

## 희토류금속(III) 착물들의 합성과 전자적 구조와 전기화학적 거동에 관한 연구 (II)

崔七男\* · 金世壽† · 朴冕用‡

조선대학교 자연과학대학 화학과

†원광대학교 자연과학대학 화학과

‡건국대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 6. 16 접수)

## A Study on the Synthesis, Electronic Structure, and Electrochemical Behavior of Rare Earth Metal(III) Complexes (II)

Chil Nam Choe\*, Se Bong Kim†, and Myon Yong Park‡

Department of Chemistry, Chosun University, Kwang Ju 501-759, Korea

†Department of Chemistry, Wonkwang University, Iri 570-749, Korea

‡Department of Chemistry, Geonkuk University, Seoul 133-701, Korea

(Received June 16, 1993)

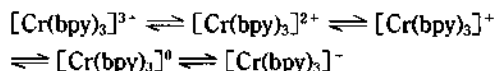
**요 약.** 란타나이드 3가( $\text{Pr}^{3+}$ 와  $\text{Dy}^{3+}$ )와 유기 리간드들 (phen', terpy') 착물들의 거동을 UV/vis 분광 분석, 자기화 그리고 전기화학적 방법에 의해 조사하였다. 착물들의 결정장 갈라짐 에너지 크기와 짝자용에너지 그리고 스핀상태는 착물들의 스펙트라로부터 얻었다. 이들 착물들에 대한 전기화학적 거동은 비수용매속에서 순환 전압전류법에 의해 관찰하였다. 이들 환원피크는 전자 전이에 의한 비가역적인 2단계의 환원 과정이었다.

**ABSTRACT.** The chemical behavior of trivalent lanthanide ( $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$ ) and organo ligands (phen' and terpy') complexes was investigated by the use of UV/vis-spectrophotometric, magnetization and electrochemical method. The magnetitude of crystal field splitting energy, the pairing energy and spin state was obtained from the spectra of complexes. These complexes were founded to be diamagnetics, delocalization and low spin complexes. The electrochemical behavior of complexes was observed by the use of cyclic voltametry in aprotic media. These reduction peaks were irreversible two step reduction processes by electron transfer.

### 서 론

질소주계 리간드인 phen(1,10'-phenanthroline)과 terpy(2,2',2''-terpyridine) dipy( $\alpha,\alpha'$ -dipyridyl), bpy(2,2'-bipyridine)들은 전이금속들과 (Fe, Cu, Co) 착물을 생성하는 특징이 있다. 예를 들면 Vlcek<sup>1</sup>는  $\text{Co}^{3+}$ 와 위의 리간드들과 착물을 합성하여 UV, IR-spectrum에 대해  $d \rightarrow n^*$  전하이동전이와 비편재화에 대해 연구<sup>2</sup>하였고, Kremer<sup>3</sup>은  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ 와 terpy 착물들의 자기화율로부터 분자의 궤도함수를 결정하였다. 그리고 Breikss<sup>4</sup>은  $\text{Tc}^{2+}$  착물에 대해서 환원의 반과전위로부터 가역성을 규명하였다.

bpy, phen 그리고 terpy 리간드와  $\text{Cr}^{3+}$  착물의 환원과정은 비슷하며 그 중 bpy과의 착물을 다음과 같이 보고하였다<sup>5</sup>.



또 한편, 착물은 금속의  $dn$  궤도함수와 리간드의  $n^*$  궤도함수의 상호작용이 존재하며, 이것은 주로 전이금속의  $dn \rightarrow n^*$  전하이동에 의한 현상으로 설명하고 있다.

