

가벼운 란탄족 원소 착물의 전기화학적 연구(제1보)

姜三祐 · 朴鍾民 · 張珠暎 · 鄒梨美* · 徐武烈†

한남대학교 자연과학대학 화학과

†한국원자력연구소

(1992. 1. 29 접수)

Electrochemical Studies of Light Lanthanide Complexes(Part 1)

Sam-Woo Kang, Chong-Min Pak, Choo-Hawn Chang, Lee-Mi Do*,
and Moo-Yul Suh†

Department of Chemistry, Han Nam University, Taejon 300-791, Korea

†Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 301-353, Korea

(Received January 29, 1992)

요 약. 염기성 용액에서 가벼운 란탄족 원소 착물의 전기화학적 거동을 직류(DC), 펄스차이 폴라로그래피(DPP), 순환전압전류법(CV) 및 정전위 전기분해법으로 조사하였다. 란탄이온들은 NaCl 지지전해질에서 *o*-cresolphthalexon(OCP)과 1:1로 배위하였으며, 전극반응은 2단계 1전자 환원반응이었다. 착물의 반파전위는 pH에 따라 변화하였으며 환원전류는 흡착성을 나타냈다. DC 및 CV에서 첫번째 1전자 환원반응은 유사가역적 거동을 나타냈으며, 환원 뒤에 형성된 음이온 라디칼은 이합체와 반응을 하였다. 두번째 환원파는 전자전이 반응에 이어 생성된 카르보 음이온의 빠른 양성자 첨가반응으로 비가역적 거동을 나타냈다. -1.80 V에서 정전위 전해시간이 증가함에 따라 착물의 짙은 청색은 점점 얼어져서 무색이 되었으며, 최종생성물은 전기적으로 비활성이었다. 따라서 Ln-OCP 착물의 단계적인 전극반응은 ECEC 메커니즘으로 제안되었다.

ABSTRACT. The electrochemical behavior of light lanthanide complexes has been investigated by several electrochemical techniques in alkaline solutions. The composition of the complexes was determined by spectrophotometric method to be 1:1 and reduction mechanism was two steps 1 electron transfer reaction. The half wave potential of first peak depended on pH and cathodic current showed remarkably adsorptive properties. The results of DC and CV investigation demonstrated the quise-reversible nature of the electron transfer. The anion radical formed after first one electron reduction process, dimerizes to form dimer. The apparent irreversible behavior of the second wave is a result of the existence of a fast protonation following the second electron transfer. An exhaustive electrolysis was carried out at controlled potential of -1.80 V, deep blue color of the solution became progressively weaker, and then the solution became colorless solution. The final product of an exhaustive electroysis is electro-inactive. The appearance of four steps may be explained by the fact the reduction of Ln-OCP elucidated ECEC mechanism.

서 론

란탄족 금속이온들은 알칼리 토금속 이온들과 함께 hard acid에 속하므로 산소 주계 원자를 가진 리간드들과 안정한 착물을 형성하며, 금속이온과 리간드간의 결합은 입체적구조, 염기도, 리간드내에

존재하는 결합원소의 전기음성도, 란탄족 금속이온의 이온반경 및 용매에 따라서 영향을 받는다.

일반적으로 란탄족 금속이온들은 EDTA나 DTPA 같은 약한산, xylenol orange(XO) 같은 triphenyl-methane 염료^{1,2}, tetracycline, crown ether 및 cryp-

tand 같은 거대고리화합물³ 등의 리간드와 안정한 착물을 형성하는 것으로 알려져 있으며, 이들 리간드 및 착물에 대한 전기화학적 연구는 부분적으로 보고된 바 있다.

Wang 등¹은 0.1M NaAc-HAc 지지전해질에서 희토류원소는 착물을 이루는 Erio-chrome Azurol B(ECAB)는 1:2로 배위하며, $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$ M 농도범위에서 희토류원소이온의 농도가 증가함에 따라 착물의 환원파는 나타나지 않고 ECAB 봉우리 전류만 감소한다고 보고하였다. 전자전이 결과 형성된 ECAB의 카르보 양이온은 빠른 양성자 첨가 반응에 의하여 무색의 정사면체 분자를 형성한다고 보고하였다.

Zhang 등²은 single sweep polarography에서 Eu^{+3} -XO 착물은 catalytic wave 특성을 나타내며, 환원전류는 Eu^{+3} 의 농도가 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ M 농도범위에서 직선관계를 나타낸다고 보고하였다.

Florence 등⁴은 Ln 원소는 ECVB(Eriochrome Violet B)와 1:2로 배위하며, 리간드와 착물의 환원전차(ΔE)는 234~45 mV의 크기로 lanthanide의 종류에 따라 다르다고 보고하였다.

Belew 등⁵은 azo dye의 일종인 solochrome violet RS는 금속과 안정한 착물을 이루며, 반파전위차(ΔE)는 금속이온의 농도 및 pH와 무관하고 안정도 상수와 산해리상수에 의존한다고 보고하였다.

Reddy 등⁶은 산성 완충용액에서 β -Cl-BAINH(β -chlorobenzaldehydeisonicotiyl hydrazone)는 단일파로 염기성 용액(pH 7~9)에서 2개의 파로 나타나며, 착물은 산성용액에서 3개의 환원파로, 염기성용액에서 2개의 환원파로 나타난다고 보고하였다. 전극 반응은 =N-N- linkage의 cleavage 환원파 cleavage에서 형성된 amide의 환원에 기인되는 것으로 보고하였다.

Zhang 등⁷은 single sweep polarography에서 0.1 M $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 지지전해질을 사용하였을 때 La 및 Pr은 o-cresolphthalaxon(OCP)과 1:1로 배위하며, 환원전위는 free dye 보다 음전위에서 나타난다고 하였다. 란탄이온의 농도가 증가함에 따라 OCP의 환원파는 감소하며 Pr-OCP 착물의 환원파는 증가한다고 하였다. 전극반응은 2전자 환원반응으로 나타났으나 환원반응에 대한 산화반응은 고찰하지

않았다.

