

란탄늄 및 네오디늄 금속의 착물합성과 전기화학적 특성

오재직

공주대학교 사범대학 화학교육과
(1993년 3. 4 접수)

Synthesis and Electrochemical Characteristics of Lanthanum and Neodymium Metal Complexes

Je Jik Oh

Department of Chemistry Education, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea
(Received Mar. 4, 1993)

요약 : 0.05M TEAP를 지지전해질로 한 아세톤용액에서, 란탄늄 및 네오디늄과 몇 가지 리간드의 착물에 대한 전기화학적 거동인 환원전류의 유형, 가역성, 안정도상수, 전류함수 등을 폴라로그래피와 순환전압전류법으로 조사하였다. 환원과는 2단계로 나타났으며, 반응은 확산지배적이고 비가역적이었다. 또한 란탄족 금속이온의 착물에 대하여 안정도상수를 측정하였다.

ABSTRACT : The electrochemical behaviors of lanthanide ion(La and Nd) and lanthanide complexes with 2, 2, 6, 6-tetramethyl-3, 5-heptanedione(THD), sym-hydroxydibenzo-16-crown-5(HD16C5) and sym-dibenzo-16-crown-5-oxyacetic acid(D16C5A) ligands in acetone solution have been investigated by the use of cyclic voltammetry and direct current polarography. The peak potential and peak current, their dependency on the concentration, temperature, the reversibility of the electrode reactions are described. The reduction of the lanthanide ions and complexes in 0.05 M TEAP proceeded one-electron step in first step and one two-electron step in second step. These reduction step was irreversible and the reduction current was diffusion controlled. Macrocyclic crown ethers, sym-hydroxydibenzo-16-crown-5(HD16C5) and sym-dibenzo-16-crown-5-oxyacetic acid(D16C5A), were prepared from 1, 5-bis-(2-hydroxyphenoxy)-3-oxapentane with epichlorohydrin. The voltammetric behaviors of Ln(III)-HD16C5 and Ln-D16C5A complexes in acetone solution have been investigated by the voltammetric method. The composition and stability constants of lanthanide complexes were determined.

Key Words : Lanthanide, stability constant, cyclic voltammetry

I. 서론

유기용매 또는 물-유기 용매에서 란탄족 금속 이온

의 전기화학적 거동에 관한 보고는 많지 않으며, 이들 중 대부분은 폴라로그래피에 의한 연구이다.¹

Bulhose 등²은 propylene carbonate 용매에서 Eu^{3+} ,

Yb^{3+} 및 Sm^{3+} 이온의 환원반응은 2단계로 일어나며, 1단계 반응은 2가 양이온이 형성된다고 설명하였다. O'Donnill³은 DMSO 용매에서 Sm^{3+} 이온의 환원 과정은 2단계임을 확인하였고, 이 두 환원파의 크기와 확산계수를 측정하였다. Psychal-Heiling⁴도 Eu^{3+} , Sm^{3+} 의 환원 과정에서 두 단계의 환원파를 관찰하였고, 반파전위와 확산계수를 구하였다. Gaur⁵와 Zutschi⁶는 물-formaldehyde의 혼합 용매에서 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 이온의 전기화학적 거동은 formaldehyde의 분율에 따라 가역성이 변하고, 반파전위가 음전위 이동을 한다고 하였다.

일반적으로 란타늄족 금속들은 EDTA 같은 약한 산, 유기염료^{7,8} 거대 고리 화합물⁹⁻¹¹ 등의 여러 가지 리간드¹²⁻¹⁷와 안정한 착물을 형성하는 것으로 알려져 있다.

Yamana¹⁰ 등은 18-crown-6과 란타늄족 금속 이온의 착물에 대한 전기 화학적 환원현상을 조사하였을 때, Sm^{3+} 및 Yb^{3+} 이온은 2가의 양이온으로 환원되며 이들 2가 양이온은 18C6과 착물을 형성함으로써 안정화된다고 하였다. Lee¹¹ 등은 Eu^{3+} 와 Yb^{3+} 이온과 cryptand 사이에 형성한 착물의 열역학적 특성 및 운동론적 특성을 전기화학적 방법으로 연구하였다.

Choi 등^{18,19}은 2, 2, 6, 6-tetramethyl-3, 5-heptanedione, 1, 10-phenanthroline 등의 착화제와 Sm, Yb, Tb 등으로 이루어진 착물의 전기화학적 거동을 조사하여 전해 반응의 특성 및 안정도 상수를 측정하였고, Pr과의 특성도 살펴보았다. 또한 Jung 등^{20,21}은 톨루엔과 크라운 에테르 사이의 전기화학적 특성을 조사하여 착물의 산화 환원반응 메커니즘을 밝혀 내었고, 거대 고리 리간드와 우라늄 사이의 전기화학적 거동도 조사하였다.

본 연구에서는 라탄늄 및 네오디뮴 금속의 전기화학적 거동을 살펴보고, 이들 금속 이온과 착물을 이루는 리간드인 sym-hydroxydibenzo-16-crown-5 및 sym-dibenzo-16-crown-5-oxyacetic acid를 합성하여 금속과 리간드 사이의 전기화학적 특성을 고찰하고자 한다.

II. 실험

1. 시약

본 실험에서는 아세톤을 용매로 사용하고, 지지 전해질은 합성한 TEAP를 사용하였으며²², 농도는 0.05 M

로 하였다. TEAP는 authentic TEAP와 녹는 점 및 IR spectrum이 일치하였다. 사용한 금속염과 용매 및 기타 시약은 Fluka, Aldrich 및 Wako사의 특급 시약을 사용하였다. 금속이온과 착물을 형성할 리간드로서는 Fluka사의 특급인 2, 2, 6, 6-tetramethyl-3, 5-heptanedione(이하 THD라고 함)과 합성된 sym-hydroxydibenzo-16-crown-5 및 sym-dibenzo-16-crown-5-oxyacetic acid를 사용하였다.

