

세자리 Schiff base Cobalt(II)와 Nickel(II) 착물들의 합성과 전기화학적 성질

치 위 생 과 부 교 수 정 만 태
식 품 가 공 과 조 교 수 이 송 주
동 아 전문 대학 공업화학과 채 회 남
전 남 대 학 교 화 학 과 정 병 구

I. 서 론

생체내에서 일어나는 헤모글로빈과 미오글로빈의 산소분자와의 결합, 시토크롬 P450과 cytochrome c oxidase에 의한 산소의 이용 등의 특이한 생리학적 작용을 하는 단백질금속(metalloprotein)에 있어서 중심 금속(metal center)과 구조적 유연성 (conformational flexibility)의 환경은 중요한 인자이다. 이러한 생체분자의 생물학적인 활성을 규명하고 모방(mimicing)하기 위하여, 전이금속의 배위자리(coordination site) 모델화합물로서 porphyrin과 Schiff base를 포함하는 금속착물들이 많이 연구되어져 왔다¹⁻⁶⁾.

특히 Schiff base를 포함하는 전이금속 착물들은 Porphyrin착물들보다 값이 저렴하고, 합성하기가 쉬워 많이 연구되고 있다.

또한 생체분자를 모방한 전이금속 착물들을 이용하여 산소 uptake와 산화성 촉매작용(oxidative catalysis)에 대하여도 연구되어져 왔다⁷⁻¹⁴⁾.

산화-환원 촉매로서 전이금속 착물들의 활성은 전이금속의 이온상태와 밀접한 관계가 있다고 보고되었다.

또한 금속-금속간의 상호작용과 금속 이온에 의해 형성되는 리간드장은 금속의 산화 상태들 사이의 변화에서 금속 이온의 활성 능력과 관련이 있는 것으로 보고되었다. 그러므로 중심 금속 가까이 혹은 멀리 접근되어 리간드장을 만드는 리간드의 구조는 산화상태 접근에 있어서 중요한 역할을 한다. 리간드에 전자주게(electron donating)와 전자받게(electron withdrawing) 치환기를 도입하여 전자구조의 미세한 조정을 하여 착물의 반응성을 늘린다고 알려졌다¹⁵⁾. 이러한 관점에서 여러 종류의 리간드를 사용하여 리간드장의 영향이 조사되었다.

N_2O_2 형태의 네자리 Schiff base Co(II)은 산소 운반체로서 널리 연구되어져 왔다.

최근에는 이러한 리간드의 Mn(II)착물에 대하여 관심이 모아지고 있다. 생물학적인 산소 운반체와의 유사성 때문에 salicylaldehyde와 aliphatic amine으로부터 유도된 Schiff base리간드의 전이금속(II)착물은 관심을 받아오고 있다.

이핵성의 Cu(II)와 Ni(II)착물에 대한 전기화학적 연구는 많이 이루어져 왔다¹⁶⁻²¹⁾. 단백질금속(metalloprotein)에서 다핵성의 금속 site와 관련된 산화-환원 성질에 관심을 갖고 연구되고 있다.

특히 이핵성의 Cu(II)착물들은 Cu(I)화합종으로 환원 과정에서 일전자에 의한 두 단계 혹은 이전자에 의한 한단계 전이로 일어나는지가 의문이었고 산화-환원과정에서 두 중심 금속간에 상호작용이 일어나는지 또는 일어나지 않는지가 의문사항이었다²²⁻²⁴⁾.

Schiff Base 전이금속(II)착물에서 금속과 -OH기는 이온결합을, Schiff Base (-CH=N-)의 질소들은 배위결합함으로써 안정한 착물을 형성한다고 잘 알려졌다.

Schiff Base N_2O_2 donor ligand는 cobalt(II) 와의 oxygen-carrier 로서 광범위하게 연구되어졌다.

네자리 혹은 다섯자리 donor 원자를 갖는 dianion의 리간드에 대해서는 많은 연구가 진행되었지만 세자리의 monoanion의 리간드에 대해서는 상대적으로 많은 연구가 진행되지 않았다²⁵⁾.

본 연구에서는 monoanion의 세자리 Schiff base 리간드로서 N_2O 형의 SOIPH [salicylidene-o-iminopyridine]을 합성하고, 전이금속 site의 모델로서 이 리간드의 Co(II)와 Ni(II)착물들을 합성하여 원소분석, IR, UV-vis. 분광법, 열무게분석(TGA) 결과를 토대로 이들 착물들의 구조를 추정하고 순환-전압 전류법과 펄스차이 플라로그래피법으로 전기화학적인 환원 특성을 알아보려고 하였다.

우리의 목표는 활성자리에 대하여 spectral 유사체로서 이러한 전이금속착물을 관심있게 조사하고 전기화학적인 성질을 기술하기 위함이다.

II. 실험

1. 시약 및 기구

본 실험에 사용된 2-aminopyridine, salicylaldehyde, cobalt(II) acetate tetrahydrate 및 nickel(II) acetate tetrahydrate는 Aldrich제 특급시약을 더 이상 정제하지 않고 사용하였으며, 모든 용매는 Aldrich 및 Merck제 특급시약을 질소기류하에서 보고된 방법²⁶⁾으로 증류하고, 사용하기 전에 4Å 분자체를 넣어 저장하였다. 지지 전해질인 tetraethylammonium perchlorate(TEAP)는 2차 증류수로 두 번 재결정하여 70°C에서 진공건조하여 사용하였다.

원소분석은 Foss Heraeus CHNO Rapid(Analysentechnik GmbH)로, IR

spectra는 Perkin-Elmer Model 1620 FTIR 분광계를, UV-visible spectra는 HP8452A diode array system을 이용하였으며, T.G.A.측정은 Perkin - Elmer 2 series로, 전도도 측정은 DKK model AO-6 Digital Conductometer를 사용하여 측정하였다.

2. 전기화학적 측정²⁷⁻²⁸⁾

순환 전압-전류법(Cyclic Voltametry)은 삼전극법을 사용하였다. 기준전극으로는 Ag/AgNO₃을 사용하였으며, 본 논문에서의 모든 전위 자료는 이들 값을 SCE에 대하여 환산한 전위로 표시하였다.

