

아토니트릴 용매 중에서 $trans-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ 및
 $trans-[Co(en)_2(NCS)_2]^+$ 의 전극환원반응

李 在 德

동아대학교 자연과학대학 화학과
 (1989. 10. 6 접수)

Electrochemical Reduction for $trans-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ and
 $trans-[Co(en)_2(NCS)_2]^+$ in Acetonitrile

Jae-Duck Lee

Department of Chemistry, Dong-A University, Busan 604-714, Korea.
 (Received October 6, 1989)

수용매 중에서 $trans-[Co(III)(en)_2X_2]ClO_4$ 의 전극 환원반응은 비가역적이며 생성된 Co(II) 착물에서 배위 결합능력이 약한 한 자리 배위자 X가 해리되는 반응과정으로 보고된 바 있다^{1,2}. 일반적으로 비수용매 내에서 전극반응기구는 수용액 중의 그것과 차이가 있는 것으로 알려져 있다³⁻⁵. 그러므로 반양성자성 용매이며 유전상수가 물보다 상당히 작은 아세토니트릴(AN)용매 중에서 $trans-[Co(III)(en)_2(NO_2)_2]^+$ 와 $trans-[Co(III)(en)_2(NCS)_2]^+$ 의 전극 반응기구를 cyclic voltammetry 법으로 조사하고 수용매 중에서의 그것과 비교 검토하였다.

Fig. 1은 수은방울고정전극(HMDE)을 작업전극으로 사용했을 경우 AN용매 중 $trans-[Co(en)_2X_2]^+$ 에서 $X^- = NO_2^-$ 에 대한 것을 그린 것이다. 여기서 조사된 두 시료는 모두 환원 피크와 그에 대응되는 산화 피크가 깨끗하게 얻어졌으며, 전위 scan 속도가 100 mV/sec 일 경우 $X^- = NO_2^-$ 와 $X^- = NCS^-$ 의 환원 피크전위는 각각 -962, -568 mV vs. Ag/AgNO₃(0.1 M in AN)이었다(Table 1).

이는 수용액에서와 마찬가지로 결정장 분리 정도가 NCS⁻보다 큰 NO₂⁻가 배위된 착이온의 환

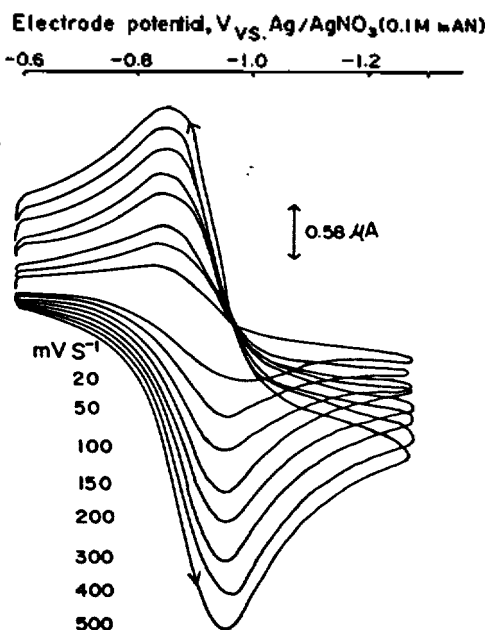
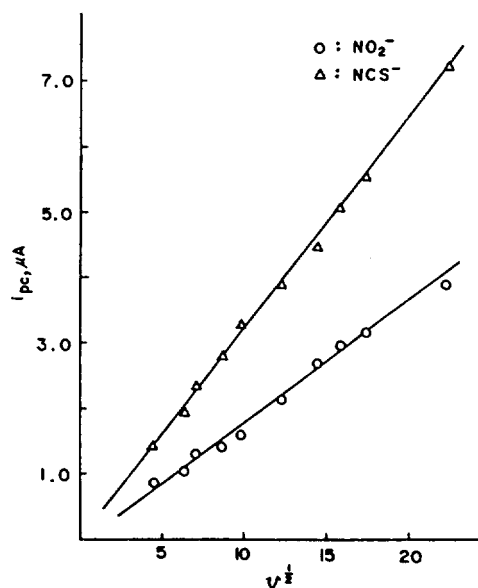


Fig. 1. First scan cyclic voltammograms of $5.0 \times 10^{-4} M trans-[Co(en)_2(NO_2)_2]ClO_4$ in acetonitrile solution containing 0.1M TEAP at HMDE with various scan rate at 25°C.

