

## 희토류금속 착물의 합성과 전기화학적 특성

崔七男<sup>†</sup>·尹哲珍·金一斗<sup>\*</sup>·金松平<sup>\*\*</sup>·孫蓮洙<sup>\*\*\*</sup>

<sup>†</sup>조선대학교 화학과

<sup>\*\*</sup>조선대학교 화학공학과

<sup>\*\*\*</sup>한국과학기술원 무기화학연구실

(1989. 3. 4 접수)

## Synthesis and Electrochemical Characteristics of Rare Earths Metal Complexes

Chil Nam Choe<sup>†</sup>, Suk Jin Yuon, Il Du Kim<sup>\*</sup>, Sung Pyung Kim<sup>\*\*</sup>, and Youn Soo Sohn<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Department of Chemistry, Chosun University, Kwang Ju 501-759, Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Chemical Engineering, Chosun University, Kwang Ju 501-759, Korea

<sup>\*\*\*</sup>Korea Advanced Institute of Science & Technology, Seoul 130-650, Korea

(Received March 4, 1989)

**요약.** 란탄나이드 3가(Pr(III)와 Yb(III))와 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione (dipivaloylmethane) 착물들의 전기화학적 거동을 DC와 DP 그리고 CV 방법으로 조사하였다. 란탄나이드 3가 착물들 중 Pr(III)의 환원은 Ag-AgCl 전극으로  $E_{pc} = -0.13V$ 와  $-0.80V$  그리고 Yb(III)는  $-0.02V$ 로 1전자이동에 의한 것임을 알았고, 1차 화학평형반응이 가역과 비가역으로 진행되는 ErCr 전극과정임을 DP와 CV로부터 알았다. 평형상수  $\ln K$ 는 여러 용매들로부터 얻었고, 이들 상수는 용매의 유전상수가 감소함에 따라 증가됨을 알았다. 이들 반응에서  $\ln K$ 와 용매에 대한  $\ln(1/D)$ 을 도시하면 좋은 직선관계에 있었고, 이 때 란탄나이드의 거동은 원자번호가 증가함에 따라서  $\ln K$ 가 감소하였다.

**ABSTRACT.** The chemical behavior of trivalent lanthanide (Pr(III) and Yb(III)) and 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione (dipivaloylmethane) complexes was investigated by the use of direct current, differential pulse polarography and cyclic voltammetry. In this study, it was founded that the reduction of trivalent lanthanide complexes was observed by one electron transfer process at  $E_{pc} = -0.13V$  and  $-0.80V$  of Pr(III), and  $-0.02V$  of Yb(III) vs.  $Ag-AgCl$  electrode. Also, it was founded that the treatment of DP and CV to the case of a first-order chemical equilibrium reaction preceding a reversible and irreversible one electron transfer reaction, ( $\alpha > 0.5$ ) the so-called ErCr electrode process. The equilibrium constant ( $\ln K$ ) obtained, of various solvents, these constant were founded to be increases with decreasing dielectric constant of the solvents. Plots of  $\ln K$  for these reaction against  $\ln(1/D)$  for the solvents was fairly straight lines, and the behavior of the heavier lanthanides was decreased equilibrium constant with increasing atomic number.

### 서 론

희토류금속인 Lanthanides, Ln(III) ion들과 유기리간드와 착물들에 관한 연구는 다소 이루어

져 있으며 Ce(III), Pr(III)와 Nd(III)염들의 Luminescence spectra에 의한 4f-shell 내부에서 forbidden transition의 원인을 밝히기 위하여 CH, OH, NH를 포함하고 있는 유기용매에 Ln

(III)의 무기염들의 energy transition, Luminescence의 강도에 대한 연구와<sup>1~4</sup> 이들의 측정방법도<sup>5,6</sup> 제시되었다.

또한 Ln(III)와 유기리간드들과의 착물들에 대한 electronic structure와 Luminescence, 금속 ion들의 효과, 용매의 선택<sup>7,8</sup>, 불순물의 존재에 의한 Ln(III)-리간드 결합의 성질<sup>9,10</sup>과 영향 등도 제시<sup>11,12</sup>되었다.

그리고 Bertha와 Choppin<sup>13</sup>은 희토류-요오드 화합물에 대한 열역학적인 값에 기초를 두고 희토류금속 ion들의 이온성 entropies 값을 구하여 희토류금속들의 ion 반경과 entropy의 관계를 논의하였으며, Hinchey와 Cobble<sup>14</sup>는 희토류금속의 염화물인 7수화물 결정에 대한 자유에너지와 활랑 계수를 얻었다<sup>15,16</sup>. 이들의 보고에 따르면 용액속에서 ion과 용매의 상호작용으로 ion 반경이 커짐에 따라 배위능력이 감소한다고 보고하였다<sup>17,18</sup>.