보조전극으로는 백금선전극을, 그리고 작업전극으로는 유리질 탄소전극(geometric area;0.07 cm²)을 사용하였다.

작업전극은 사용하기 전에 매번 0.1 μm Al₂O₃을 현탁시킨 용액을 써서 거울상(mirror image)으로 연마한 후, 전극 표면의 고체 입자들을 제거하기 위해 Ultrasonic cleaning bath에서 30분 동안 흔들어 증류수로 씻고 acetone으로 씻은 후 tissue로 닦고 공기중에서 건조하여 사용하였다. 지지 전해질로는 0.1M TEAP를 사용하였다.

펄스 차이 폴라로그래피(Differential Pulse Polarography)는 EG & G PARC Model 384B Polarographic Analyzer를 이용하였으며 기록계는 houston instrument DMP-40 series plotter를, 작업전극인 HMDE(hanging mercury drop electrode)는 EG & G Model 303 SMDE를, 보조전극으로는 백금선전극을, 기준전극으로는 Ag/AgCl(4M KCl)을 사용하였다.

액간 전위를 보정하여 모든 전위 자료는 SCE에 대하여 환산한 전위로 표시하였다. 지지 전해질로는 0.1M TEAP를 사용하였다.

측정 낙하 시간은 1초로 하였으며, pulse height는 20mV로, scan increment는 2mV로 하였다.

3. 리간드 및 착물의 합성²⁶⁾

리간드 및 착물을 합성할 때에는 질소 분위기에서 행하였다.

세자리 Schiff base 리간드인 SOIPH의 합성

다른 Schiff base 리간드의 합성법과 유사하게 중합반응으로 세자리 Schiff base 리간드인 SOIPH를 합성하였다.

에탄올 50 mL에 2-aminopyridine(0.1 mol)을 용해시키고, 여기에 에탄올 50 mL에 salicylaldehyde(0.1 mol)을 녹인 용액을 Schlenk 방법으로 한방울씩 가하였다.

반응을 완결시키기 위해서 30분동안 환류하였다. 노란색 결정인 SOIPH를 걸러 에탄올로 2번 씻어 상온에서 진공건조하였다. 수득물은 정량적이었으며, 녹는점은 54~55 °C였다.

Co(II)(SOIP)₂ 착물의 합성

에탄올 150 mL에 리간드 SOIPH(0.02 mol)를 넣고 NaOH(0.02mol)를 가하여 음이온의 새자리 Schiff base 리간드 용액을 만들었다.

여기에 cobalt(II) acetate tetrahydrate(0.01 mol)를 증류수 30 mL에 녹인 용액을 Schlenk 방법으로 한방울씩 가하였다.

혼합물을 교반하면서 1시간동안 환류한 다음 실온으로 냉각한 후 결정을 거르고 에탄올로 3회 씻은 후 진공 건조하여 Co(II)(SOIP)₂를 얻었다.

Ni(II)(SOIP)₂ 착물의 합성

에탄올 150 mL에 리간드 SOIPH(0.02 mol)를 넣고 NaOH(0.02mol)를 가하여 음이온의 새자리 Schiff base 리간드 용액을 만들었다.

여기에 nickel(II) acetate tetrahydrate(0.01 mol)를 증류수 30 mL에 녹인 용액을 Schlenk 방법으로 한방울씩 가하였다.

혼합물을 교반하면서 1시간동안 환류한 다음 실온으로 냉각한 후 결정을 거르고 에탄올로 3회 씻은 후 진공 건조하여 Ni(II)(SOIP)₂를 얻었다.

III. 결과 및 고찰

1. Co(II)와 Ni(II)착물들의 조성과 가상적인 구조

합성한 새자리 Schiff base 리간드인 SOIPH의 수득률은 정량적이었으며, C.H.N.원소분석 결과는 표1에 나타낸 바와 같이 이론치와 잘 일치하였다.

또한 이들 리간드들의 Co(II)와 Ni(II)착물들의 원소분석 결과도 이론치와 잘 일치하였다.

Table 1. Analytical data of ligand and complexes.

compound	color	a) λ_{max} , nm b) ϵ , ($10^4 M^{-1}cm^{-1}$)	c) analysis, %			
			C	H	N	Metal
SOIPH	yellow-orange	272, 306, 346 (1.93), (2.47), (2.24)	72.83 (72.71)	5.18 (5.09)	14.01 (14.13)	0
Co(II)(SOIP) ₂	greenish-yellow	268, 384 (1.30), (0.89)	64.05 (63.58)	4.06 (4.00)	12.19 (12.36)	12.84 (12.95)
Ni(II)(SOIP) ₂	reddish-yellow	268, 394 (1.31), (1.18)	63.88 (63.62)	4.09 (4.00)	12.27 (12.36)	12.38 (13.00)

a) in DMF at 10^{-3} M,

b) Values in parentheses are the molar absorptivities(ϵ),

c) Calculated values are given in parentheses.

다른 Schiff base 리간드의 전이금속 착물과 같이 물에는 녹지 않으나, 에탄올과 메탄올에는 약간 녹으며 아세톤, 피리딘, DMF, DMSO같은 극성의 비양성자성 용매에는 잘 녹는다.

또한 DMF용매에서 전도도 측정결과에 의해 이들 착물이 비이온성 착물임을 알 수 있었다.

DMF용매에서의 리간드 및 착물의 UV-Vis. 스펙트라를 얻어 그림1에 나타내고 이때의 최대흡수파장(λ_{max})과 이때의 몰흡광계수(ϵ)를 표1에 나타냈다.