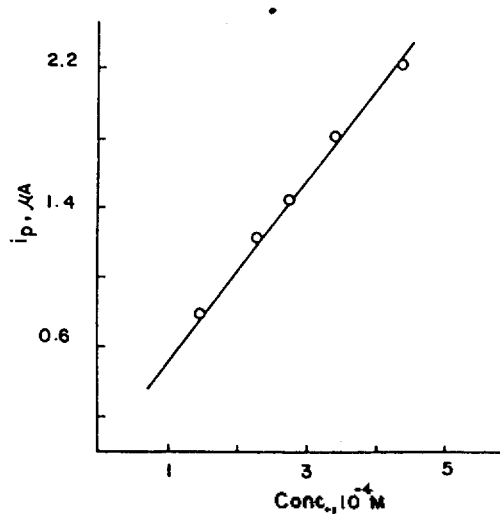
원이 더 음전위에서 일어났다. Table 1은 전위

Table 1. Cyclic voltammetric data for Cobalt (III) complexes in 0.1M TEAP AN solutions at 25 °C (HMDE)

Scan rate mVs ⁻¹	<i>trans</i> -[Co(en) ₂ (NO ₂)]ClO ₄						<i>trans</i> -[Co(en) ₂ (NCS) ₂]ClO ₄					
	-E _{pc} mV	-E _{pa} mV	i _{pc} uA	i _{pa} uA	i _{pc} /v ^{1/2}	i _{pc} /i _{pa}	-E _{pc} mV	-E _{pa} mV	i _{pc} uA	i _{pa} uA	i _{pc} /v ^{1/2}	i _{pc} /i _{pa}
20	962	860	0.88	0.88	0.19	1.00	573	437	1.41	1.28	0.33	1.10
40	962	860	1.02	1.00	0.16	1.02	573	437	1.92	1.90	0.31	1.01
50	962	860	1.30	1.30	0.18	1.00	570	440	2.32	2.32	0.33	1.00
75	962	860	1.40	1.38	0.16	1.01	570	440	2.77	2.78	0.32	1.00
100	962	860	1.57	1.56	0.16	1.01	568	445	3.24	3.22	0.32	1.00
150	963	862	2.13	1.12	0.17	1.01	568	445	3.90	3.97	0.32	0.98
200	964	862	2.68	2.67	0.19	1.00	568	445	4.49	4.58	0.32	0.98
250	964	864	2.95	2.93	0.19	1.01	567	446	5.06	5.16	0.32	0.98
300	964	864	3.14	3.14	0.18	1.00	559	449	5.54	4.71	0.32	1.08
500	964	864	3.78	3.78	0.17	1.00	558	451	7.23	5.73	0.32	1.00

Fig. 2. i_{pc} vs. $v^{1/2}$ in cyclic voltammogram of *trans*-[Co(en)₂X₂]ClO₄ in 0.1M TEAP, AN solution on HMDE.

scan 속도에 따른 cyclic voltammogram의 자료를 나타낸 것이다. Scan 속도 (V)가 증가하여도 피크전위 (E_p)값은 크게 변화되지 않았으며 환원 피크전류 (i_{pc})와 산화피크전류 (i_{pa})는 각각 증가하지만 그의 비는 1로 고정되었다. 그리고 환원 피크전위 (E_{pc})와 산화피크전위 (E_{pa})의 차이 값은 $X^- = NO_2^-$, NCS^- 일 때 각각 100 mV, 120 mV로 모두 가역적 환원반응으로 해석되며 $X^- =$

Fig. 3. Plot for i_p and concentrations of *trans*-[Co(en)₂(NO₂)₂]ClO₄ in 0.1M TEAP, AN solution at 25 °C.

NO_2^- 인 경우의 가역성이 $X^- = NCS^-$ 인 것보다 더 좋은 편이었다.