최근 Lincoln's<sup>19</sup>는 Ln(III) ion들이 수용액속에서 수화물과 관련하여 8~9개의 배위자를 가진다고 보고하였으며, Southwood<sup>20</sup>들은 이들 착물들의 속도측정을 하였고 Cossy<sup>21</sup> 등은 이들 염들의 수화물이 수용액속에서 물교환 반응의 속도상수에 대해 밝히고 있다. 그리고 Ln(III)-crown ether 착물들에<sup>22~24</sup> 대해서 ion의 분리, 산화상태, 안정도상수 그리고 배위자 수 등에 대해서도 연구 발표된 바 있다.

본 연구에서는 디메틸포름아미드(DMF)속에서 Pr(III), Yb(III)와 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione(dipivaloylmethane: H(thd))의 금속착물을 합성하여 산화-환원과정, 용매에 따른 특성, 가역성, 배위자 수, 가능한 메카니즘을 전기화학적 방법에 의하여 검토하였다.

실 험

시 약. 모든 시약들은 특급을 사용하였으며 용매로 사용한 DMF는 사용전에 2~3g의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 150ml를 진공상에서 증류를 반복하고 Karl-Fischer amperometric titration에 의해서 수분의 함량을 0.03% 이하를 확인하고 Merck제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 몇시간 동안 muffle furnace에서 350℃로 활성화시킨 것에 48시간 동안 말려 사용

Table 1. Analytical data of complexes

Complexes	M.P. °C	Metal (%)		C %		H %	
		calc'd	Found	calc'd	Found	calc'd	Found
Pr(thd) <sub>3</sub>	219-221	20.40	20.43	57.38	57.34	8.32	8.26
Yb(thd) <sub>3</sub>	165-168	23.94	23.81	54.83	54.79	7.95	8.10

하였다.

Tetraethylammonium perchlorate(TEAP)는 에틸알코올 용액으로부터 2회에 걸쳐 재결정하였으며 합성된 착물은 70℃ 이하에서 감압 건조시켜 사용하였다.

녹는점은 Yamato melting apparatus model MP로 적외선 스펙트럼은 KBr 원판법을 이용한 Shimadzu IR-440로, UV-visible 전자흡수스펙트럼 측정은 Shimadzu UV-240 Graphicord형 분광광도계로, 원소분석은 Yanaco C, H, N cor-der MT-3형으로, A.A 측정은 Perkin-Elmer Model 603, Polarographic Analyzer EG & G PARC Model 303, SMDE(static mercury dropping electrode: ohmic drop 보상을 위한 3전극형)를 PARC Model 264 A에 연결시키고 PARC Model RE-0089 X-Y recorder를 사용하여 DC와 DP 및 CV를 측정하였다.

착물합성과 분석. 희토류금속의 킬레이트 착물 합성은 Hammond와 Nonhebel<sup>25</sup> 등이 보고한 일반적인 방법에 의해 60mmoles H(thd)을 95% 에탄올 30ml속에서 녹인 후 진공장치에 연결하고 50%의 에탄올 50ml속에서 2.4g의 NaOH를 가한다. 이 반응물질을 magnetic stirrer로 계속하여 맹렬히 저어준다.

여기에 Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 또는 Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 등을 20mmoles를 가한 후 진공상태에서 2시간 동안 잘 저어준다. 감압증류하에서 용액의 부피가 50%가 되도록 증류수를 가한다. 침전물을 빨리 진공상태에서 거르고, 건조시키면 90~97%의 수득율을 얻을 수 있었다. 이들을 원소분석한 결과는 Table 1과 같다. 이들 착물을 DMF에 용해시켜 자외-가시선 스펙트럼의 흡수파장(λ)과 흡광도를 측정하여 몰흡광계수(ε)를 계산한 결과와 전기전도도 측정장치에 의하여 측정계산한 착물의 몰전도도를 Table 2에 나타내었다. 몰전도도

Table 2. UV visible spectra data and molar conductivity of the metal complexes

complexes	solvent	$\lambda_{\max}$ , nm( $\epsilon \times 10^3$ )	$\delta M$	Remark
Pr(thd) <sub>3</sub>	DMF	325(0.47), 276(4.85)	24.06	nonelectrolyste
Yb(thd) <sub>3</sub>	DMF	324(0.6), 278(4.9)	24.8	nonelectrolyste

<sup>a</sup> molar absorptivities ( $\epsilon$ ), <sup>b</sup> Molar conductance,  $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ .

는 다음 식에 의해 구하였다.

$$\Lambda_M = (K \times 100) / (R \times m)$$

여기서  $K$ 는 용기상수이고  $R$ 은 저항이며  $m$ 는 몰농도이다. 이들의 값이 낮은 몰전도도를 가진 것으로 보아 비전해질임을 알 수 있었다.<sup>26-28</sup>

**전기화학적 측정.** 기준전극으로는 Ag-AgCl를 사용하였으며, 대조전극으로는 백금선을 작업전극인 SMDE에 연결하고 질소기체는 잔여산소와 수분을 제거한 후 전해 용액속에 10분 이상 통과시킨 다음 질소분위기 속에서 폴라로그래를 얻었다.