본 저자들^{8,9}은 가벼운 란탄족원소 및 착화제로 사용한 OCP의 전극반응 메커니즘을 연구 보고하였으며, 이를 기초로하여 가벼운 란탄족원소(La, Pr, Nd, Sm 및 Eu) 착물의 전기화학적 거동을 직류(DC), 펄스차이 폴라로그래피(DPP), 순환전압전류법(CV), 정전위 전기분해법 및 분광법으로 고찰하여 전극반응 메커니즘을 규명하고자 하였다.

실 험

시약 및 실험용액. 시약 및 실험용액 조제는 Pak의 실험방법^{8,9}에 의하였으며 측정용액의 pH는 Clark-Lubs 완충용액으로 조절하였으며, 0.1M NaCl을 지지전해질로 사용하였다.

기 기. 폴라로그래피는 EG & G의 PAR 303A Static Mercury Drop Electrode(SMDE)와 PAR 174 A Polarographic Analyzer를 사용하였으며, 순환전압전류법에서는 PAR 175 Universal Programmer를 연결하여 PAR ER0074 X-Y 기록계로 기록하였다. 정전위 전해실험에서는 PAR 173/176 Potentiostat/Current Follower 장치에 PAR 178 Electrometer Probe를 연결하여 일정전위를 유지시키고, PAR 377 Synchronous Stirring Moter로 전해용액을 저어 주면서 전해하였다. 자외선-가시광선 스펙트럼 측정에는 Pye Unicam SP 8-400 UV-VIS Spectrophotometer를 사용하였다.

전극 및 장치. 폴라로그래피 및 순환전압전류법으로 사용한 전극은 iR drop을 자동 보상하기 위하여 3전극 방식을 사용하였다. 폴라로그래피에서는 PAR GO 199 적하수은전극(dropping mercury electrode, DME)을 작업전극으로, 백금선을 대조전극으로, PAR GO159 은-염화은(Ag/AgCl) 전극을 기준전극으로 사용하였다. 순환전압전류법의 경우 SMDE를 작업전극으로 사용하였다. 정전위 전해에서는 고인수은전극(mercury pool electrode, MPE)을 작업전극으로 백금선을 대조전극으로, 은-염화은 전극을 기준전극으로 사용하였다. 전해하기 전에 용존되어 있는 미량의 산소를 제거하기 위하여 바나듐염(II) 용액을 통과시킨 이르곤 기체를 전해용액에 통과시켰으며, 전해시에는 전해용액 위에 주

임시적 공기중의 산소 유입을 방지하였다.

결과 및 고찰

환원파의 유형. 본 저자 등의 연구결과에 의하면 착화제인 *o*-cresolphthalexone(OCP)는 염기성 용액에서 2단계 1전자 환원반응을 나타냈다. 일정한 OCP 농도($3.2 \times 10^{-4} M$)에서 란탄이온의 농도변화($3.2 \times 10^{-5} \sim 6.2 \times 10^{-4} M$)에 대한 란탄족 원소착물의 펄스차이 플라로그래프는 Fig. 1과 같다. 란탄이온의 농도가 증가할수록 i_p^I 및 i_p^{II} 의 크기는 감소하였으며, 보다 음전위에서 나타난 새로운 i_p^{III} 의 크기는 란탄이온의 농도에 비례하여 증가하여 확산지배적인 전극반응임을 나타냈다. 또한 OCP에 대한 란탄이온의 농도비($[Ln^{3+}]/[OCP]$)가 1 이상에서는 두번째 환원파가 나타나지 않았으며, i_p^I 및 i_p^{III} 는 거의 일정한 전류를 나타내므로(Fig. 2) OCP와 란탄이온은 1:1 착물을 형성하는 것으로 생각된다.

환원 봉우리전위(E_p)는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 란탄이온의 농도가 증가할수록 43 mV($\Delta E_p^I/\Delta \log C_{OCP}$) 음전위 이동하였으며, E_p^{III} 는 40 mV 양전위 이동을 하였다. 플라로그래프에서는 Lingana의 방법¹⁰에 따라 E_{dmc} 를 $\log(i/i_{d-i})$ 에 대하여 도시한 직선의

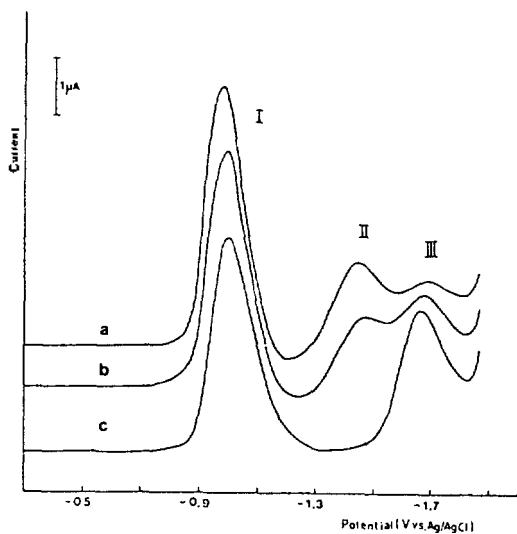


Fig. 1. DP polarograms of La(III)-OCP complexes. $[OCP] = 3.2 \times 10^{-4} M$, $0.1 M$ NaCl, pH 10 (Clark-Lubs buffer). (a) $8.0 \times 10^{-5} M$ La^{3+} , (b) $1.6 \times 10^{-4} M$ La^{3+} , (c) $3.2 \times 10^{-4} M$ La^{3+} .