(I) 리간드의 합성

1) 1, 5-Bis(2-hydroxyphenoxy)-3-oxapentane

질소 기체하에서 물 600ml에 catechol (100g, 1.0mol)과 수산화칼륨(42.0g, 0.75mol)을 넣고, 모두 녹을 때까지 가열하면서 저었다. 이 혼합 용액에 2-chloroethyl ether (25.7g, 0.18mol)를 4시간에 걸쳐 넣고 2일간 환류시킨 후 식혔다.

무거운 오일층을 분리하여 dichloromethane에 녹여 5M 수산화나트륨 수용액 100ml로 세척한 후 세척액을 염산으로 pH 9가 되도록 조절하고, dichloromethane으로 추출하였다. 추출한 dichloromethane 용액을 황산마그네슘 무수물로 건조하고 용매를 진공으로 제거하였다. 남은 오일을 에테르 500ml에 녹이고, 5ml 물을 가한 후 맹렬히 저었다. 이 혼합물을 냉장고에 1시간 동안 방치한 뒤 고체를 얻어 건조시켰다. 이 고체 생성물을 에테르를 사용하여 silicagel column chromatography로 최종 산물을 얻었다. 녹는 점 54~55°C: IR(KBr) 3580-3300 (OH, maxima at 3480 and 3170): ¹H-NMR (CDCl₃) 2.70(br s, 2), 3.70(s, 4), 3.56~4.00(m, 4), 4.00~4.80(m, 4), 6.87(m, 8), 7.20(br s, 2)

2) Sym-hydroxydibenzo-16-crown-5(HD16C5)

질소 기체하에서 물 350ml에 1, 5-bis(2-hydroxyphenoxy)-3-oxapentane 15 m-mol과 수산화나트륨 30m-mol을 가한 후 녹을 때까지 가열(90~95°C) 교반하였다. 그 용액을 50°C로 식힌 후 epichlorohydrin 15m-mol을 3시간에 걸쳐 가한다. 이 용액을 3~5시간 동안 저은 뒤 실온으로 식혀서 흰색 결정을 얻었다. 이 결정을 dichloromethane에 녹여 물로 세척한 후 황산마그네슘 무수물로 건조시키고 진공 증류하였다. 그 생성물을 에테르를 사용하여 silicagel column chromatography로 분리하여 최종 생성물을 얻었다. 녹는 점 122~123°C, IR(neat) 3460(OH): ¹H-NMR(CDCl₃) 3.26(s, 1), 3.70~4.40(m, 13), 6.90(s, 8) 원소분석: 이론값 C:66.8, H:6.41 실험값 C:66.7, H:6.40

3) Sym-dibenzo-16-crown-5-oxyacetic acid(D16C5A)

질소 기체하에서 THF 60ml에 sym-hydroxydibenzo-16-crown-5(7.14g, 20.6 m-mol)과 NaH(0.1g, 4.2m-mol)를 넣은 후 1 시간 동안 적고, 2-bromoacetic acid(5.72g, 41.2m-mol)을 40ml THF에 녹여 2시간에 걸쳐 떨어뜨린다. 반응 혼합물을 실온에서 3~4 시간 동안 저온 후 남은 NaH를 제거하기 위하여 조심스럽게 물을 가한다. 그 후 진공에서 THF를 제거하고 반응하지 않고 남은 sym-hydroxydibenzo-16-crown-5를 디클로로메탄으로 추출하여 버리고 수용액층을 진한 염산으로 pH 1이 되도록 산성화시킨 후 디클로로메탄으로 추출하였다. 추출한 용액을 황산마그네슘 무수물로 건조시킨 후 진공하에서 용매를 제거하여 최종 산물을 얻었다. 녹는 점 166°C, IR(neat) : 3357(COOH), 1746(C=O), 1256, 1124(CO) : ¹H-NMR(CDCl₃) 1.06(t, 3), 1.50~1.60(m, 2), 1.90~2.00(m, 2), 3.70~4.20(m, 10), 4.60(d, 2), 3.85(s, 2), 6.60~7.00(m, 8); 원소 분석 이론값 C:62.4, H:5.98 실험값 C:62.3, H:5.96

(2) 금속 착물의 합성

1) Nd(THD)₃의 합성

2, 2, 6, 6-Tetra methyl-3, 5-heptanedione 60m-mol을 95% 에탄올 30ml에 녹인 용액과 50% 에탄올 50ml에 수산화나트륨 2.4g을 녹인 용액을 진공장치에 연결된 반응 용기에 넣고 세계 저었다. 그리고 neodymium nitrate hexahydrate 20 m-mol을 50% 에탄올 50ml에 녹여 반응 용기에 가하였다. 그 후 진공상태에서 2시간 동안 저어 주고, 감압 증류하여 용액의 부피가 50% 되도록 한 다음 증류수 100ml를 가하여 생긴 침전을 빨리 거르고 진공 건조시켰다. 녹는 점은 251~218°C였고, 분광학적 데이터는 문헌값과 일치하였다.²³

2) La(THD)₃의 합성

La(THD)₃의 합성과 같은 방법으로 합성하였다. 녹는 점은 240~243°C였고 분광학적 데이터는 문헌값과 같다.²³

2. 기기 및 장치

실험에 사용된 potentiostat는 삼전극 방식으로 ohmic drop을 자동 보상하도록 자체 제작하여 사용하였다. 또한 전극은 Shimadzu RP-50 dropping mercury electrode와 Tacussel ESK-4 hanging mercury dropping electrode이고, 기록계는 National VP 6423A

X-Y recorder였다. 적하 수는 전극의 모세관 특성은 기준 전극으로 Ag / AgCl 전극을 사용하고, 수은주 높이가 61cm일 때, 수은 유출속도 m=2.357 mg / sec였고 수은 적하시간 t=3.08 sec / drop였다.

