

## 희토류금속 촉물의 합성과 전기화학적 거동(제 2보)

崔七南<sup>†</sup>·丁梧鎮·尹哲珍·金俊泰

조선대학교 화학과

(1989. 10. 8 접수)

## Synthesis and Electrochemical Behavior of Rare Earths Metal Complexes

Chil Nam Choe<sup>†</sup>, Oh Jin Jung, Suk Jin Yuon, and Joon Tae Kim

Department of Chemistry, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(Received October 18, 1989)

**요 약.** 란탄나이드 3가[Sm(III), Tb(III) 그리고 Yb(III)]와 유기리간드들의 촉물을 비수용매 속에서 전기화학적인 DC 및 DP 폴라로그래피 그리고 CV 방법으로 조사하였다. 란탄나이드 3가 촉물들은 Ag/AgCl 전극에서 이들 환원 peak는  $E_{pc} = -0.16$  V,  $-0.35$  V,  $-0.14$  V 와 그리고  $-0.03$  V 의 비가역적인 일전자환원 과정이었고, 무거운 란탄나이드의 거동은 원자번호가 증가함에 따라서 안정도상수는 Sm>Tb>Ho>Yb 순서로 감소하였다.

**ABSTRACT.** The electrochemical behavir of trivalent lanthanides [Sm(III) Tb(III) and Tb(III)] complexes were investigated by the use of direct current, differential pulse polarography and cyclic voltammetry in aprotic media. These reduction peak were irreversible one-electron processes at  $E_{pc} = -0.16$  V,  $-0.35$  V,  $-0.14$  V, and  $-0.03$  V of trivalent lanthanide complexes vs. Ag/AgCl electrode and the behavior of heavier lanthanides were decreased Sm>Tb>Ho>Tb order of the stability constant with decreasing atomic number.

### 서 론

Hinchey 와 Cobbe<sup>1</sup>는 희토류금속의 염화물인 7수화물 결정에 대한 보고에서 용액속에서 ion 과 용매의 상호작용으로 ion 반경이 커짐에 따라 배위능력이 감소한다고 하였다<sup>2,3</sup>.

최근에 Lincoln's<sup>4</sup>는 Ln(III) ion들이 수용액속에서 수화물과 관련하여 8~9개의 배위자를 가진다고 보고하였으며 Cossy<sup>5</sup>는 이들 염들의 수화물이 수용액속에서 물 교환반응에 의한 속도상수에 대해 밝히고 있다. 그리고 Ln(III)와 dipivaloyl-methane의 촉물합성과 각 용매에 따른 유전상수로부터 Ln(III)의 배위능력은 배위자수와 안정도 상수 등에 관해 본 연구자들이 제 1보에서 밝힌 바 있다.

그러므로, 본 연구에서는 Sm(III)와 18-crown-6, 1, 10-phenanthroline, Tb(III)와 1, 10-phenanthroline, 그리고 Yb(III)은 dipivaloylmethane을 디메틸포름아미드속에서 이들을 각각 합성하였다. 그리고 각각 합성된 금속촉물들로부터 DC, DP 그리고 CV의 전기화학적 분석방법을 이용하여 산화-환원과정과 란탄나이드 금속촉물들의 안정도 순위와 가역 및 전리성을 밝히고 또한 이들의 가능한한 메카니즘을 검토하고자 하였다.

### 실 험

#### 시 약

모든 시약들은 특급을 사용하였으며 용매로 사용한 DMF는 사용전에 2~3 g의  $P_2O_5$ 에 150 ml

를 진공상에서 증류를 반복하고 Karl-Fisher titration에 의해서 수분의 함량이 0.03% 이하임을 확인하였다. 350°C muffle furnace에서 몇시간 동안 활성화시킨 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merk 제)로 48시간 말려 사용하였다.

Tetraethylammoniumperchlorate(TEAP)는 에탈알코올 용액으로부터 2회에 걸쳐 재결정하였으며 합성된 촉물은 70°C 이하에서 감압 건조시켜 사용하였다.

#### 기기 및 장치

전기전도도는 Metrohm Herisau Conductometer E518과 Metrohm AGCH-9100 Herisau electrode ( $K=0.72$ )를 사용하여 측정하였다. 녹는점은 Yamato melting apparatus Model MP로, 적외선 스펙트럼은 KBr 원판법을 이용한 Shimadzu IR-440와 UV-visible으로, 전자흡수 스펙트럼 측정은 Shimadzu UV-240 Graphicord 형 분광광도계를 사용하였다. 원소분석은 Yanaco C. H. N. MT-3과 A. A 측정은 Perkin-Elmer Model 603 Analyzer를 사용하였다.

