

## 한자리 리간드를 포함하는 트랜스비스(에틸렌디아민) 코발트(III) 이온의 전극 환원반응

黃正儀·鄭倬在·李在德\*<sup>1</sup>

경북대학교 자연과학대학 화학과

\*동아대학교 자연과학대학 화학과

(1988, 10, 4 접수)

## Electrochemical Reduction for *trans*-Complexes of Cobalt(III) with Bis(ethylenediamine) and Monodendate Ligands

Jung-Ui Hwang, Jong-Jae Chung, and Jae-Duck Lee\*<sup>1</sup>

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

\*Department of Chemistry, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

(Received October 4, 1988)

**요 약.** *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>n</sub>의 전극환원 반응메카니즘(X: 시아나이드, 니트라이트, 암모니아, 그리고 이소티오시아네이트)을 순환전압전류법 및 폴라로그래피법으로 조사하였다. 수은전극일 때 Co(III) 상태에서 Co(II) 상태로 되는 확산지배적인 1전자 비가역반응 이후에 착물의 분광화학적 흡수파수가 큰 시아나이드가 배워진 착물은(en), CN<sup>-</sup>가 해리되지 않았으며 전극반응 생성물이 전극에 흡착되었고 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>는 해리되었다. 그 후 모든 Co(II) 착물상태가 금속상태로 2전자 비가역 과정으로 환원되면서(en)이 해리되었다. 수은전극에서 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>가 배워진 착물은 ECE 반응기구이며 전극환원 후 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>가 해리되는 속도가 57~100 m sec 이상으로 측정되었다. 탄소전극일 때 이들 착물의 첫단계 환원은 확산지배적인 1전자 비가역 과정이며 분광학적 흡수파수가 증가할 때 환원 피크전위(-E<sub>p</sub>)가 증가하였다.

**ABSTRACT.** Electrochemical reductions of *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>n</sub> (where X is cyanide, nitrite, ammonia, and isothiocyanate) were investigated by cyclic voltammetry and polarography at mercury and glassy carbon electrode. *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> was reduced to Co(II) complex followed by adsorption to the mercury electrode. Cyanide ion was not released from the reduced Co(II) complex but the cyanide and(en) were released after the reduction to metallic cobalt. The other complexes except *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> were reduced to cobalt(II) complexes followed by release of monodendate ligand, and(en) was released at the reduction step to metallic cobalt. *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> was reduced to cobalt(II) complex, and NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ion was released followed by electroreduction through ECE mechanism at pH 2. On glassy carbon electrode, all complexes of Co(III) were reduced to Co(II) complexes with irreversible one-electron diffusion controlled reaction in which(en) was not released at this step. Increasing absorption wave number of complexes caused to negative shift of peak potential.

### 서 론

코발트 금속이온의 전극 환원반응<sup>1,2</sup>과 아민류의 리간드가 배워진 착물의 전극 환원반응<sup>3-7</sup>에 대해서는 많이 연구되었지만, 두 종류 이상의 리간드로 된 코발트착물의 전기화학적 반응은 리간드의

구성에 따라 다양하기 때문에 계속하여 연구대상 이 되고 있다.

Willis 등<sup>8</sup>은 코발트이온에 암모니아가 배워지고 남은 배워자리에 다른 종류의 한자리 배워자가 결합된 Co(III) 착물이 Co(II) 착물로 환원된 후 분해되어 [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>로 됨을 보고하였으며

Maki 등<sup>10</sup>도 유사한 제안을 하였다. Haltzclaw 등<sup>10</sup>은 음이온인 배위자가 다른 종류의 배위자와 시스형일 경우 트란스형 착물보다 더 양의 전위에서 환원되며 Co(III) 착물에서 Co(II) 착물로 환원될 때 폴라로그래프는 두개의 환원파를 나타내며 이는 환원생성물의 한 배위자가 해리되어 물분자와 평형을 이루기 때문이라고 하였다. Zutshi 등<sup>11</sup>은 피리딘류와 할로겐화 이온이 혼성 배워된 착물에서 비수용매와 물의 조성변화에 따른 전극반응 속도를 조사하였고 Vlček 등<sup>12,13</sup>은  $[Co(NH_3)_5X]$ 에서 X의 전하수가 같을 경우 X의 변화에 따른 분광학적 흡수 피크의 파수와 전극반응의 반파 전위가 비례한다고 하였으며 Hohokabe 등<sup>14</sup>도 한 자리 리간드가 결합된 cobaloxime 착물의 전하이동 흡수파수와 반파전위 사이에 직선관계가 성립됨을 보고하였다.

지금까지 보고된 바에 의하면 암모니아가 배워된 Co(III) 착물은 환원되면 불안정하여 곧 분해되므로 전위주사 속도가 느린 폴라로그래피법으로 혼성 리간드중 어느 리간드가 어떤 환원단계에서 해리되는지를 알아내기 곤란하였다. 본 연구는  $trans-[Co(en)_2X_2](ClO_4)_n$ 를(여기서 X는  $CN^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NH_3$ , 그리고  $NCS^-$ 임) 수은전극과 탄소전극을 사용하여 순환전압전류법과 폴라로그래피법으로 한자리 리간드의 종류에 따라 환원반응중 어느 단계에서 어떤 배위자가 해리되는지를 조사하고 전극 반응메카니즘을 규명하고자 하였다.