### 결과 및 고찰

**착물의 DC, DP 폴라로그래.** 잘 정제된 DMF 용액 중에서 0.1 M TEAP를 지지전해질로 쓰고 +0.2 ~ -2.0 V vs. Ag-AgCl의 가전위 범위에서 Pr(III)과 Yb(III) ion들이 H(thd)와 이루는 착물의 DC와 DP 폴라로그래를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1은 2종류 환원파의 폴라로그래이다. 이 환원파로부터 I<sub>Ko</sub>ic 식<sup>29</sup>을 만족시킬 수 있는 것인지 확인하기 위하여 농도와 시간의 비례관계를 알아보고자 도시하였다.

Fig. 2에는 Fig. 1(a)의 환원파로부터 농도의 한계전류값을, Fig. 3에서는 Fig. 1(b)가 적하시간  $t^{1/6}$ 에 대한 변화를 나타내었다.

Fig. 1(a)와 (b)에서  $E_{1/2} = -0.80$  V와  $E_p = -0.82$  V이고 이들의 환원파고는 Fig. 1(a)가 실험농도범위에서, 또한 Fig. 1(b)가 적하시간  $t^{1/6}$ 에 비례하여 좋은 직선관계를 보여줌으로써 I<sub>Ko</sub>vic의 이론에 따라 이는 확산전류임을 확인하였고 Ln(thd)<sub>3</sub>착물은 Pr(III)/Pr(II)의 환원이라 믿어진다.

그리고 Ferrier과 Schroeder<sup>30</sup>는 전류-시간전위로부터 반응층과 확산층이 전극표면에서 인접한

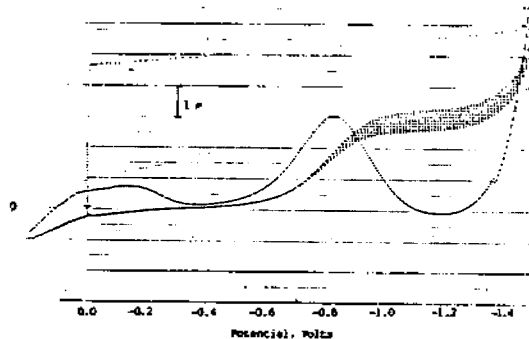


Fig. 1. (a) Sampled current D.C. Polarogram of 5 mM Pr(thd)<sub>3</sub> with 0.1 M TEAP in DMF solution; (drop time 1s, scan rate 10 mV/sec); (b) Differential pulse polarogram of the same solution as in Fig. 1(a).

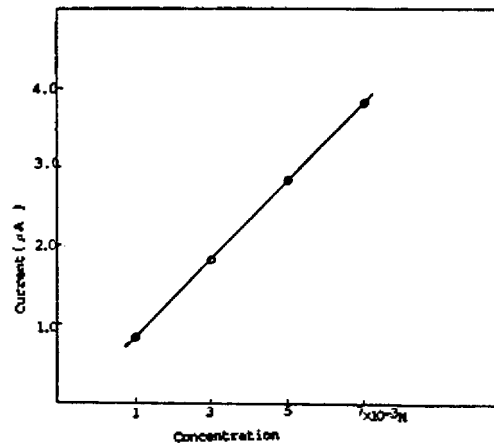


Fig. 2. Relationship between current and concentration; (complex: Pr(thd)<sub>3</sub>).

용액으로부터 전자이동이 생기는 산화와 환원반응 (CrEr)의 연속이고, 용액에서 전극으로 전자이동이 있을 때 환원이 연속되는 반응(ErCr)으로 반응메카니즘을 규명하고 있다.

그러나 본 연구에서 이들 전극과정에 대한 규명은 다음에 cyclic voltammogram으로부터 자세히 논하고자 한다.

환원반응에 관여하는 전자수 ( $n$ )를 알아보기 위

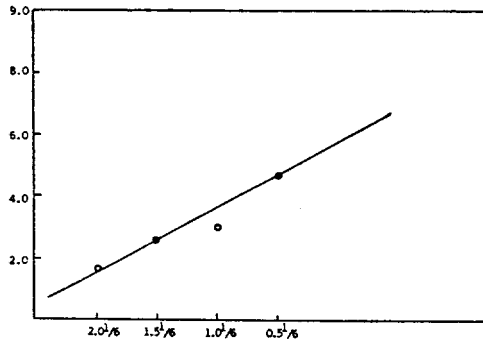


Fig. 3. Variation of peak current (Differential pulse) with drop time.

