

디메틸설폭시드용매중에서 Thorium(IV)-Crown Ether 착물의 산화-환원 반응메카니즘

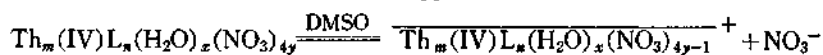
丁學鎮[†] · 丁梧鎮 · 徐麟春^{*}
朝鮮大學校 自然科學大學 化學科
^{*} 群山大學 化學科
(1987. 1. 15 접수)

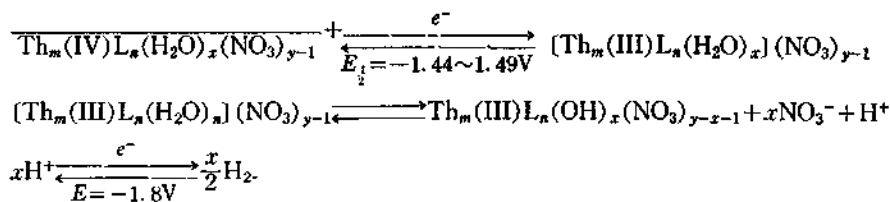
Redox Reaction Mechanisms of Thorium(IV) Complexes with Crown Ethers in Dimethylsulfoxide

Hak-Jin Jung[†], Oh-Jin Jung, and Hyouek-Choon Suh^{*}
Department of Chemistry, College of Natural Science,
Chosun University, Kwang Ju 500, Korea
^{*} Department of Chemistry, Koonsan College, Koon San 511, Korea
(Received January 15, 1987)

요 약. DMSO와 H₂O 용매 중에서 결합구조가 밝혀진 동공의 크기를 달리한 토륨(IV) 착물들의 전기전도도를 측정하여 해리현상과 전해질의 행동을 알아 보고 DMSO 용매중에서 polarography와 cyclic voltammography 적 거동을 조사하여 합성착물의 산화환원반응 메카니즘, 가역성을 알아 보고 환원과정에 관여하는 전자수 및 착물의 확산계수를 계산하였다. 그 결과 반양성자성 용매에서 모든 착물들은 1:1 전해질로, 물에서는 1:4 전해질로 각각 행동하고, DMSO 용매중에서 각 착물의 환원반응은 1 전자 1 단계의 환원반응으로 가역적이며 확산계수는 착물종에 따라 $5.831 \times 10^{-6} \sim 6.900 \times 10^{-6}$ 이었다. 그리고 모든 착물의 물분자는 -1.8V(대조전극, SCE) 이상에서 분해를 일으켜 수소기체를 발생한다.

ABSTRACT. The electrical conductances for the thorium(IV) complexes with crown ethers have been measured in DMSO, and water solvents, and the oxidation-reduction reaction mechanisms, electron number and diffusion coefficients in the reversible reduction process have been examined by polarography and cyclic voltammography. The dissociation mole ratio of Th⁴⁺ and nitrate ion are 1:1 and in aprotic solvent, and 1:4 in protic solvent like as water. The limiting molar conductances of all complexes in aprotic solvent have been found to be in the range of $92.2 \sim 159 \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. In aprotic solvent, DMSO, the reduction of each complex is reversible by one electron reduction of one step, and the range of diffusion coefficients is observed to be $5.83 \times 10^{-6} \sim 6.90 \times 10^{-6}$. The complexes which have reduction step were hydrolyzed above at 1.8 volt with reference saturated calomel electrode, generating the hydrogen gas. The reaction mechanisms of thorium(IV)-crown ether complexes appear as follows.





서 론

착물과 무기물질에 대한 전기화학적 연구에서 수용성물질만을 선택하여 폴라로그래피에 의하여 그 산화-환원과정을 연구하여 오던 것이 1930년대 후반부터 유기용매와 지지 전해질의 개발로 유기 및 무기화합물에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으나,² 토륨(IV)금속에 대한 전기화학적 연구들은 흔하지 않다.

Heyrovsky³, Kazuyoshi⁴, Seizo⁵ 및 Shiro⁶ 등이 질산토륨(IV)을 대상물질로하여 폴라로그래피 연구를 하였는데 이 폴라로그래피에서 질산근과 분해에 의해서 나타나는 수소환원과는 다른 약탄축 및 탄탄축 금속염보다 복잡하게 나타남을 보고하고 있다.