전기화학적 측정에는 PARC Model 303 static mercury dropping electrode(SMDE)을 PARC Model 264A Polarographic Analyzer에 연결하여 PARC Model RE-0089 X-Y recorder로 DC 및 DP 폴라로그램과 CV 전압전류곡선은  $m=2.164\text{ mg/s}$ , drop time=1 sec 그리고 실험온도는  $25\pm0.2^\circ\text{C}$ 에서 수행하였다.

#### 촉물합성

**Sm(18-crown-6)의 촉물합성.** Robin<sup>6</sup>의 방법에 따라 5 mmol 18-crown-6을 CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>3</sub>CN (1/3) 30 ml 용액속에 5 mmol의 Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O를 잘 저으면서 가한다. 60°C에서 5시간 동안 가열하고, 20°C에서 1시간 정도 건조시킨 다음 5°C로 36시간 저장하였다 사용하였다.

**Sm(1, 10-phenanthroline)<sub>3</sub>의 촉물합성.** 0.5 mmol Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O와 1.5 mmol의 1, 10-phenanthroline을 50 ml에 녹여 이 혼합물을 4시간 동안 환류시켜 냉각시킨 다음 용매를 제거하고, 진공 건조 후 20~30 ml의 diethyl ether로 셧어 90% 정도의 수득률을 얻었으며 이는

Matin<sup>7</sup>의 방법을 따라 합성하였다.

**Yb(thd)<sub>3</sub>의 촉물합성.** Hammond와 Nonhebel<sup>8</sup>이 보고한 일반적인 방법에 의해 60 mmol의 2, 2, 6, 6-tetramethyl-3, 5-heptanedione을 95%의 에탄을 30 ml 속에 녹인 후 진공장치에 연결하고 50%의 에탄을 50 ml 속에 2.4 g의 NaOH를 가했다. 이 반응물질을 magnetic stirrer로 계속하여 맹렬히 저어준다. 여기에 Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 20 ml를 가한 다음 후라스크를 진공상태로 하여 2시간 동안 잘 저어준다. 다시 감압증류하에서 용액의 용적이 50%가 되도록 계속하고 여기에 증류수 350 ml를 가한다. 침전물을 빨리 진공상태에서 거르고, 건조시키면 90~97% 정도의 수득률을 얻을 수 있었다.

위에서 합성한 화합물들의 순도는 IR, 녹는점 측정 및 원소분석을 통해 확인한 후 본 실험에 사용하였다.

#### 결과 및 고찰

**전기전도도 측정.** Ln(III) 금속들이 이루는 촉물들이 DMF 용매 중에서 물전도도를 다음 식<sup>9,10</sup>에 의해 구하였다.

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

여기서  $K$ 는 용기상수이고  $R$ 은 저항이며  $m$ 는 물농도이다.

윗 식으로부터 계산한 촉물들의 물전도도 값을 보면 Sm(18-c-6) : 9, Sm(phen)<sub>3</sub> : 22.6, Tb(phen)<sub>3</sub> : 24.06, Yb(thd)<sub>3</sub> : 24.8의 낮은 물전도도 값은 이미 알려진 화합물의 물전도도와 비교함으로써<sup>11</sup> 비전해질임을 알 수 있었다.

**촉물의 DC 및 DP 폴라로그램.** 잘 정제된 DMF 용액 중에서 0.1 M TEAP를 지지전해질로 쓰고 +0.0~-2.0 V vs. Ag-AgCl의 가전위 범위에서 Ln(III)이온들과 몇 개의 ligand가 반응하여 이루는 촉물들 중에서 Sm(III)이온이 18-crown-6와 이루는 촉물의 DC와 DP 폴라로그램을 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1은 2종류의 환원파의 폴라로그램이다. 이 환원파로부터 IIKovic 식<sup>11</sup>을 만족시킬 수 있으며,

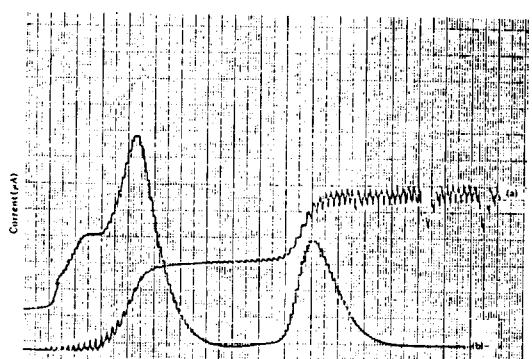


Fig. 1. (a) Sampled current D.C polarogram of 0.3 mM Sm(18-c-6) with 0.1 M TEAP in DMF solution: (drop time 1 sec, scan rate (10 mV/sec). (b) Differential pulse polarogram of the same solution as in Fig. 1. (a).