하여 Lingane는 착물의 Polarogram으로부터  $\log i/id-i$ 와  $(-E)$ 값의 도시에 나타낸 기울기로, Bard는  $I=id/c \cdot m^2 \cdot t^{1/2}$ 의 계산값이  $I=1.5-2.0$ 일 때 1전자환원,  $2.5-3.0$ 이면 2전자환원으로 보았으며, 또한 Peter 등은<sup>31</sup> cyclic voltammogram에서  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0.059$ 의 식으로부터 구할 수 있었다.

본 연구에서 실험한 polarogram의 값을 Bard의 방법으로 구해보면  $I=2.06$ 였으며, cyclic voltammogram에 의해 Peter<sup>31</sup>의 식을 써서 계산해 볼 때 0.98로 이들 모두가 1전자환원에 의한 것이라 믿어 볼 수 있었다. 또한 Yb(thd)<sub>3</sub>의 환원반응에서도 이와 같은 방법으로 구해보면  $I=1.4$ 와 0.2로 1전자환원에 의한 반응임이 확실하다고 볼 수 있다.

그리고 Pr(III)와 Yb(III)금속에 배위할 수 있는 thd의 배위자수를 계산할 목적으로 리간드의 농도변화에 따른 착물의 반파전위로 부터 Lingane의 식  $\Delta E_{1/2}(E_{1/2} - E_{1/2}') = -x \cdot 0.05916$ 에서 착물의 반파전위( $E_{1/2}$ )와 금속이온의 반파전위( $E_{1/2}'$ ), 환원반응에 관여하는 전자수( $n$ ), 리간드의 농도(A) 배위자수( $x$ )에서 배위자수가 5.9로써 란타나이드계인 Pr(III)와 Yb(III) : thd는 1 : 3의 6배위 착물임을 확인할 수 있었다.

**용매의 효과.** 무거운 란타나이드류의 금속들의 거동은 변할 수 있으나 가끔은 안정도에 큰 변화가 없고, 때로는 원자번호가 증가함에 따라 안정도는 감소해 간다고 밝히고 있다<sup>32</sup>.

이들은 보통 6배위자 보다 큰 배위자를 가질 가

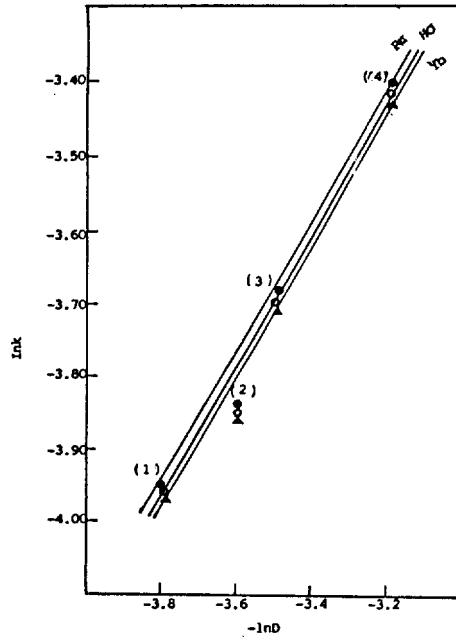


Fig. 4. Correlation of the equilibrium constant for complexes with the dielectric constants of the solvents: (1) DMSO, (2) DMF, (3) AN, (4) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

능성을 말하고 있다. 이것은 금속 ion size 안에서 여러가지 리간드로부터 donor group 중의 어느 하나가 이탈되기 때문에 안정도가 감소하는 이유라고 열역학적 측면에서 밝히고 있다.

Wu<sup>33</sup>에 의하면 일반적으로 주어진 평형계에서 ion 회합상수의 값은 매체의 유전상수(D)에 의한 영향이 크다고 하였으며 이는 양 ion과 음 ion 사이의 정전기적인 힘은 용매의 유전상수가 감소함에 따라 증가한다고 주장하고 있다. 이들 반응계에 있어 평형상수  $\ln K_x$ 는 용매의 유전상수  $\ln 1/D$ 에 대해 도시하면 이들은 직선관계가 성립하며 다음과 같은 식으로 나타내었다.

$$\ln K_x = S_x (\ln (1/D)) + B_x \quad (1)$$

$S_x$ : slope ( $\mu A \text{ s}^{1/2} / \nu^{1/2}$ ),  $B_x$ : intercept ( $\mu A$ )

또한 Laviron와 Roullier<sup>34</sup>는 평형상수를 전기화학적 방법에 의하여 측정하고 sweep rate  $\nu$ 에 따라 가역적인 Redox peaks와 potential  $E_k^*$ 로부터  $\ln K$ 를 얻을 수 있다.

