

한자리 배위자와 에틸렌디아민의 코발트(III) 착물에 대한 전극반응 속도론

黃正維·鄭倬在·李在德**

경북대학교 자연과학대학 화학과

*동아대학교 자연과학대학 화학과

(1988, 10, 4 접수)

Electrode Kinetics for Mixed Ligand Complexes of Cobalt(III) with Bis(ethylenediamine) and Monodendate Ligands

Jung-Ui Hwang, Jong-Jae Chung, and Jae-Duck Lee**

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. $trans-[Co(en)_2X_2](ClO_4)_n$ 가 Co(II) 상태의 착물로 (X: 시아나이드, 나이트라이트, 암모니아, 그리고 이소티오시아네이트)되는 전극 환원반응 속도상수를 탄소전극에서 순환전압전류법 및 회전 원판전극을 이용하여 측정하고 수은전극에서 순환전압전류법 및 펄스폴라로그래피법으로 측정하여 착물의 분광학적 흡수파수와 관계를 조사하였다. 탄소전극에서는 흡수파수가 증가할 때 전극반응의 활성화자유에너지가 증가하며 좋은 직선성을 보이지만 NO_2^- 가 배위된 착물의 경우에는 수은전극에서 흡수파수와 활성화에너지의 관계가 비선형적이었으며 활성화엔트로피 역시 크게 나타났고 전극반응 전이계수도 크게 얻어졌다. 수은전극에서 NO_2^- 가 배위된 착물은 다른 착물과 다르게 innersphere 메카니즘으로 환원되며 NO_2^- 가 수은전극 표면으로 배향되어 전자전이가 일어나는 것으로 제안하였다.

ABSTRACT. The heterogeneous rate constants for the electrochemical reduction by $trans-[Co(en)_2X_2](ClO_4)_n$ (where X is cyanide, nitrite, ammonia, and isothiocyanate) at mercury and glassy carbon electrode were investigated by cyclic voltammetry, DC polarography, and by using rotating disk electrode. The good linear relationship was obtained between the activation energy of reduction and absorption wave number of complexes on glassy carbon electrode. At mercury electrode, NO_2^- ligated complex showed the large deviation from the linear relationship. The difference in the value of rate constants for NO_2^- ligated complex between mercury and glassy carbon electrode was about three order of magnitude which was much larger than the other complexes. It was suggested that NO_2^- ligated complex was reduced by inner-sphere mechanism on mercury electrode from the larger value of activation energy and entropy on mercury than carbon electrode.

서 론

균일계 산화-환원반응은 두 반응물질의 성질에 영향을 받지만 불균일계 전극에서 한 반응물질이 산화 또는 환원되는 불균일계 반응의 반응속도와 메카니즘은 한 반응물질의 성질에만 의존되므로 반응 메카니즘 규명에 유리한 면이 있다. 그래서 금

속과 그 착물에 대한 전극 산화-환원반응 속도인자에 관한 자료가 1975년 Tamamush에 의해 수집 정리¹ 되었다.

Bartelt 등²⁻⁶은 백금전극에서 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(en)_3]^{3+}$ 및 디아민류와 트리아민 리간드를 포함하는 Co(III) 착물의 환원 전극반응에 대한 속도

상수, 전이계수(transfer coefficient), 활성화에너지, 그리고 지지전해질의 영향을 조사하였으며 디아민류의 리간드가 배워된 착물은 리간드의 크기가 증가할 수록 반응속도가 감소함을 보고하였다. Vlcek는 polarography를 사용한 $[Co(NH_3)_5X]$ 착물의 연구에서 X의 변화에 따른 착물들의 분광학적 흡수파수와 전극 환원반응의 반과전위가 직선성으로 비례함을 보고하였으며⁸, 또한 $[Co(NH_3)_5X]$ 와 $[Co(NH_3)_4X_2]$ 의 전극 반응 메카니즘을 연구하였다¹⁰. 즉 이 착이온들은 배워권의 변화없이 환원된 후 배워자가 해리되며, Th(IV) 이온을 첨가할 때 환원반응 속도가 증가되는 것은 한자리 배워자가 전극쪽으로 배향된 상태가 아니고 용액쪽으로 배향된 상태로 환원되기 때문임을 보고를 하였다. NH_3 보다(en)이 배워된 착물이 chelating 효과로 더 안정하지만 $[Co(en)_2X_2]$ 에서 X 변화에 따른 전극반응 속도론적 연구는 없었으며 서로 다른 작업전극을 사용해서 전극반응시켰을 때 착물의 분광학적 흡수파수와 전극반응 활성화 인자에 대한 상호관계가 보고된 바 없었다. *trans*- $[Co(en)_2X_2](ClO_4)_n$ 착물(X; CN^- , NO_2^- , NH_3 , 그리고 NCS^-)에 관한 본인 등의 보고¹¹에서 X가 NO_2^- 일 때 수은전극과 탄소전극에서 환원전위값의 차이가 다른 X에 비해 큰 사실을 보고한 바 있다. 이 사실을 규명하기 위해 본 연구에서는 이들 착물에 대한 전극반응 전이계수, 반응 속도상수와 활성화인자를 탄소전극과 수은전극에서 순환전압전류법, 폴라로그래피법, 그리고 회전원판전극을 이용하여 구하고 이 값들과 착물의 분광학적 흡수파수의 관계를 조사하여 전극 환원반응 메카니즘을 제안하였다.