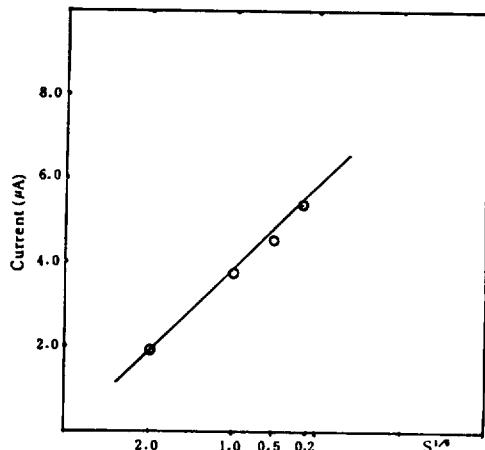


Fig. 3. Variation of peak current (D.P.) with drop time.

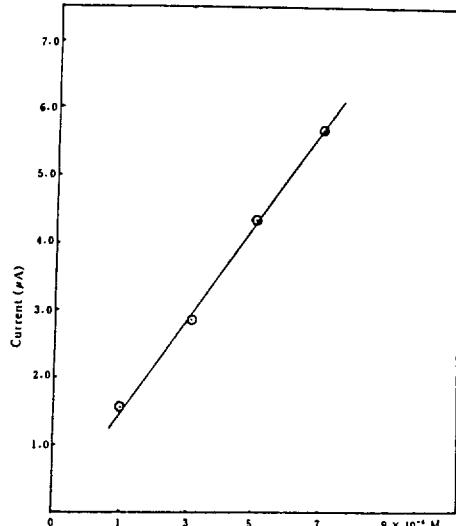


Fig. 2. Relationship between current and concentration: [Sm(18-c-6)].

또한 화산전류나 반응전류 중 어느 것에 의한 것인지 확인할 목적으로 농도변화와 적하시간( $t^{1/6}$ )의 변화에 따른 환원파고의 비례관계로부터 확인하였다.

본 실험에서 Fig. 2에는 농도와의 관계를, Fig. 3에서는 적하시간의 변화에 따른  $t^{1/6}$ 의 비례관계를 도시하였다.

Fig. 2는 Fig. 1(a)의 환원파고로부터 농도와 한계전류값을, Fig. 3에서는 Fig. 1(b)가 적하시간  $t_{1/6}$ 에 대한 2번째 환원 peak의 변화를 나타내

었다. Fig. 1(a)와 (b)에서  $E_{1/2} = -0.1 \text{ V}$  와  $-0.76 \text{ V}$  이고  $E_p = -0.13 \text{ V}$  와  $-0.81 \text{ V}$ 로 이들의 환원파고는 Fig. 1(a)가 실험농도 범위에서, 또한 Fig. 1(b)가 적하시간  $t_{1/6}$ 에 비례하여 좋은 직선관계를 보여줌으로써 IIKovic의 이론에 따라 확산전류임을 확인하였고 Sm(III)/S(II)/Sm(I)의 환원이라 믿어진다.

**환원파의 가역성.** 전극반응의 가역성을 확인하는 방법에는 여러 가지가 있다. 그 중 Lingane는 착물의 DC 폴라로그램으로부터 가전위에 따른 환원전류의 값을 구하여 가전위( $-E$ )에 대한  $\log i/id - i$  사이의 관계를 도시하는 방법을 썼고, Tomas에 의하면  $25^\circ\text{C}$ 에서  $|E_{3/4} - E_{1/4}|$ 의 값이 1전자 환원반응이 일어날 때  $56 \text{ mV}$ 로 가역성을 나타낸다고 하였다.

위의 사실에 따라 Lingane의 방법으로부터 가전위에 따른 환원전류값을 구하여 도시한 값을 Table 1에 나타내었다. 그리고 착물들이 환원에 관여하고 있는 전자수를 알아보기 위하여 Lingane의 전위( $-E$ )변화에 따른  $\log i/id - i$ 를 도시한 Slop으로부터 1전자에 의한 환원임을 확인하였다.