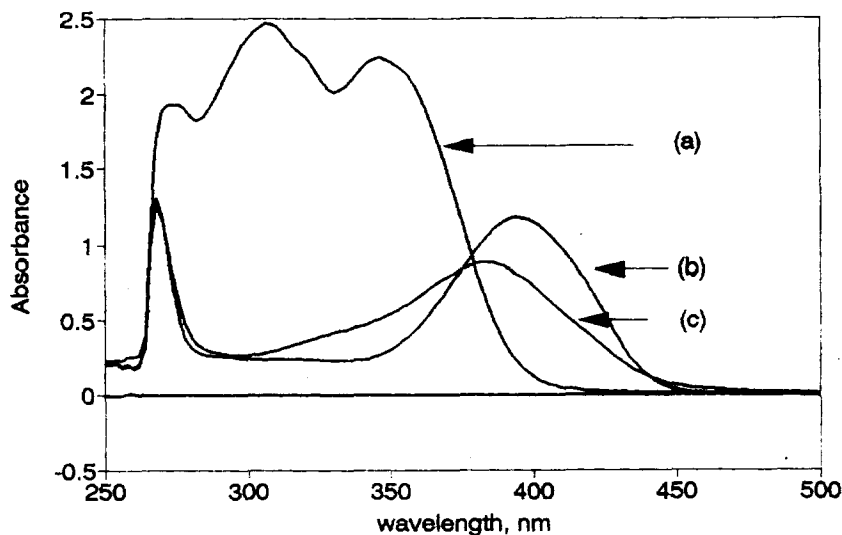


Fig. 1 UV-Visible spectra of a) SOIPH, b) Ni(II)(SOIP)₂, and c) Co(II)(SOIP)₂ in DMF.

$\pi - \pi^*$ 전자전이때라 생각되어지는 270 nm 근처에서 최대흡광도가 나타나며, 리간드에서는 관찰되지 않지만 모든 착물에서 금속과 리간드 사이의 $d - \pi^*$ 전자전이때라 여겨지는 최대흡수파장이 350-390 nm에서 관찰되었다.

이로써 착물이 형성되었음을 알 수 있었다.

IR 스펙트라에서 free 리간드의 azomethine의 $\nu_{(C=N)}$ 은 1657 cm^{-1} 에서 관찰되고 Co(II)착물에서는 1611 , Ni(II)착물에서는 1613 cm^{-1} 에서 나타나 리간드에 비하여 약 40 cm^{-1} 정도 단파수쪽으로 이동하여 나타났다.

이는 잘 알려진 바와 같이 착물을 형성함으로써 신축 진동 에너지가 약해지는 것으로 볼 수 있다.

또한 pyridine의 $\nu_{(C=N)}$ 은 1591 cm^{-1} 에서 관찰되고 Co(II)착물에서는 1532 , Ni(II)착물에서는 1537 cm^{-1} 에서 나타나 리간드에 비하여 약 60 cm^{-1} 정도 단파수쪽으로 이동하여 나타났다.

리간드에서는 관찰되지 않지만 Co(II)착물에서는 $\nu_{(Co-O)}$ 이 513 cm^{-1} 에서 $\nu_{(Co-N)}$ 이 651 cm^{-1} 에서 관찰되어지고 Ni(II)착물에서는 $\nu_{(Ni-O)}$ 이 509 cm^{-1} 에서 $\nu_{(Ni-N)}$ 이 645 cm^{-1} 에서 관찰되었다.

표2에 리간드와 착물의 특징적인 흡수띠를 나타내었다.

Table 2. Significant IR bands(cm^{-1}) of complexes.

complex	$\nu(\text{C}=\text{N})^{\text{a}}$	$\nu(\text{pyridine})^{\text{b}}$	$\nu(\text{M}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$
Co(II)(SOIP) ₂	1611 (1657)	1532 (1591)	513	651
Ni(II)(SOIP) ₂	1613 (1657)	1537 (1591)	509	645

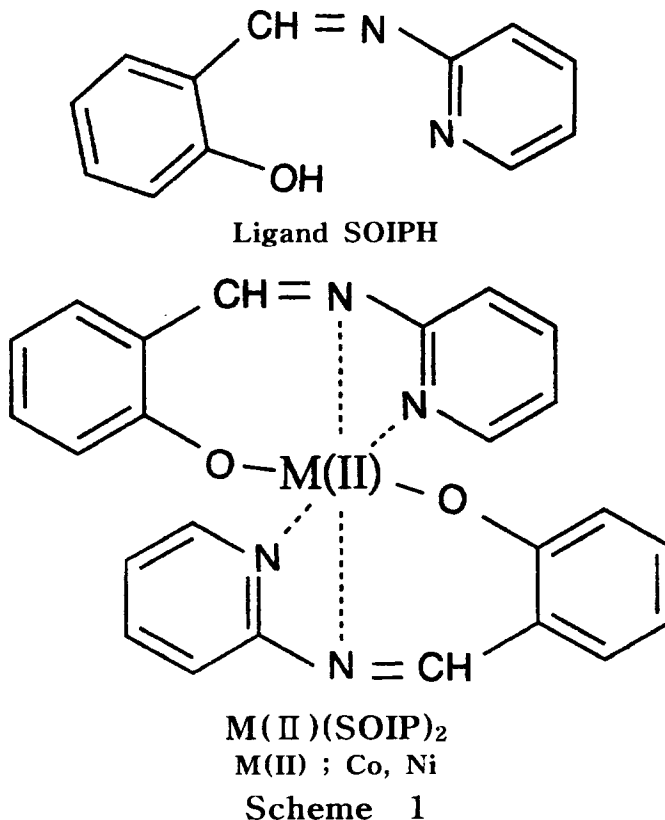
^{a,b}Values for the free ligand are given in parentheses,

^bSpencer, C. T.; Tayler, L. T. *Inorg. Chem.* 1971, 10, 240.

이들로부터 착물이 형성되었음을 알 수 있으며, 전이금속인 Co(II), Ni(II)이 세 자리 Schiff base 리간드의 산소와는 이온결합을, 이민의 질소와는 배위결합을 이루어 착물고리를 형성한다고 볼 수 있다.

이로써 착물을 형성함에 있어 세 자리 Schiff base 리간드와 Co(II) 및 Ni(II)는 2:1로 결합하고 있으며, Co(II)와 Ni(II)착물은 팔면체 착물로 주어짐을 예상할 수 있었다.