기울기 값이 $25^\circ C$ 에서 59.2 mV/n일 때 전극반응은 가역적 환원반응으로 이해된다. Ln-OCP 착물의 DC 플라로그래프 실험결과는 Table 1과 같다. 착물의 첫번째 환원전위는 OCP 리간드 보다 음전위에서 나타났으며, 이같은 현상은 La의 경우 가장 현저하였다. E_{dmc} 를 $\log(i/i_{d-i})$ 에 대하여 도시한 직선의 기울기는 50~90 mV이며 $E_{3/4} - E_{1/4}$ 의 값¹¹은 64~98 mV를 나타내므로 가역적 전극반응에서 벗어난 1전

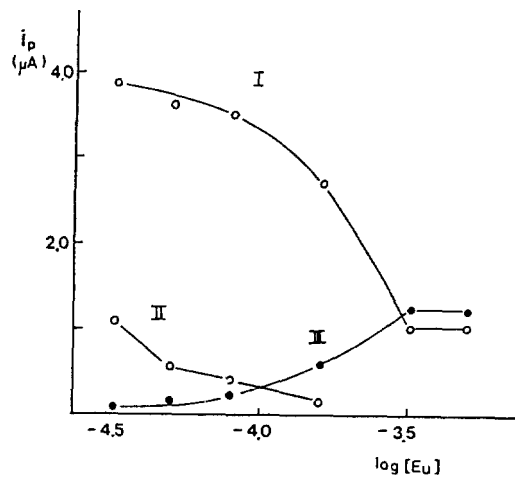


Fig. 2. Plot of i_p vs. concentration of Eu^{3+} at Eu(III)-OCP complexes. $[OCP] = 3.2 \times 10^{-4} M$, $0.1 M$ NaCl, pH=10 (Clark-Lubs buffer).

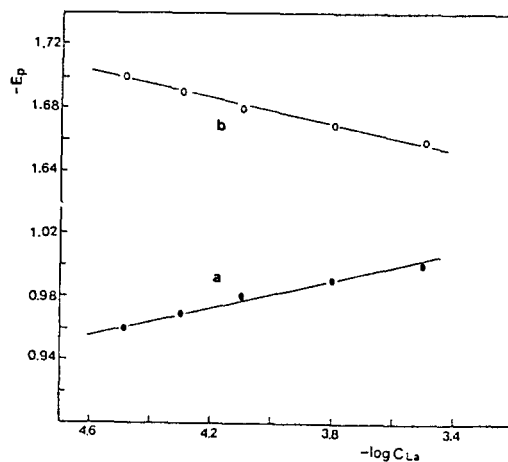


Fig. 3. Department of peak potential (DPP) with lanthanide concentration. $0.1 M$ NaCl, pH 10 (Clark-Lubs buffer), HMDE=0.89 mm². (a) first peak, (b) second peak.

Table 1. DC polarographic data^a for Ln-OCP complexes

[M]	$-E_{1/2}$ (V vs. Ag/AgCl)	$\Delta E/\Delta$ { $\log[i/i_d - i]$ } (mV)	$E_{3/4} - E_{1/4}$ (mV)	$D_0 \times 10^6$ (cm ² /sec)
La	1.016	90	92	19.20
Pr	1.015	50	66	17.21
Nd	1.012	82	96	9.86
Sm	1.010	72	90	5.24
Eu	1.019	76	64	4.06
Gd	0.975	60	82	2.15
Tb	0.980	71	64	2.72
Dy	0.980	70	70	2.93
Ho	0.982	50	64	1.39
Er	0.980	65	64	2.98
Tm	0.990	64	60	3.05
Yb	0.980	67	64	2.73
Lu	0.990	73	66	4.92

^a0.1 M LiCl, pH=10, $[Ln^{3+}] = 3.2 \times 10^{-4} M$, $[OCP] = 3.2 \times 10^{-4} M$.

자 환원으로 생각된다. 또한 Ilkovic 식에 의한 확산계수(D_0)는 La의 경우 가장 큰 값으로 가벼운 란탄족원소의 원자번호가 증가함에 따라 점차적으로 감소하였다.

순환 전압전류곡선. 란탄이온 착물의 순환 전압전류곡선은 펄스차이 폴로그래프와는 달리 broad한 첫번째 환원파가 분리(I, II)되어 나타났다(Fig. 4). Eu^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 OCP의 단계적인 환원파인 I 및 III의 환원 봉우리전류는 감소하였으나, 새로이 나타난 환원파인 II 및 IV($E_{pc}^{II} = -1.0 V$ 및 $E_{pc}^{IV} = -1.44 V$)의 봉우리전류는 비례하여 증가하므로 Eu(III)-OCP 착물의 단계적인 환원파로 생각된다.

전위 주사방향을 $-1.8 V$ 에서 바꾸었을 때 Eu(III)-OCP 착물의 첫번째 산화파는 OCP의 산화파보다 $20 \sim 40 mV$ 음전위($E_{pa}^I = -0.29 V$)에서 나타났으며, 두번째 산화파는 거의 나타나지 않았다. 란탄이온의 농도가 증가하여도 봉우리전류는 일정하고, 봉우리전류는 비례하여 증가하므로 착물의 첫번째 환원파(II)에 대한 산화파로 생각된다.