III. 결과 및 고찰

1. 란탄늄 및 네오디뮴 금속의 전기화학적 성질

1) 지지 전해질의 효과

란탄족 금속 이온의 전기화학적 환원에 미치는 지지 전해질의 효과를 알아보기 위하여 아세톤 용매에서 LiCl, KNO₃, KCl, NaClO₄ 등의 알칼리 금속염과 tetramethyl ammonium iodide, tetraethyl ammonium perchlorate의 4급 알킬암모늄을 각각 지지 전해질로 사용하여 실험을 한 결과 tetraethyl ammonium perchlorate (TEAP)일 때, 가장 좋은(well defined) 순환 전압 전류곡선을 얻었고 란탄족 금속 이온은 두 개의 환원 봉우리를 나타내었다. 이 두 봉우리는 전위 주사속도가 50mV/sec이고 금속 이온의 농도가 1×10⁻⁴ M일 때 Nd(III)는 -1.55, -2.18 V vs. Ag / AgCl이었고, La(III)는 -1.58, -2.17 V vs. Ag / AgCl이었다. 첫번째 봉우리는 비수용매에서 란탄족 금속 이온이 환원될 때 일어나는 일반적인 과정인 ²⁺Ln³⁺+e⁻=Ln²⁺와 같이 La 이온에서는 Ln³⁺+e⁻=Ln²⁺, Nd 이온에서는 Ln³⁺+e⁻=Ln²⁺으로 1 전자가 관여하는 환원과정으로 볼 수 있다. 그리고 환원 봉우리 전압이 수용액에서 환원될 때보다 양전위에서 나타나는 것은 아세톤의 용매화 현상이 물보다 적기 때문이라고 생각된다.

(2) 환원파의 유형

금속 이온의 환원파의 유형을 알아보기 위하여 온도에 따라 한계 전류를 측정하고 온도 변화계수를 구하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 것과 같이 10~16°C 범위에서 한계 전류가 온도당 2%의 범위 안에서 변화하므로 La(III)와 Nd(III) 금속 이온의 환원 과정은 확산 전류에 의한 확산 지배적인 반응임을 알 수 있다. 또 환원파의 유형이 확산 지배적인지 다시 확인하기 위하여, 전위 주사속도를 50 mV/sec로 하고 란탄족 금속 이온의 농도를 1.0×10⁻⁴ M~7.5×10⁻⁴ M로 변화시켜 가며 Nd(III)과 La(III) 금속 이온의 농도와 한계 전류 사이의 관계를 Fig. 1에 나타내었다. 그

Table 1. Temperature Coefficient of Voltammetric Current of Metal Ion in 0.05M TEAP Aceton Solution.

Ion	Temp. coefficient (1/i × di/dT × 100)%	Temp. range (°C)
La(III)	1.2	10~16
Nd(III)	1.3	10~16

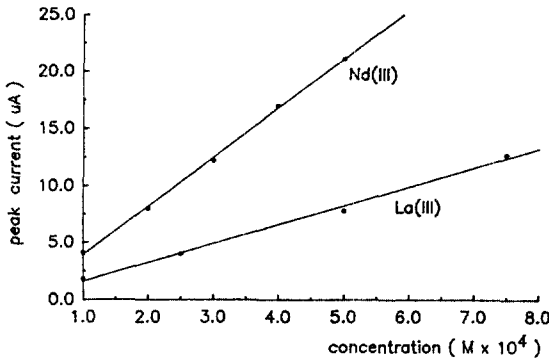


Fig. 1. Relationship between peak current and metal ion concentration.

림에서 나타낸 것과 같이 Nd(III)와 La(III) 금속 이온의 농도와 봉우리 전류의 값이 직선적인 비례 관계가 성립함을 알 수 있다. 이와 같은 결과로 금속 이온의 환원 과정은 확산 전류만 관여하는 확산 지배적인 반응임을 알 수 있다.

(3) 환원파의 가역성

순환 전압전류법에서 전위 주사속도를 변화시키면서 봉우리 전압과 봉우리 전류를 측정하여 E_p^c와 log V 사이의 관계와 log i_p^c와 E_p^c의 관계를 도식하면 다음 식에 의하여 직선이 얻어진다.²⁴

$$E_p = E^o - \frac{RT}{\alpha n F} \left\{ 0.78 + \ln \left(\frac{D_0^{1/2}}{k} \right) + \ln \left(\frac{\alpha n F v}{RT} \right)^{1/2} \right\} \quad (1)$$

$$i_p = 0.227 n F A C_0 K_0 \exp \left\{ - \left(\frac{\alpha n F}{RT} \right) (E_p - E^o) \right\} \quad (2)$$

식 (2)로부터 전이계수(α)를 구할 수 있고 이 α 값

으로부터 반응의 가역성을 설명할 수 있다. 판단속 금속이온의 농도를 2.0 × 10⁻⁴ M로 일정하게 하고 주사속도를 33~300mV/sec로 변화시키면서 전류함수, 봉우리 전압, 봉우리 전류 등을 구하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 La(III) 및 Nd(III)에 대한 봉우리 전압과 봉우리 전류 사이의 관계를 Fig 2에 나타내고 전이계수(α)값을 표시하였다. 전이계수값이 1이면 그 전극반응은 가역적인 반응이다. 그러나 전이계수가 1에서 벗어나면 그 전극반응은 가역성에서 점차 벗어나게 된다. Fig 2로부터 La(III)와 Nd(III)의 전이계수는 각각 0.70, 0.45로 1에서 벗어나고, La(III)과

Table 2. Cyclic Voltammetric Data for La(III) and Nd(III) Various Scan Rate in 0.05M TEAP Aceton