## 실 험

**시 약.**  $trans-[Co(en)_2(CN)_2]ClO_4$ 의 합성은 Muto 등<sup>15</sup>의 방법으로,  $trans-[Co(en)_2(NO_2)_2]ClO_4$ 는 Holtzclaw 등<sup>16</sup>의 방법으로,  $trans-[Co(en)_2(NH_3)_2](ClO_4)_3$ 와  $trans-[Co(en)_2(NCS)_2]ClO_4$ 는 Werner의 방법<sup>17</sup>으로 합성하였으며 합성된 착물이 질산염 치오시안산염일 경우 그 염을 0.1M HClO<sub>4</sub> 수용액에 녹이고 NaClO<sub>4</sub> 포화용액을 가해 침전시키고 재결정하여 진공건조시켰다. 합성된 시료는 KOH를 가해 분해시키고 HCl을 가한 후 EDTA 표준용액으로 적정하여 Co를 정량하고 CHN 원소분석과 IR 및 NMR 스펙트럼<sup>18,19</sup>로 확인하였다. 지지전해질로 사용한 TEAP(tetraethylammonium perchlorate)는 Kolthoff 등<sup>19</sup>의 방법으로 합성하여 에탄올로 재결

정한 후 진공 건조시켰고, 질소는 시판 고순도 질소를 ammonium metavanadate와 아연아말감의 염산 용액층을 통과시켜 산소를 제거하고 진한 황산, 실리카겔, 오산화인, 실리카겔, 시료용매를 차례로 통과시킨 후 사용하였다. 그 이외의 시약은 Fuluka 특급품을 정제하지 않고 사용하였으며 증류수는 3차 증류한 것이었다.

**기기 및 전극.** 순환전압전류법 및 전기량법은 Princeton Applied Research(PAR) Model 173 Potentiostat에 전류-전압 변화기가 포함된 Model 179 Digital Coulometer가 붙은 장치이며 작업전극과 기준 전극간의 저항에 의한 전압강하를 보상하는 기능이 부착된 것이었다. 입력전위의 빠른 변화는 PAR Model 175 Universal Programmer, 기록계는 Houston Series 2000 X-Y Recorder, 400 mV/sec 이상에서는 Philips Model 3233 CRO와 사진기를 사용하였다. 폴라로그래프는 PAR 174 A Polarography와 1747 Drop timer를 사용하였다. 전해용기는 3전극계로서 기준전극은 NaCl 포화수용액을 사용한 칼로멜 전극(NaCl-SCE) 이었으며 대조전극은 백금선, 작업전극은 고정수은방울전극(HMDE)로서 Metrohm 6.0335와 Merck계 특급수은, glassy carbon 전극으로서 Metrohm RDE 628을 사용하였으며 전극면적은 각각 0.014 cm<sup>2</sup>, 0.071 cm<sup>2</sup> 이었다. 시료의 확인에 쓰인 IR, UV 및 NMR은 각각 Perkin-Elmer 683, Shimadzu UV-240, Varian EM-360 A 이었고 원소분석은 Perkin-Elmer 240 CHN 분석계를 사용하였다.

**전기화학적 측정.** 지지전해질은 0.1 M TEAP 수용액을 조제하여 blank test한 후 사용하였으며 시료는 측정 직전에  $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} M$ 로 조제하여 10 ml의 전해용기에 가하고 질소기체를 시료용액에 15분 동안 통과시킨 후 측정시에는 용액이 질소기류하에 있게 하였다. 탄소 작업전극 표면은 매 측정 직전에 600 mesh 알루미나로 가볍게 연마하고 증류수로 세척, 건조 후 사용하였으며 시료의 환원 피크전위는  $\pm 2 mV$  범위의 재현성을 보였다. 전해용기는 물자켓이 부착된 것으로  $\pm 0.1^\circ C$ 로 온도를 일정하게 유지시켰다.

## 결과 및 고찰

순환전압전류곡선과 폴라로그래프. 수은전극에

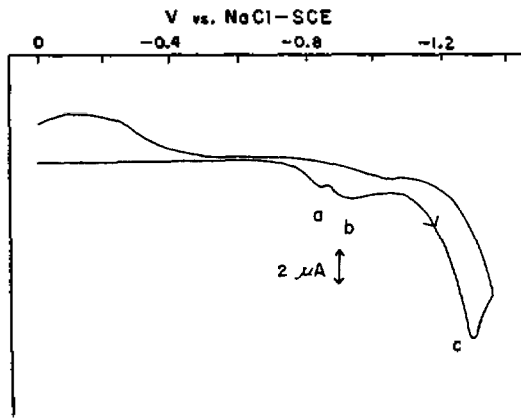


Fig. 1. Cyclic voltammogram of  $1 \times 10^{-3} M$ ,  $trans-[Co(en)_2(CN)_2]ClO_4$  aqueous solution containing  $0.1 M$  TEAP on HMDE at  $25^\circ C$ , scan rate  $100 mV \cdot s^{-1}$ .

서  $trans-[Co(en)_2(CN)_2]ClO_4$ 를 NaCl-SCE 기준전극에 대해서 0 V로부터 -1.35 V까지, 전위주사 속도  $100 mV/sec$ 로 그린 순환전압전류곡선을 Fig. 1에 나타냈다. -0.84 V에서 작은 환원피이크(a)가 발생되며 -0.91 V에서 두번째 피이크(b)가 주피이크로 생성되며 -1.27 V에서 셋째 피이크(c)가 큰 전류값으로 나타났다. 이 세개의 피이크 중 피이크(a)는 시료의 환원에 의한 것이 아니고 피이크(b)는 Co(III) 착물이 Co(II) 착물로 환원되는 것이고 피이크(c)는 Co 금속상태로 환원될 때의 피이크로 각각 가정하고 각 피이크를 다음과 같이 조사하였다. 우선 0 V에서 -1.05 V까지 주사하고 -1.05 V에서 전위를 5분 동안 유지시킨 다음, 전위를 곧 0 V로 주사하면 산화반응 피이크가 생성되지 않으며 연속해서 -1.35 V까지 2차 순환주사하면 -0.34 V에서 새로운 환원피이크가 보이고 피이크(a)는 사라지며 피이크(b)와 피이크(c)만 남았다. 이 새로 나타난 환원피이크는  $CN^-$ 의 환원피이크인지 확인하기 위해 새로운 시료용액에 먼저 KCN 수용액을 미소량 첨가한 다음 0 V에서 -0.6 V까지 주사하면 -0.34 V에서 환원피이크<sup>20</sup>가 발생되고 양전위로 주사시 -0.28 V에서 산화피이크가 발생되므로  $CN^-$ 은 Co(III) 착물의 환원피이크(b) 이후가 아니고 피이크(c) 이후에 해리됨을 확인하였다.