전극반응에 관여한 전자수는 Nicholson 식에 의거 비가역반응인 경우 $|E_p - E_{p/2}| = 1.857RT/anaF = 56.5 mV$ 또는 $|E_{p2} - E_{p1}| = RT/nF \ln V_1/V_2$ 로부터 구

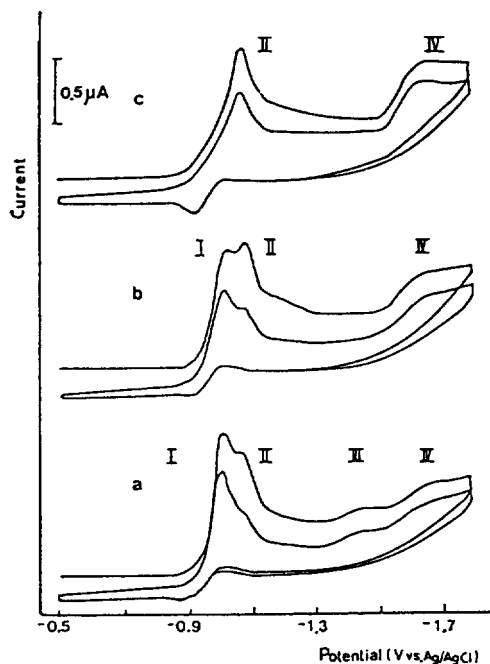


Fig. 4. Cyclic voltammograms of Eu(III)-OCP complexes. 0.1 M NaCl, pH=10 (Clark-Lubs buffer). (a) $3.2 \times 10^{-4} M$ OCP + $5.0 \times 10^{-6} M$ Eu^{3+} , (b) $3.2 \times 10^{-4} M$ OCP + $1.6 \times 10^{-4} M$ Eu^{3+} , (c) $3.2 \times 10^{-4} M$ OCP + $3.2 \times 10^{-4} M$ Eu^{3+} .

할 수 있다¹². $E_{\lambda} = -1.8 V$ 에서 얻은 착물의 순환 전압전류곡선의 특성은 Table 2와 같다. 전극반응에서 $|E_p - E_{p/2}|$ 의 값은 $52 \sim 82 mV$ 이므로 *ana* 값은 $0.6 \sim 0.86$ 이었으며, 주사속도 변화로부터 구한 *ana*는 $0.38 \sim 0.42$ 의 값을 나타냈다. 주사속도가 증가함에 따라 E_{pc}^I 은 음전위로, E_{pc}^{II} 는 양전위로 이동하여 $\Delta E_p(E_{pc} - E_{pa})$ 의 크기는 $120 \sim 236 mV$ 로 증가하였으며, i_{pc}^I 는 주사속도가 증가함에 따라 증가하였으나 $i_{pc}^I/V^{1/2}$ 의 값은 감소하였다. 또한 i_{pa}^I/i_{pc}^I 의 값은 $0.23 \sim 0.37(E_{\lambda} = -1.8 V)$ 및 $0.42 \sim 0.58(E_{\lambda} = -1.2 V)$ 로 일정한 값을 나타내었다. 이같은 실험 결과는 Nicholson의 기준에 의거 유사가역적인 1전자 환원으로 생각되며, 화학반응을 수반하는 것으로 생각된다. 따라서 착물의 전극반응은 착화제 OCP의 경우와 유사하게 1전자 환원반응 결과 생성된 음이온 라디칼이 이합체화를 한다고 생각된다. 순환 전압전류곡선으로부터 계산된 착물의 확산계수는 La의 경우 가장 큰 값($1.2 \times 10^{-5} cm^2/sec$)을 나타내었으며

Table 2. Cyclic voltammetric data^a for Ln-OCP complexes at different scan rate

[M]	scan rate (mV/sec)	$-E_{pc}$		i_{pc}		i_{pa}		$i_{pc}/V^{1/2}$		i_{pa}/i_{pc}	ΔE_p (mV)	$\alpha n a$		$D_0 \times 10^6$ (cm^2/sec)	
		(V vs. Ag/AgCl)		(μA)		($\mu\text{A}/\text{mV}^{1/2}$)									
		1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd	c	d			e			
La	20	1.070	1.636	0.935	0.32	0.14	0.12	7.2	3.2	0.37	0.44	192			
	50	1.090	1.650	0.908	0.45	0.24	0.14	6.4	3.4	0.31	0.42	174			
	100	1.120	1.710	0.890	0.60	0.38	0.22	6.0	3.8	0.37	0.42	216	0.42	0.60	12.1
	200	1.142	1.736	0.850	0.73	0.38	0.24	5.1	2.7	0.32	0.56	236			
Pr	20	1.065	1.630	0.930	0.36	0.11	0.13	8.1	2.5	0.37	0.54	140			
	50	1.088	1.640	0.920	0.58	0.17	0.16	8.1	2.4	0.29	0.54	180			
	100	1.110	1.670	0.880	0.79	0.26	0.23	7.0	2.6	0.29	0.54	220	0.38	0.60	8.0
	200	1.140	1.734	0.860	0.96	0.35	0.28	6.8	2.5	0.29	0.52	279			
Nd	20	1.060	1.620	0.920	0.30	0.14	0.10	6.7	3.2	0.33	0.53	130			
	50	1.080	1.636	0.900	0.43	0.22	0.14	6.0	3.3	0.33	0.54	184			
	100	1.108	1.660	0.876	0.51	0.34	0.17	5.1	3.3	0.33	0.54	220	0.38	0.86	5.1
	200	1.130	1.716	0.840	0.64	0.37	0.24	4.5	2.6	0.38	0.50	280			
Sm	20	1.050	1.610	0.920	0.32	0.17	0.10	7.1	3.8	0.31	0.52	128			
	50	1.076	1.624	0.900	0.40	0.24	0.12	5.7	3.4	0.31	0.55	166			
	100	1.090	1.696	0.896	0.48	0.32	0.16	4.8	3.2	0.33	0.58	208	0.42	0.83	4.4
	200	1.100	1.700	0.860	0.60	0.39	0.20	4.2	2.8	0.34	0.52	266			
Eu	20	1.040	1.605	0.920	0.36	0.16	0.08	8.0	3.6	0.23	0.47	120			
	50	1.070	1.660	0.914	0.49	0.26	0.12	6.9	3.7	0.25	0.47	166			
	100	1.090	1.696	0.896	0.62	0.36	0.15	6.2	3.0	0.24	0.47	206	0.42	0.80	6.4
	200	1.100	1.700	0.860	0.71	0.50	0.19	5.0	2.5	0.27	0.49	262			

^aData for the first sweep, 0.1 M LiCl, pH=10, $[\text{Ln}^{3+}] = 3.2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{OCP}] = 3.2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $E_{\lambda} = -1.8 \text{ V}$, $i_{pc}/\text{mV}^{1/2} \times 100$, $^b E = -1.2 \text{ V}$, $^c |E_{p2} - E_{p1}| = RT/nF \ln V_1/V_2$, $^d |E_p - E_{p2}| = 1.857RT/\alpha n F$.