실 험

시 약. *trans*- $[Co(en)_2X_2](ClO_4)_n$ (X; CN^- , NO_2^- , NH_3 , 그리고 NCS^-)는 이미 보고된 방법으로¹²⁻¹⁴ 합성하고 감압전조하여 IR^{12,15}, UV^{12,16,17}, 원소분석을 통하여 확인하였으며 tetraethylammonium perchlorate(TEAP)는 Kolthoff 등의 방법¹⁸으로 합성, 정제하였다. 그 외의 시약은 시판특급을 정제하지 않고 사용하였고 물은 3차 증류한 것을 사용하였다.

기기 및 전극. 순환전압전류법은 Princeton Applied Research(PAR) Model 173 Poten-

tiostat, 전류-전압 변환기가 포함된 PAR Model 179 Coulometer를 사용하였고, 폴라로그래프는 PAR 174 A Polarography와 174 Drop Timer를 사용하여 얻었다. 전해용기는 3전극계로 기준전극은 NaCl 포화용액을 사용한 칼로멜전극(NaCl-SCE)이고 대조전극은 백금선, 작업전극은 고정수은방울전극(HMDE)으로서는 Merk제 특급수은을 사용한 Metrohm 6.0355, glassy carbon 전극으로서 Metrohm RDE 628을 사용하였으며 그들의 전극면적은 각각 0.014 cm^2 , 0.0171 cm^2 이었다.

전기화학적 측정. 지지전해질은 0.1 M TEAP 수용액을 조제하여 blank test한 후 사용하였으며 시료는 측정 직전에 조제하여 10 ml 전해용기에 가하고 정제된 질소기체를 불어넣어 산소를 제거하고 질소기류하에서 전해하였다. 탄소전극의 표면은 600 mesh 알루미늄으로 가볍게 연마하고 증류수로 세척, 건조 후 사용하였으며 시료의 환원피이크 전위의 재현성은 $\pm 2\text{ mV}$ 이었다. 회전원판전극법에서 전극 회전속도는 500~3500 rpm이었고, 전해용기는 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 항온시켰다.

결과 및 고찰

$[Co(en)_2X_2]ClO_4$ 가 Co(II) 착물로 환원될 때 순환전압전류곡선과 폴라로그래프로 연구된 결과는 수은전극과 탄소전극에서 비가역 1전자 환원반응이었다¹¹. 이 경우 비가역 전극반응 속도를 구하기 위하여 반응물의 확산계수와 전극반응 전이계수를 측정해야 한다. 확산계수는 환산지배 조건이 적용되는 전극으로 전극반응이 발생하는 일정 전위를 갑자기 가했을 때 나타나는 전류를 시간의 흐름, t 에 따라 기록한 chronoamperogram으로부터 아래의 Cottrell식¹⁹을 이용하여 구하였다.

$$i_d = nFAC_0^*(D/\pi t)^{1/2} \quad (1)$$

여기서 i_d 는 확산전류 C_0^* 는 용액전체의 농도, 그리고 D 는 확산계수이며 그 외의 기호는 일반적인 의미를 갖는다. 전기분해 시작 후 1초부터 2초까지 i_d 를 읽어서 구한 Table 1은 시료 중 *trans*- $[Co(en)_2(NO_2)_2]ClO_4$ 에 대한 chronoamperometry 자료를 나타내며 $i_d t^{1/2}$ 값이 거의 일정하여 확산지배성이 확인되었으며 이렇게 구한 각 온도에서 시료들의 확산계수는 Table 2에 나타났다.