한편, 시료용액에 두 방울의 페놀프탈레인 지시약을 가하고 피이크(b) 이후까지의 전위(-1.05 V)를 5분간 가해도 전극표면 주위의 용액이 무색이었으나 피이크(c) 이후의 전위(-1.3 V)를 5분

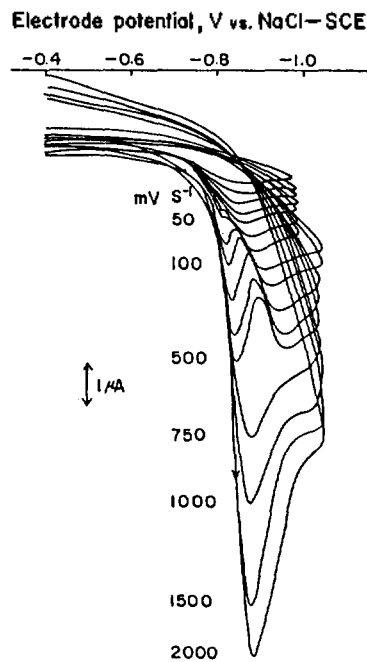


Fig. 2. Cyclic voltammograms of  $1 \times 10^{-3} M$ ,  $trans-[Co(en)_2(CN)_2]ClO_4$  in  $0.1 M$  TEAP aqueous solution with various scan rate at HMDE,  $25^\circ C$ .

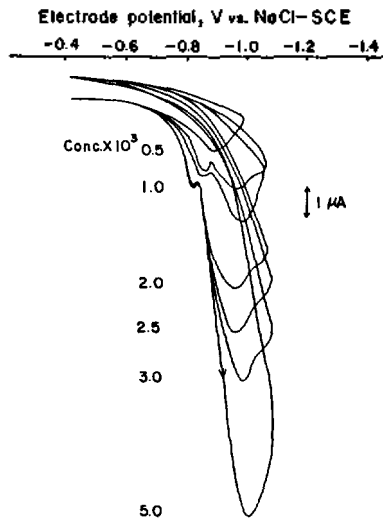


Fig. 3. Cyclic voltammograms for various concentration of  $trans-[Co(en)_2(CN)_2]ClO_4$  in  $0.1 M$  TEAP aqueous solution at HMDE,  $25^\circ C$  with scan rate  $100 mV \cdot s^{-1}$ .

간 가했을 때 용액은 붉은 색으로 변하므로 에틸렌디아민이 착물로부터 해리되는 것을 알았다.

피이크(a)의 성질을 알아보기 위해 0 V에서 -1.05 V까지 주사속도 변화에 따른 것과 시료농도 변화에 따른 순환전압전류곡선을 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타냈다. 주사속도  $30 mV/sec$  이전에는

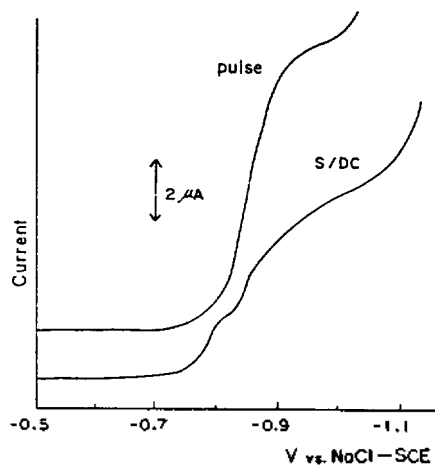


Fig. 4. Pluse and sampled DC polarograms of  $1 \times 10^{-3} M$   $trans-[Co(en)_2(CN)_2]ClO_4$  in  $0.1 M$  TEAP aqueous solution at  $25^\circ C$ , at drop time 2 sec.

피이크(a)가 보이지 않고 피이크(b)만 나타나지만 그보다 주사속도가 더 빠르면 피이크(a)가 생성되며 그 증가속도는 피이크(b)의 증가속도보다 커지고 피이크(b)의 피이크 전류함수  $i_p v^{-1/2}$ 의 값은 증가되지 않았다( $i_p$ 는 피이크 전류  $v$ 는 전위주사 속도). 또 두 피이크 간격은 크게 벌어져서  $500 mV/sec$ 에서는  $50 mV/sec$  경우보다 2배 정도 벌어지고  $2 V/sec$ 에서는 피이크(b)가 피이크(a)에 비해 거의 사라진 형태이었으므로 피이크(a)는 전극반응 생성물의 흡착피이크이고 피이크(b)는 시료의 전극 환원반응에 의한 주 피이크로 구별되었다. 이는 Shain 등<sup>21</sup>이 제안한 논의와 부합되었다. 그리고 시료농도가  $5.0 \times 10^{-4} M$ 일 때 피이크(a)는 보이지 않고 피이크(b)가 약간 양의 전위쪽으로 이동된 모양이었다. 농도를  $1.0 \times 10^{-3}$ 에서

Table 1. Cyclic voltammetric data for  $1 \times 10^{-3} M trans-[Co(en)_2X_2]ClO_4$  in  $0.1 M$  TEAP aqueous solution at  $25^\circ C$

Compound X	Scan rate $mV \cdot s^{-1}$	Electrode					
		HMDE			Glassy carbon		
		$-E_p, mV$	$i_p, \mu A$	$i_p v^{-1/2}$	$-E_p, mV$	$i_p, \mu A$	$i_p v^{-1/2}$
CN <sup>-</sup>	20				1003	5.50	1.23
	50				1032	8.57	1.21
	100				1053	11.76	1.18
	150				1056	13.92	1.14
	200				1083	16.32	1.15
	400				1090	22.40	1.12
	500				1109	27.54	1.09
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	20	440	1.16	0.26	735	5.20	1.16
	50	450	1.72	0.24	755	7.81	1.10
	100	461	2.43	0.24	765	10.55	1.06
	150	470	2.86	0.23	755	12.91	1.05
	200	474	3.31	0.23	780	14.19	1.00
	400	487	4.48	0.23	794	20.24	1.01
	500	474	4.91	0.23	798	21.30	1.00
NH <sub>3</sub>	20	442	1.12	0.25	477	8.45	1.89
	50	469	1.88	0.26	498	13.78	1.95
	100	484	2.40	0.24	513	18.60	1.86
	150	491	3.00	0.24	520	22.50	1.84
	200	499	3.50	0.24	527	26.10	1.85
	400	518	4.76	0.24	543	36.70	1.84
	500	532	5.32	0.24	550	40.50	1.81
NCS <sup>-</sup>	20				482	6.95	1.55
	50				487	9.23	1.30
	100				505	12.84	1.28
	150				513	14.58	1.19
	200				520	17.06	1.21
	400				539	24.35	1.22
	500				545	29.30	1.31