Table 1로부터 Sm(18-c-6)착물은 Sm(III)/Sm(II)로 환원되는 제 1단계의 환원전위의  $E_{1/2}$ 은  $-0.1 \text{ V}$ 이고 Sm(II)/Sm(I)로 환원되는 제 2단계의  $E_{1/2}$ 은  $-0.76 \text{ V}$ 로 연속되는 환원과정의 가역성은 각각  $121 \text{ mV}$ 와  $106 \text{ mV}$ 로 비가역적인

Table 1. Polarographic data for the reduction waves of Ln(III) Complexes

Complexes	Concentration (M)	$E_{1/2}$ (V vs. Ag/AgCl)	$i_d$ ( $\mu A$ )	Reversibility	Stability Constant
Sm(18-c-6)	$3 \times 10^{-4} M$	(1) -0.1	3.0	121	287
		(2) -0.76	2.6	106	19.4
Sm(phen) <sub>3</sub>	$5 \times 10^{-3} M$	-0.65	0.35	104	19.3
Tb(phen) <sub>3</sub>	$5 \times 10^{-3} M$	-0.71	0.65	120	18.6
Yb(thd) <sub>3</sub>	$5 \times 10^{-3} M$	-0.77	0.50	98	17.9

(1): 1st reduction wave, (2): 2nd reduction wave.

환원 Couple 반응이라 믿어볼 수 있다.

Sm(phen)<sub>3</sub> 착물에서는 Sm(III)/Sm(II)로 환원되는 Single step reduction으로 이 때 환원전위의  $E_{1/2}$ 은 -0.65 V이며 가역성은 104 mV로 비가역성을 나타내었다.

그리고 Tb(phen)<sub>3</sub> 착물은 Tb(III)/Tb(II)로 환원될 때 환원전위  $E_{1/2}$ 은 -0.71 V이고 가역성은 120 mV로 비가역적이었으며 또한 Yb(thd)<sub>3</sub> 착물에서는 Yb(III)/Yb(II)로 환원될 때 환원전위의  $E_{1/2}$ 은 -0.77 V로 98 mV의 준가역성을 나타냈다.

그러므로 이들 착물들의 DC 폴라로그램에서 전극반응은 1전자 이동에 의한 비가역적과 준가역이 섞인 전극반응임을 알 수 있었다.

**착물의 안정도.** 란탄나이드 금속들의 이온반경이 커짐에 따라 몇 개의 Ln(III)과 몇 개의 유기리간드가 이루는 착물들의 안정도상수에 미치는 영향을 알아볼 목적으로 Meites<sup>12</sup>식으로부터  $\log K$ 를 구하였다.

이들 각 착물들의 폴라로그램으로부터 안정도상수 값을 계산하여 Table 1에 나타내었다.

이들의 값으로부터 착물들의 안정도 순위는 Sm>Tb>Ho>Yb로 원자번호 증가에 따라 감소되어졌고, 또한 같은 리간드에 착물을 형성하는 금속이 다를 때는 그 금속의 원자번호 순위에 따라 안정도상수는 감소하였다.

이와 같은 현상은 Hinckley<sup>13</sup>와 Cobbe에 따른 정의를 보면 희토류금속들과 유기리간드 착물이 이루는 안정도에 미치는 영향과 요인은 금속의 이온반경이 커짐에 따라 리간드에 큰 영향이 없이 이

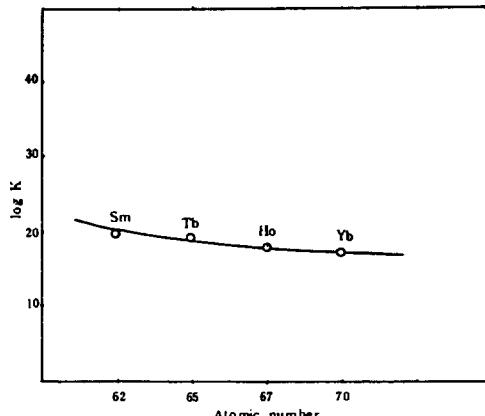


Fig. 4. Correlation of the stability constant for complexes with the atomic number.