$$E_k^* = E_i^* - (RT/F) \ln (1 + K_1^{-1}) \quad (2)$$

$$E_k^* = E_i^* + (RT/F) \ln (1 + K_1) \quad (3)$$

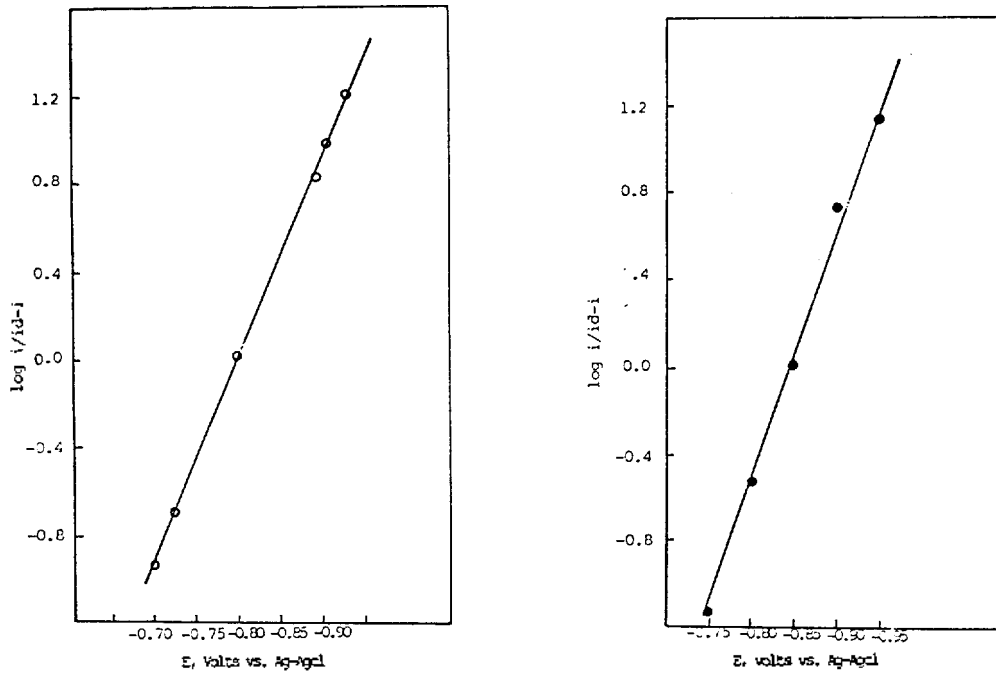


Fig. 5. Plot of potential vs.  $\log i/id-i$  for  $\text{Pr}(\text{thd})_3$  (O) and  $\text{Yb}(\text{thd})_3$  (●) polarogram.

여기서  $E_s^*$ =equilibrium constant 이고  $\log v$  ( $\text{vs}^{-1}$ )에 대한  $E_{pa}$ 와  $E_{pc}$ 로부터 얻어지며,  $E_s^*$ 은  $E_{pa} + E_{pc}/2$ 로 계산된다.

그리고 유전상수의 크기가 다른 용매중에서 용매화한 착물들의  $\ln K$  값들은 (2)와 (3)식에 의하여 plot 한 결과는 Fig. 4와 같다. Fig. 4에 나타낸 이들 직선관계는 금속의 ion 반경이 증가함에 따라  $\ln K$  값이 감소하고 있음을 알 수 있었다.

**환원파의 가역성.** 전극반응의 가역성을 고찰하기 위하여 DC Polarogram 으로부터 가전위에 따른 환원전류값을 구하여  $-E$ 와  $\log i/id-i$  사이의 값을 구하여 Fig. 5에 보였으며, Lingane<sup>35</sup>의 정의에 따르면 1전자 환원반응에서 직선의 기울기가  $59.2/n$  mV을, 이보다 큰 값을 가질 때는 비가역성으로 알려져 있다.

Fig. 5의 첫번째 그림에서  $\text{Pr}(\text{thd})_3$ 가 68 mV로 가역성이 좋은가 하면 두번째 그림에서 나타낸  $\text{Yb}(\text{thd})_3$ 는 97.1 mV로 비가역성을 보여주었다.

sweep rate에 따른 cyclic voltammogram은 Fig. 6과 같고 이 자료를 해석한 결과는 Table 3과 같다.  $i_{pa}/i_{pc}$ 값이 1일 때 가역과정이고  $i_{pa}/i_{pc} < 1$  경우는 준가역과정이라 하였으며, 그 반대

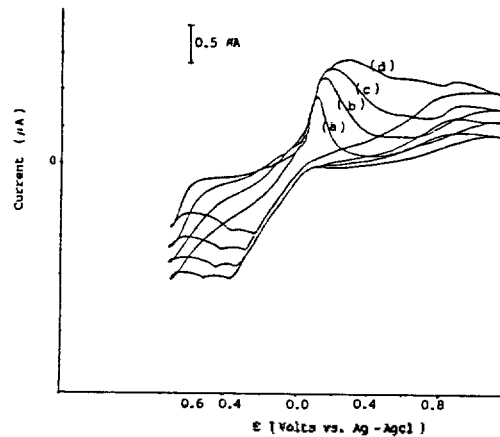


Fig. 6. Cyclic voltammogram on the  $\text{Pr}(\text{thd})_3$  reduction in dimethylformamide. (a); 20 mV/sec, (b); 50 mV/sec, (c); 100 mV/sec, (d); 200 mV/sec.