Table 1. Time dependence of the cathodic current for $trans-[Co(en)_2(NO_2)_2]ClO_4^a$

Time, s	Current, μA	$i_t^{1/2}$, $\mu A s^{1/2}$ ^b
1.0	1.67	1.67
1.2	1.54	1.69
1.4	1.43	1.69
1.6	1.34	1.69
1.8	1.27	1.70
2.0	1.22	1.72

^a Applied potential step was $-0.73V$ from $-0.15V$ in aqueous solution at $25^\circ C$, reference electrode was NaCl-SCE.

Table 2. Diffusion coefficients of $trans-[Co(en)_2X_2]-(ClO_4)_n$ in $0.1M$ TEAP aqueous solutions^a

Compound	Diffusion coefficient ($10^6 D$, $cm^2 s^{-1}$)			
	$15^\circ C$	$25^\circ C$	$35^\circ C$	$45^\circ C$
$[Co(en)_2(CN)_2]ClO_4$	3.72	4.21	5.37	7.62
$[Co(en)_2(NO_2)_2]ClO_4$	3.46	5.08	6.79	8.43
$[Co(en)_2(NH_3)_2](ClO_4)_3$	7.58	9.53	12.20	14.70
$[Co(en)_2(NCS)_2]ClO_4$	8.12	9.13	14.30	16.40

^a In aqueous solutions at $25^\circ C$ with $0.1M$ tetraethylammonium perchlorate supporting electrolyte.

그 값이 $10^{-5} \sim 10^{-6} cm^2/sec$ 단위이었으며 온도증가에 따라 증가하였다.

전이계수, α 는 수은전극에서 세가지 방법으로 탄소전극에서는 두가지 방법으로 구하였다. 즉 비가역반응에서 순환전압전류곡선은 Nicholson이 제안한 다음 식²⁰ (2)와 (3)에서 피이크전압, E_p 와 전위주사속도의 대수값, $\log v$ 의 plot의 기울기로부터, 또 $\log i_p$ 와 E_p 의 plot에서 기울기로부터 각각 구했다 (Fig. 1).

$$E_p = E' - \left(\frac{RT}{\alpha n_a F} \right) (0.780 + \ln(\alpha n_a F D_0 v / RT)^{1/2} - \ln k_s) \quad (2)$$

$$i_p = 0.227 n F A C_0 k_s \exp\left(\frac{-\alpha n_a F}{RT} (E_p - E') \right) \quad (3)$$

여기서 n_a 는 전극반응 관여전자수, k_s 는 표준형식 전위 E_0' 에서 속도상수이다.

펄스플라로그래머에서는 Oldham 등²¹이 제안한 식 (4)에서 왼쪽 항의 대수부분과 오른쪽 항을 plot해서 기울기로부터 α 값을 구했다.

$$\frac{0.0592}{2\alpha n} \log(x^2(1.75 + x^2)/(1-x)) = E_{1/2} - E \quad (4)$$

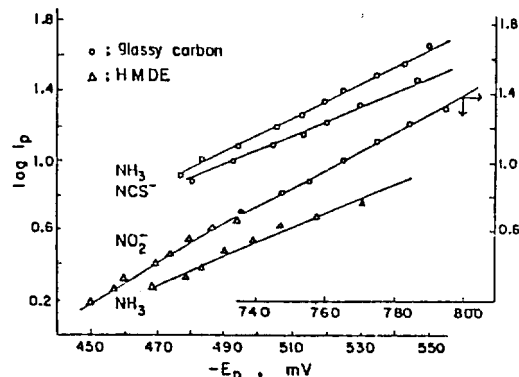


Fig. 1. Peak current ($\log i_p$) vs. cathodic peak potential E_p of $1 \times 10^{-3}M$ $trans-[Co(en)_2X_2](ClO_4)_n$ in $0.1M$ TEAP at HMDE and glassy carbon electrode at $25^\circ C$.