온과 용매의 상호작용으로 활성이 감소하여 배위능력이 떨어지므로 안정도상수가 감소한다고 보고하였으며<sup>14</sup>, 또한 Huheey<sup>15</sup>는 란탄나이드 금속착물의 안정도상수에 대해 위의 내용과는 달리 이온반경의 크기에 따른 안정도상수의 절대적인 순서라 말할 수 없고, 무거운 란탄나이드 착물의 행동은 변화될 수도 있으며 때로는 착물의 안정도에 변화가 없거나, 원자번호가 증가함에 따라 안정도는 감소한다고 말하고 있다. 이것은 금속이온 size 안에서 multidentate 리간드의 donor group 중 전자쌍의 반발작용 때문에 안정도상수가 감소하는 이유라 밝히고 있다. 이 내용은 본 실험의 결과 Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 잘 일치하고 있으므로 참고적으로 인용하였다.

**Cyclic Voltammogram 과 반응기구.** Fig. 5에서 Fig. 8의 cyclic voltammogram으로부터

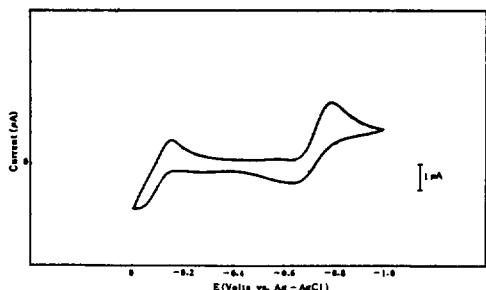


Fig. 5. Cyclic voltammogram of  $3 \times 10^{-4} M$  Sm(18-c-6) in  $0.1 M$  TEAP/DMF solution. Scan rate 20 mV/sec

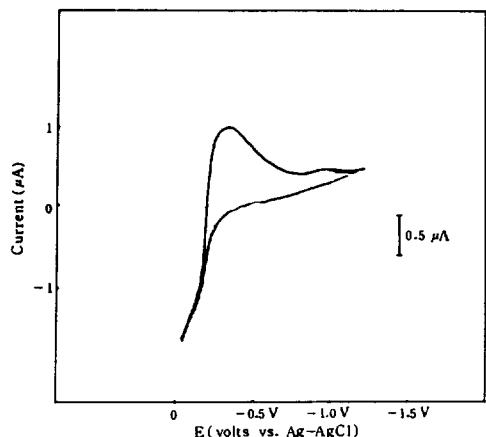
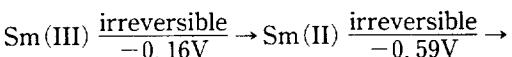


Fig. 6. Cyclic voltammogram of  $5 \times 10^{-3} M$  Sm(phen)<sub>3</sub> in  $0.1 M$  TEAP/DMF solution. Scan rate 100 mV/sec

Bard<sup>9</sup>와 Faulkner 그리고 Martin<sup>7</sup>의 해석을 통해 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 Sm(18-c-6)는 제 1단계와 제 2단계의 reduction peak potential이 각각  $-0.16 V$  와  $-0.59 V$ 로, 이에 couple인 산화과정의 oxidation peak potential은  $-0.02 V$  와  $-0.45 V$ 로 제 1단계와 제 2단계의 reduction peak potential과 oxidation peak potential의 차가 각각  $140 mV$ 로 비가역 과정이라 볼 수 있으며 제 1단계의  $i_{pa}/i_{pc}$ 의 값이 1보다 크고, 제 2단계에서는  $i_{pa}/i_{pc}$ 의 값도 1보다 큰 값이므로 Sm(18-c-6) 치물의 환원과정은



Sm(I)로 비가역과 준(비)가역이 섞인 couple의 전자이동-양성자반응인 ErCr-ErCr 반응임은 DC 폴라로그램에서 나타낸 결과와 잘 일치하고 있

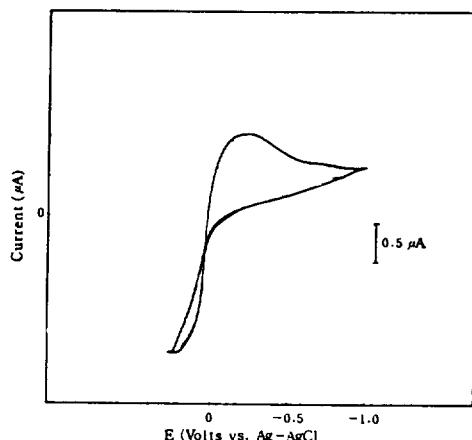


Fig. 7. Cyclic voltammogram of  $7 \times 10^{-3} M$  Tb(phen)<sub>3</sub> in  $0.1 M$  TEAP/DMF solution. Scan rate 20 mV/sec