Shiro⁶는 토륨(IV)의 산화상태가 +3가와 +4가의 존재를 보고하였으나 토륨금속들의 산화-환원 전위는 밝히지 못하였다. Heyrovsky 등³은 Th⁴⁺나 질산이온은 단독으로 폴라로그래피파를 만들지 않으나 그들이 공존하면 -1.2V 근처에서 다가 양이온에 의하여 나타나는 접촉질산근파가 생기고 이 접촉과가 질산근에 접근한 Th⁴⁺이 음전하의 수은극에 질산근을 유도하기 때문에 Th⁴⁺ 자체는 전극상에 석출하지 않는다고 하였다.

Shinagawa 등⁷은 Th⁴⁺ 자체가 전극상에 석출하는지를 폴라로그래피와 방사화학방법에 의하여 확인한 결과 접촉과에 의한 Th의 석출은 없었다.

근래의 착화합물에 대한 연구 논문들은 구조적 특성뿐만 아니라 전기전도도법, 폴라로그래피법 및 순환전류-전압법에 의해서 착물들의 전기화학적 특성들을 밝혀주고 있으나^{8~12} crown ether 들을 포함한 토륨(IV)착물의 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 Th(IV)-crown ether 착물들의 전기화학적 성질들을 밝힐 목적으로 DMSO 용매 중에서 전기전도도를 측정하여 각 용매중에서 착물들의 전해질 해리현상을 알아보고, 폴라로그래피와 cyclic voltammography 에 의하여 DMSO 중에서 금속착물의 산화-환원반응의 반응메카니즘, 가역성, 환원과정에 관여하는 전자수 및 착물의 확산계수를 검토하였다.

실 험

시 약

실험에 사용한 모든 crown ether 리간드는 Fluka 제품(특급)을 사용했고 Th(NO₃)₄·5H₂O 은 Merck 제품(특급)을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 착물합성에 사용된 메탄올과 아세틸아세톤 용매들은 Wako 제품(특급)으로, molecular sieves(Lynde 4Å MC & B)를 48시간이상 넣어서 수분을 제거시킨 다음 정제한 질소기체를 통과시키면서 감압하(5~7mmHg)에서 증류하였다. 이때 공기와의 접촉을 막기 위하여 양쪽에 테프론코이 달린 실린더에 증류유출물의 중간부분만을 받아서 24시간이내에 사용하였다.

증류수는 Bransted 회사제품인 nano pure centrifuge system 의 증류수기로부터 얻은 증류수에 알칼리성 KMnO₄(Fuka 제품)를 가하여 재증류하여 1.0~5.0×10⁻⁷ ohm⁻¹ cm⁻¹의 비전도도를 갖는 것만을 사용하였다. 시판품 질소기체(99.99%)를 Zn-amalgam이 담긴 1% V₂O₅-6N·H₂SO₄(Wako 제품) 혼합용액을 포함하는 환원관에 1차 통과시킨 다음 drierite(calcium sulfate(Wako)), ascarite(sodium hydroxide), silica gel(Merck 제품)이 들어있는 관에 차례로 통과시켰다.

착물들의 반응메카니즘을 알아보기 위하여 사용한 DMSO, acetonitrile, TEAP(tetraethylene-

ammonium perchlorate) 등은 모두 Fluka 제품(특급)으로 착물합성시에 사용한 용매와 같은 방법으로 정제하여 수분함량이 0.03% 이하인 것만 사용하였다.

착물합성

0.01M의 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 와 0.01M의 crown ether(12-crown-4, 15-crown-5, 18-crown-6 및 dicyclohexano-18-crown-6)를 앞에서 논의한 용매들중에 완전히 녹인 다음 각각 혼합시키고 사용한 용매종류에 따라서 실온에서 5분~5시간 동안 격렬하게 교반시켜 백색 침전물을 얻었다. 백색 침전물들을 합성에 사용한 용매로 3번 이상 씻은 후 에틸에테르와 사염화탄소로 여러번 씻어감압 여과하였다. 착물의 종류에 따라 각 침전물들을 진공건조기에서 130~150°C로 24시간 동안 말린 다음, 착물분석법에 따라 Th(IV)-crown ether 착물의 조성을 확인하였다.

