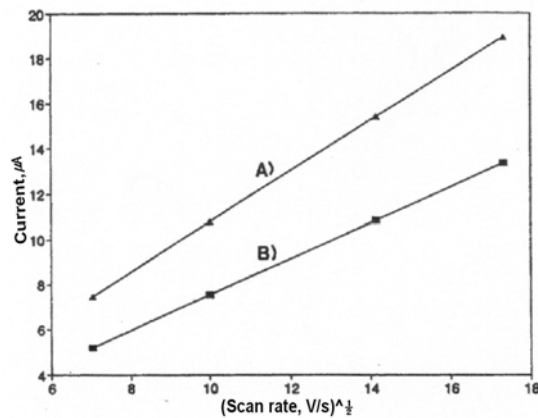


Fig. 3. Plots of i_{pc} vs. $v^{1/2}$ for Co(II) complexes in DMF solution; A) [Co(II)(NOIP)₂], B) [Co(II)₂(TNBP)].

되어 +3가의 산화 상태로 존재하게 된다. 따라서 전기 화학적인 환원에 의하여 첫번째 환원 봉우리는 중심 금속인 Co(III)가 Co(II)로의 환원에 의한 것으로 볼 수 있으며, 두 번째 환원파는 Co(II)가 Co(I)로 가는 환원에 의한 것으로 볼 수 있다. 순환 전압-전류 곡선에서 Co(II)/Co(I) 반응의 산화-환원 전위로부터 얻은 착물들의 $\Delta E(E_{pa}-E_{pc}) = 65 \pm 5$ mV로 ΔE 는 주사속도 증가에 따라 증가하였다. 또한 i_{pa}/i_{pc} 값이 0.8~1 이고 Table 1에서 볼 수 있듯이 $i_{pc}/v^{1/2}$ 가 일정한 값으로 주어 지므로 Co(II)/Co(I)으로의 산화-환원 과정은 준가역적인 2단계의 환원 과정으로 진행됨을 알 수 있다. 또한 환원 전류는 $v^{1/2}$ 에 대하여 도시하여 Fig. 3 A에 나타냈다.

Fig. 3 A에서 볼 수 있듯이 좋은 직선으로 주어지는 것으로 보아 이 착물의 환원 반응은 확산 지배적인 반응으로 진행된다고 볼 수 있다. 반응에 관여한 전자 수를 구하기 위하여 펄스 차이 전압-전류를 측정하여 $W_{1/2}$ 값을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 $W_{1/2}$ 는 약 92 mV 값으로 주어졌다. 환원에 관여한 전자수 n 이 1일 때 $W_{1/2}$ 값이 90 mV 이므로 착물의 환원 과정은 일 전자 반응으로 볼 수 있다.

3.2.2 [Co(II)(NOTD)(H₂O)₂] 착물의 환원과정

Table 1에서 볼 수 있듯이 Co(III)/Co(II)로 진행되는 환원봉우리가 -0.80 V 근처와 -1.09 V에서 나타나므로 2단계의 환원과정으로 판단되며 Co(II)/Co(I) 진행되는 환원 봉우리가 -1.09 V 근처에서 나타나고, 이에 대응하는 산화파는 -1.02 V 근처에서 나타났다. 순환 전압-전류 곡선에서 Co(II)/Co(I) 반응의 산화-환원 전위로부터 얻은 착물의 $\Delta E(E_{pa}-E_{pc}) = 65 \pm 5$ mV로 ΔE 는 주사속도 증가에 따라 증가하였다. 또한 i_{pa}/i_{pc} 값이 0.8~1 이고 $i_{pc}/v^{1/2}$ 값이 일정한 값으로 주어지므로 Co(II)/Co(I)의 산화-환원 과정은 준가역적인 산화-환원 반응으로 진행됨을 알 수 있다. 또 반응에 관여한 전자 수를 구하기 위하여 펄스 차이 전압-전류를 측정하여 $W_{1/2}$ 값을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 $W_{1/2}$ 는 93 mV 값으로 주어졌다. 환원에 관여한 전자수 n 이 1일 때 $W_{1/2}$ 값이 90 mV 이므로 착물의 환원 과정은 일 전자 반응으로 볼 수 있다.