여기서 x 는 전위 E 에서 확산전류와 한계전류의 비 i/i_{lim} 이며 $E_{1/2}$ 는 반파전위이다. 여기서 구한 α 값을 Table 3에 실었으며 측정방법이 달라도 α 값의 오차범위는 ± 0.03 이내이었고 그 값은 0.5 부근이었으며 전극의 종류에 따른 큰 차이는 없었다. 그러나 NO_2^- 가 배위된 착물은 0.65로 가장 크게 나타났다. 이는 배위자 NO_2^- 가 공명형태로 존재하는 것이므로 전극에 가해진 전위의 영향을 크게 받는 것으로 해석된다¹⁰. Vlček도 수은전극을 작업전극으로 했을 때 $trans-[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$, $trans-[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$, $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$ 와 $[Co(NH_3)_5(FuH)]$ 의 전이계수가 각각 0.6, 0.52, 0.59 그리고 0.73으로, fumatic산(FuH)와 같은 불포화기를 소유한 것과 NO_2^- 와 같은 공명형태로 존재하는 것은 다른 배위자보다 더 큰 α 값을 가진다고 보고한 바 있다.

전극반응 속도상수는 비가역반응일 때 플라로그래피에서와 순환전압 전류법에서 각각 식 (5)²¹와 (6)²²을 이용하여 구하였다.

$$E_{1/2} = E' + \frac{0.059}{\alpha n} \log(2.31 k_s \sqrt{t/D}) \quad (5)$$

$$k(E) = 2.18 \left(\frac{D_0 \alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{-\alpha n_a F (E - E_p)}{RT} \right) \quad (6)$$

여기서 k 는 전극반응 속도상수, t 는 전위를 가한 순간부터 전류측정시까지 시간이며 D 및 D_0 는 산화체의 확산계수, 그리고 v 는 전위주사 속도이다. 표준 전극전위 E' 를 알 수 없는 비가역반응에서는 k_s 를 구할 수 없으므로 임의로 정한 기준전위, E_r 에서²¹ k 를 구했으며 그 값을 Table 5에 실었다.

Table 3. Transfer coefficients determined by several independent methods at glassy carbon and hanging mercury drop electrode for *trans*-[Co(en)₂X₂](ClO₄)_n

Electrodes	Compounds	Transfer coefficient			Average
		E_p vs. $\log v$	$\log i_p$ vs. E_p	$\left\{ \frac{\log(x^2(1.75+x^2))}{1-x} \right\}$ vs. $(E_{1/2}-E)$	
Glassy carbon	[Co(en) ₂ (CN) ₂](ClO ₄) ₄	0.54	0.48	—	0.51 ± 0.03
	[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂](ClO ₄) ₄	0.66	0.65	—	0.65 ± 0.01
	[Co(en) ₂ (NH ₃) ₂](ClO ₄) ₃	0.56	0.54	—	0.55 ± 0.01
	[Co(en) ₂ (NCS) ₂](ClO ₄) ₃	0.49	0.48	—	0.49 ± 0.01
HMDE	[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂](ClO ₄) ₄	0.63	0.66	0.62	0.64 ± 0.02
	[Co(en) ₂ (NH ₃) ₂](ClO ₄) ₃	0.49	0.50	0.49	0.49 ± 0.01

Table 4. Heterogeneous rate constants for the electrochemical reduction of *trans*-[Co(en)₂(NCS)₂](ClO₄)₃ obtained by CV and RDE at glassy carbon electrode^a

Applied potential, V ^b	log k (cm·s ⁻¹)							
	15 °C		25 °C		35 °C		45 °C	
	CV	RDE	CV	RDE	CV	RDE	CV	RDE
-0.55	-2.00	-2.20	-1.73	-1.98	-1.50	-1.70	-1.40	-1.60
-0.50	-2.43	-2.60	-2.10	-2.30	-1.90	-2.10	-1.78	-1.85
-0.45	-2.83	-2.90	-2.50	-2.70	-2.28	-2.48	-2.13	-2.30
-0.40	-3.25	-3.32	-2.90	-3.10	-2.67	-2.85	-2.50	-2.60
-0.35	-3.65	-3.70	-3.30	-3.48	-3.05	-3.20	-2.88	-2.95
-0.30	-4.09	-4.10	-3.70	-3.88	-3.45	-3.60	-3.23	-3.25
-0.25	-4.50	-4.30	-4.08	-4.05	-3.83	-3.78	-3.60	-3.40

^a $1 \times 10^{-3}M$ aqueous solution with 0.1M TEAP supporting electrolyte. ^b Versus NaCl-SCE.