의 경우는 비가역과정이다. 또한  $\Delta E_p$  ( $E_{pc} - E_{pa}$ ) 값이 298 K에서  $59.3/n$  mV에 가까우면 가역과정이다.

Table 2에서 보는 바와 같이  $\text{Pr}(\text{thd})_3$  착물은  $\Delta E_p$ 값이 67.5 mV이고  $i_{pa}/i_{pc}$ 는 평균 0.85로 1보다 작은 값으로 가역과정으로 DC 폴라로그래에서 보여주는 동일한 가역성이라는 사실을 재차 입

Table 3. Electrochemical data for Pr(thd)<sub>3</sub> and Yb(thd)<sub>3</sub> complexes<sup>a</sup> in dimethylformamide

Reduction step	Sweep rate (mV/sec)	E <sub>pc</sub> (V)	E <sub>pa</sub> (V)	ΔE <sub>p</sub> (mV)	i <sub>pc</sub> (μA)	i <sub>pa</sub> (μA)	i <sub>pa</sub> /i <sub>pc</sub> (μA)	i <sub>pc</sub> /V <sup>1/2</sup> (μA S <sup>1/2</sup> )
Pr(thd) <sub>3</sub>	20	0.13	0.20	0.07	1.01	0.90	0.89	0.126
	50	0.18	0.24	0.06	1.25	1.10	0.88	0.176
	100	0.23	0.30	0.08	1.45	1.20	0.82	0.145
	200	0.28	0.34	0.06	1.60	1.30	0.81	0.113
	20	0.80	0.36	0.58	0.5	0.75	1.50	0.111
	50	0.92	0.40	0.54	0.75	1.00	1.30	0.106
	100	0.90	0.44	0.46	0.90	1.25	1.30	0.900
Yb(thd) <sub>3</sub>	200	0.88	0.50	0.22	1.25	1.35	1.08	0.088
	20	0.20	0.26	0.24	0.54	0.95	1.75	0.120
	50	0.03	0.28	0.25	1.00	1.16	1.16	0.140
	100	0.05	0.30	0.25	1.20	1.26	1.05	0.120
	200	0.09	0.33	0.24	1.50	1.56	1.04	0.106

<sup>a</sup>Concentration of electroactive species in the range 5mM; 0.1M TEAP used as supporting electrolyte; Ag/AgCl electrode.

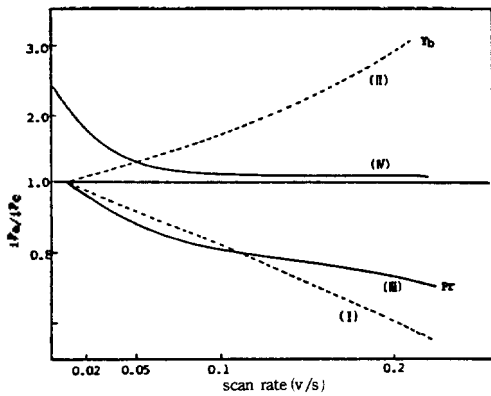


Fig. 7. Ratio of anodic to cathodic (reverse to forward) peak currents as a function of rate of voltage for various electrochemical mechanisms.

증해 준다.

한편 Yb(thd)<sub>3</sub> 착물에서 보면 ΔE<sub>p</sub>값은 243 mV 이고 i<sub>pa</sub>/i<sub>pc</sub>의 값은 1보다 크다는 사실로부터 비가역과정임이 확실하며 이는 DC 플라토그램에서 지적인 바와 같이 잘 일치하고 있다.

Sweep rate에 따른 방법외에 Gary<sup>36</sup>는 peak current와 scan rate의 함수로 voltage scan의 속도로부터 i<sub>pa</sub>와 i<sub>pc</sub>의 비가 1이거나, 1에 가까우면 가역성을 나타내고 그와는 달리 1보다 크면 비가역성이라 단정하였다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 점선으로 나타낸

(I)과 (II)는 Gary의 정의로 본 연구결과를 실선으로 표시하였으며 (III)과 (IV)를 이것과 비교해보면 (III)은 (I)과 비슷하며, Table 3에서 Pr(thd)<sub>3</sub>이 이것에 해당되고, 가역성을 나타내며, (IV)는 (II)와 비교해 볼 때 주사속도의 변화에 상관없이 1보다 큰 값을 나타내므로 비가역적인 Yb(thd)<sub>3</sub>라 볼 수 있었다.

이로부터 Gary의 일반적인 전기화학적 반응에 카니즘에 따르면 Pr(III) 착물의 전극과정은 전자전위가 가역적인 화학반응이 수반되는 O + ne ⇌ R, R  $\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1}$  Z ErCr 반응이며, Yb(III) 착물은 전자전위가 비가역적인 화학반응으로 O + ne = R, K → Z 인 ErCr 반응이라 믿어진다.