Ni(II) 및 Co(II)착물의 가상적인 구조를 Scheme 1에 나타내었다.



2. 전기화학적 성질

0.1 M TEAP가 첨가된 DMF와 DMSO용매에서 순환-전압전류법과 펄스차이 폴라로그래피를 이용하여 착물의 전기화학적 환원 성질을 알아보았다. 작업전극으로 유리질-탄소 전극을, 지지 전해질로는 0.1 M TEAP를 사용한 DMF와 DMSO용매에서의 순환-전압 전류곡선을 측정하였다. 측정된 전위 +0.5 V-2.5 V 내에서 각 용매의 바탕전류는 리간드의 환원전류에 영향을 미치지 않았으며 모든 전류는 바탕전류를 보정한 값을 사용하였다. 리간드 SOIPH의 순환 전압전류곡선을 그림 2에 나타냈다.

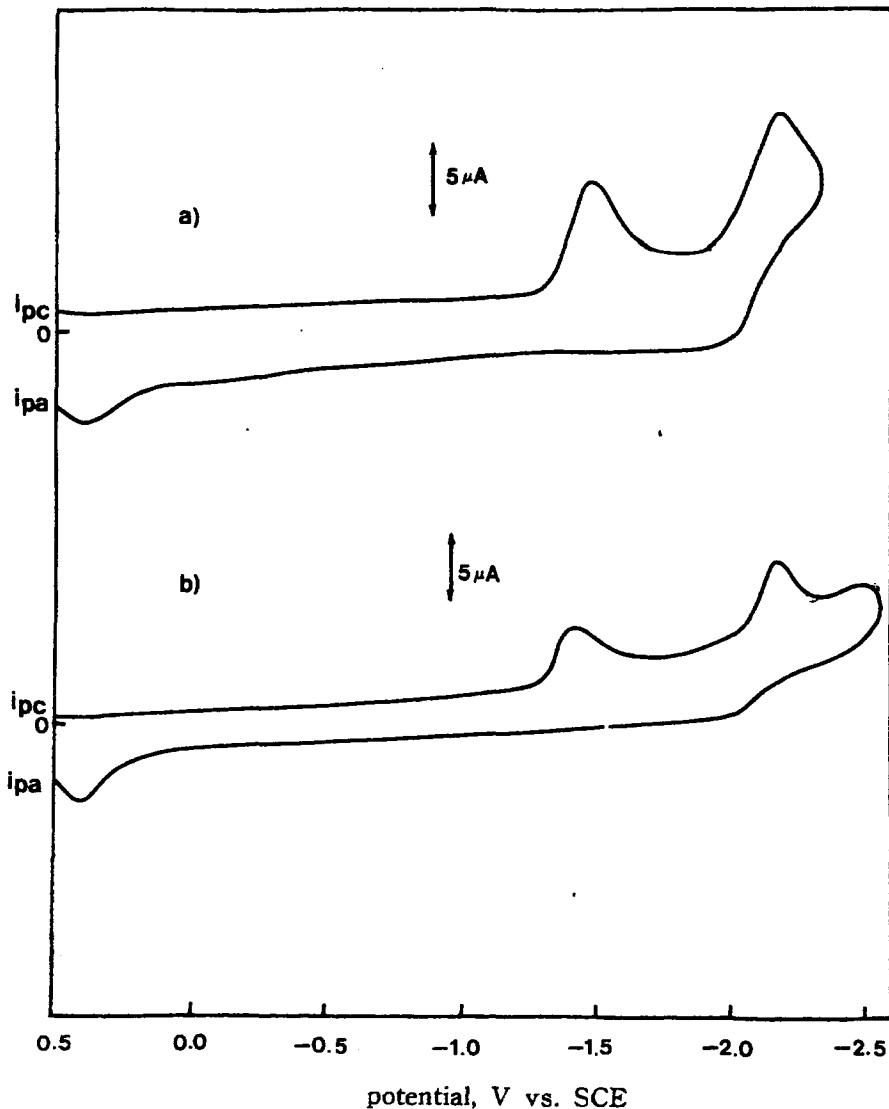


Fig. 2 Cyclic Voltammograms of 1 mM SOIPH in 0.1 M
 a) TEAP-DMF and b) TEAP-DMSO Solution.
 Scan rate was 100 mV/s

그림 2에서 볼수 있듯이 DMF용매에서 SOIPH의 환원이 -1.91 V에서 나타나고 있다. 두 용매에서의 리간드의 환원은 약간의 용매 의존성을 나타내었다.. 또한 리간드의 환원반응은 비가역적으로 진행되었으며, 주사속도를 변화시키면서 측정된 순환-전압전류 곡선을 측정한 결과 환원전위들은 주사속도의 영향을 크게 받지 않았다. 이들 환원전류와 주사속도와의 관계($ip_c/\nu^{1/2}$)는 일정한 값으로 모두 확산-지배적인 반응으로 진행되었다.

0.1M TEAP를 포함한 DMF와 DMSO용액에 1mM Co(II)착물과 Ni(II)착물을 첨가한 용액의 순환-전압 전류곡선을 그림3과 4에 나타내었다.