그리고 bipyridine 착물들인  $[\text{V}(\text{bpy})_3]$ , 그리고  $[\text{Ti}$

(bpy)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>은 금속의 4s 궤도함수에서 강한 σ 상호작용이 존재하고, 비결합 전자쌍들은 리간드와의 강한 비편재화 현상<sup>6</sup>이 존재한다고 밝혔다. 이와 같이, 제 2전이원소 및 제 3전이원소의 금속착물 형성에 대한 연구는 많이 이루어져 왔다. 그러나 란탄족(Ln<sup>3+</sup>) 금속들이 이들 리간드와 이루는 착물들의 연구 배경을 보면 배위자수와 분자의 구조, 전자이동 전이에 따른 entropy와 enthalpy, ion size, 이온반경, 안정도, 그리고 비편재화 현상<sup>7-9</sup> 등에 대해 보고되어 있으며, d-d 전하이동 전이에 따른 여러가지 현상들이 아직도 미흡한 상태이므로 이를 규명하고자 하였다.

따라서, 본 연구에서는 란탄족 금속 이온(Pr<sup>3+</sup>와 Dy<sup>3+</sup>)을 질소주계 리간드인 phen과 terpy과의 착물을 합성하였고, 분광학적 방법으로 결정장의 분리와 세기, 자기장의 성질과 금속과 리간드 사이의 상호반발계수 그리고 전자구름 팽창계수를 결정하였으며, 산화 환원 과정으로부터 가역성과 안정도 상수를 결정하였다.

## 실 험

### 시약 및 기기

모든 시약들은 Aldrich제 GR급을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 지지전해질로 사용한 LiClO<sub>4</sub>는 에탄올 용액으로 2회에 걸쳐 재결정하여 사용하고, 전기화학적 측정에 사용한 수은은 재증류하여 사용하였으며, 합성된 모든 착물들은 50°C 이하에서 감압 건조시켜 사용하였다.

착물의 확인 방법으로는 FLUKE 51 K/J Thermometer를 사용하여 녹는점을 확인하였다.

적외선 스펙트럼은 shimadzu IR-400를 가지고 KBr-원판법으로, 자외선 스펙트럼은 Beckmann DU-68 분광광도계를 사용하여 측정하였다. 그리고, 원소분석은 Perkin-Elmer Model 240C Elemental Analyzer를 사용하여 탄소, 수소, 질소 함량을 착물 중의 각 금속의 함량은 Labtest 710형의 inductively coupled plasma argon spectrophotometer(ICPAS)에 의하여 각각 분석하였다.

전기화학적 측정은 PARC Model-303A static mercury dropping electrode(SMDE)을 PARC Model 264A polarographic analyzer에 연결하여 PARC

Model RE-0089 X-Y recorder로 폴라로그래프와 순환 전압전류곡선을 얻었다. 전기전도도의 측정은 Cole parmer conductometer 1481-90(K=10)으로 하였으며, 자화율( $\mu_{eff}$ ) 측정은 PARC Model 155 Vibrating Sample Magnetometer를 사용하였다.

### 착물 합성

Pr<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 금속이온과 질소주계 리간드인 phen과 terpy 착물은 다음 방법에 의하여 합성하였다<sup>2</sup>.

**[Pr(phen)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 합성.** 1.66 mM의 Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O와 4.99 mM의 Li<sub>2</sub>phen을 에탄올 30 ml에 용해한 용액에 4.99 mM의 phen을 에탄올에 녹인 20 ml 용액을 서서히 더하면서 10시간 동안 50°C로 환류시켜 방치 후 상온으로 되었을 때 에틸에테르로 여과 후 씻어 96%의 수득율을 얻었다.

**[Dy(phen)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 합성.** 위와 같은 방법으로 1.66 mM의 Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O와 4.99 mM의 Li<sub>2</sub>phen을 30 ml 에탄올에 녹인 다음 4.99 mM phen을 20 ml 에탄올에 녹여 서서히 섞으면서 혼합용액을 10시간 동안 50°C로 환류시킨 다음 상온으로 될 때까지 방치한 후 여과하여 에틸에테르로 씻어 흰색 침전물 97% 수득율을 얻었다.

**[Pr(terpy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 합성.** 1.66 mM의 Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O와 3.32 mM의 Li<sub>3</sub>terpy를 30 ml 에탄올에 녹여 3.32 mM의 terpy를 녹인 20 ml 에탄올과 서서히 섞어 저어주면서 10시간 동안 환류시켜 상온으로 냉각 후 여과하여 건조시켜 94%의 수득율을 얻었다.