0.1 M-TEAP를 지지 전해질로 하고, v=20 mV/s에서 Pr(thd)<sub>3</sub> 착물에 대한 순환전압 전류 곡선은 Fig. 8과 같다. 여기에서 Pr(thd)<sub>3</sub>은 E<sub>pc1</sub>=0.13 V와 E<sub>pc2</sub>=-0.8 V에서 환원이 일어나며 Table 3에서 ΔE(E<sub>pc1</sub>-E<sub>pc1/2</sub>)=65±5 mV이며, E<sub>pc2</sub>는 평균 400 mV로 제 1단계 환원 과정에서는 i<sub>pa</sub>/i<sub>pc</sub>의 값이 0.89로 1에 가까운 값이라 볼 수 있으며 i<sub>pc</sub>/v<sup>1/2</sup>의 값은 sweep rate의 변화에 따라 거의 0.1의 일정한 값으로 이루어 볼 때 확산 지배적이다. 그러나 제 2단계의 환원은 E<sub>pc2</sub>의 값이 평균 400 mV로 i<sub>pa</sub>/i<sub>pc</sub>가 1보다 크며, i<sub>pc</sub>/v<sup>1/2</sup>의 값이 0.1~0.08까지의 값으로 일정하지 못

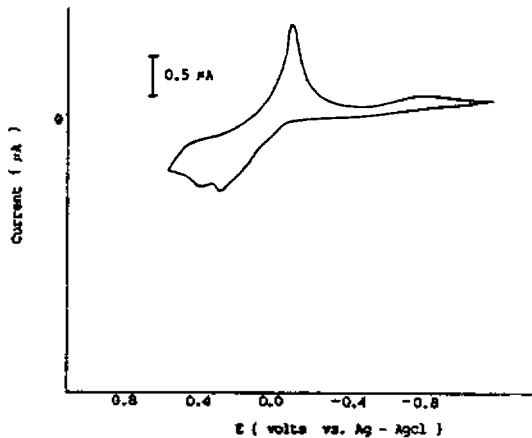


Fig. 8. Cyclic voltammogram of 5 mM Pr(thd)<sub>3</sub> in dimethylformamide solution with 0.1M TEAP (scan rate; 20 mV/sec).

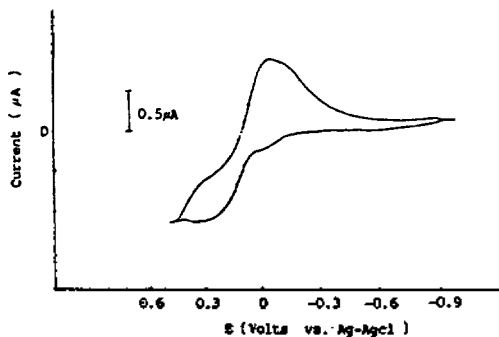


Fig. 9. Cyclic voltammogram of 5 mM Yb(thd)<sub>3</sub> in dimethylformamide solution with 0.1M TEAP (scan rate: 50 mV/sec).

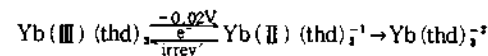
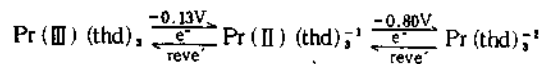
하므로 이는 비가역성을 나타낸다고 볼 수 있다. Pr(III)/Pr(II)/Pr 과정이라 볼 수 있으며 산화 Peak는  $E_{pa1}$ 가  $-0.2$  V와  $E_{pa2}$   $-0.36$  V에서 일어나며  $i_{pa}/v^{1/2}$ 의 값이  $0.16 \sim 0.10$ 까지 일정하지 않은 비가역적인 2단계 환원과정으로 ErCr-ErCr의 연속반응임이 틀림없다.

Fig. 9는 Yb(thd)<sub>3</sub> 착물이 50 mV/s에서 환원 peak를 나타내었다.

$E_{pc}$ 는  $-0.03$  V에서  $E_{pc} - E_{pa} = 250$  mV이고,  $i_{pc}/v^{1/2}$ 는  $0.12 \sim 0.106$ 로 일정한 값이라 볼 수 없으며 Yb(III)/Y(II)로 비가역적인 환원과정이라 볼 수 있었다.

## 결론

0.1 M tetraethylammoniumperchlorate를 지지전해질로 하고 dimethylformamide속에서 direct current, differential pulse 폴라로그래피 및 cyclic voltammetry에 의한 lanthanide 계열 Pr(III)와 Yb(III)와 dipivaloylmethane 착물들의 전기화학적 환원반응은 다음과 같다.