착물의 전기화학적 성질 측정

착물들의 몰 전도도는 Kyoto Electric사의 CM-07 digital conductivity bridge로 측정 계산하였다. 이때 cell은 1cm²의 dipping cell로 백금극이 입혀졌으며 cell의 상수는 25°C에서 1.032이었다. cell 용기는 본 연구에 적합하도록 Fig. 1과 같이 cell 용기속에 백금전극이 들어 있으며 그 바닥에는 자석적외계가 돌아갈 수 있을 만큼 전극들의 간격을 두었고, 실험할 때 용액의 양을 조절하기 위하여 직경을 3.5cm 정도로 만들었다. 측정도중 공기중의 습기의 접촉을 줄이기 위하여 cell 용기 윗 부분의 양쪽에 질소기체를 통해 줄 수 있는 유리관과 질소기체가 나올 수 있는 칼슘관을 부착시켰다.

CV는 본 실험실에서 제작한 three electrode potentiostat를, 직류 폴라로그래피와 D-펄스 폴라로그래피는 Yanaco voltammetric analyzer model p-1000을 사용하였다. CV 실험결과는 Watanabe X-Y recorder로 기록하였다. CV 측정을 위한 실험장치는 Fig. 2와 같다.

CV에 사용한 작업전극은 실험실에서 제작한 유리-탄소전극(glassy carbon electrode, 0.095 cm²)을 사용하였으며 이 전극은 사용하기 전에 0.05 μm alumina로 연마하여 증류수로 씻은 후

말려서 사용하였다. 기준전극은 Ag/AgNO₃ 전극을 사용하였는데 본 실험에서는 카로멜 전극의 용기내에 0.01M AgNO₃을 함유한 DMSO 용액에 은선을 담그고 바깥 용기에는 0.1M TEAP를 함유한 DMSO 용액을 채워서 기준전극으로 사용하였다. 이 기준전극의 포화 카로멜 전극에 대한 전위는 +0.260V이며 본 실험에서는 모든 전위값 자료는 이 값을 기준으로 하여 카로멜 전극에 대한 환산 전위로 표시하였다.

직류 폴라로그래피 및 D-펄스 폴라로그래피의 기준전극은 포화 카로멜전극, 대조전극은 백금전극을 사용하였다. 착물, 시료용액들의 수분과 녹아있는 산소를 제거하기 위하여 이미 앞서 논의한 환원관, molecular sieve 5A, P₄O₁₀ 및 silica gel이 들어있는 흡수관을 차례로 통과시킨 질소기체를 일정량의 지지 전해질 TEAP가 들어있는 전해질 용액에 5시간 이상 포화시킨 다음 폴라로그래프 측정용액으로 하였다.

측정할 때 전해용기는 water jacket가 있는 실린더 형을 사용하였으며 온도조절은 Haake 항온

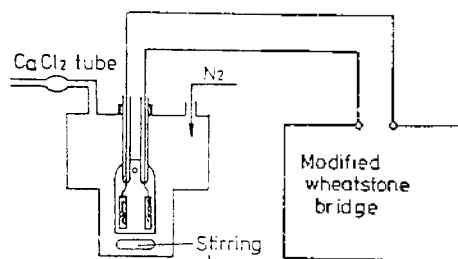


Fig. 1. Diagram of conductance cell.

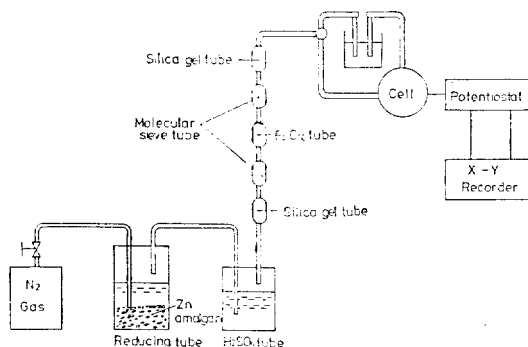


Fig. 2. Experimental equipment for the measurement of CV.

Table 1. Molar conductance for solution of thorium complexes with crown ethers in DMSO and H₂O (temp.: 25.0°C, % deg:2, cell constant:0.1035)