원자번호가 증가함에 따라 감소하였는데 이는 DC 플라토그래피의 결과와 유사한 현상이었다.

[OCP]/[Ln] 비가 1일 때 첫번째 환원파의 봉우리 전위는 Fig. 5와 같이 La의 경우 가장 음전위에서 원자번호가 증가할수록 양전위에서 나타났다. 또한 환원 봉우리 전류도 감소하는데 이는 배위되는 금속 이온의 반경과 안정도에 기인하는 것으로 생각된다⁷. 일반적으로 금속이온은 리간드와 안정한 착물을 형성하여 환원전위는 음전위로 이동하며 환원전위차 ($\Delta E_{1/2} = E_{1/2 \text{ complex}} - E_{\text{dye}}$)는 리간드의 농도와 착물의 안정도에 기인한다고 하였다⁵. Ln-OCP 착물에서 리간드와 착물의 전위차 ($\Delta E_p = E_{p \text{ complex}} - E_{p \text{ OCP}}$)는 Fig. 6과 같다. 첫번째 환원파에서 ΔE_{pc} 는 가벼운 란탄족원소(La-Eu)의 경우 원자번호가 증가함에 따라 점차적으로 감소하였으나 무거운 란탄족원소(Gd-Lu)에서는 거의 일정한 값을 나타냈다. 이같은 현상은 환원전류의 크기와 비슷하였다(Fig. 5). 두번째 환원파의 ΔE_{pc} 은 일정하지 않았으며 La, Eu,

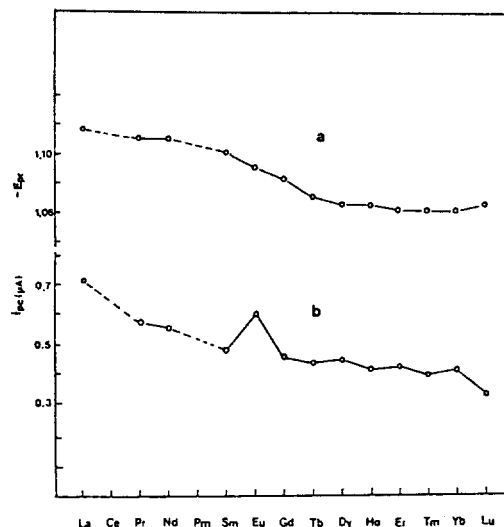


Fig. 5. Plots of peak potential (a) and peak current (b) vs. lanthanide complexes. 0.1 M NaCl, pH 10 (Clark-Lubs buffer), HMDE=0.87 mm², $[\text{Ln}^{3+}] = 3.2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{OCP}] = 3.2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $E_{\lambda} = -1.8 \text{ V}$, scan rate = 100 mV.

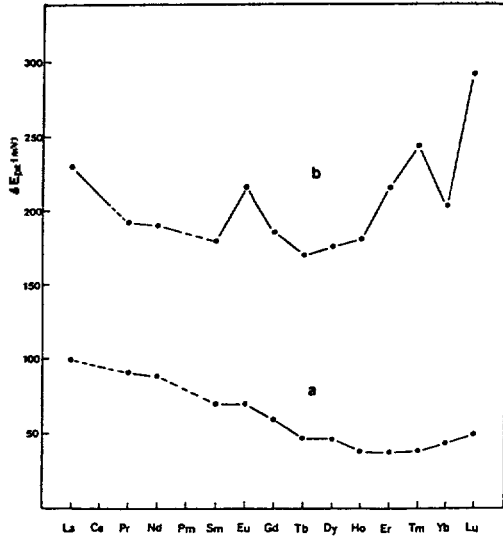


Fig. 6. Plots of ΔE_p vs. lanthanide complexes. $[Ln^{3+}] = 3.2 \times 10^{-4} M$, $[OCP] = 3.2 \times 10^{-4} M$, $E_\lambda = -1.8 V$, scan rate = 100 mV. (a) $\Delta E_p^I = E_{pc}^I(\text{complex}) - E_{pc}^I(\text{OCP})$, (b) $\Delta E_p^{II} = E_{pc}^{II}(\text{complex}) - E_{pc}^{II}(\text{OCP})$.

Yb, Lu의 경우 가장 큰 차이를 나타냈다.

pH 영향. 수용액에서 lacton 형과 quinon 형으로 존재하는 OCP는 적하수은전극에서는 quinon 형태만이 환원되며 환원전류는 pH에 따라 변화하였다⁹.