위에서 구한 전극반응 속도상수 값의 확인을 위해 α 와 D 를 측정하지 않고서도 k 를 구할 수 있는 회전원판전극(rotating disk electrode) 방법을²³ 이용하였으며 속도상수를 구하기 위한 식은 Koutecky-Levich식으로 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.620nFAC_0^*D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{-1/2}} \quad (7)$$

$$i_k = nFAk_p(E)C_0^* \quad (8)$$

여기서 i 는 회전원판전극(RDE)에 흐르는 전류, i_k 는 물질이동(mass transfer)에 무관한 전극반응 자체에 의한 전류, $k_p(E)$ 는 전위 E 에서 반응 속도상수, ν 는 kinematic 점도, 그리고 ω 는 전극 회전속도이다. E_p 부근에 해당하는 일정 전위를 가한 전극을 일정 속도로 회전시켜 발생하는 전류가 정류상태에 도달된 후 i 를 측정하여 $\omega^{-1/2}$ 에 대한 전류밀도의 역수 i_k^{-1} 를 plot하여 무한대의 속도로 외삽하여 i_k 를 구하고 속도상수를 계산하였다(Fig. 2). 이때 측정된 전류값의 재현성은 가한 전위가 E_p 보다 상당히 양전위일 때는 측정 전류의

진폭이 $\pm 0.3 \mu A$ 이었으나 음전위에서는 재현성이 좋은 전류값이었다. Table 4는 시료중 *trans*-[Co(en)₂(NCS)₂](ClO₄)₃에 관한 속도상수를 가한 전위와 온도변화에 따라 탄소전극에서 순환전압전류법(CV)과 RDE법으로 측정된 것이다. 측정방법이 상이하여도 그 값은 잘 일치하였으며 가한 전위가 음전위일 수록, 반응온도가 증가할 수록 속도상수가 증가하였다. Table 5는 E_p 값 $-0.5 V$ 에서 계산된 k 값으로 수은전극에서 CV와 펄스폴라로그래피로 구한 값이 거의 일치하였으며 탄소전극에서 CV와 RDE 경우일 때도 비교적 잘 일치하였으나 NO₂⁻가 배위된 착물에서는 CV에 의한 측정값이 RDE에 의한 값보다 10배 정도 큰 값이었다.

온도변화시 CV의 피크 모양은 변화없었으며 E_p 값은 모두 양전위로 이동하고 i_p 값은 증가하였다. 실험온도 증가에 따른 E_p 값을 plot하였을 때 Fig. 3과 같은 직선이 얻어졌으며 이는 실험온도 변화에 따라 반응메카니즘이 변화없음을 의미한다^{24,25}. 각 온도에서 속도상수를 측정하여 Arrhenius plot로 얻은 활성화에너지(E_a)와 착물

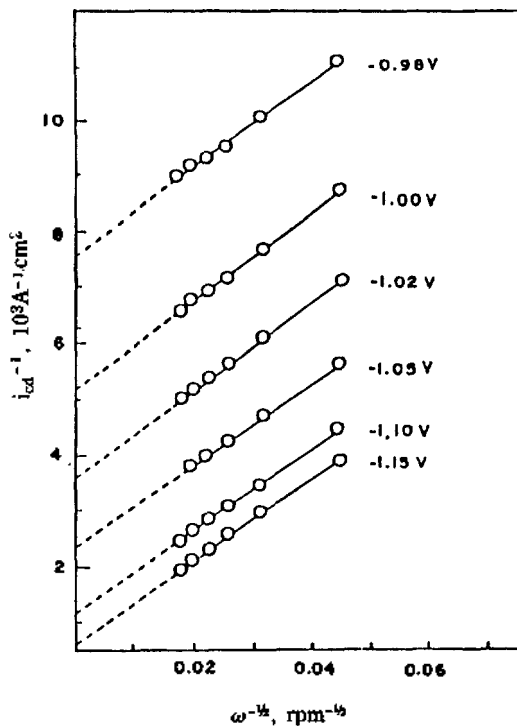


Fig. 2. Plot of i_{cd}^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ for $1 \times 10^{-3} M$ of $trans-[Co(en)_2(CN)_2]ClO_4$ at rotating glassy carbon electrode in $0.1 M$ TEAP aqueous solution at $25^\circ C$. Electrode potential in volts vs. saturated NaCl-SCE.