ligand	complex (A)	solvent	molar conductance (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)			
			concentration of complexes			
			1.0 × 10 ⁻³ M	1.5 × 10 ⁻³ M	2.5 × 10 ⁻³ M	3.0 × 10 ⁻³ M
12-C-4 (C ₈ H ₁₆ O ₄)	[ThL ₂ (H ₂ O)](NO ₃) ₄	DMSO	130	128	125	121
		H ₂ O	528	520		
15-C-5 (C ₁₀ H ₂₀ O ₅)	[ThL(C ₅ H ₈ O ₂)(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₄	DMSO	93.5	91.6	90.5	87.5
		H ₂ O	508	497		
	[Th ₂ L ₃ (H ₂ O) ₂]·2(NO ₃) ₄	DMSO	155	152	150	145
		H ₂ O	523	512		
18-C-6 (C ₁₂ H ₂₄ O ₆)	[ThL(C ₅ H ₈ O ₂)(H ₂ O)](NO ₃) ₄	DMSO	99.8	99.3	97.0	95.2
		H ₂ O	515	511		
	[ThL(H ₂ O) ₃](NO ₃) ₄	DMSO	517	116	114	112
		H ₂ O	525	518		
Dicyclohexano-18-C-6 (C ₂₀ H ₃₆ O ₆)	[ThL(H ₂ O) ₃](NO ₃) ₄	DMSO	121	119	117	115

조절기를 사용하였고 모든 착물들의 측정온도는 25.0 ± 0.1°C 로 조절하였다.

결과 및 고찰

전도도 측정

여러 용매중에서 crown ether 들을 가지는 질산토륨(IV) 착물들의 물 전도도를 측정 제산한 결과는 Table 1 과 같다.

Table 1 에서 보여 준 바와 같이 DMSO 용매중에서 모든 착물들은 88~155ohm⁻¹cm²M⁻¹의 물 전도도 값을 가지므로 Geary¹³의 연구결과에 의하면 Th(NO₃)₄-crown ether(L) 착물중에서 ThL(NO₃)₃⁺와 NO₃⁻로 부분적인 해리를 하는 1:1 전해질로 행동하며 물 중에서는 497~515 ohm⁻¹cm²mol⁻¹를 가지므로 모든 착물은 ThL⁴⁺의 complex ion과 4NO₃⁻으로 완전 전리하는 1:4 전해질로 행동함을 알 수 있다.

Polarogram 측정

(1) 환원파의 유형. 수은 기둥의 높이에 따라 18-crown-6 을 포함한 질산토륨(IV) 착물의 극한 전류를 측정한 결과는 Table 2 와 같다.

Table 2. Dependence of limiting current on the height of mercury column at 25°C [Th(18-C-6)(H₂O)](NO₃)₄ = 1.0 × 10⁻³M. TEAP concentration = 0.15M

H _c cm	h _c ^{1/2}	i _l μA (-1.40V)	i _l /h _c ^{1/2}
50	7.1	1.80	0.253
60	7.7	2.00	0.260
70	8.4	2.30	0.274
80	8.9	2.50	0.281

착물의 농도는 1.0 × 10⁻³M, 지지 전해질 TEAP 농도는 0.15M 이고 폴라로그래프 측정온도는 25.0°C 이었다. 50~80cm의 수은 기둥 높이에 따라 E_{1/2} = -1.49V 에서 극한 전류값은 증가하였고 수은 기둥 높이의 평방근에 대한 극한 전류값은 0.253~0.281μA 로 거의 일정하였으므로 이 반응은 확산지배적¹⁴임을 알 수 있다. 이에 따라 폴라로그래프의 모든 측정실험은 column 높이를 80cm 로 고정시켰다.

용매화되지 않은 15-crown-5 를 가지는 질산토륨(IV) 착물에 대한 폴라로그래프 측정결과를

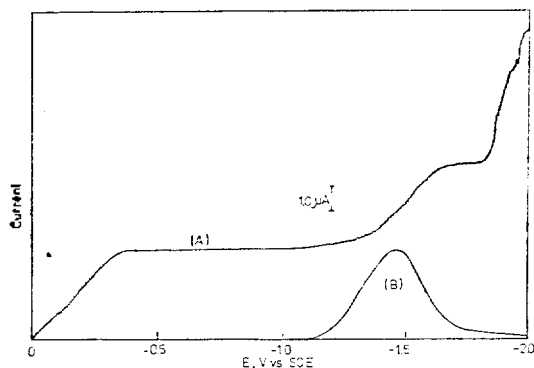


Fig. 3. Polarograms for complex of $(Th_2L_3(H_2O)) \cdot 2(NO_3)_4$ in 0.15M-TEAP-DMSO, (complex)=1.09 mM, L=15-crown-5. A: DC polarogram, B: D-pulse polarogram, Amplitude of B=50mV.

Fig. 3에 실었다.