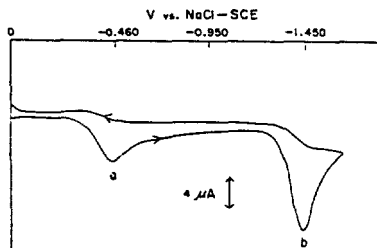


Fig. 5. Cyclic voltammogram of  $1 \times 10^{-3} M$   $trans-[Co(en)_2(NO_2)_2]ClO_4$  aqueous solution containing  $0.1 M$  TEAP at HMDE at  $25^\circ C$ , scan rate  $100 mV \cdot s^{-1}$ .

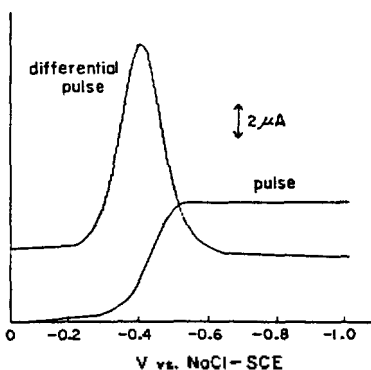


Fig. 6. Pulse and differential pulse polarograms of  $1 \times 10^{-3} M$   $trans-[Co(en)_2(NO_2)_2]ClO_4$  in  $0.1 M$  TEAP aqueous solution at  $25^\circ C$ .

$5.0 \times 10^{-3} M$ 까지 변화시킬 때 피이크(a)의  $i_p$ 는  $-0.84 V \sim -0.86 V$ 에서 일정 값으로 유지되지만 피이크(b)는 농도증가에 따라 직선성으로 증가하였으므로 피이크(a)는 시료중에 포함된 전극 반응물질이 아니고 시료의 첫단계 환원생성물의 흡착피이크로 해석된다.

피이크(a)가 흡착피이크임을 플라로로그래프로 확인한 것을 Fig. 4에 나타냈다.  $10^{-3} M$ 의 시료를  $-1.1 V$ 까지 환원시킨 펄스플라로그래프에서 반파전위,  $E_{1/2}$ 이  $-0.85 V$ 에서 깨끗한 1단계의 파가 얻어졌으나, sampled current 플라로그래프(S/DC)에서는 2단계 파로 나타났다. 이는 펄스플라로그래프에서는 매 수온방울 낙하직전 57 msec 동안만 전압을 가했으므로 전극환원 생성물이 전극 표면에 흡착 포화되지 못한 때문이며 S/DC에서는 방울수명 동안 계속 전압이 가해지므로 전극반응 생성물이 전극에 흡착 포화되므로 pre-wave가 나타남을 알았다.

탄소전극에서  $-1.3 V$ 까지 순환전압전류곡선을 그렸을 때 한개의 환원피이크만 있었으며 산화피이크는 나타나지 않았다. 이 자료와 HMDE에서

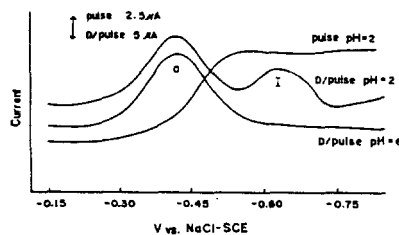


Fig. 7. Pulse and differential pulse polarograms of  $1 \times 10^{-3} M$   $trans-[Co(en)_2(NO_2)_2]ClO_4$  in  $0.1 M$  TEAP aqueous solution at  $25^\circ C$ .

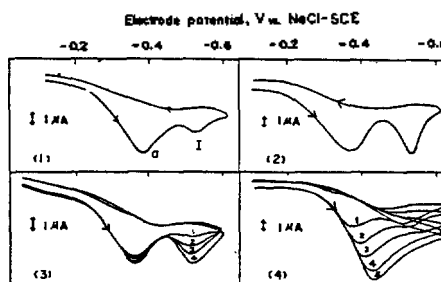


Fig. 8. Cyclic voltammograms of  $trans-[Co(en)_2(NO_2)_2]ClO_4$  in  $0.1 M$  TEAP,  $pH = 2$  aqueous solutions in HMDE. (1):  $100 mV \cdot s^{-1}$ ,  $25^\circ C$  (2): (1) in the presence of  $10^{-3} M NaNO_2$  (3):  $100 mV \cdot s^{-1}$ , 1:  $15^\circ C$ , 2:  $25^\circ C$  3:  $35^\circ C$ , 4:  $45^\circ C$  (4): Scan rate; 1:  $20 mV \cdot s^{-1}$ , 2:  $100 mV \cdot s^{-1}$ ; 200  $mV \cdot s^{-1}$ , 4:  $300 mV \cdot s^{-1}$ , 5:  $500 mV \cdot s^{-1}$ .

첫 피이크의 자료를 Table 1에 수록하였다.

$trans-[Co(en)_2(NO_2)_2]ClO_4$ 의 수온전극에서 환원반응은 Fig. 5와 같은 순환전압 전류곡선(CV)으로 일어나며,  $25^\circ C$   $100 mV/sec$  일 때  $-460 mV$ 와  $-1425 mV$ 에서 첫 피이크(a), 둘째 피이크(b)가 각각 나타났다. 또 Fig. 6은 CV의 첫 피이크 영역의 미분 펄스플라로그래프(D/pulse)에서 1개의 피이크만 나타났다. 그러나 Holtzclaw 등에<sup>10</sup> 의하면  $0.1 M KCl$  지지 전해질과  $0.1\%$  메틸레드를 극대 억제제로 첨가한  $trans-[Co(en)_2(NO_2)_2]NO_3$  수용액은 2시간 정도 경과되면 가수분해되어 생성된 착물의 환원파가  $E_{1/2}$ 이  $-0.4 V$ 에서 나타나고 시료 자체는  $E_{1/2}$ 이  $-0.27 V$ 에서 환원된다고 보고하였다. 본 실험에서는 CV, 미분펄스 및 펄스플라로그래프에서 단일 피이크만 생성되므로 본 실험조건에서 시료는 가수분해되지 않는 것으로 믿어진다. 또 시료의 UV 스펙트럼을 시간 경과에 따라 조사하였지만 피이크 모양과 크기가 2시간 동안 불변이었다.