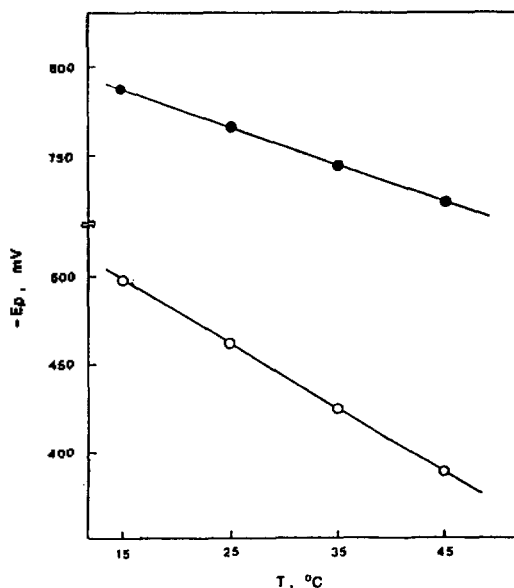


Fig. 3. Plots of E_p vs. T for $trans-[Co(en)_2(NO_2)_2]ClO_4$ in $0.1 M$ TEAP aqueous solution. \bullet : glassy carbon electrode, \circ : hanging mercury drop electrode.

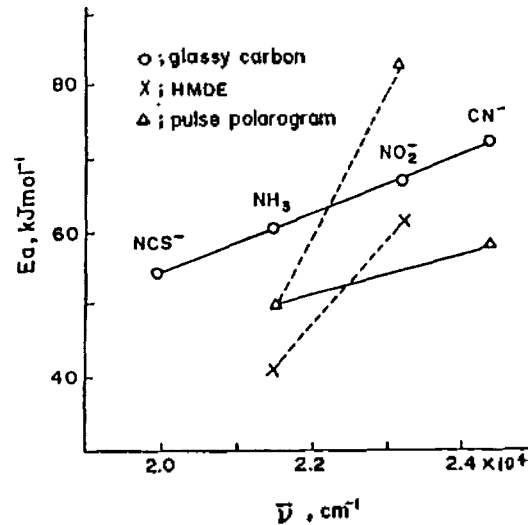


Fig. 4. Plot of activation energy vs. absorption wave number of $trans-[Co(en)_2X_2](ClO_4)_n$ in $0.1 M$ TEAP aqueous solution.

의 분광학적 흡수파수($\bar{\nu}$)의 관계를 Fig. 4에 나타냈다. 이때 $\bar{\nu}$ 에 대한 탄소전극에서 환원반응의 E_a 는 좋은 직선으로 얻어지고 HMDE에서 CV법으로 측정된 NO_2^- 가 배워된 것이 NH_3 가 배워된 것보다 속도상수가 큰데도 불구하고 활성화에너지는 큰 값이었으며 펄스폴라로그래피에 의해 구한 값은 더욱 큰 E_a 값이었다. 이 평균값을 취했을 때 E_a 는 Vlček이 폴라로그래피로 측정하여 보고한 $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$ 의 $64 kJ/mol$ 과 거의 같았다.

이는 (en)과 NH_3 의 배위자장 세기가 비슷하기 때문이라 생각된다. Vlček는 수은전극 사용시 $[Co(NH_3)_4X_2]$ 에서 X가 NO_2^- 인 경우 NH_3 인 것보다 E_a 가 $12.2 kJ/mol$ 더 큰 값으로 보고하였다¹⁰. 그러나 Table 6에서는 수은전극 사용시 $[Co(en)_2X_2]$ 에 대한 X가 NO_2^- 와 NH_3 일 때 E_a 값 차이가 펄스폴라로그래피법으로는 $33 kJ/mol$, 순환전압전류법으로는 $20.6 kJ/mol$ 로 나타났다. 탄소전극이 작업전극일 때 $t_{e_2}^0$ 의 전자배치인 Co(III) 착물이 Co(II) 착물로 환원되면서 결정장 분리는 4방형장의 성격으로 변하며 우선 $t_{e_2}^0 e_g^1$ 이 아닌 $t_{e_2}^0 e_g^2$ 의 배치를 가진다. 이 때 전극으로부터 전자가 이동되기 전에 t_{e_2} 궤도함수의 한 전자가 e_g 궤도함수로 여기되어야 하며 이 에너지 여기단계가 전극반응의 속도결정단계가 되면 전극반응의 E_a 와 $\bar{\nu}$ 가

Table 5. Electrochemical reduction rate constants for *trans*-[Co(en)₂X₂](ClO₄)_n in 0.1M TEAP aqueous solution at -0.5V, 25 °C