pH 변화에 대한 란탄족원소 착물의 특성은 Fig. 7과 같다. $8 < \text{pH} < 11$ 범위에서 pH가 증가함에 따라 E_{pc}^I 은 음전위로 이동하였으며 E_{pc}^{II} 는 양전위로 이동하여 $\Delta E_p(E_{pc}^{II} - E_{pc}^I)$ 는 점점 작아졌으며, E_{pa}^I 는 양전위로 이동하였으나 $\Delta E_p(E_{pc}^I - E_{pa}^I)$ 는 일정하지 않았다. 환원 봉우리전위의 변화($\Delta E_{pc}^I/\text{pH}$)는 La, Pr, Nd, Sm 및 Eu의 경우 $-45, -52, -54, -63$ 및 -56 mV 의 크기로 H^+ 이 관여하는 전극반응으로 생각된다¹³. i_{pc}^I 및 i_{pa}/i_{pc} 는 Fig. 8에서의 같이 pH가 증가함에 따라 증가하였으며, 측정범위에서 $i_{pc}^I > i_{pc}^{II}$ 를 나타냈다. i_{pa}/i_{pc} 의 값은 $E_\lambda = 1.8 V$ 보다 $E_\lambda = -1.2 V$ 에서 더 큰 값을 나타내었으며, pH 10에서 $i_{pa}/i_{pc} = 0.5$ 및 0.3 의 값을 나타내었다. 따라서 착물의 전극반응은 첫번째 환원반응 뒤에 화학반응을 수반하여 i_{pc}^{II} 는 감소하는 것으로 생각된다.

일반적으로 반응물이 흡착성일 경우 standing time이 증가할수록 흡착되는 화학종이 전극표면에 빠른 축적됨에 따라 환원전류는 증가한다¹⁴. Stan-

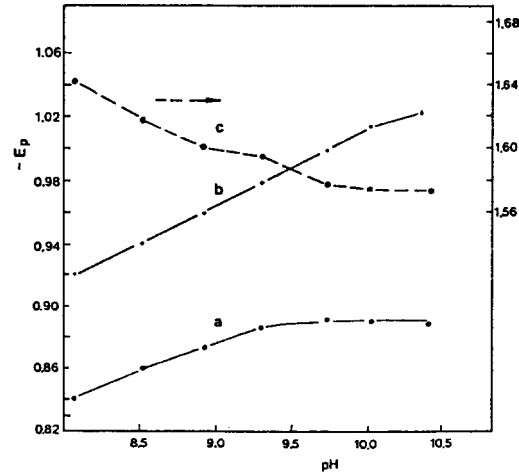


Fig. 7. Variation of peak potential for Eu-OCP complexes with the pH. $[Eu^{3+}] = 3.2 \times 10^{-4} M$, $[OCP] = 3.2 \times 10^{-4} M$, scan rate = 100 mV. 0.1 M NaCl, pH 10 (Clark-Lubs buffer), HMDE = 0.89 mm². (a) E_{pa}^I , (b) E_{pc}^I , (c) E_{pc}^{II} .

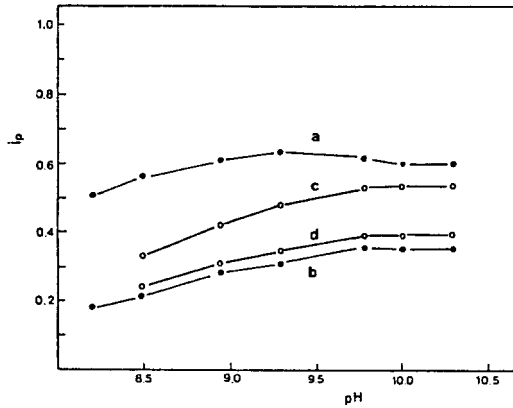


Fig. 8. Variation of peak current for Nd-OCP complexes with the pH. $[Nd^{3+}] = 3.2 \times 10^{-4} M$, $[OCP] = 3.2 \times 10^{-4} M$, scan rate = 100 mV. 0.1 M NaCl, HMDE = 0.89 mm². (a) i_{pc}^I , (b) i_{pc}^{II} , (c) $i_{pa}/i_{pc}(E_\lambda = -1.2 V)$, (d) $i_{pa}/i_{pc}(E_\lambda = -1.8 V)$.

ding time에 대한 Eu-OCP 착물의 산화-환원 전류는 Fig. 9와 같이 증가하므로 흡착성을 나타내며 흡착 평형시간은 30 sec이었다.

정전위 전기분해. 착물의 전극반응 과정과 환원 생성물의 특성을 살펴보기 위해 Ln(III)-OCP 착물의 두번째 환원파가 plateau를 나타내는 $E_\lambda = -1.8 V$ 에서 고인 수은전극을 작업전극으로 하여 정전위

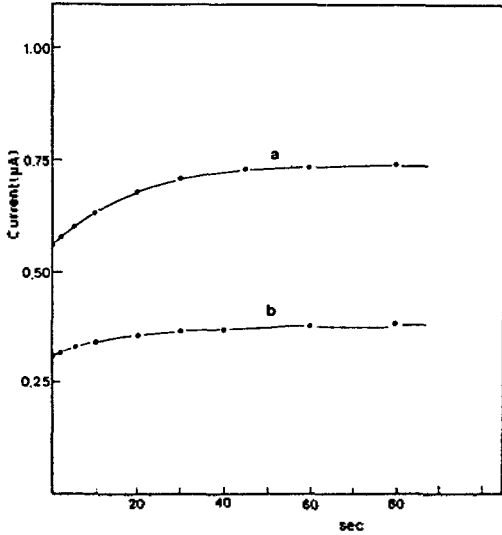


Fig. 9. Plots of peak current vs. different standing periods. 0.1M NaCl, pH 10 (Clark-Lubs buffer), HMDE = 0.89 mm². [Eu³⁺] = 3.2 × 10⁻⁴ M, [OCP] = 3.2 × 10⁻⁴ M, E_λ = -1.2 V, scan rate = 100 mV. (a) *i_p*¹, (b) *i_p*.