그리고 Fig. 2에서 i_{pc} 와 전위 scan 속도, v 의 평방근의 관계를 그렸을 때 좋은 직선관계가 얻어질 뿐만 아니라 Fig. 3에서 시료의 농도변화에 따른 피크전류값을 그렸을 때도 좋은 직선성이 나타나는 사실로 보아 확산지배적인 전극 환원반응으로 해석되었다. 또 첫째 환원피크전위보다 200 mV 더 음의 전위에서 전기분해시 digital-coulometer로 측정된 관여전자수의 값이 1이었으

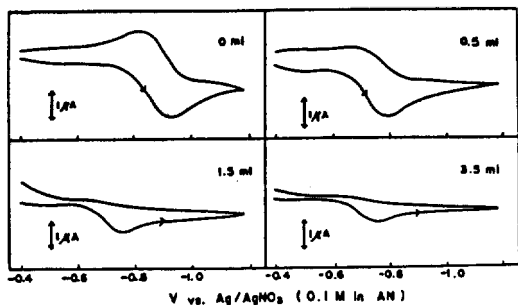


Fig. 4. Cyclic voltammograms for $trans-[Co(en)_2(NO_2)_2]ClO_4$ on HMDE in 0.1M TEAP, AN 10 ml solution by addition of H_2O . 100 mV/sec.

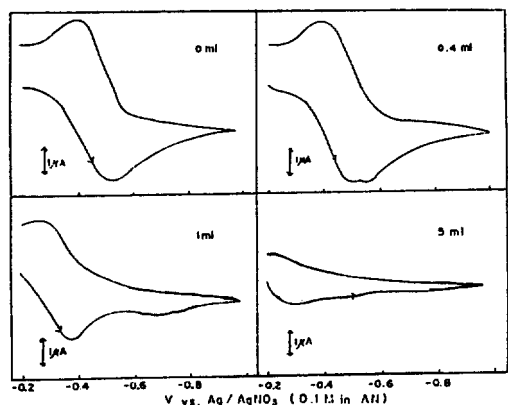
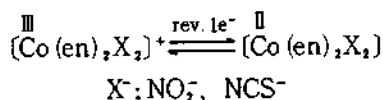


Fig. 5. Cyclic voltammograms for $trans [Co(en)_2(NCS)_2]ClO_4$ on HMDE in 0.1M TEAP, AN 10 ml solution by addition of H_2O . 100 mV/sec.

므로 AN 용매 중에서 수은 작업전극에 의한 $trans-[Co(III)(en)_2X_2]^+$ 의 첫째 환원단계의 전극반응의 메카니즘을 다음과 같이 제안하였다.



그러나, $trans-[Co(en)_2X_2]^+$ 의 수용액에서 전극 환원반응은 $X^- = NO_2^-$ 일 때 비가역 환원반응이 진행된 다음 NO_2^- 가 해리되는 메카니즘이었으며 $X^- = NCS^-$ 일 때는 수은 전극에서 cyclic voltammogram의 산화-환원피크가 일정하지 않고 재현성이 없었다¹. 따라서 AN 용매와 수용매 중에서 전극반응의 차이를 직접 조사하기 위해

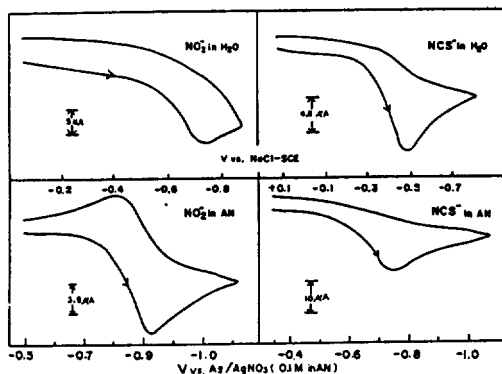


Fig. 6. Cyclic voltammograms for $trans-[Co(en)_2(NO_2)_2]ClO_4$ and $trans-[Co(en)_2(NCS)_2]ClO_4$ at glassy carbon electrode in 0.1M TEAP aqueous and AN solution. 100 mV/sec.

Table 2. Electrochemical reduction constants and activation energies for $trans-[Co(en)_2X_2]ClO_4$ on HMDE in acetonitrile

temp. °C	log ks ^a	
	NO ₂ ⁻	NCS ⁻
10	-2.308	-2.270
15	-2.297	-2.265
25	-2.278	-2.262
35	-2.270	-2.177
45	-2.258	-2.079
<i>E_a</i> , KJ mol ⁻¹	3.31 (61.2 in H ₂ O)	15.87 AN (54.2 in H ₂ O) ^b

^arate const.; unit of cm²sec⁻¹. ^bglassy carbon electrode. () ; *E_a* value in H₂O¹. Acetonitrile Table 1. 0.16 acetonitrile.

AN에 물을 첨가시키면서 그런 cyclic voltammogram(CV)을 Fig. 4에 나타냈다.