Electrode	k, cm·s ⁻¹	Compound			
		CN ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₃	NCS ⁻
Hg	Cyclic voltammetry	—	2.05 × 10 ⁻²	1.26 × 10 ⁻²	—
	Pulse polarography	1.67 × 10 ⁻⁶	1.91 × 10 ⁻²	1.45 × 10 ⁻²	—
GC	Cyclic voltammetry	1.26 × 10 ⁻⁷	8.8 × 10 ⁻⁶	3.84 × 10 ⁻³	8.12 × 10 ⁻³
	RDE	1.58 × 10 ⁻⁶	1.2 × 10 ⁻⁴	2.35 × 10 ⁻³	8.10 × 10 ⁻³

Table 6. Activation parameters for the electron transfer reaction of *trans*-[Co(en)₂X₂](ClO₄)_n on different electrodes in 0.1M TEAP aqueous solution at 25 °C

	GC electrode				Hg electrode		
	CN ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₃	NCS ⁻	CN ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₃
E _a , kJ/mol	71.9	67.0	60.4	54.2	(58)	61.2	40.6
H*, kJ/mol	69.4	64.5	57.9	51.7	(83)	58.7	38.1
S*, kJ/mol deg	-0.14	-0.12	-0.10	-0.11		-0.08	-0.15
G*, /mol	111.1	100.3	87.7	84.5		81.5	82.8

(): Pulse polarography.

선형적으로 비례할 것이다. 이러한 해석은 Vlček 가 이미 [Co(NH₃)₅X]에서 $\bar{\nu}$ 와 E_a의 관계를 설명할 때 제안한 바 있다.

수은전극에서 속도상수가 탄소전극에서보다 전반적으로 좀 빠르게 나타났다. 그러나 NO₂⁻가 배워된 것은 수은전극에서 반응속도가 탄소전극에서보다 훨씬 크지만 활성화에너지는 오히려 더 크게 나타났다. Table 6에는 활성화엔탈피 ΔH*, 전이상태이론에 관한 다음식을 이용하여 구한 활성화엔트로피 ΔS*, 그리고 활성화자유에너지 ΔG*를 수록하였으며 그 값들을 착물의 $\bar{\nu}$ 에 대해 plot하였다 (Fig. 5).

$$k = \frac{kT}{h} \exp \frac{\Delta S^*}{R} \exp \frac{-\Delta H^*}{RT} \quad (9)$$

탄소전극에서 $\bar{\nu}$ 와 ΔH* 및 ΔG*는 좋은 직선으로 얻어지며 -ΔS*는 0.10-0.14 범위의 값으로 거의 비슷하였지만, 수은전극에서 *trans*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺는 ΔH*, ΔS* 값이 유별나게 크게 나타났다. 이는 산화-환원반응에서 innersphere mechanism이 outersphere mechanism보다 활성화엔탈피와 활성화엔트로피가 큰 사실로²⁶ 미루어 보아, 또 α 값이 다른 착물에 비하여 큰 값으로 보아 수은전극과 다리결합을 형성하는 내부권반응으로 해석되었다.

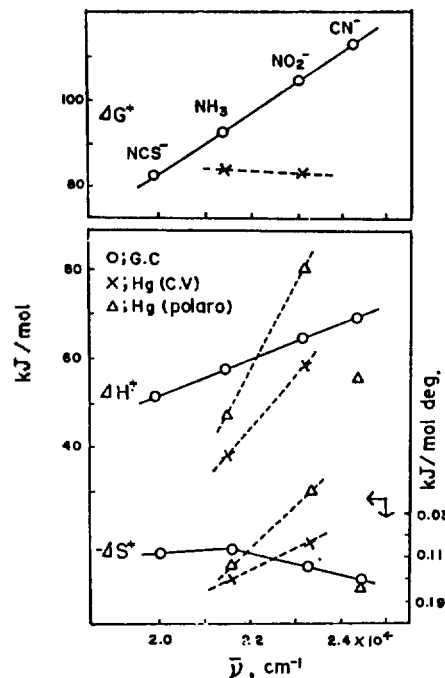


Fig. 5. Plot of activation parameters for electrochemical reduction rate and absorption wave numbers of *trans*-[Co(en)₂X₂](ClO₄)_n in 0.1M TEAP at HMDE, DME, and glassy carbon electrode at 25 °C.