3.2.3 [Co(II)₂(TNBP)] 착물의 환원과정.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이 두개의 환원 봉우리가 약

-0.85 V와 -1.10 V 근처에서 나타나므로 $[Co(II)_2(TNBP)]$ 착물은 이핵성으로서 DMF에 용해될 때 용액속에서 Co(II) 착물로 안정하게 존재하게 되므로 전기화학적 환원에 의하여 환원되는 Co(II)가 Co(II)/Co(I)와 Co(II)₂로 연속적인 환원이 진행된다고 볼 수 있다.

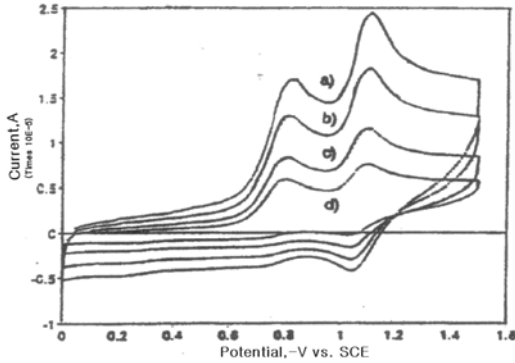


Fig. 4. Cyclic voltammograms of $[Co(II)_2(TNBP)]$ complex in 0.1 M TBAP-DMF solution. Scan rate is a) 300, b) 200, c) 100, and d) 50mV/sec.

순환 전압-전류 곡선에서 Co(II)Co(I)/Co(II)₂ 반응의 산화-환원 전위로부터 얻은 착물들의 $\Delta E(E_{pa}-E_{pc}) = 62 \pm 3$ mV로 ΔE 는 주사속도 증가에 따라 증가하였다. 또한 i_{pa}/i_{pc} 값이 0.8~1 이고 Fig. 2 B에서 볼 수

있듯이 $v^{1/2}$ 에 따른 i_p 의 도사가 직선적으로 주어지므로 Co(II)/Co(I)가 Co(II)₂로의 환원 과정은 준가역적인 1단계의 환원 반응이 확산지배적으로 진행됨을 알 수 있다. 또 착물의 Co(II)/Co(I)가 Co(II)₂로 환원될 때 반응에 관여한 전자수를 구하기 위하여 펄스 차이 전압-전류를 측정하여 Fig. 5에 나타내었고 $W_{1/2}$ 값을 Table 1에 나타내었다.

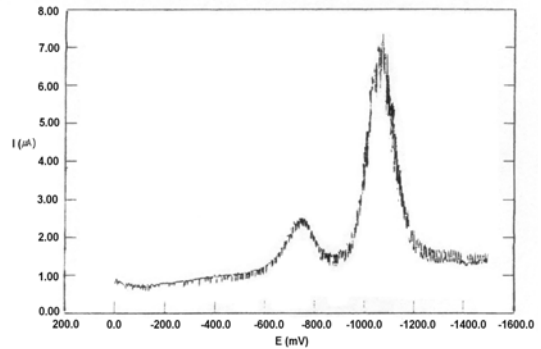


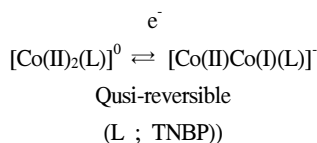
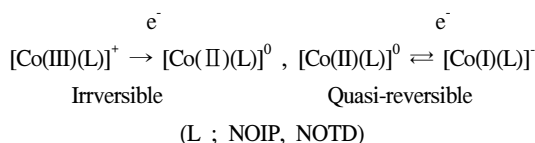
Fig. 5. Differential pulse voltammogram of $[Co(II)_2(TNBP)]$ complex.

Table 1에서 볼 수 있듯이 $W_{1/2}$ 는 92 mV 값으로 주어졌다. 환원에 관여한 전자수 n이 1일 때 $W_{1/2}$ 값이 90 mV 이므로 착물의 환원 과정은 일 전자 반응으로 볼 수 있다.