Ion	Scan Rate (mV/sec)	-E _p ^c (Volt)	-i _p ^c (µA)	i _p ^c V ^{-1/2} (µA S ^{-1/2} /V ^{-1/2})
La(III)	33	1.63	6.70	1.17
	50	1.64	8.50	1.20
	100	1.65	11.70	1.17
	200	1.66	16.80	1.18
	300	1.67	20.50	1.18
Nd(III)	33	1.57	7.92	1.38
	50	1.59	9.70	1.36
	100	1.60	13.50	1.35
	200	1.62	19.20	1.36
	300	1.63	23.30	1.35

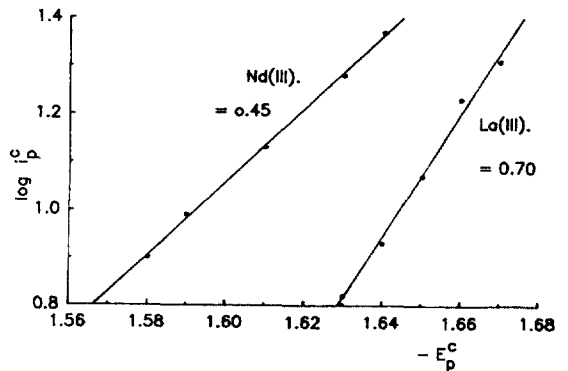


Fig. 2. Plot of E_p^c with log i_p^c for La(III) and Nd(III).

Nd(III)의 두 금속이온의 voltammogram을 얻었을 때 모두 산화 봉우리가 나타나지 않았다. 또한 란탄족 금속의 일정한 농도에서 주사속도가 변화에 따라 봉우리 전압이 점차 음전위로 이동한다. 이 결과들로부터 두 란탄족 이온의 환원 과정은 비가역과정으로 생각된다.

(4) 순환 전압전류곡선

주사속도 변화에 대한 전류함수의 크기로부터 전극 반응 메커니즘을 제시한 Nicholson과 Shain²⁵에 의하면 가역 혹은 비가역 반응에서 반응전류나 촉매전류가 관여하지 않는 경우에 주사속도 변화에 따른 전류함수의 크기는 일정하다고 보고하였다. Table 2로부터 주사속도의 변화에 따른 전류함수의 값을 Fig 3에 나타내었다. Fig 3에서와 같이 란탄족 금속 이온에서 주사속도의 증가에 따라 전류함수의 크기는 La(III)은 1.17~1.20, Nd(III)는 1.35~1.38로 거의 일정하므로 환원과정에 반응전류나 촉매전류는 관여하지 않는 것으로 생각할 수 있다.

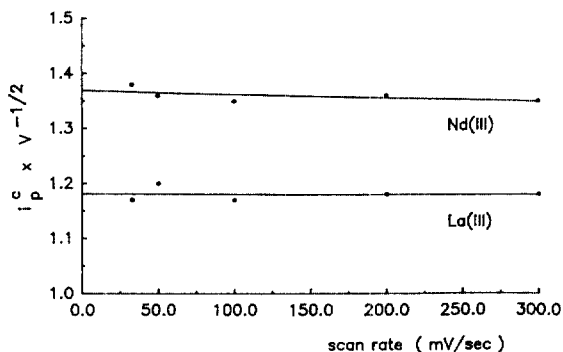


Fig. 3. Plot of $i_p^c V^{-1/2}$ vs. scan rate.

2. 란탄늄 및 네오디뮴 착물의 전기화학적 성질

(1) 환원파의 유형

란탄족 금속착물의 환원파의 유형을 알아보기 위하여, 착물의 일정한 농도에서 온도에 따라 한계 전류를 측정하고 온도 변화계수를 구하여 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 것과 같이 10~20℃ 범위에서 온도의 증가에 따라 온도계수가 Ln-THD 착물은 1.2~1.3, Ln-HD16C5 착물은 1.8~1.9, Ln-D16C5A 착물은 1.7~1.9로 한계 전류가 온도당 2%의 범위 안에서 변화

Table 3. Temperature Coefficient of Voltammetric Current of Complexes Ion in 0.05M TEAP Aceton Solution.

Complex	Temp. coefficient ($1/i \times di/dT \times 100$)%	Temp. range (°C)
La-THD	1.2	10~20
Nd-THD	1.3	10~20
La-HD16C5	1.9	10~20
Nd-HD16C5	1.8	10~20
La-D16C5A	1.9	10~20
Nd-D16C5A	1.7	10~20

하고 있다. 이와 같은 결과로부터 란탄족 금속 착물의 환원에 관련된 전류는 확산 전류에 의한 확산 지배적인 반응임을 알 수 있다.

(2) 환원파의 가역성

Ln-THD 착물의 농도는 $2.0 \times 10^{-4}M$ 이고, La(III) 및 Nd(III) 이온의 농도는 각각 $1.25 \times 10^{-4}M$ 이고 HD16C5 및 D16C5A의 농도는 각각 $5.0 \times 10^{-4}M$ 인 Ln-D16C5A 착물의 용액에 대하여 주사속도를 25~300mV/sec로 변화시키면서 전류함수, 봉우리 전압, 봉우리 전류 등을 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 Ln-THD, Ln-Hd16C5 및 Ln-D16C5A 착물의 환원파의 가역성을 조사하기 위하여 봉우리 전압과 봉우리 전류 사이의 관계를 각각 Fig 4, 5, 6에 나타내고 전이 계수(α) 값을 표시하였다. 전이계수는 란탄족 금속과 THD 착물에서 각각 0.21과 0.24, HD16C5 착물에서 각각 0.24와 0.28, HD16C5 착물에서 각각 0.19와 0.20으로 1보다 상당히 작은 값을 나타내므로 착물들의 환원반응은 가역성에서 크게 벗어남을 알 수 있다. 또한 란탄족 금속과 THD, HD16C5 및 D16C5A의 착물에 대한 voltammogram에서 착물들의 환원 봉우리는 나타나나 산화 봉우리는 나타나지 않았다. 또한 착물의 일정한 농도에서 주사속도가 변화함에 따라 봉우리 전압이 점차 음전위로 이동하였다. 이들 결과로부터 란탄족 금속 착물들에 대한 환원 과정은 비가역과정으로 생각된다.