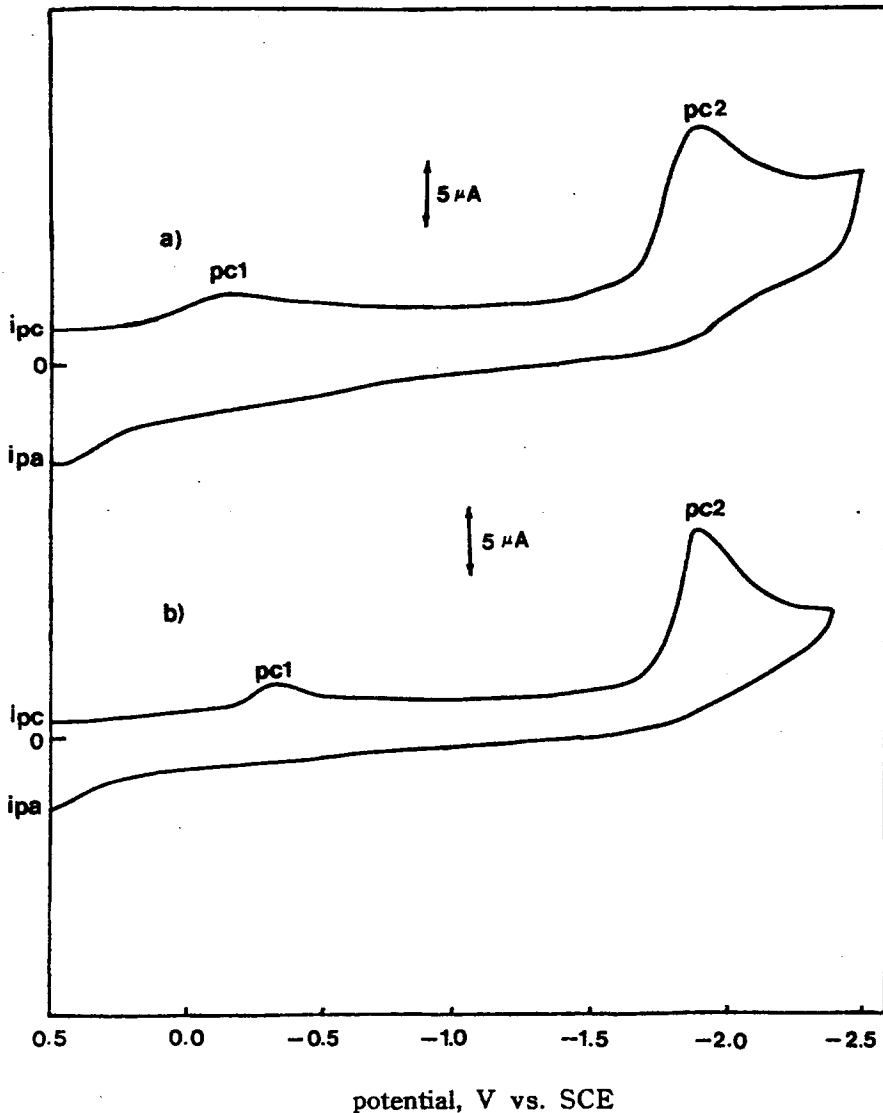


Fig. 3 Cyclic Voltammograms of 1 mM $[\text{Co}(\text{II})(\text{SOIP})_2]$ in 0.1 M a) TEAP-DMF and b) TEAP-DMSO Solution. Scan rate was 100 mV/s.

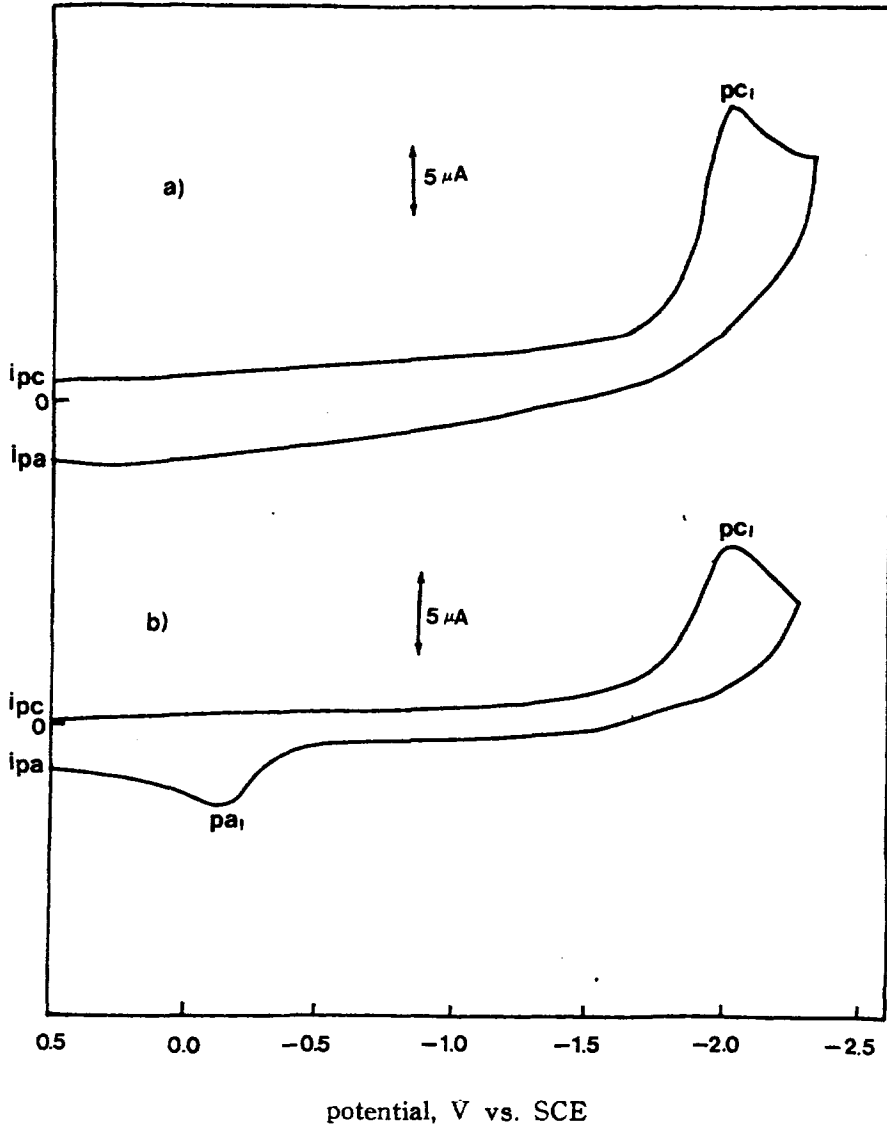


Fig. 4 Cyclic Voltammograms of 1 mM [Ni(II)(SOIP)₂] in 0.1 M a) TEAP-DMF and b) TEAP-DMSO Solution. Scan rate was 100 mV/s.