Fig. 3에서 A는 직류폴라로그래프이고 B는 D-펄스폴라로그래프이다. 착물의 농도는 1.09mM, TEAP 농도는 0.15M이다. 이 결과에서 최초의 파는 수산화극에서 나타나는 산화파¹⁵이며 반파전위값 $-1.49V$ 에서 1파의 환원파를, $-1.8V$ 이상에서는 상승전류를 나타내는 수소 환원파를 각각 볼 수 있다. Th^{4+} 나 질산이온은 단독으로는 일반적으로 폴라로그래프파를 만들지 않으나 그들이 공존하면 $-1.2V$ 근처에서 다가 양이온에 의하여 나타나는 점촉질산파가 함께 나타난다.³ 이와 함께 $-1.7V$ 부근에서 작은 파가 함께 생긴다. 이 점촉파가 질산근에 접근한 Th^{4+} 이 음하전의 수은극에 질산근을 유도하기 때문이라고 Heyrovsky는 설명하고 있다.³ 그러나 15-crown-5를 가지고 있는 질산토륨(IV) 착물의 반파전위 $E_{1/2} = -1.49V$ 에서(Fig. 3) 나타난 환원파는 $-1.7V$ 부근에서 작은 파가 보이지 않을 뿐 아니라, 질산파가 환원될 경우에는 3개~6개의 전자반응을 하는데 본 연구에서 나타난 환원파는 1 전자반응을 나타낸다. 이러한 현상은 방향성자성 용매중에서 $(Th(IV)(NO_3)_3L)^+$ (L: crown ether)의 착이온이 거대 분자이온을 형성하고 있으므로 양이온 착체의 환원반응이 일어난 것으로 생각된다.

(2) 환산전류와 농도와의 관계. 18-crown-6을

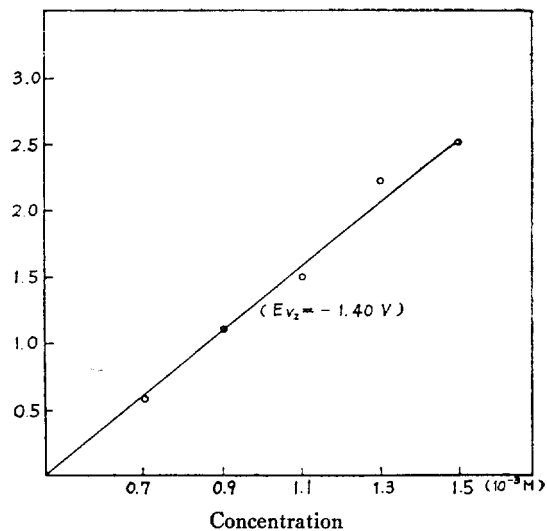


Fig. 4. Calibration curve of Th(IV) complex with 18-C-6 ligand in 0.15M-TEAP-DMSO solution at 25°C.

가지는 Th(IV)착물의 농도를 $0.7mM \sim 1.5mM$ 로 바꾸었을 때의 환산전류를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4로부터 실험농도범위내에서 환원파의 환산전류값이 Th(IV)착물의 농도에 비례하고 있음을 알 수 있다. 그리고 실험에 사용한 다른 crown ether 리간드를 가지는 Th(IV)착물에서도 Fig. 4와 같은 결과를 얻었다. 이와 같이 환산전류값이 반응물질의 농도에 비례하면 이들 전류는 환산전류이거나 반응전류중의 어느 하나에 속한다.¹⁶

3 환산전류와 가역성의 관계. crown-ether를 갖는 각 질산토륨(IV) 착물들에 대한 환산전류 환산값 I 를 Ikovic 방정식으로부터 얻은 전자출입수 n 값 및 환산계수 D 값을 계산한 결과들은 Table 3과 같다.

I 값이 $1.5 \sim 2.0 \mu A$ 범위안에 들어오면 1 전자⁴ 반응이다.

Table 3에서 모든 착물들의 I 값은 $1.71 \sim 1.86 \mu A$ 범위안에 있으므로 1 전자 환원반응을 알 수 있으며 n 값은 거의 1에 가까우므로 가역과정임을 예측할 수 있다. 그리고 환산계수값들은 착물 종류에 따라 5.83×10^{-6} 에서 6.90×10^{-6} 의 범위이며 특히 아세틸아세톤의 용매화 현상이 없