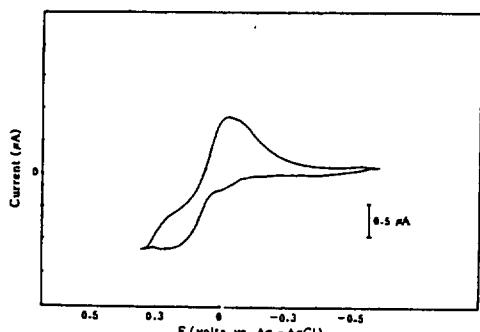


Fig. 8. Cyclic voltammogram of  $5 \times 10^{-3} M$  Yb(thd)<sub>3</sub> in dimethylformamide solution with  $0.1 M$  TEAP (scan rate: 50 mV/sec).

으로 이는 더욱 확실히 입증된다. 또한 Sm(phen)<sub>3</sub>는 제 1단계와 제 2단계의 reduction peak potential은 각각  $-0.35 V$  와  $-1.0 V$ 이고 이에 couple인 oxidation peak potential은  $-0.025 V$  와  $-0.03 V$ 로 이를 산화환원 전위의 peak potential 차는  $320 mV$  와  $198 mV$ 로 모두 비가역적임을 보였고, 제 1단계와 제 2단계의  $i_{pa}/i_{pc}$ 의 값은 1보다 커서 비가역성으로 나타났다.

한편, Tb(phen)<sub>3</sub>를 보면 reduction peak potential이  $-0.14 V$ 에서 일어나고 oxidation peak ak potential은  $0.25 V$ 로 가역성은  $110 mV$ 였으며  $i_{pa}/i_{pc}$ 의 값이 1보다 커서 이는 또한 비가역과 정임이 확실하다.

Table 2. Electrochemical data for lanthanide complexes in dimethylformamide

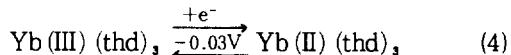
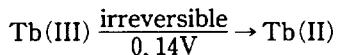
Conc <sup>a</sup>	Complexes	Ln(III) + e <sup>-</sup> - Ln(II)						Ln(II) + e <sup>-</sup> - Ln(I)						
		E <sub>pc</sub> <sup>b</sup>	E <sub>Pa</sub> <sup>b</sup>	E <sub>p'</sub> <sup>c</sup>	i <sub>Pa</sub> /i <sub>pc</sub>	E <sub>1/2</sub> <sup>b</sup>	n	E <sub>pc</sub> <sup>b</sup>	E <sub>Pa</sub> <sup>b</sup>	E <sub>p'</sub> <sup>c</sup>	i <sub>Pa</sub> /i <sub>pc</sub>	E <sub>1/2</sub> <sup>b</sup>	n	v <sup>b</sup>
0.3 mM	Sm(18-c-6)	-0.16	-0.02	0.14	2.0	-0.8	1	-0.59	-0.45	0.14	1.3	-0.53	1	20
5 mM	Sm(phen) <sub>3</sub>	-0.35	-0.025	0.32	1.7	-0.9	1	-1.0	-0.03	0.198	3.6	-0.93	1	100
7 mM	Tb(phen) <sub>3</sub>	-0.14	-0.25	0.11	1.7	-0.05	1							20
5 mM	Yb(thd) <sub>3</sub>	-0.03	-0.28	0.25	1.2	-0.025	1							50

<sup>a</sup>Concentration of electroactive species; 0.1 M TEAP using as supporting electrolyte; Ag/AgCl. <sup>b</sup>V vs. Ag/AgCl. <sup>c</sup>mV.

d mV/sec.

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

Complexes	Sweep rate (mV/sec)	E <sub>pc</sub> (V)	E <sub>Pa</sub> (V)	E <sub>p</sub> (V)	i <sub>pc</sub>		i <sub>Pa</sub> /i <sub>pc</sub> (μA)	i <sub>pc</sub> /v <sup>1/2</sup> (μAS <sup>1/2</sup> )/(v <sup>1/2</sup> )
					i <sub>pc</sub> (μA)	i <sub>pa</sub> (μA)		
Tb(phen) <sub>3</sub>	20	0.14	0.025	0.115	1.05	1.75	1.70	0.23
	50	0.15	0.025	0.120	1.45	1.85	1.27	0.20
	100	0.175	0.03	0.145	1.75	1.80	1.02	0.17
	200	0.22	0.045	0.175	2.8	1.85	0.66	0.19
	20	0.02	0.26	0.24	0.54	0.95	1.75	0.120
Yb(thd) <sub>3</sub>	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 electrolyte species in the range 5 mM - 7 mM; 0.1 M TEAP used as supporting electrolyte; Ag/AgCl electrode.