그림3과 4에서 볼 수 있듯이 Co(II)착물의 전기화학적 환원반응은 측정된 전위 범위에서 1전자의 비가역적인 2단계의 반응이 확산 지배적으로 진행되었으며, Ni(II)착물의 경우 1전자의 비가역적인 환원과정이 일단계로 진행되었다.

이들 착물의 환원에 관여한 전자수를 구하기 위해 펄스차이 플라로그래피(DPP)를 측정하였다. HMDE(hanging mercury drop electrode)는 EG & G Model 303 SMDE를 작업전극으로 지지전해질로는 0.1M TEAP를, 측정 낙하 시간은 1초로 하였으며, pulse height는 20mV로, scan increment는 2mV로 하여 측정한 Co(II), Ni(II)착물의 펄스차이 플라로그래프를 그림 5에 나타내고 모든 착물의 환원 전위와 $W_{1/2}$ 값을 표3과 4에 나타냈다.

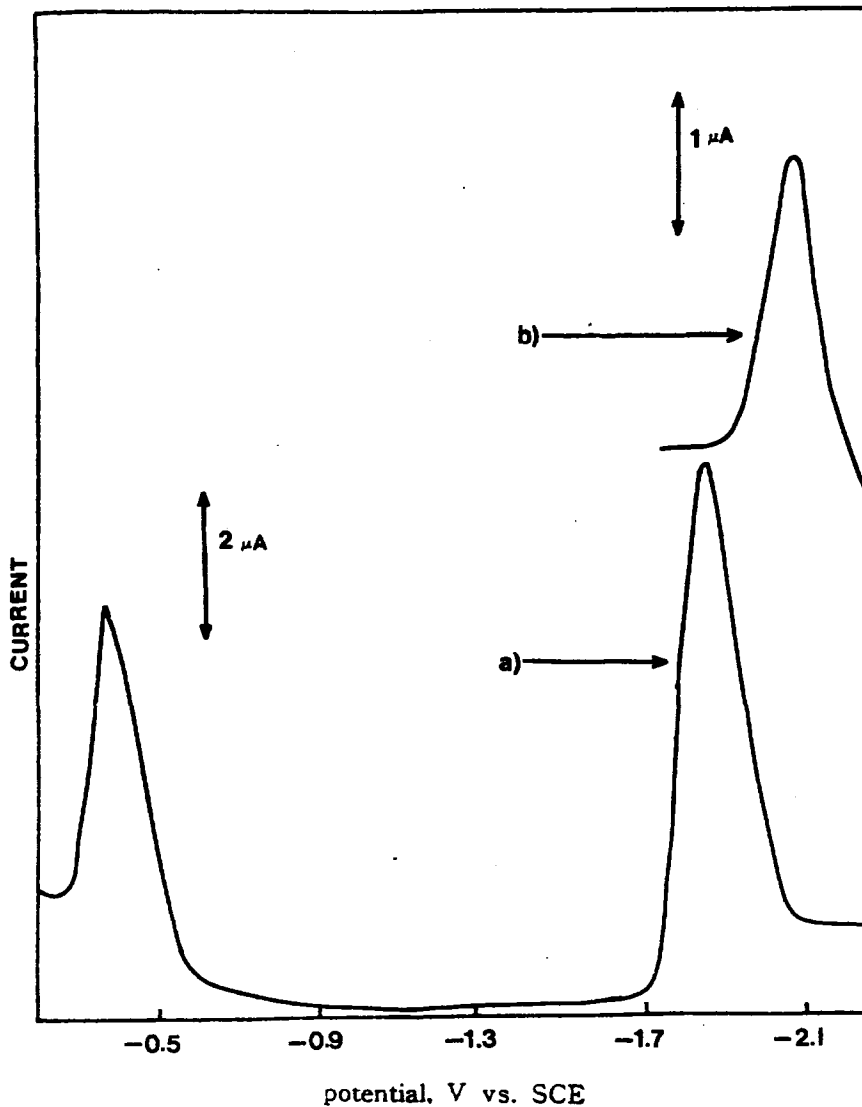


Fig. 5 Differential Pulse Polarograms of 1 mM a) Co(II)(SOIP)₂
b) Ni(II)(SOIP)₂ in DMF.