Table 3. Diffusion current constant of thorium(IV) complexes with crown ethers at 25.0°C, concentration of complexes=1.0×10⁻³M, TEAP concentration=0.15M, m=1.56×10⁻³g/s

ligand	complex	i^a (μ A)	n	D
12-C-4	[ThL ₂ (H ₂ O)](NO ₃) ₄	1.71	0.94	5.83×10 ⁻⁶
15-C-5	[Th ₂ L ₃ (H ₂ O) ₂]·2(NO ₃) ₄	1.86	0.98	6.90×10 ⁻⁶
18-C-6	[ThL(C ₅ H ₈ O ₂)(H ₂ O)](NO ₃) ₄	1.76	0.99	6.17×10 ⁻⁶
Dicyclo-hexano	[ThL(H ₂ O) ₃](NO ₃) ₄	1.71	0.95	5.83×10 ⁻⁶
18-C-6	[ThL(H ₂ O) ₃](NO ₃) ₄	1.73	0.95	5.97×10 ⁻⁶

^a $I = i_d / \text{cm}^2 / 32^{1/6}$.

Table 4. Polarographic data

ligand	complex	log plot slop	$E_{1/2}$ (E vs. SCE)	R^a
		$\Delta V / \Delta \left(\log \frac{i}{i_d - i} \right)$ (mV)		
12-C-4	[ThL ₂ (H ₂ O)](NO ₃) ₄	55.8	-1.44	2.30
15-C-5	[Th ₂ L ₃ (H ₂ O) ₂]·2(NO ₃) ₄	57.8	-1.49	2.54
18-C-6	[ThL(C ₅ H ₈ O ₂)(H ₂ O)](NO ₃) ₄	58.7	-1.44	2.83
Dicyclo-hexano	[ThL(H ₂ O) ₃](NO ₃) ₄	56.4	-1.49	2.29
18-C-6	[ThL(H ₂ O) ₃](NO ₃) ₄	56.1	-1.49	2.33

^a $R = i_p / n i^{1/2}$.

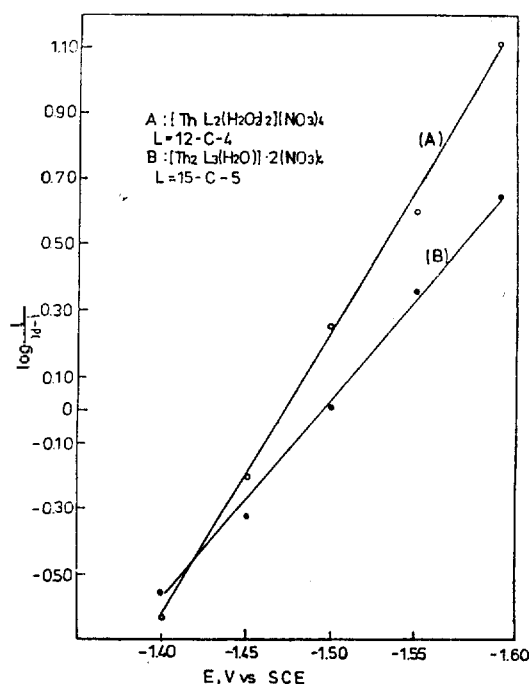


Fig. 5. Log plot examination of the first wave in 0.15M-TEAP-DMSO at 25.0°C.

는 15-crown-5 착물에서 가장 높은 확산계수값을 가진다. 용매화가 일어나지 않은 12-crown-4와 15-crown-5를 가지는 질산토륨(IV) 착물의 가전위 변화에 대한 $\log \frac{i}{i_d - i}$ 값을 도식한 결과는 Fig. 5와 같다.

Fig. 5의 도식 결과는 좋은 직선 관계를 보여주는 것으로 보아 이 환원과정은 가역적임을 알 수 있다.

crown ether 들을 리간드로 한 Th(IV) 착물들에 대한 폴라로그래프를 분석한 결과는 Table 4와 같다.

Fig. 5와 같은 방법으로 도식한 결과 각 폴라로그래프의 가전위에 대한 $\log \frac{i}{i_d - i}$ 값의 기울기는 착물종에 따라 55.8~58.7 mV 범위를 가진다.