Table 1. Cyclic voltammetric and differential pulse voltammetric data of Co(II) complexes in 0.1 M TBAP-DMF solution

Complexes	Scan rate	Epc1	Epc1	Epa2	$\Delta E2$	ipc1	ipc2	$\frac{ipc2}{v^{1/2}}$	$W_{1/2}$
	(mV/s)	(-V)	(-V)	(-V)	(mV)	(μA)	(μA)	$\mu A^{1/2} V^{1/2}$	
$[Co(II)(NOIP)_2]$	300	0.88	1.48	1.41	70	10.8	13.3	0.76	92
	200	0.87	1.47	1.40	67	7.60	10.9	0.76	
	100	0.86	1.46	1.40	64	5.25	7.52	0.75	
	50	0.85	1.45	1.39	60	3.02	5.21	0.74	
$[Co(II)(NOTD)(H_2O)_2]$	300	0.81	1.10	1.03	70	8.45	9.17	0.53	93
	200	0.80	1.09	1.02	66	5.37	7.36	0.52	
	100	0.79	1.08	1.02	63	3.87	5.20	0.52	
	50	0.78	1.06	1.00	60	2.65	3.62	0.51	
$[Co(II)_2(TNBP)]$	300	0.82	1.11	1.05	64	14.4	19.0	1.10	92
	200	0.81	1.10	1.04	62	11.2	15.3	1.08	
	100	0.80	1.09	1.03	61	7.76	10.7	1.07	
	50	0.79	1.08	1.02	59	5.24	7.57	1.07	

이상과 같은 전기 화학적 실험 결과로부터 Schiff base Co(II) 착물들의 산화-환원 반응은 다음과 같은 mechanism으로 진행된다고 생각할 수 있다.



4. 결 론

지시 전해질로서 0.1 M TBAP를 포함한 DMF 용액에서 Schiff base 리간드와 이들의 Cobalt(II) 착물의 전기 화학적인 산화-환원 과정을 순환 전압-전류법과 펄스 차이 전압-전류법으로 알아보았다. 본 연구에서 리간드들의 환원 봉우리는 약 -1.5 V 근처에서 하나만 나타나고 이에 대응하는 산화 봉우리는 +0.1 V 근처에서 나타나므로 Schiff base 리간드들의 환원반응은 모두 확산 지배적이고 비가역적으로 진행되었다. [Co(II)(NOIP₂)]와 [Co(II)(NOTD)(H₂O)₂] 착물들의 환원은 Co(III)/Co(II)의 반응이 비가역적으로 진행되고 Co(II)/Co(I)의 반응이 증가역적으로 진행되는 일전자의 확산 지배적인 반응이며, [Co(II)₂(TNBP)] 착물의 환원반응은 Co(II)₂가 Co(II)/Co(I)로 진행되는 일전자 일단계의 반응이 확산 지배적이며 증가역적인 mechanism을 알았다.

참고 문헌

1. K. H. Chjo, J. S. Kim, *J. Korean Chem. Soc.* **31**, 509. (1987).
2. K. M. Kadish, L. A. Bottomley, and J. S. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2731. (1978).
3. D. F. Rohrbach, W. R. Heineman, E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **18**, 2536. (1979).
4. C. Floriani, F. Calderazzo, *J. Am. Chem. Soc.* **946**. (1969).
5. S. Yamada, *Coor. Chem. Rev.* **1**, 415. (1966).
6. L. S. Chen, M. S. Koehler, B. C. Bestel, S. C. Cummings, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7243. (1978).
7. F. Lloret, M. Julve, M. Mollar, I. Castro, J. Faus, X. Solans, I. Morgenstern-Badaran, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **729**. (1989).
8. M. Calligaris, G. Manzini, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **5430**. (1972).
9. A. A. Isse, A. Gennaro, E. Vianello, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2091**. (1992).
10. B. J. Kennedy, G. Brain, E. Horn, K. S. Murry, M. R. Snow, *Inorg. Chem.* **24**, 1647. (1985).
11. B. J. Kennedy, G. D. Fallon, B. M. K. C. Gatehouse, K. S. Murry, *Inorg. Chem.* **23**, 580. (1984).
12. D. Nevin, T. N. Waters, *J. Chem. Soc. A.* **2644**, 2206. (1960).
13. A. A. Isse, A. Gennaro, E. Vianello, Floriani, C. J. *Mol. Catal.* **70**, 197. (1991).