(3) 순환 전압전류 곡선

란탄족 금속이온과 THD, HD16C5 및 D16C5A의 착물에 대해 주사 속도의 변화에 따른 전류함수의 값을

Table 4. Cyclic Voltammetric Data for Ln Complexes at Various Scan Rate in 0.05M TEAP Aceton Solution.

Complex	Scan Rate (mV/sec)	$-E_p$ (Volt)	$-i_p^c$ (μA)	$i_p^c V^{-1/2}$ ($\mu AS^{-1/2}/V^{-1/2}$)
La-THD	25	1.63	3.4	0.68
	50	1.67	5.0	0.70
	100	1.72	6.8	0.68
	200	1.76	10.0	0.71
Nd-THD	25	1.58	3.5	0.70
	50	1.61	4.8	0.70
	100	1.66	7.0	0.70
	200	1.69	10.0	0.71
	300	1.72	13.4	0.77
La-HD16C5	25	1.60	7.0	1.40
	50	1.64	10.0	1.41
	100	1.67	14.0	1.40
	200	1.70	20.0	1.41
	300	1.73	24.5	1.41
Nd-HD16C5	25	1.61	6.8	1.36
	50	1.64	9.5	1.34
	100	1.67	13.6	1.36
	200	1.70	19.1	1.35
	300	1.72	23.5	1.36
La-D16C5A	25	1.94	7.4	1.48
	50	2.00	10.3	1.46
	100	2.02	14.7	1.47
	200	2.08	20.5	1.45
	300	2.10	25.3	1.46
Nd-D16C5A	25	1.86	7.0	1.40
	50	1.90	10.0	1.41
	100	1.95	13.6	1.36
	200	1.98	19.6	1.39
	300	2.01	24.0	1.39

Fig 7과 8에 나타내었다. Fig. 7과 8에서와 같이 주사속도의 증가에 따라 전류함수의 크기는 일정한 것으로 보아 환원파에 반응전류나 촉매전류는 관여하지 않는 것으로 생각할 수 있다.

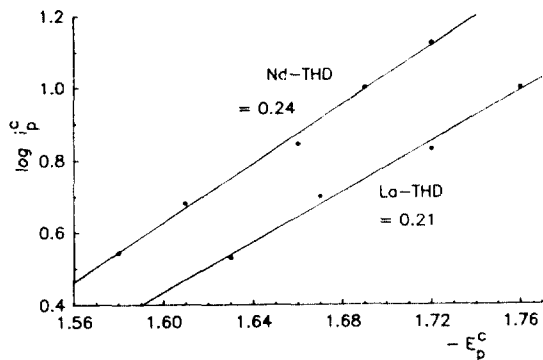


Fig. 4. Plot of E_p^c with $\log i_p^c$ for Ln-THD complex.

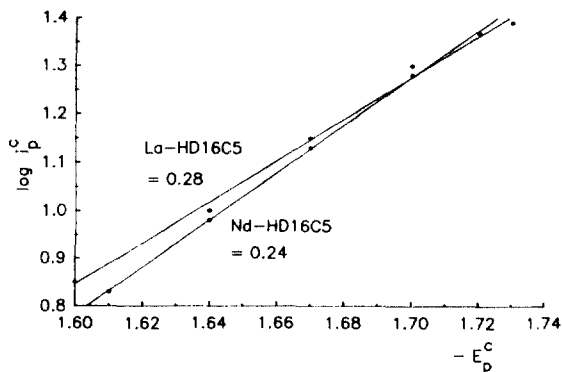


Fig. 5. Plot of E_p^c with $\log i_p^c$ for Ln-HD16C5 complex.

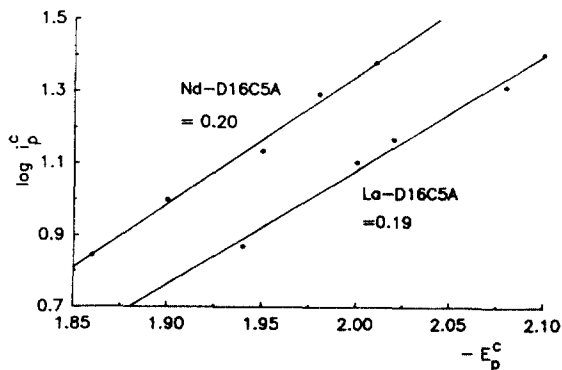


Fig. 6. Plot of E_p^c with $\log i_p^c$ for Ln-D16C5A complex.

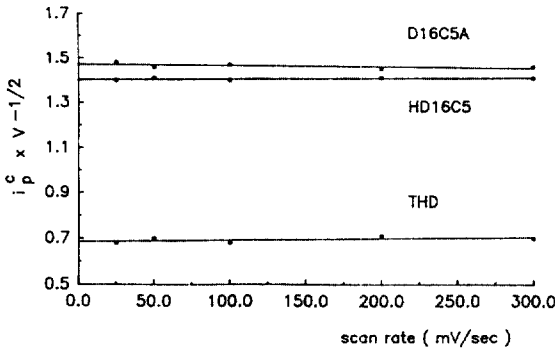


Fig. 7. Plot of $i_p^c V^{-1/2}$ vs. scan rate for various La-THD complexes.