이 값들은 1전자 반응에 대한 Nernstian 기울기 이론값 59.2 mV와 거의 일치하므로 이 환원과는 1전자 환원단계임이 분명하다. 그리고 이 환원과는 착물종에 따라 반파전위 $E_{1/2}$ 값은 -1.44~1.49 V의 전위를 가진다. 모든 착물에

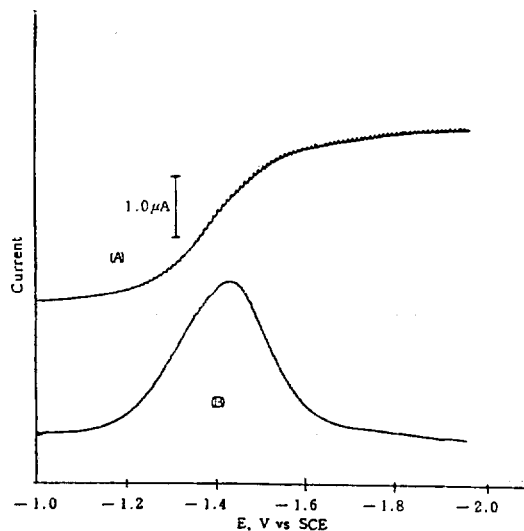


Fig. 6. Polarograms for complex of $(ThL)(NO_3)_4$ in $0.15M$ -TEAP-DMSO (complex)= $1.09mM$, $L=18$ -crown-6 A:DC polarogram, B:D-pulse polarogram, Amplitude of B= $50mV$.

대한 D-펄스 플라로그래의 피크 전류값은 착물 중에 따라 $2.29 \sim 2.54 \mu A$ 로 관측되었다. 이 값들은 직류 플라로그래의 확산 전류값과 일치하였다.

이상의 플라로그래 분석 결과에서 모든 착물들은 1 전자 1 단계 환원반응 과정을 거치어 $-1.8V$ 이상에서 수소환원파인 극대 전류파를 발생하였다. 이와 같은 사실로 보아 모든 착물들은 1가 양이온의 착체인 $Th_n(H_2O)_{1-3}L_n(NO_3)_3^+$ ($n=1, 2, 3$) (L :crown ether)이나 $Th(H_2O)_{1-2}L(CH_3COCH_2COCH_3)(NO_3)_3^+$ 중의 Th(IV)가 Th(III)으로 1 전자 1 단계 환원가역과정을 나타내며 $-1.8V$ 이상에서는 착이온중의 물분자가 반양성자성 용매중에서 분해하여 H^+ 을 방출하면서 수소기체를 발생하는 환원과정으로 볼 수 있다. 그리고 어떠한 전위에 있어서도 1개이상의 환원파는 나타나지 않았으므로 Th^{4+} 자체는 전극상에서 석출하지 않았다. 이러한 결과들은 Heyrovsky³ 나 Shinagawa⁷ 의 질산토륨(IV)의 실험결과와 잘 일치한다. $-1.8V$ 이상에서 얻어지는 수소환원파가 착물의 분해에 의한 것인지를 알아보기 위하여 Fig. 3에 사용한 착물을 $170^\circ C$ 로 진공건조기에서 24시간 이상 보관한 다음

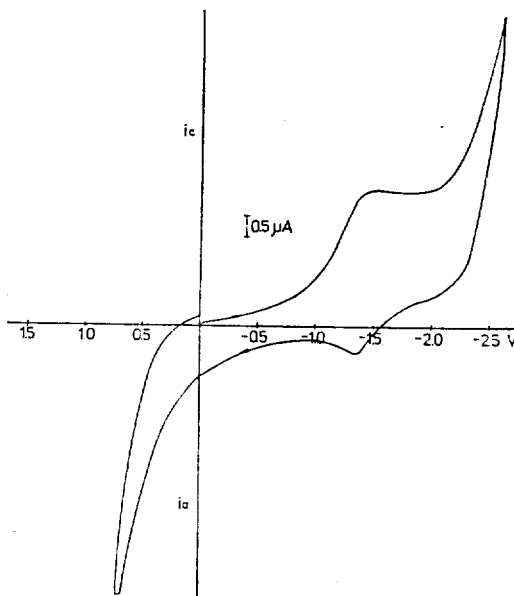


Fig. 7. Cyclic voltammogram of thorium(IV) complex with 12-crown-4 ligand in $0.1M$ -TEAP(IV)-DMSO (complex): $1mM$, scan rate: $0.35v/s$.

P_4O_{10} 이 들어있는 진공데시케이터 속에서 실온으로 식힌 후 Fig. 3의 실험조건으로 플라로그래를 얻은 결과는 Fig. 6과 같다.

Fig. 6에서 보면 가전위 $-1.8V$ 이상에서는 아무런 변화가 없었다. 이런 사실로 보아 모든 착물중에 들어있는 물분자는 $-1.8V$ 이상에서 분해하여 착물구조가 바뀌어지고 H^+ 이 방출되어 수소기체로 환원됨을 확인할 수 있었다.