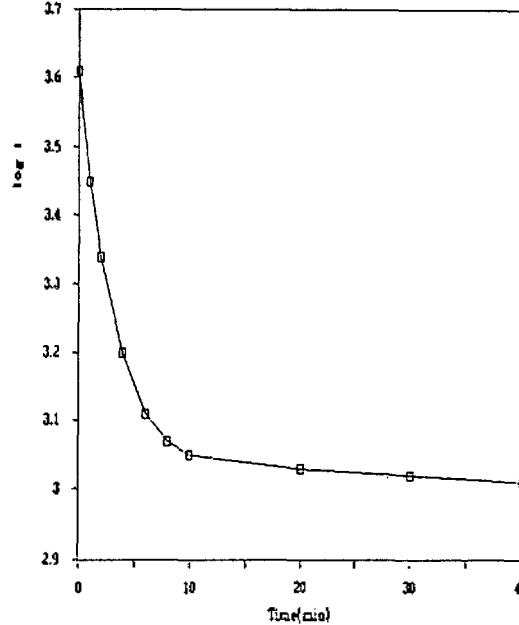


Fig. 10. Current-time curve for reduction of Sm(III)-OCP complexes. E_λ = -1.80 V vs. Ag/AgCl. [Sm³⁺] = 3.2 × 10⁻⁴ M, [OCP] = 3.2 × 10⁻⁴, 0.1 M NaCl, pH 10.

전해하였다. 시간변화에 대한 전류는 Fig. 10에 나타난 바와 같이 정전위 전해를 시작한 후 5분까지 log*i*의 변화가 직선을 유지하지만 좀 더 시간이 흐른 뒤에는 직선관계를 벗어나는데 이는 시간변화에 대한 전류의 비지수적(unexponential)인 감소에 기인한 것이며, 전극반응에 이어 화학반응이 수반되는 것을 시사해 준다^{15,16}. E_λ = -1.8 V에서 일정시간 전해한 뒤에 얻어진 생성물은 전해시간이 증가함에 따라 착물의 색은 옅어져 흡광도는 감소하였다(Fig. 11). La, Pr, Nd, Sm 및 Eu 착물은 경우 175, 160, 120, 100 및 95분 뒤에는 거의 무색이 되었으며, 전기적으로 불활성인 생성물이 되었다. 이같은 현상은 착물의 발색단인 가시광선 영역의 conjugated system이 환원되어 흡광도가 감소하는 흡광 감소 효과가 일어나는 것으로 생각된다¹.

자외선-가시광선 스펙트럼. 착화제인 OCP는 pH 8 이하에서는 무색이나 8 < pH < 12의 범위에서 자주색을 띤다. 일정한 OCP 농도에서 란탄족 금속 이온의 농도를 증가시켰을 때 착물은 deep blue로 변화하여 적색 이동을 나타내었으며, 흡광도의 세기는 각 란탄이온의 종류에 따라 다르게 나타난다. OCP가 색을 띄므로 OCP를 기준용액으로 하여 얻은

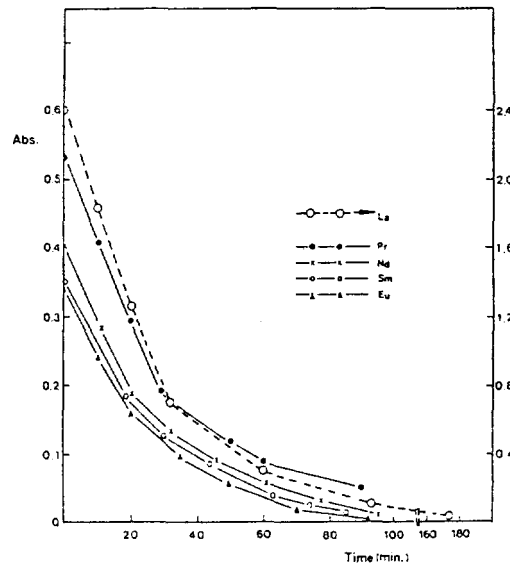


Fig. 11. The absorptivity vs. different electrolysis time at λ_{max}. [Ln³⁺] = 3.2 × 10⁻⁴, [OCP] = 3.2 × 10⁻⁴ M, 0.1 M NaCl, pH 10. λ_{max}: La: 591 nm, Pr~Eu: 583 nm.

흡광도는 Fig. 12와 같이 가벼운 란탄족원소에서는 원자번호가 증가할수록 점차적으로 감소하다 무거운

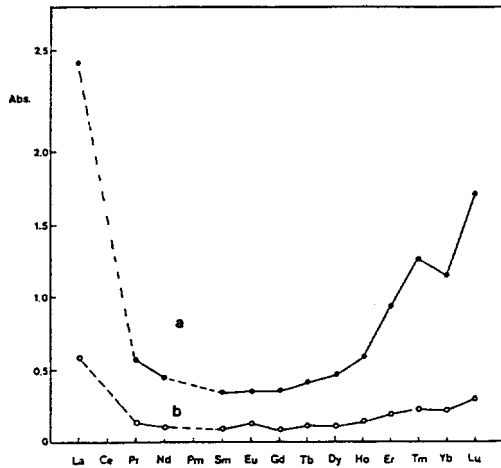


Fig. 12. The absorptivity vs. lanthanide complexes. $[Ln^{3+}] = 3.2 \times 10^{-4}$, $[OCP] = 3.2 \times 10^{-4} M$, $0.1 M NaCl$, pH 10. (a) 591 nm, (b) 434 nm.

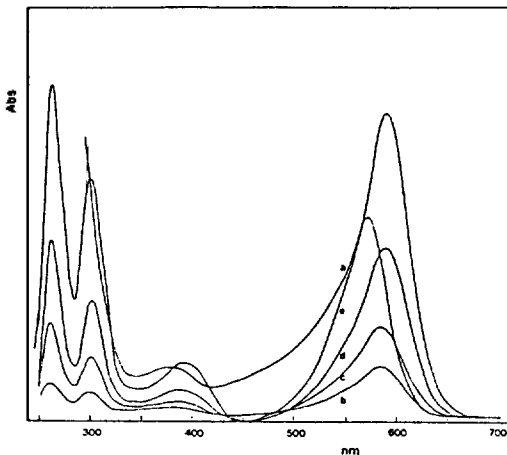


Fig. 13. The absorption spectrum of La(III)-OCP complexes in NaCl supporting electrolyte, pH 10 (Clark-Lubs buffer). (a) $1.0 \times 10^{-4} M$ OCP, (b) $1.0 \times 10^{-5} M$ La^{3+} , (c) $3.2 \times 10^{-5} M$ La^{3+} , (d) $8.0 \times 10^{-5} M$ La^{3+} , (e) $1.0 \times 10^{-4} M$ La^{3+} .