Pr(III)(thd)<sub>3</sub> 착물은 가역적, 전자전위 화학반응인 2단계 반복과정인 ErCr 반응기구이며, Yb(III)(thd)<sub>3</sub> 착물은 비가역적인 1단계 또는 2단계(?) 환원과정으로 볼 수 있다.

Pr(III)와 Yb(III)은 dipivaloylmethane와의 6배위 착물을 형성하였고, 평형상수  $\ln K$ 는 용매의 유전상수가 감소함에 따라 증가하였으며, 란타나이드금속에서 원자번호가 증가됨에 따라  $\ln K$  값이 감소해 감을 알았다.

이 연구는 문교부 기초과학 연구비로 이루어졌음에 이에 감사드립니다.

## 인용문헌

1. B. M. Antipenk, I. M. Balyaev and E. I. Lyubimov.: *opt. i spectr.*, **33**, 938 (1972).
2. P. Tokousbalides and J. Chrysochoos.: *J. Phys. Chem.*, **76**, 3397 (1972).
3. J. Chrysochoos and P. Tokousbalides.: *spectr. Lett.*, **6**, 435 (1973).
4. B. C. Bahatt, G. C. Joshi and D. D. Pant.: *Indian J. Pure. Appl. Phys.*, **11**, 226 (1973).
5. J. C. Wright.: *et al.*, *Anal. Chem.*, **49**, 1690 (1977).
6. M. V. Johnston and J. C. Wright.: *ibid.*, **51**, 1774 (1979).
7. M. I. Bhaumik and C. L. Telk.: *J. opt. Soc. Am.*, **28**, 1211 (1964).
8. N. Filipescu and N. McAvoy.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*,

- 28, 253 (1966).
9. N. S. Poluektov.: *et al., opt i spectr.*, **5**, 625 (1966).
10. B. M. Antipenko and T. A. Privadova.: *Koord. Khim.*, **4**, 1149 (1978).
11. V. J. Rao, D. R. Rao and A. P. B. Sinha.: *Indian. J. Chem.*, **8**, 270 (1970).
12. S. Sato and M. Wada.: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **43**, 1955 (1970).
13. S. L. Bertha and G. R. Choppin.: *Inorg. Chem.*, **8**, 613 (1969).
14. R. J. Hinchey and J. W. Cobbe.: *Inorg. Chem.*, **9**, 917 (1970).
15. R. E. Powell and W. M. Latimer.: *J. Chem. Phys.*, **19**, 1139 (1951).
16. F. H. Spedding, H. O. Weber, V. W. Saeger, H. H. Petheram, J. A. Rard and A. Habenschuss.: *J. Chem. Eng. Data*, **21**, 341 (1976).
17. F. H. Spedding.: *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2440 (1966).
18. T. Moeller.: *J. Chem. Educ.*, **47**, 418 (1970).
19. S. F. Lincoln.: *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.* **4**, 217 (1983).
20. R. V. Southwood-Jones, W. L. Earl, K. E. Newnan, and A. E. Merbach.: *J. Chem. Phys.* **73**, 5909 (1980).
21. C. Cossy, L. Helm, and A. E. Merbach.: *Inorg. Chem.*, **27**, 1973 (1988).
22. J. C. G. Bunzli and D. Wessner.: *Coord. Chem. Revs.*, **60**, 191 (1984).
23. R. B. King and P. R. Heckley.: *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3118 (1974).
24. J. C. G. Bunzli and D. Wessner.: *Inorg. Chim. Acta.*, **44**, 55 (1980).
25. G. S. Hammond, D. C. Nonhebel, and C. S. Wu, *Inorg. Chem.*, **2**, 73 (1963).
26. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "*Electro Chemical Methods*", p.66, John Wiley & Sons, New York, U.S.A. (1980).
27. S. Kirschner, "*Inorganic Synthesis*", **23**, p.149, John Wiley & Sons, New York, U.S.A. (1985).
28. J. E. Huheey, "*Inorganic Chemistry*", 2nd Ed. p.334, Harper and Row, New York, U.S.A. (1978).
29. J. Heyrovsky, and J. Kupta, "*Principle of Polarography*", Academic Press, New York, (1966).
30. D. R. Ferrier, and R. R. J. Schroeder, *Electroanal. Chem.*, **45**, 343 (1973).
31. T. Peter, R. William, *Journal of Chemical Education*, **60**, 9, 704 (1983).
32. J. E. Huheey, "*Inorganic Chemistry*", 3rd Ed., p.806, Harpper and Row, New York, U.S.A. (1983).
33. S. Y. Wu, C. S. Lee, and C. S. Chung, *Inorg. Chem.*, **23**, 2548 (1984).
34. E. Laviron, and L. Roullier, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1**, 186 (1985).
35. J. J. Lingane, "*Electroanalytical Methods*", Interscience, New York, (1964).
36. A. M. Gary, *Journal of Chemical Education*, **60**, 9, 700 (1983).