AN 용매 중에서 $trans-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ 의 환원이 가역적이었으나 시료 10 ml가 담긴 전해 용기에 0.5 ml의 물을 첨가하면 *E_{pc}*가 양전위로 이동하며 *i_{pc}*값이 감소하고 *i_{pa}*역시 감소하며, 첨가된 물의 양이 3.5 ml가 되면 *i_{pa}*는 거의 사라진 모양의 비가역 환원반응이었다. 따라서 생성된 Co(III) 상태의 착이온은 수용액에서 불안정하여 NO_2^- 가 해리되지만 AN 용매 중에서는 안정하여 가역적으로 환원되는 것으로 해석된다.

Fig. 5는 $trans-[Co(en)_2(NCS)_2]^+$ 를 위와 같은 방법으로 그린 CV이다. AN 용매 중에서 시료는 가역적인 환원반응이었으나 물을 첨가하면 환원피크가 두 개로 분리되고, 첨가된 물의 양이 많아지면 환원피크의 모양은 300mV 이상 분리되어 허물어져 없어진 상태에 가까우며, 산화피크는 없어지고 수용액에서의 CV와 유사하게 되었다.

한편 glassy carbon을 작업전극으로 CV를 수용매와 AN 용매 중에서 그려보면 Fig. 6과 같았다. $X^- = NO_2^-$ 인 착물은 AN 용매에서 가역적, 수용매에서는 비가역적 환원이었다. $X^- = NCS^-$ 인 착물은 두 용매 모두 비가역이었다. 탄소 전극에서 환원된 AN 용매 중의 $X^- = NCS^-$ 인 Co(II) 착물은 산화반응이 전극 비활성인 것으로 해석될 수 있다.

Table 2는 AN 용매 중에서 가역환원반응과 수용매 중에서 비가역 환원반응의 활성화에너지를 비교한 것이다. AN 용매 중에서 가역환원반응 속도상수는 Nicholson²이 제안한 다음 식을 이용하여 구하였다.

$$\psi = (D_o/D_R)^{a/2} k_s / (D_o \pi \nu (nF/RT))^{1/2}$$

여기서 산화체와 환원체의 확산계수, D_o , D_R 이 거의 같으면 $(D_o/D_R)^{a/2}$ 의 값은 1이 된다. Chronoamperometry 법으로 Cottrell 식을⁸ 이용하여 구한 D_o 값을 이 식에 대입하여 표준전극반응 속도상수 k_s 를 계산하였다. 온도변화에 따른 k_s 값을 Arrhenius plot 하여 활성화에너지 E_a 를 구하였다.

AN 용매 중에서 $trans-[Co(en)_2X_2]^+$ 의 $X^- =$

NO_2^- , NCS^- 에 대한 전극 환원반응의 $\log k_s$ 값은 25°C 때 각각 -2.38, -2.26 이었고, 활성화에너지는 각각 3.31, 15.87 kJmol⁻¹이었다. 이는 수용매 중에서의 E_a 보다 월등히 작은 값이었다. 이런 사실은 AN의 donor number가 14로 물인 경우 18보다 작으므로 Co(III)의 일차 배위권 밖의 용매에서 중심 금속으로 전자공여 정도가 작아 환원이 용이한 상태에 있고⁹, AN의 유전상수는 37.5로 물의 유전상수 78보다 작아 환원생성물인 Co(II) 착물이 AN 용매와 상호작용을 작게 하므로 안정한 상태로 존재하는 것으로 해석된다.

인용문헌

1. (a) J. U. Hwang, J. J. Chung, and J. D. Lee, *J. Korean. Chem. Soc.*, **33**, 215 (1989); (b) J. U. Hwang, J. J. Chung, and J. D. Lee, *ibid.*, **33**, 225 (1989).
2. H. F. Holtzclaw, Jr. and D. P. Sheetz, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3053 (1959).
3. W. Kemular and R. Sioda, *J. Electroanal. Chem.*, **7**, 233 (1964).
4. J. L. Sadler and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1979 (1968).
5. V. O. Duschek and V. Gutmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **394**, 243 (1972).
6. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
7. R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **37**, 1351 (1965).
8. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", pp.142-144, John Wiley and Sons, New York, U.S.A., 1980.
9. U. Mayer, A. Kotocova, V. Gutmann, and W. Gerger, *J. Electroanal. Chem.*, **100**, 875 (1975).