Cyclic voltammogram 측정

플라로그래에서 확인한 각 착물들에 대한 1 전자 환원반응의 가역과정을 다시 확인하기 위하여 분석한 각 착물의 cyclic voltammogram 을 대표적으로 Fig. 7에 실었다.

각 착물의 cyclic voltammogram 은 지지 전해질 TEAP 농도 $0.1M$, 착물농도 $1mM$ 을 DMSO 용매중에 녹여 $25^\circ C$ 에서 주사속도 $0.35v/s$ 의 실험조건으로 측정하였다.

Th(IV)-crown ether 수화물 착물의 반과전위는 착물중에 따라 1.426 , 1.431 , 1.443 및 $1.439V$ 를 가진다. 이 반과전위에서 일어나는 산화-환원피크는 확산 지배적인 1 전자 가역

Table 5. Cyclic voltammetry data for thorium complexes with crown ethers in 0.15M, TEAP-DMSO(complex) = 1.07mM, scan rate: 0.35v/s

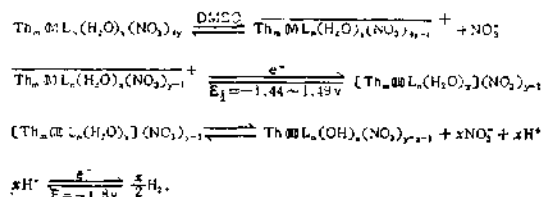
ligand(L)	complex	-E _{pc} (V)	-E _{pa} (V)	i _{pc} (μA)	ΔE(mV)
12-C-4	[ThL(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₄	1.46	1.392	3.00	69
15-C-5	[Th ₂ L ₂ (H ₂ O) ₂]·2(NO ₃) ₄	1.460	1.403	3.25	65
18-C-6	[ThL(H ₂ O) ₃](NO ₃) ₄	1.475	1.411	3.25	64
Dicyclo-hexano 18-C-6	[ThL(C ₆ H ₈ O ₂)(H ₂ O)](NO ₃) ₄	1.447	1.382	3.35	65
	[ThL(H ₂ O) ₃](NO ₃) ₄	1.472	1.407	3.26	65

반응으로 Th(IV)/Th(III) 쌍에 해당된다.

토륨(IV)-crown ether 수화물 착물들에 대한 cyclic voltammogram 을 분석한 자료는 Table 5 와 같다.

Table 5 에서 ΔE[-E_{pa}-(-E_{pc})] 값은 착물종 에 따라 69~64 mV 값을 가진다. 이 값은 1 전자 가역반응의 이론값 59.2 mV 와 거의 일치하므로 이 착물들은 DMSO 용매중에서 1 전자 가역반응을 하는 착물의 메카니즘으로 진단할 수 있으며 이 결과는 폴라로그래피의 분석결과와 잘 일치한다.

이상의 실험결과들을 종합해보면 DMSO 용매 중에서 다음과 같은 전극반응 메카니즘을 얻을 수 있다.



인용문헌

- I. M. Kolthoff and J. F. Coezee, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 870 (1957).
- Ibid., 1852(1957).
- J. Heyrovsky and Nejedly, *Collection Czechoslov. Chem. Comm.*, **3**, 126(1931); *Chem. News*, **142**, 193 (1931).
- Kazuyoshi Hagiwara, *Review of Polarography*, **15**, 12(1968).
- Seizo Misumi, *Review of Polarography*, **7**, 4, 156 (1960).
- Shiro Yoshizawa, *Review of Polarography*, **7**, 4, 84 (1960).
- M. Shinagawa and H. Nezu, *Review of Polarography*, **12**, 150 (1965).
- C. H. Braunstein, A. D. Baker, T. C. Thomas, and H. D. Gafney, *Inorg. Chem.*, **23**, 857 (1984).
- K. M. Kodish, C. L. Yao, J. E. Anderson, and P. Cocolios, *Inorg. Chem.*, **24**, 4515 (1985).
- R. R. Gagne, R. P. Kreh, and J. A. Dodge, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6917 (1979).
- R. L. Lintvedt, G. Ranger, and B. A. Schoenfelner, *Inorg. Chem.*, **23**, 6 (1984).
- R. M. Nielson and S. Wherland, *Inorg. Chem.*, **23**, 1338 (1984).
- W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
- A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, New York, 153 (1980).
- Toyoshi Nagai and Shigeo Tsurubo, *Review of Polarography*, **13**, 121 (1966).
- P. Zuman, "Organic Polarographic Analysis", Pergamon, London **24** (1964).