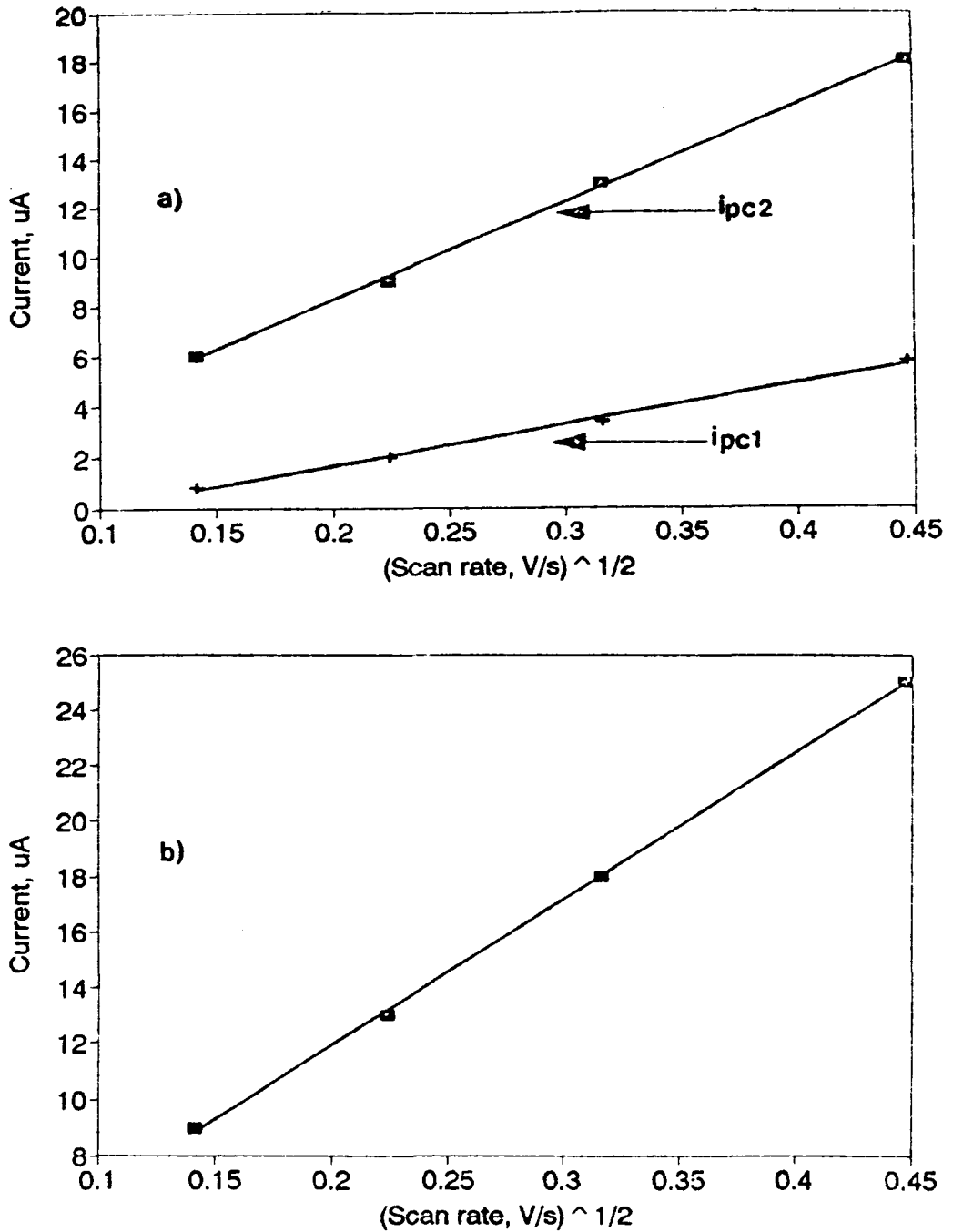


Fig. 6 Plot of i_p VS. $\nu^{1/2}$ for a) $[\text{Co}(\text{II})(\text{SOIP})_2]$ and b) $[\text{Ni}(\text{II})(\text{SOIP})_2]$ in DMF.

Table 3. Cyclic Voltammetry(CV) and Differential Pulse Polarography(DPP) Data of 1 mM Co(II)(SOIP)₂.

solvent	PROCESS I				
	CV			DPP	
	scan rate (mV/s)	-E _{pc1} (V)	$i_{pc}/\nu^{1/2}$ ($\mu\text{A}/\text{s}^{1/2}\text{mV}^{-1/2}$)	-E _{pc1} (V)	W _{1/2} (mV)
DMF	200	0.28	0.16	0.24	89
	100	0.24			
	50	0.21			
	20	0.21			
DMSO	200	0.42	0.16	0.37	92
	100	0.42			
	50	0.37			
	20	0.37			

solvent	PROCESS II				
	CV			DPP	
	scan rate (mV/s)	-E _{pc2} (V)	$i_{pc}/\nu^{1/2}$ ($\mu\text{A}/\text{s}^{1/2}\text{mV}^{-1/2}$)	-E _{pc2} (V)	W _{1/2} (mV)
DMF	200	1.88	0.40	1.80	93
	100	1.84			
	50	1.79			
	20	1.75			
DMSO	200	1.89	0.36	1.82	94
	100	1.87			
	50	1.85			
	20	1.83			

Table 4. Cyclic Voltammetry(CV) and Differential Pulse Polarography(DPP) Data of 1 mM Ni(II)(SOIP)₂.

solvent	scan rate (mV/s)	CV		DPP	
		-E _{pc} (V)	ipc/ν ^{1/2} (μA/s ^{1/2} mV ^{-1/2})	-E _{pc} (V)	W _{1/2} (mV)
DMF	200	2.09	0.53	2.05	93
	100	2.07			
	50	2.03			
	20	2.00			
DMSO	200	2.04	0.26	1.96	91
	100	2.02			
	50	2.01			
	20	2.01			

그림 5와 표 3과 4에서 볼 수 있듯이 환원과는 모두 W_{1/2}가 90±2mV 값으로 주어짐으로 보아 각각의 환원과정은 1전자 전이반응으로 볼 수 있다.

또한 펄스차이 플라로그래피에서도 순환-전압 전류법에서와 같은 환원전위를 얻을 수 있었다.

또한 Co(II)와 Ni(II)착물에서 주사속도를 변화시키면서 측정한 순환 전압-전류 곡선으로부터 환원전류와 주사속도와의 관계(ipc/ν^{1/2})는 모두 일정한 값으로 모두 확산-지배적인 반응으로 진행됨을 알 수 있었다.

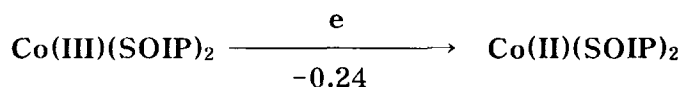
이들 결과로부터 얻은 환원전류를 ν^{1/2}에 대해 도시하여 그림 6에 나타내었다.

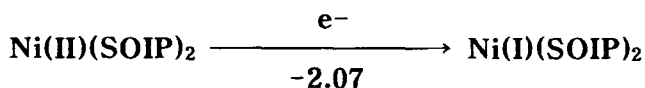
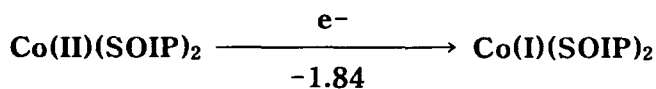
모두 좋은 직선으로 주어지며 주사속도의 변화에 따른 ipc/ν^{1/2} 값이 일정한 값으로 주어지므로 확산지배적인 1전자 전이반응으로 일어난다고 볼 수 있다.

이와 같은 현상은 Ni(II) 착물에서도 같은 결과를 보여주었다. 또한 Co(II)착물의 환원은 Ni(II)착물보다 양전위에서 일어났다.