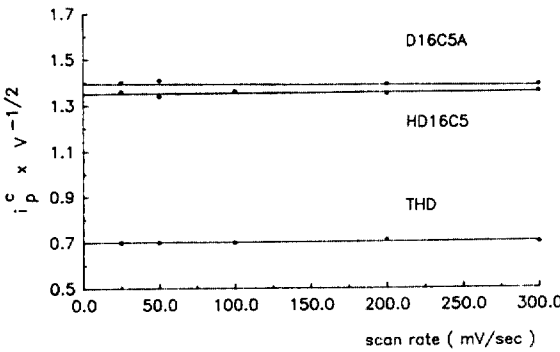


Fig. 8. Plot of $i_p^c V^{-1/2}$ vs. scan rate for various Nd-THD complexes.

(4) 착물의 안정도

일반적으로 금속착물의 환원 반파전위는 금속 자체만의 환원 반파전위보다 더 음전위에서 나타난다. Lingane은 이러한 반파전위의 이동은 착물의 안정도 및 리간드의 농도에 관계가 있다고 하였다. 금속 착물의 반파전위($E_{1/2}^c$), 환원반응에 관여한 전자수(n), 착물의 안정도 상수(K), 리간드의 농도(C_x)와 착물의 배위수(p)는 다음과 같은 관계가 성립한다.²⁶

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^c - E_{1/2}^s = -\frac{0.05915}{n} \log K - \frac{0.05915}{n} p \log C_x \quad (3)$$

착물의 반파전위를 리간드 농도인 $\log C_x$ 에 대해 도식하면 직선이 되고 이 기울기는 25°C에서 0.05915 p/n이 되어 환원반응에 관여하는 전자수를 알면 리간드의 배위수를 알게 된다. 또한 Hume 등^{27,28}은 금속 이온이 착물을 형성함으로써 생기는 반파전위의 이동을 다음과 같이 표현하고 이들 F(X) 값들을 구하면 착물의 총괄 생성상수를 구할 수 있다고 하였다.

$$F_0(X) = \text{anti log} \left(\frac{0.4343}{RT} n F \Delta E_{1/2} + \log \frac{I_s}{I_x} \right) \quad \dots(4)$$

$$F_1(X) = F_0(X) - \beta_0 / f_M / C_x f_x \quad \dots(5)$$

$$F_2(X) = F_1(X) - \beta_1 / f_{Mx} / C_x f_x \quad \dots(6)$$

$$F_j(X) = F_{j-1}(X) - \beta_{j-1} / f_{M_{j-1}} / C_x f_x \quad \dots(7)$$

여기에서 f는 활동도계수, β 는 총괄생성상수, I는 확산전류상수이다.

전위 주사속도 50mV/sec에서 Nd(III)와 La(III) 이온의 농도는 1.0×10^{-4} M로 하고 HD16C5 및 D16C5 A의 농도를 변화시켜 가면서 Nd(III)와 La(III) 이온의 반파전위와 착물의 반파전위 및 F function값을 계산하여 Table 5와 6에 나타내었다. HD16C5에 대하여는 Table 5의 데이터를 이용하여 Fig. 9~Fig. 12에 도식하

Table 5. Analysis of $F_j(X)$ Function for Lanthanide Complexes.

Complex	Concentration (M) $\times 10^4$	$-E_{1/2}$ Volt	$F_0(X)$	$F_1(X) \times 10^4$
La-HD16C5	0	1.480	—	—
	3.0	1.526	6.51	2.17
	6.0	1.542	12.30	2.05
	9.0	1.551	17.46	1.94
	12.0	1.559	24.48	2.04
	15.0	1.565	30.30	2.02
Nd-HD16C5	0	1.450	—	—
	0.5	1.537	33.55	67.1
	0.75	1.547	49.95	66.6
	1.0	1.554	67.20	67.2
	2.0	1.572	135.05	67.5
	3.0	1.581	200.10	66.7

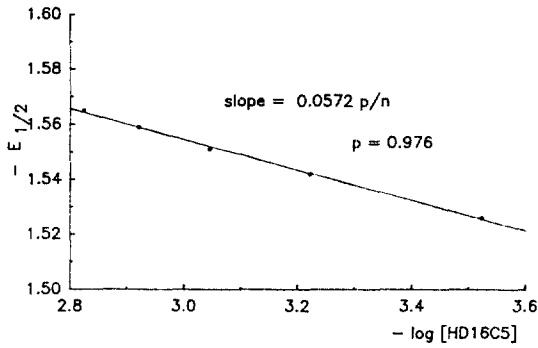


Fig. 9. Plot of $E_{1/2}$ and log concentration of HD16C5 for La-HD16C5 complex.

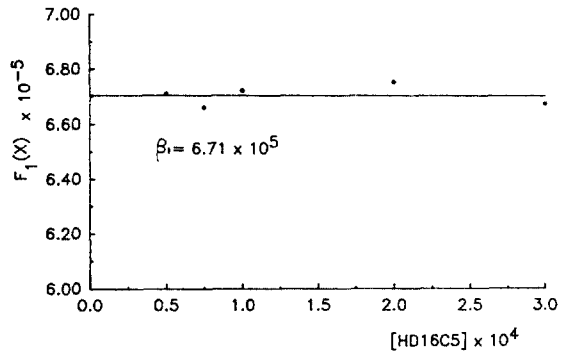


Fig. 12. Plot of $F_1(X)$ vs. concentration of HD16C5 for La-HD16C5 complex.

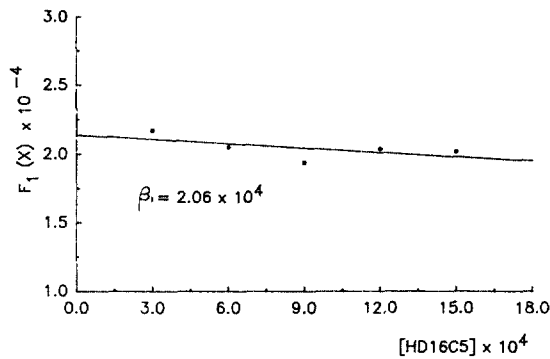


Fig. 10. Plot of $F_1(X)$ vs. concentration of HD16C5 for La-HD16C5 complex.