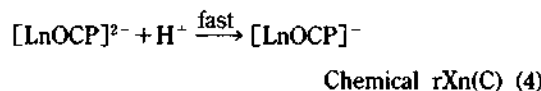
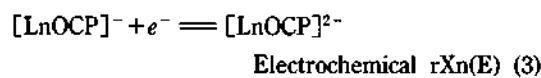
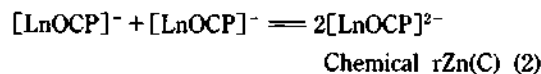
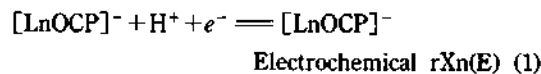
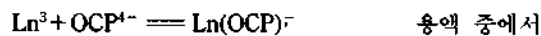
란탄족원소에서는 증가하였으며, $[Ln^{3+}]/[OCP] = 1$ 일 때 최대 흡광도를 나타내었다. La^{3+} 이온의 농도가 증가할수록 395 및 593 nm의 착물의 흡광도는 증가하였으며 흡수파장은 5~10 nm 정도 장파장으로 이동하였다. 또한 260 nm와 298 nm의 흡광도도 증가하였다(Fig. 13).

Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} 및 Eu^{3+} 이온은 란탄이온의

농도가 증가할수록 574 nm에 위치한 OCP의 흡광도는 감소하고, 600 nm에서의 흡광도가 증가하는 것으로 보아 Ln(III)-OCP 착물이 형성됨을 나타냈다. Ln(III)-OCP 착물의 구성은 몰비법과 연속변화법에 의하여 구한 결과 1:1로 배위하였다.

결론

염기성 용액에서 가벼운 란탄족 원소와 OCP는 1:1로 배위하였으며, Ln-OCP 착물은 착화제 보다 음전위에서 환원되었다. 직류 폴라로그래프 및 순환 전압전류법에서 첫번째 환원파의 반과전위는 pH 증가시 음전위로 이동하였으며 환원전류는 흡착성을 띄었다. 주사속도 증가에 따라 전류함수는 감소하였으며, $i_{pc}^1 > i_{pc}^{11}$ 이므로 1전자 환원 결과 생성된 음이온 라디칼은 이합체화 하는 화학반응이 일어나는 것으로 생각된다^{11,17}. 두번째 환원반응은 산화파와 나타나지 않으므로 전자전이반응에 이어 생성된 음이온의 빠른 양성자화 첨가반응이 일어나는 비가역적인 반응으로 생각된다¹⁸. -1.80 V에서 정전위 전해시간이 증가함에 따라 착물의 질은 청색은 점점 열어져서 흡광 감소 효과가 일어났으며, aromatic band의 흡광도는 증가하였고, 최종 생성물은 무색으로 전기화학적으로 비활성이 되었다. 따라서 착물의 단계적인 전극반응은 ECEC 메카니즘으로 본 연구에서 제한한 메카니즘을 뒷받침 하며, 식 (1), (2)는 첫번째 환원파에 해당하고, (3), (4)는 두번째 환원파에 해당한다.



본 연구는 1989년도 문교부 기초과학 학술 연구조

성비에 의해 이루어진 결과의 일부이며, 교육부 당국에 깊은 감사말 드립니다.

인 용 문 헌

1. Z. Wang and X. Gao, *Science China Ser. B.*, **32**(1), 33 (1989).
2. M. Zhang and Z. Gao, *Sci. Sin. Ser. B.*, **25**(7), 690 (1982).
3. X. Z. Ye and X. Gao, *Chinese J. Rare Earths*, **3**, 77 (1989).
4. T. M. Florence and G. H. Aylward, *Australian J. Chem.*, **65**, 15 (1962).
5. W. L. Belew and T. M. Florence, *J. Electroanal. Chem.*, **21**, 157 (1969).
6. P. R. Reddy and S. B. Rao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1937 (1988).
7. M. Zhang and X. Gao, *Anal. Chem.*, **56**, 1912 (1984).
8. C. M. Pak, *et al.*, *J. Kor. Chem. Soc.*, **34**, 561 (1990).
9. C. M. Pak, *et al.*, *J. Kor. Chem. Soc.*, **35**, 158 (1991).
10. T. Riely and A. Waton, "Polarography and other Voltametric Methods", John Wiley & Sons, New York, 1987.
11. J. Tomes, *Collect Czech. Chem. Commun.*, **9**, 12, 81 and 150 (1937).
12. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 705 (1964).
13. S. I. Bailey and I. M. Ritchie, *Electrochimica Acta.*, **30**, 3 (1985).
14. R. H. Wopshall and I. Shain, *Anal. Chem.*, **39**, 1514 (1967).
15. J. J. Lingane, "electroanalytical Chemistry", pp. 224~228, Interscience, New York, 1964.
16. A. J. Bard, L. R. Faulker, "Electrochemical Methods", pp. 377~390, John-Willey & Sons, New York, 1980.
17. J. M. Meellado and R. M. Galvin, *Electrochimica Acta*, **35**(5), 845 (1990).
18. F. A. Carey and R. J. Sundberg, "Advanced Organic Chemistry", Chap. 8, Marcel Fekker, New York, 19974.