따라서 이러한 전기화학적 환원으로부터 Co(II)착물은 더 Ni(II)착물보다 더 불안정하다고 생각된다.

이상과 같은 실험 결과로부터 각 착물들의 환원 반응은 다음과 같은 과정을 거쳐 진행된다고 생각할 수 있다.





IV. 결 론

이상과 같은 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

다른 Schiff base 리간드와 같이 N_2O 형의 새자리 리간드인 SOIPH는 Co(II), Ni(II)이온과 쉽게 착물을 형성함을 알 수 있었다.

분석결과로부터 이들 착물들의 조성은 리간드와 금속이온의 결합비는 2:1이었으며 코발트(II)와 니켈(II)착물은 팔면체의 구조임을 추정할 수 있었다.

또한 이들 착물들의 순환 전압-전류법과 펄스차이 플라로그래피를 이용한 전기 화학적 측정결과로부터 코발트(II)착물의 환원은 1전자의 이단계로 니켈(II)착물의 경우는 1전자의 일단계의 비가역적이고 확산 지배적으로 일어남을 알 수 있었다.

또한 코발트(II)착물은 니켈(II)착물보다 불안정하여져서 보다 음전위에서 환원이 일어남을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Bhadbhade, M. M.; Srinivas, D. *Inorg. Chem.* 32, 5458, 1993.
2. McLendon, G; Martel, A. E. *Coord. Chem. Rev.* 19, 1, 1976.
3. Niederhoffer, E. C.; Tommons, J. H.; Martell, A. E.; *Chem. Rev.* 84, 137, 1984.
4. Jones, R. D.; Summerville, D. A.; Basolo, F. *Chem. Rev.* 79, 139, 1979.
5. Smith, T. D.; *Coor. Chem. Rev.* 39, 295, 1981.
6. Tovrog, B. S.; Kikito, D. J.; Drago, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5144, 1976.
7. Groves, J. T.; Nemo, T. E.; Myers, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.* 101, 1031, 1979.
8. Groves, J. T.; Kruper, W. J., Jr.; Haushalter, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* 102, 6375, 1980.

9. Groves, J. T.; Haushalter, R. C.; Nakamura, M.; Nemo, T. E.; vans, B. *J. J. Am. Chem. Soc.* 103, 2884, 1981.
10. Felton, R. H.; Owens, G. S.; Dolphin, D.; Fajer, J. *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6332, 1971.
11. K. H. Chjo, Y. K. Choi, S. J. Lee, *J. Korean Chem.Soc.*, 35, 1, 24, 1991.
12. Srinivan, K.; Michaud, P.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* 108, 2309, 1986.
13. Samsel, E. G.; Srinivan, K.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* 107, 7606, 1985.
14. Dixit, P. S.; Srinivan, K. *Inorg. Chem.* 27, 4507, 1988.
15. Cordon, B. B.; Drago, R. S.; Perito, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* 107, 2903, 1985.
16. Aihara, M.; Kulso, Y.; Nishida, Y.; Kida, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 54, 3207, 1981.
17. Doine, H.; Stephens, F. F.; Cannon, R. D. *Inorg. Chim. Acta* 75, 155, 1983.
18. Long, R. C.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 1513, 1983.
19. Drago, R. S.; Desmond, M, J.; Cordon, B, B.; Miller. K. A. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 2287, 1983.
20. Mandal, S. K.; Nag, K.; *Inorg. Chem.* 22, 2567, 1983.
21. Gisselbrecht, J. P.; Gross, M.; Alberts, A. H.; Lehn, J. M. *Inorg. Chem.* 19, 1386, 1980.
22. Mazurek, W.; Berry, K. J.; Murray, K. S.; O'Connor, M. J.; Snow, M. R.; Wedd, A. G. *Inorg. Chem.* 21, 3071, 1982.
23. Fallon, G. D.; Mazurek, W.; Murray, K. S.; O'Connor, M. J. *Inorg. Chem. Acta.* 96, 153, 1985.
24. Mazurek, W.; Kennedy, B. J.; Murray, K. S.; O'Connor, M. J.; Rodgers, J. R.; Snow, M. R.; Wedd, A. G.; Zwack, P. *Inorg. Chem.* 24, 3528, 1985.
25. Frederick, F. C. ; Coleman, W. G. ; Taylor, L. T. *Inorg. Chem.* 22, 792, 1983.
26. S. J. Lee, Ph. D. thesis, Chonnam Univ.(1994)
27. 電氣化學測定法, 藤嶋昭, 相澤益男, 井上 徹, 技報堂出版株式會社, 1984.
28. Hasuck Kim, K. H. Chjo, S. J. Lee, et. al, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 14, 567, 1993

Synthesis of tridentate Schiff base cobalt(II) and nickel(II) complexes and their electrochemical properties

Chung, Man-tae

Dept. of Dental Hygiene

Lee, Song-ju

Dept. of Food-Technology

Kwangju Health College

Chae, Hee-nam

Dept. of Industrial-Chemistry, Donga Junior College

Jeong, Byeong-goo

Dept. of Chemistry, Chonnam National University

> Abstract <

Co(II) and Ni(II) complexes containing tridentate Schiff base ligand SOIPH [salicylidene-*o*-iminopyridine] derived from salicylaldehyde with 2-aminopyridine were synthesized.

These complexes were characterized by elemental analysis, thermogravimetric analysis(T.G.A.), solution conductivity, and IR and UV-visible spectra. It was found that Co(II) and Ni(II) complexes had a 2 : 1 Schiff base ligand to metal(II) ratio and were octahedral configuration.

The redox processes of these complexes in DMF and DMSO containing 0.1M TEAP as supporting electrolyte were investigated at glassy carbon electrode by cyclic voltammetry (CV) and at HMDE(hanging mercury drop electrode) by differential pulse polarographic (DPP) technique.

Reduction of Co(II) complex was two steps, whereas Ni(II) complex was one step.

Reduction of these complexes observed as one electron process irreversibly and diffusion- controllly.

Reduction of the Co(II) complex was observed positive potential than Ni(II) complex.