그리고 Yb(thd)<sub>3</sub>의 reduction peak potential은 -0.03 V에서 일어나고 oxidation peak potential은 0.28 V로 가역성은 250 mV이고 i<sub>pa</sub>/i<sub>pc</sub>의 값은 1보다 크므로 이도 또한 비가역적인 환원과정임이 틀림없다.

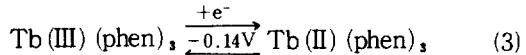
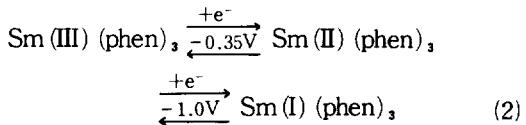
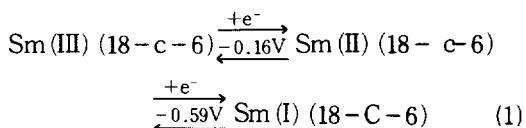
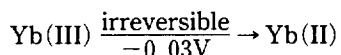


Table 3은 Fig. 9와 10에서 sweep rate의 증가에 따라 i<sub>pc</sub>/v<sub>1/2</sub>값의 변화가 Nicholson<sup>15</sup>과 Shain의 이론에 부합되는지를 알아보기 위하여 Tb(phen)<sub>3</sub>와 Yb(thd)<sub>3</sub>로부터 sweep rate 증가에 따른 값을 구하였다. Tb(phen)<sub>3</sub>작물에서 이 값은 0.23~0.19까지 그 값이 일정하지 않고, 작아지고 있으며, 또한 Yb(thd)<sub>3</sub>작물의 값도 0.12에서 0.10까지 일정하지 않은 값으로 그 값이 작아지는 것으로 보아 비가역적인 ErCr-ErCr 반응의 환원과정이라 믿어진다.

## 결 론

0.1 M tetraethylammoniumperchlorate를 지지전해질로 하고 dimethylformamide 속에서 direct current, differential pulse 펄라로그래피 및 cyclic voltammetry에 의한 lanthanide 계열

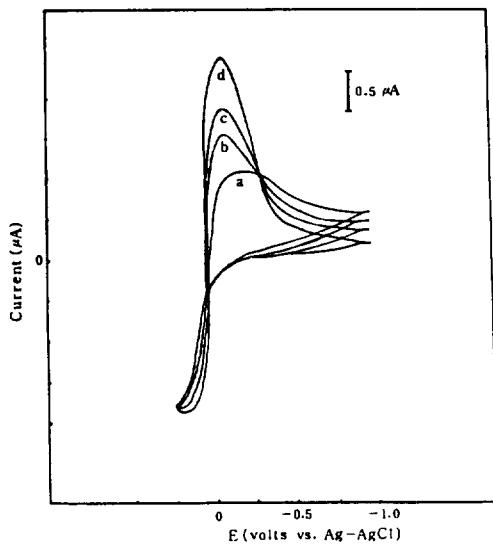


Fig. 9. Cyclic voltammograms  $7 \times 10^{-3} M$   $Tb(\text{phen})_3$  in dimethylformamide solution with  $0.1 M$  TEAP. a: 20 mV/sec, b: 50 mV/sec, c: 100 mV/sec, d: 200 mV/sec.

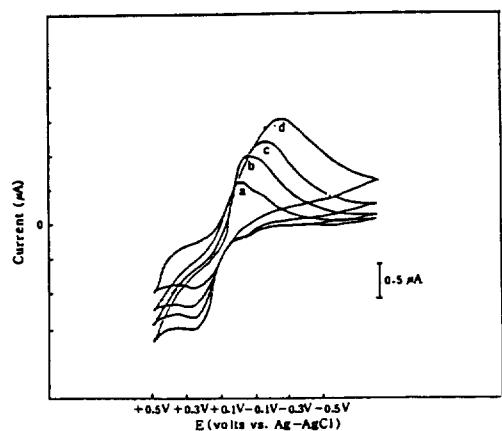


Fig. 10. Cyclic voltammograms  $5 \times 10^{-3} M$   $Yb(\text{thd})_3$  in dimethylformamide solution with  $0.1 M$  TEAP. a: 20 mV/sec, b: 50 mV/sec, c: 100 mV/sec, d: 200 mV/sec.