또 Bard 등²⁷은 작업전극이 수은에서 백금으로 바뀌어도 DMF 용매내에서 방향족 아조화물의 환

원반응의 E_p 가 유사한 결과를 얻었으며 Glaus 등²⁸은 탄소전극과 백금전극을 사용했을 때 메틸아닐린의 전극 산화반응의 E_p 값이 서로 같았으며 Sharp 등²⁹은 작업전극의 종류가 변할 때 반응 속도상수가 변화없는 반응은 전극과 반응물간의 상호작용이 거의 없는 외부권 반응을 거치는 것으로 보고한 바가 있다. 한편 Bond 등³⁰은 아세틸아세톤에서 산소원자가 환원자로 치환된 크롬(III) 착물의 환원은 수은전극에서 표준 전극반응 속도상수가 백금전극에서보다 5배 이상 큰 이유를 착물의 환원자가 수은전극과 다리결합을 형성하여 전자가 전이되는 것으로 설명하였다.

본 실험에서 작업전극을 탄소전극에서 수은전극으로 바꿀 때 NO_2^- 가 배위된 착물은 환원반응 속도상수가 다른 착물보다 크게 증가하였으며 α , ΔH^* 및 ΔS^* 모두 큰 값을 가지는 이상성은 내부권 반응메카니즘으로 해석하였다. 그렇다면 수은전극에서 한자리 리간드의 종류에 따라 환원 반응 메카니즘이 변하는 결과가 되므로 전극표면으로 X가 배향된 상태에서 전자전이가 일어날 것이다. 만일 (en)이 전극표면으로 배향되어 착물의 중심 금속과 전극간에 가교를 형성하는 상태인 inner-sphere 메카니즘인 경우라면 X의 종류에 따른 환원 반응메카니즘이 변화되지 않을 것이다.

인 용 문 헌

1. R. Tamamushi, "Kinetic Parameters of Electrode Reactions of Metallic Compounds," p. 1-176, Butterworth, London, England, 1975.
2. H. Bartelt and S. Landázury, *J. Electroanal. Chem.*, **22**, 105 (1969).
3. H. Bartelt and H. Skolandat, *J. Electroanal. Chem.*, **23**, 407 (1969).
4. H. Bartelt, *Electrochim. Acta.*, **16**, 307 (1971).
5. H. Bartelt and M. Prügel, *Electrochim. Acta.*, **16**, 1815 (1971).
6. H. Bartelt, *J. Electroanal. Chem.*, **25**, 79 (1970).
7. H. Bartelt and H. Skilandat, *J. Electroanal. Chem.*, **24**, 207 (1970).
8. H. Bartelt, *Electrochim. Acta.*, **16**, 629 (1971).
9. A. A. Vlček, *Discuss. Farad. Soc.*, **26**, 164 (1958).
10. A. A. Vlček, "Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds," p. 590-603, S. Kirschner, Ed., Machillan, New York, U.S.A., 1961.
11. J. U. Hwang, J. J. Chung, and J. D. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **33**, 214 (1989).
12. M. Muto, T. Baba, and H. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **41**, 2918 (1968).
13. H. F. Holtzclaw, Jr., D. P. Sheetz, and B. D. McCarty, "Inorganic Synthesis," Vol. 4, p. 176-179, John Wiley and Sons, New York, U.S.A., 1953.
14. A. Werner, *Ann.*, **351**, 65 (1907).
15. 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.
16. F. Basolo, *J. A. Chem. Soc.*, **72**, 4393 (1950).
17. Y. Shimura and R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 311 (1956).
18. I. M. Kolthoff and J. F. Coetzee, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 870 (1957).
19. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods," p. 143, John Wiley and Sons, New York, U.S.A., 1980.
20. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
21. K. B. Oldham and E. P. Parry, *Anal. Chem.*, **40**, 65 (1968).
22. R. J. Klingler and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4790 (1980).
23. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods," p. 280-293, John Wiley and Sons, New York, U.S.A., 1980.
24. A. A. Vlček, "Progress in Inorganic Chemistry," Vol. 5, p. 219-236, F. A. Cotton, Ed., Interscience, New York, U.S.A. 1963.
25. S. S. Singh, M. S. Verma, H. S. Sharma and H. L. Nigam, *Electrochim. Acta*, **23**, 1287 (1978).
26. R. G. Wilkins, "The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes," p. 252-262. Allyn and Bacon, Boston, U.S.A., 1974.
27. J. L. Sadler and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1979 (1968).
28. Z. Glaus and R. N. Adams, *J. Phys. Chem.*, **67**, 862 (1963).
29. M. Sharp, *Electrochim. Acta.*, **28**, 301 (1983).
30. A. M. Bond, R. L. Martin, and A. F. Masters, *Inorg. Chem.*, **14**, 1432 (1975).