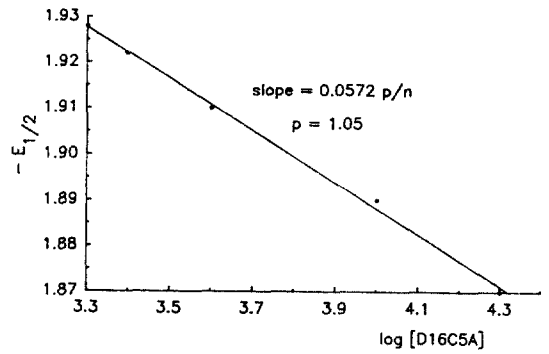


Fig. 13. Plot of $E_{1/2}$ and log concentration of D16C5A for La-D16C5A complex.

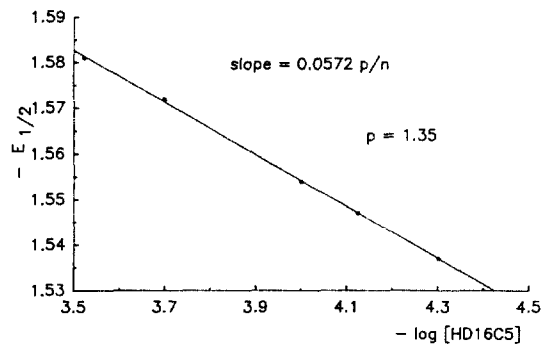


Fig. 11. Plot of $E_{1/2}$ and log concentration of HD16C5 for La-HD16C5 complex.

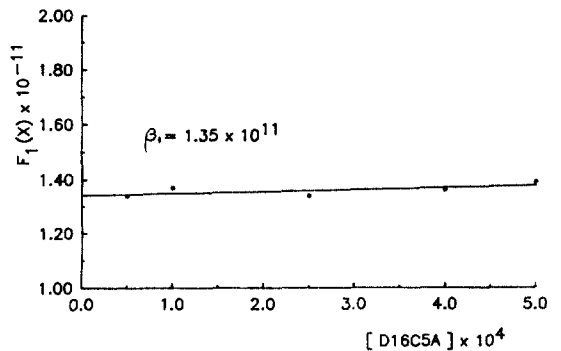


Fig. 14. Plot of $F_j(X)$ vs. concentration of D16C5A for La-D16C5A complex.

었다. Fig. 9와 11에서 배위수를 나타내는 p 값이 0.976과 1.35이므로 Nd(III)와 La(III) 금속이온과 HD16C5 리간드 사이에 형성되는 착물은 1배위 착물을 형성하는 것을 알 수 있다. 그리고 Fig. 10과 12는 리간드 HD16C5의 농도와 $F_1(X)$ 사이의 관계를 나타내었다. 식 (4)를 이용하여 리간드의 농도와 $F_0(X)$ 의 도식에서 총괄 안정도상수 β_0 를 구할 수 있으며, 식 (5)에 의하여 리간드의 농도와 $F_1(X)$ 의 도식에서 총괄 안정도상수 β_1 을 구할 수 있다. 그림으로부터 La-H

DI6C5의 안정도상수, $\beta_1 = 2.06 \times 10^4$ 이었고, Nd-HDI6C5의 안정도상수, $\beta_1 = 6.71 \times 10^5$ 이었다. DI6C5A에 대하여는 Table 6의 데이터를 이용하여 Fig. 13~Fig. 16에 도시하였다. Fig. 13과 15에서 나타난 p 값이 1.05, 1.14로서 Nd(III)와 La(III) 이온과 DI6C5A 리간드 사이에 형성되는 착물은 1 배위 착물을 형성하는 것을 알 수 있다. 그리고 Fig. 14와 16에는 리간드 DI6C5A의 농도와 $F_1(X)$ 사이의 관계를 나타내었다. 이 그림으로부터 얻은 La-DI6C5A의 안정도상수, $\beta_1 = 1.35 \times 10^{11}$ 이었고, Nd-DI6C5A의 안정도상수, $\beta_1 = 3.68 \times 10^{10}$ 이었다.

Table 6. Analysis of $F_j(X)$ Function for Ln-DI6C5A Complex.

Complex	Concentration (M) $\times 10^4$	$-E_{1/2}$ Volt	$F_0(X) \times 10^{-6}$	$F_1(X) \times 10^{-10}$
La-DI6C5A	0	1.48	—	—
	0.5	1.870	6.70	13.4
	1.0	1.890	14.96	13.7
	2.5	1.910	33.50	13.4
	4.0	1.922	54.40	13.6
	5.0	1.928	69.50	13.9
Nd-DI6C5A	0	1.450	—	—
	0.5	1.808	1.85	3.70
	1.0	1.825	3.70	3.70
	2.5	1.848	9.10	3.60
	4.0	1.860	14.96	3.74
	5.0	1.865	18.30	3.66

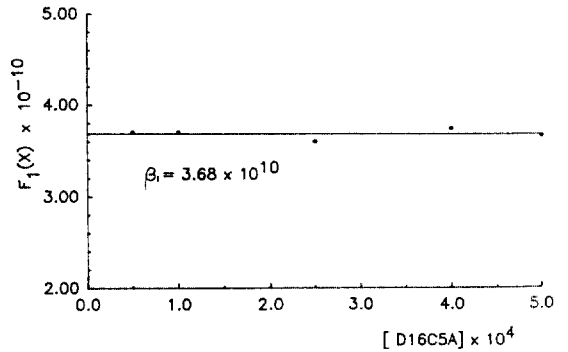


Fig. 16. Plot of $F_0(X)$ vs. concentration of DI6C5A for Nd-DI6C5A complex.