전극 환원반응의 어느 단계에서  $NO_2^-$ 가 해리되는지 알아보기 위해 다음과 같은 조사를 하였다.

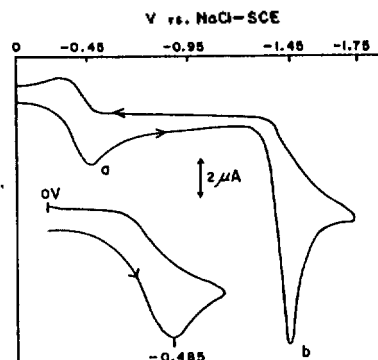


Fig. 9. Cyclic voltammograms of  $1 \times 10^{-3} M$   $trans-[Co(en)_2(NH_3)_2]ClO_4$  aqueous solution containing  $0.1 M$  TEAP at HMDE at  $25^\circ C$ , scan rate  $100 mV \cdot s^{-1}$ .

$NO_2^-$ 은 pH 2 부근에서만 전극에 활성이므로<sup>22,23</sup> 용액의 pH를  $HClO_4$ 로 조절하여 시료의 환원과를 조사하여 Fig. 7에 나타냈다. pH 2일 때 환원피크(a)보다 160 mV 더 음전위에서 새로운 피이크(I)이 생성되었다. 전해용기에  $NO_2^-$ 을 소량 첨가했을 때 피이크(I)의  $i_p$ 는 크게 증가하지만 피이크(a)는 영향받지 않았으므로(Fig. 8(2)) 피이크(I)은 시료의 첫 단계 환원생성물의 해리로 생성된  $NO_2^-$ 에 의한 것으로 생각된다. 그렇다면 그 해리가 온도에 크게 영향을 받기 때문에 온도를 변화시키면서 측정한 CV를 Fig. 8(3)에 나타냈다. 온도가 증가될 때 피이크(a)는 미소한 증가만 보이나 피이크(I)은 크게 증가하였다.  $NO_2^-$ 가 배워된 시료의 환원반응은 화학반응이 뒤따라며 그 화학반응 생성물이 전극반응하는 ECE 메커니즘으로 해석되었다.

그리고 착물이 해리되어  $NO_2^-$ 가 생성되는 속도를 측정하기 위하여 Fig. 8(4)에서 전위주사 속도에 따른 CV를 그렸다. 피이크(a)와 피이크(I)이 간격이 160 mV이었으며 주사속도 증가시 피이크(I)은 점차 감소하여  $25^\circ C$  1500 mV/sec 이상에서는 완전히 사라졌다. 그래서 착물의 환원생성물로부터  $NO_2^-$ 가 해리되어  $H^+$ 과 결합되어  $HNO_2$ 로 된 다음  $NO$ 와  $NO_3^-$ 로 disproportion 되어<sup>23</sup> 전극환원되기까지의 시간은 0.1초 이상으로 볼 수 있었다. 또 Fig. 7에서 미분 펄스볼타로그래프에 나타난 파가 펄스폭이 57 m sec인 펄스볼타로그래프에서 사라진 사실로 보아  $NO_2^-$ 으로 해리되어 전극에 검출될 때까지의 시간은 57 m sec 이상이었다.

페놀프탈레인 지시약으로 에틸렌디아민이 해리

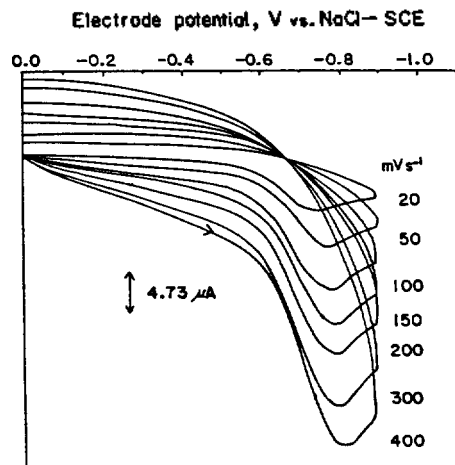


Fig. 10. Cyclic voltammograms of  $1 \times 10^{-3} M$   $trans-[Co(en)_2(NO_2)_2]ClO_4$  aqueous solution containing  $0.1 M$  TEAP at glassy carbon electrode with various scan rates at  $25^\circ C$ .

되는 피이크를 조사했을 때 환원피이크(b)에서 즉  $-1425 mV$ 에서 (en)이 해리됨을 확인하였다.  $[Co(en)_3]^{3+}$  착물의 수은전극에서 환원반응은 (en)이나  $NH_3$ 가 과량 존재하지 않을 경우  $[Co(en)_3]^{2+}$ 로 환원된 후  $[Co(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$ ,  $[Co(en)(H_2O)_4]^{2+}$ , 그리고  $Co(aq)$ 와 해리평형을 유지한다고 보고된 사실<sup>9</sup>과 상이하였다.

$trans-[Co(en)_2(NH_3)_2](ClO_4)_3$ 의 CV를 Fig. 9에 나타냈다. 첫째 환원피이크(a)까지만 주사하면 환원피이크만 있고 산화피이크는 없지만 둘째 피이크(b)까지 주사하면 첫 피이크(a)가  $-0.485 V$ 에서 피이크(b)가  $-1.450 V$ 에서 나타났으며 피이크(a)의 환원피이크에 대응되는 산화피이크가  $-0.33 V$ 에서 나타났으며 이때 산화피이크 전류와 환원피이크 전류비가 1에 가까운 값으로 가역성이 증가되었다.