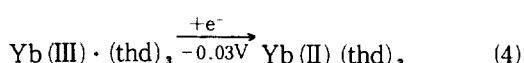
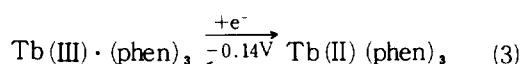
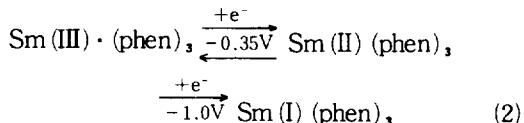
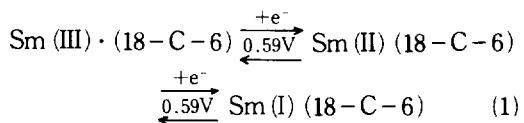
인  $\text{Sm}(18\text{-c-6})$ ,  $\text{Sm}(\text{phen})_3$ ,  $\text{Tb}(\text{phen})_3$ ,  $\text{Ho}(\text{thd})_3$ 와 그리고  $Yb(\text{thd})_3$ 의 치물들이 이루는 안정도상수는 리간드의 종류에 관계없이 금속의 이온반경이 커짐에 따라(즉, 원자번호가 증가) 감소하였다.

$\text{Sm}(18\text{-c-6})$ 의  $\Delta E_p$ 값은 각각  $140 \text{ mV}$ 이고,  $i_{pa}/i_{pc}$ 의 값이 제 1단계에서는 1보다 크고, 제 2단계에서도 1보다 크므로 비가역과 준(비)가역의 계에 따른다.

couple 반응인  $\text{ErCr-ErCr}$  반응기구였다.

$\text{Sm}(\text{phen})_3$ 는  $\Delta E_p$ 값이 각각  $320 \text{ mV}$ 와  $198 \text{ mV}$ 로  $i_{pa}/i_{pc}$ 의 값은 1보다 크므로 비가역적인 couple 반응기구였으며,  $\text{Tb}(\text{phen})_3$ 와  $Yb(\text{thd})_3$ 는  $\Delta E_p$ 값이 각각  $110 \text{ mV}$ 와  $250 \text{ mV}$ 였으며 이들이 가지는  $i_{pa}/i_{pc}$ 의 값은 모두 1보다 큰 값으로 1전자 이동에 의한 비가역과정이었다.

이들 치물의 단계적 환원과정은



(1), (2)는 couple인 연속반응이라고 볼 때 (3), (4)는 single 반응의 비가역적 환원반응이라 믿어진다.

### 인용문현

- R. J. Hinckley and J. W. Cobbe, *Inorg. Chem.*, **9**, 917 (1970).
- F. H. Spedding, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2440 (1966).
- T. Moeller, *J. Chem. Educ.*, **47**, 418 (1970).
- S. F. Lincoln, *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.* **4**, 217 (1983).
- C. Cossy, I. Helm, and A. E. Merbach, *Inorg. Chem.*, **27**, 1973 (1988).
- D. Robin and K. L. Kurihara, *Inorg. Chem.*, **26**, 1498 (1987).
- N. Martin, N. Ackemann and V. Leonard, *Inorg. Chem.*, **23**, 3904 (1984).
- G. S. Hammond, D. C. Nonhebel and C. S. Wu, *Inorg. Chem.*, **2**, 73 (1963).
- A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical methods", p.65-153, John Wiley and Sons, New York, U.S.A., 1980.

10. J. E. Huheey, "Inorganic chemistry", 2nd Ed., p.334, Harper and Row, New York, U.S.A, 1978.
11. J. Heyrovsky and J. Kupta, "Principle of Polarography", Academic press, New York, 1966.
12. L. Meites, "Polarographic Techniques", 2nd Ed., interscience: New York, Chapter 5, (1965).
13. R. J. Hinnchey and J. W. Cobbe, *Inorg. Chem.* **9**, 917 (1970).
14. S. H. Spedding, et al., *J. Phys. Chem.* **70**, 2240 (1970).
15. R. S. Nicholson, and I. Shain, *Anal. Chem.* **36**, 706 (1964).