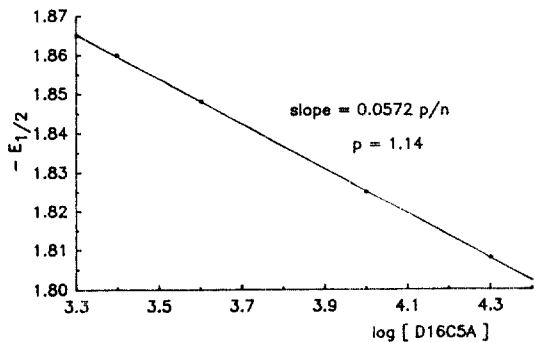


Fig. 15. Plot of $E_{1/2}$ and log concentration of DI6C5A for Nd-DI6C5A complex.

IV. 결론

비수매용인 아세톤 용매와 0.05 M TEAP 지지 전해질에서 La(III) 및 Nd(III) 금속이온과 2, 6, 6-tetramethyl-3, 5-heptanedione(THD), sym-hydroxydibenzo-16-crown-5(HDI6C5) 및 sym-dibenzo-16-crown-5-oxyacetic acid(DI6C5A) 리간드에 대한 착물과 란탄족 금속에 대한 전기화학적 거동을 순환 전압 전류법에 의하여 환원파의 유형, 가역성, 전류함수, 봉우리 전압, 봉우리 전류 등을 측정하였다. 란탄족 금속의 환원파는 2개의 봉우리를 나타냈으며, 제1파는 1 전자환원, 제2파는 2 전자환원이었다. 금속과 착물의 환원은 확산지배적인 과정이었으며, 환원 봉우리만 나타나고 산화봉우리는 나타나지 않으며 금속과 착물의 농도 증가에 따라 환원 봉우리 전압이 음전위로 이동

하는 비가역적인 반응이었다. 전위 주사속도에 대한 전류함수의 관계에서 환원과에는 반응전류나 촉매전류는 포함되지 않는 것으로 나타났다.

리간드로 사용한 sym-hydroxydibenzo-16-crown-5 (HD16C5)과 sym-dibenzo-16-crown-5-oxyacetic acid (DI6C5A)는 1, 5-bis(2-hydroxyphenoxy)-3-oxa-pentane과 epichlorohydrin으로부터 합성하였다. 란탄족 금속에 리간드를 첨가하며 붕우리 전압을 얻었을 때 리간드의 농도가 증가함에 따라 붕우리 전압은 점차 음전위 이동을 하였으며, 란탄족 금속과 리간드 사이에는 1:1 착물을 형성하였고 안정도상수는 La-HD16C5 착물은 $\beta_1 = 2.60 \times 10^4$, La-DI6C5A 착물은 $\beta_1 = 1.35 \times 10^{11}$, Nd-HD16C5 착물은 $\beta_1 = 6.71 \times 10^5$, Nd-DI6C5A 착물은 $\beta_1 = 3.68 \times 10^{10}$ 이었다.

감사의 글

본 연구는 1991년 교육부 교수 해외 연구지원 연구비에 의하여 이루어진 연구이며 교육부 지원에 대하여 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. N. H. Hush and J. M. Dyke, *J. Electroanal. Chem.*, **53**, 253(1974).
2. L. O. S. Bulhose and T. Rabockai, *Electrochim. Acta*, **27**, 1071(1982).
3. R. T. O'Donnell, *Dissertation Abstr.*, **B49**, 4902(1968).
4. G. PeyChal-heiling and V. Gutmann, *Monatsh. Chem.*, **100**, 813(1969).
5. J. N. Gaur and K. Zutschi, *J. Electroanal. Chem.*, **11**, 390(1966).
6. K. Zutschi, *Rev. Polarog.*, **14**, 294(1967).

7. X. X. Gao and M. P. Zhang, *Anal. Chem.*, **56**, 1912(1984).
8. M. P. Zhang and X. X. Gao, *ibid.*, **56**, 1917(1984).
9. X. Z. Ye and X. X. Gao, *Chinese J. Rare Earths*, **3**, 77(1985).
10. H. Yamaha *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2615(1982).
11. F. L. Lee *et al.* *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 2278(1980).
12. M. P. Zhang and X. X. Gao, *Acta Chim. Sin.*, **41**, 342(1983).
13. K. N. Munshi *et al.* *Micro Chem. J.*, **7**, 473(1963).
14. N. Q. Li and X. X. Gao, *Acta Chim. Sin.*, **42**, 1062(1984).
15. K. Jino and X. X. Gao, *ibid.*, **41**, 351(1983).
16. L. Q. Zhang and X. X. Gao, *Sci. Sin. Ser.*, **B26**, 351(1983).
17. K. Jiao and X. X. Gao, *ibid.*, **B4**, 306(1985).
18. C. N. Choi *et al.* *Kor. Chem. Soc.*, **33**, 496(1989).
19. C. N. Choi *et al.* *Kor. Chem. Soc.*, **34**, 280(1990).
20. H. J. Jung O. J. Jung and H. C. Suh, *Kor. Chem. Soc.*, **31**, 250(1987).
21. H. J. Jung O. J. Jung and C. N. Choi, *Kor. Chem. Soc.*, **32**, 233(1988).
22. I. M. Kolthoff and J. F. Coetzee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 870(1957).
23. K. J. Eisentraut and R. E. Sievers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5254(1965).
24. A. J. Bard, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", vol 6, Marcel Dekker, New York, 1976.
25. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706(1964).
26. S. J. Yoon *et al.* *J. Kor. Chem. Soc.*, **36**, 468(1992).
27. D. D. Deford and D. N. Hume, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5321(1951).
28. D. S. Jain, A. Kumer and J. N. Gaur, *J. Electroanal. Chem.*, **17**, 201(1968).