Latinen 등<sup>3</sup>과 Bartelt 등<sup>7</sup>도  $NH_3$ 나 (en)이 과량 존재하면  $Co(III)$  착물은 가역적으로 환원됨을 보고한 바 있다. 앞의 실험과 같이 페놀프탈레인 지시약으로 조사한 결과와 앞선 실험결과로 보아  $NH_3$ 는 첫 단계 환원이후에 해리되고 (en)은 둘째 단계 환원이후에 해리됨을 알 수 있었다.

$trans-[Co(en)_2(NCS)_2]ClO_4$ 는 수은전극에서 CV의 환원피이크가 재현성이 없고 피이크 모양도 복잡한 형태의 것으로 자세한 조사를 하지 않았다. Wilkins 등<sup>24</sup>에 의하면 이 착물은 pH 6.5,  $80^\circ C$  수용액에서 50% 가수분해하려면 20시간이



Fig. 11. Variation of current with time during drop life of DME 1mM  $trans-[Co(en)_2(CN)_2]ClO_4$ , 0.1M TEAP at 25 °C, at -0.95V vs. NaCl SCE. Drop time, 2 sec.  $1\mu A/div$ .

소요된다고 보고하였다. 시료용액의 UV 흡수스펙트럼은 510, 315 nm에서 흡수피크가 보였으며 본 실험조건에서 시간경과에 따른 변화는 없었다. 그러나 UV 셀에 수은을 5방울 넣고 시료용액과 교반 후 측정된 흡수피크는 315 nm의 것이 295 nm로 이동하였다. 즉 수은 존재하에서 시료는 NCS<sup>-</sup>가 물분자로 치환되는 반응이 진행되는 것으로 생각되었다. 한편 본 실험조건에서 사용된 다른 모든 시료는 시간에 따른 UV 흡수피크가 불변이었다.

탄소전극에서 0V로부터 -1.5V까지 CV는  $[Co(en)_2X_2]ClO_4$  (X: CN<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>, 그리고 NCS<sup>-</sup>)에서 모두 한개의 환원피크만 생성되고 산화피크는 없었으며 그 중에서 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>가 배위된 착물의 CV를 Fig. 10에 나타내었다. 이때도 수은전극과 같은 방법으로 페놀프탈레인 지시약을 이용하여 첫 단계에서 (en)이 해리되지 않음을 알았다.

**전극반응의 형태.** 환원반응의 첫 단계 전극반응 형태를 알아보기 위해 폴라로그래를 조사하였다.  $trans-[Co(en)_2(CN)_2]ClO_4$ 의 환원에서 적하 수은전극(DME)의 각 방울 생성부터 시간의 경과에 따른 전류값을 CRO로 측정된 모양은 (Fig. 11) 방울 생성초기에는 전류가 급하게 증가하다가 그 후 약간 감소한 다음 재차 증가되는 모양이었으며 생성물의 흡착으로 해석되었다. 이는 Delahay<sup>25,26</sup>의 논의와 일치하는 형태이었다.  $trans-[Co(en)_2X_2]$  (X: NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>)는 DME의 수은주 높이의 평방근,  $h_1^2$ 에 대한 한계전류,  $i_d$  비가 일정하였고 (Table 2) 온도계수는 각각 1.2, 1.3%이었으므로 반응성 전류나 촉매성 전

Table 2. DC polarographic  $i_d/h^{1/2}$  values at 1st wave of  $trans-[Co(en)_2(NO_2)_2]ClO_4$  and  $trans-[Co(en)_2(NH_3)_2](ClO_4)_3$  in 0.1M TEAP at 25 °C

h, cm	$[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$		$[Co(en)_2(NH_3)_2]^{3+}$	
	$i_d, \mu A$	$i_d/h^{1/2}$	$i_d, \mu A$	$i_d/h^{1/2}$
50	2.67	0.377	5.90	0.835
55	2.80	0.376	6.20	0.837
60	2.92	0.376	6.50	0.838
65	3.03	0.376	6.75	0.837
70	3.17	0.378	7.02	0.838

Table 3. Cathodic peak current and diffusion current for the variation of concentration in  $trans-[Co(en)_2X_2] \cdot (ClO_4)_n$

Compounds	Conc. $\times 10^3 M^a$	Electrode		
		Glassy carbon $i_p(\mu A)$	HMDE $i_p(\mu A)$	DME <sup>b</sup> $i_d(\mu A)$
$[Co(en)_2(CN)_2] \cdot ClO_4$	0.50	5.9	—	3.1
	0.75	9.0	—	4.6
	1.00	12.0	—	6.0
	1.50	18.0	—	—
	2.00	22.7	—	—
$[Co(en)_2(NO_2)_2] \cdot ClO_4$	0.50	5.0	1.1	3.3
	0.75	7.7	1.7	5.0
	1.00	10.0	2.3	6.7
	1.50	15.1	3.5	10.1
	2.00	20.2	4.6	13.4
$[Co(en)_2(NH_3)_2] \cdot (ClO_4)_3$	0.50	9.2	1.5	4.8
	0.75	14.0	2.4	7.4
	1.00	18.8	3.1	9.7
	1.50	28.1	4.7	14.6
	2.00	36.8	6.3	19.3
$[Co(en)_2(NCS)_2] \cdot ClO_4$	0.50	5.8	—	—
	0.75	8.5	—	—
	1.00	11.5	—	—
	1.50	17.3	—	—
	2.00	22.0	—	—

<sup>a</sup>With 0.1M TEAP supporting electrolyte. <sup>b</sup>Pulse polarogram by PAR 303 SMDE and 1747 Drop timer.

류가 없는 확산지배적 전극반응이었다. 뿐만 아니라 Table 3에서  $[Co(en)_2X_2]$ 의 시료농도를 X가 CN<sup>-</sup>일 때  $1.0 \times 10^{-3} M$  이하에서와 X가 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>일 때  $0.5 \times 10^{-4} M$ 부터  $2.0 \times 10^{-3} M$ 까지에서 변화시킬 때 환원전류값과 잘 비례하였으며, 탄소전극에서 CV는 본 실험의 모든 시료가 농도와 환원전류값이 비례하였으므로 확산지배성이었다.

수은전극에서 첫째 환원피크에 대한 CV를 20

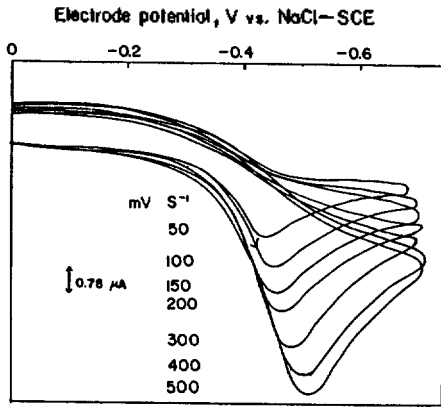


Fig. 12. Cyclic voltammograms of  $1 \times 10^{-3} M$   $trans-[Co(en)_2(NO_2)_2]ClO_4$  aqueous solution containing  $0.1 M$  TEAP at HMDE using various scan rates at  $25^\circ C$ .

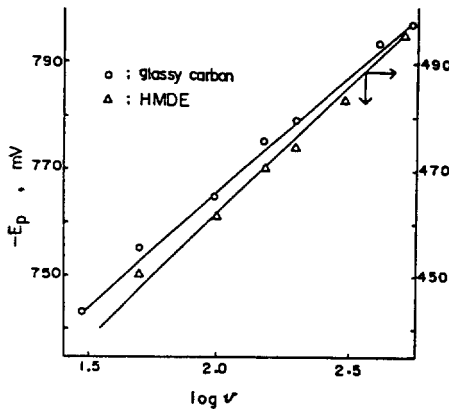


Fig. 13. Variation of cathodic peak potential  $E_p$  with  $\log v$  for  $1 \times 10^{-3} M$   $trans-[Co(en)_2(NO_2)_2]ClO_4$  in  $0.1 M$  TEAP aqueous solution at HMDE and glassy carbon electrode at  $25^\circ C$ .

mV/sec부터 2V/sec까지 주사속도 변화에 따라 조사하여 500mV/sec까지의 자료를 Table 1에 정리하였으며 그 중에서  $NO_2^-$ 가 배워된 착물의 CV를 Fig. 12에 나타냈다. 잔여전류(residual current)는 탄소전극이 수은전극보다 더 큰 값을 보였으며<sup>27</sup> 재현성은 좋은 편이었다. 전위주사 속도가 증가하면 피이크전위가 모든 시료에서 음전위로 이동하였고 전류값이 증가하며 재현성도 좋았으나  $CN^-$ 가 배워된 착물의 탄소전극에서  $E_p$ 의 재현성은  $\pm 20 mV$ 의 오차를 포함하였으므로 5회 측정하여 그 평균값을 사용하였다.

CV에서 전위주사 속도,  $v$ 의 대수값과  $E_p$ 의 관계를 비가역반응에 적용되는 다음 식 (1)에 따라 도시하였다<sup>28</sup>.

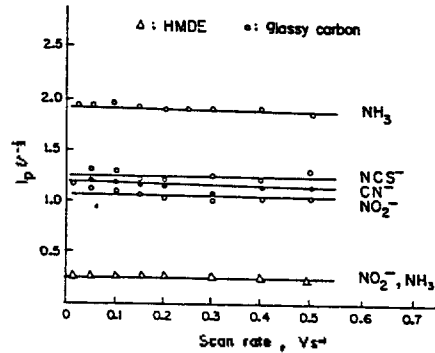


Fig. 14. Variation of peak current function with voltage scan rate for aqueous solution of the  $trans-[Co(en)_2 X_2(ClO_4)_n$  in HMDE and glassy carbon electrode at  $25^\circ C$ .

$$E_p = \frac{2.3RT}{2\alpha n_a F} \log v + \text{const} \quad (1)$$

여기서  $\alpha$ 는 전이계수,  $n_a$ 는 전극반응 관여전자수이다. 이때 기울기  $2.3RT/2\alpha n_a F$  값이  $25^\circ C$  수은 및 탄소전극 모두  $45 \sim 60 mV$  범위였으며 그 중  $NO_2^-$ 가 배워된 착물의 것을 Fig. 13에 나타냈다. 기울기가  $30 mV$  이상이므로 완전비가역(totally irreversible) 반응으로 해석된다<sup>28</sup>. Fig. 14에서 전위주사 속도변화에 대한  $i_p/v^{1/2}$  값을 도시했을 때 그 값이 일정하며 이 경우 피이크전류는 다음과 같은 관계식(2)<sup>28</sup>

$$i_p = 0.227 n F A C_0^* k' \exp\left[-\left(\frac{\alpha n_a F}{RT}\right)(E_p - E'')\right] \quad (2)$$

에 따라 전극면적  $A$ , 전극 반응물질의 농도  $C_0^*$ , 표준전극 반응속도 상수  $k'$ , 전극반응 전이계수  $\alpha$ , 그리고 피이크전위와 표준형식 전극전위  $E''$ 의 차이 값 등에 영향받으므로  $i_p/v^{1/2}$  값은 HMDE보다 전극면적이 더 넓은 탄소전극에서 크게 나타났으며 각 시료들간의 그 값도 차이가 있을 것으로 생각된다. Nicholson과 Shain의 전극반응 판별기준<sup>28</sup>에 따르면 반응성 및 촉매성 전류가 포함되지 않는 가역 또는 비가역 과정이며 본 실험에 환원피이크만 존재하고 산화피이크가 없으므로 비가역반응에 해당된다.

각 착물의 환원반응에 관여하는 전자수,  $n$ 는  $1.0 \times 10^{-3} M$ 의 시료 20 ml에 첫 단계의 확산전류가 발생하는 전위를 가하고 digital coulometer로 측정할 결과 1이며 수은전극에서  $-1.4 V$  부근에서 환원피이크의 관여전자수는 2이었다. 이상의 결과



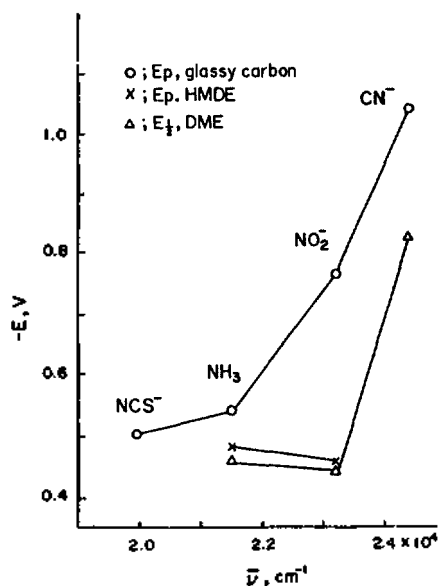
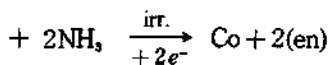
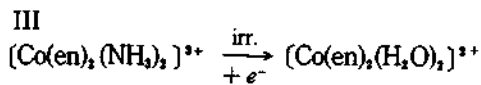
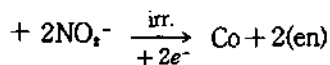
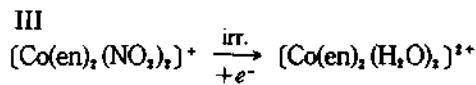
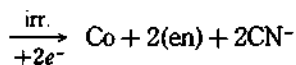
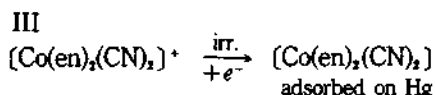


Fig. 15. Plot of cathodic peak potential and halfwave potential with absorption wave number of *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>n</sub> in 0.1M TEAP at HMDE and glassy carbon electrode at 25°C. (CV scan rate, 100mV·s<sup>-1</sup>)

로부터 수은전극에서 *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>n</sub>의 전극 환원반응의 메카니즘을 아래와 같이 제안하였다.



시료에서 한자리 배위자의 분광화학서열과 전극 환원반응성을 조사하기 위해 UV 흡수파수,  $\bar{\nu}$ 와 첫째 피크  $E_p$  및  $E_{1/2}$ 를 Fig. 15에 나타냈다. 수은전극에서 폴라로그래프의  $E_2$ 이 CV의  $E_p$ 보다 약 30mV 더 양의 전위로 나타났으며 NH<sub>3</sub>가 배워된 것은 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 배워된 것보다 흡수파수가 작음에도

불구하고 오히려 더 큰  $-E_p$ 값이었다. 이는 음전하를 갖지 않은 배위자는 단위 음하전인 경우보다 20mV 더 음전위였다는 보고<sup>13</sup>와 일치하였다. 탄소전극일 때 시료들의  $E_p$ 값은 수은전극일 때보다 더 음전위이며 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>가 배워된 착물의 경우는 그 차이값이 0.32V로 월등하게 큰 값이었다. 탄소전극에서  $\bar{\nu}$ 와  $-E_p$  및  $-E_{1/2}$ 의 관계는 좋은 직선성은 아니지만 비례하는 경향이었다.

### 인용문헌

- R. Brdicka, *Collection Czechoslov Chem. Comm.*, **2**, 489, 545 (1930); **2**, 396 (1931).
- (a) J. N. Gauer and N. K. Goswami, *Electrochim. Acta*, **15**, 519 (1970); (b) L. Meites, "Polarographic Technique," 2nd Ed., p. 623, Interscience, New York, U.S.A. 1965.
- H. A. Laitinen, J. C. Bailar, Jr., and H. F. Holtzclaw, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2999 (1948).
- (a) H. A. Laitinen, J. Frank, and P. Kivalo, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2865 (1953); (b) H. Bartelt and S. Landazury, *J. Electroanal. Chem.*, **22**, 105 (1969).
- K. H. Gayer and L. Woother, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1436 (1952).
- P. Kivalo, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2678 (1955).
- (a) H. Bartelt and S. Landazury, *J. Electroanal. Chem.*, **22**, 105 (1969); (b) H. Bartelt, *Electrochim. Acta*, **16**, 307 (1971).
- J. B. Willis, J. A. Friend, and D. P. Mellor, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1680 (1945).
- N. Maki, Y. Shimura, and R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **32**, 23 (1959).
- H. F. Holtzclaw, Jr. and D. P. Sheetz, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3053 (1953).
- K. Zutshi and B. Chakraborty, *Electrochim. Acta*, **21**, 901 (1976).
- A. A. Vlček, *Discuss. Farad. Soc.*, **26**, 164 (1958).
- A. A. Vlček, "Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds," p. 590~603, S. Kirshner, Ed., Machillan, New York, U.S.A. 1961.
- Y. Hohokabe and N. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1563 (1971).
- M. Muto, T. Baba, and H. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **41**, 2918 (1968).
- H. F. Holtzclaw, Jr., D. P. Sheetz, and B. D. McCarrty, "Inorganic Synthesis," Vol. 4, p. 176 179, John Wiley and Sons, New York, U.S.A.,

- 1953.
17. A. Werner, *Ann.* 351, 65 (1907).
18. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," 3rd Ed., p. 199-271. John Wiley and Sons, New York, U.S.A., 1978.
19. I. M. Kolthoff and J. F. Coetzee, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 870 (1957).
20. L. Meites, "Polarographic Techniques," 2nd Ed., p. 618, Interscience, New York, U.S.A., 1965.
21. R. H. Wopschall and I. Shain, *Anal. Chem.*, 39, 1514 (1967).
22. Princeton Applied Research, Analytical Instrument Division, Application Brief N-1, Princeton, U.S.A., 1976.
23. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, "Polarography," p. 555-539, Interscience, New York, U.S.A., 1965.
24. A. W. Adamson and R. G. Wilkins *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3379 (1954).
25. P. Delahay and I. Trachtenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2355 (1957).
26. H. W. Nurnberg and M. Von Stackelberg, *J. Electroanal. Chem.*, 4, 1 (1962).
27. H. E. Zittel and F. J. Miller, *Anal. Chem.*, 37, 200 (1965).
28. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, 36, 706 (1964).
29. R. J. Klingler and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 4790 (1980).