**[Dy(terpy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 합성.** [Pr(terpy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 합성과 동일한 방법으로 합성하였으며 수득률은 95%로 얻어졌다.

이와 같이 합성한 착물들은 원소 분석기를 사용하여 원소의 함량을 확인하여 그 결과를 Table 1에 나타내었고, 전기전도도와 전기화학적 측정<sup>10-12</sup>에 의한 결과는 Table 3에 나타내었다.

## 결과 및 고찰

**결정장 분리.** 본 실험에서 합성한 [ML<sub>6</sub>]<sup>n+</sup> 형태 착물, [Pr(phen)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, [Dy(phen)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 그리고 [Pr(terpy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>와 [Dy(terpy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 EtOH에 용해시켜 측정된 UV-visible 스펙트럼  $\lambda_{max}$ : nm (cm<sup>-1</sup>), (εM<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)을 보면, Pr(III) 착물은 <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(F)

Table 1. Element analytical data and melting point of complexes

Complex	Cald (%)				Found (%)				mp. (°C)
	C	H	N	Metal	C	H	N	Metal	
[Pr(phen) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	49.80	2.77	14.52	16.24	49.70	2.78	14.36	16.37	371.3
[Pr(terpy) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	45.37	2.77	15.88	17.76	45.62	2.97	16.01	17.81	295.3
[Pr(phen) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	48.59	2.70	14.17	18.28	48.28	2.63	14.07	18.52	377.1
[Pr(terpy) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	44.17	2.70	15.46	19.94	44.07	2.57	15.26	19.72	373.6

Table 2. Parameters for crystal field splittings of praseodymium and dysprosium complexes

	<i>P</i> (cm <sup>-1</sup> )	Ligand	<i>Q</i> (cm <sup>-1</sup> )	10 <i>Dq</i> (kJ/mol)	<i>B</i> (cm <sup>-1</sup> )	$\beta$	$\mu_{\text{eff}}$ (B.M.)	Observed spin
Pr <sup>3+</sup>	35587	phen	32468	388.4	1320.7	0.9	0.178	low
			31056	372.0				
			27778	332.3				
	30769	terpy	31348	375.0	1475.7	1.0	0.206	low
			29851	357.1				
			27778	332.3				
Dy <sup>3+</sup>	35211	phen	32415	387.7	1355.2	0.9	0.980	low
			31056	371.5				
			27933	334.1				
	30769	terpy	31250	373.8	1849.7	1.0	0.347	low
			29762	356.0				
			29586	353.9				

*P*: metal frequency (cm<sup>-1</sup>), *Q*: complex frequency (cm<sup>-1</sup>), *B*: inter-electronic repulsion parameter,  $\beta$ : nephelauxetic coefficient,  $\mu_{\text{eff}}$ : magnetic moment, 10 *Dq*: crystal splitting energy.

→ <sup>3</sup>T<sub>2g</sub>(<sup>3</sup>F), <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(<sup>3</sup>F) → <sup>3</sup>A<sub>2g</sub>(<sup>3</sup>F) 그리고 <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(<sup>3</sup>F) → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(<sup>3</sup>P)가 [Pr(phen)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>는 308 nm(32,468 cm<sup>-1</sup>), 322 nm(31,056 cm<sup>-1</sup>) 그리고 360 nm(27,778 cm<sup>-1</sup>)이며, [Pr(terpy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>는 319 nm(31,348 cm<sup>-1</sup>), 335 nm(29,851 cm<sup>-1</sup>) 그리고 360 nm(27,778 cm<sup>-1</sup>)을 나타낸다.

또 Dy<sup>3+</sup> 착물은 e<sub>g</sub> → b<sub>2g</sub>, e<sub>g</sub> → a<sub>1g</sub> 그리고 e<sub>g</sub> → b<sub>1g</sub>가 [Dy(phen)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>는 308.5 nm(32,415 cm<sup>-1</sup>), 322 nm(31,056 cm<sup>-1</sup>) 그리고 358 nm(27,933 cm<sup>-1</sup>), [Dy(terpy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>는 320 nm(31,250 cm<sup>-1</sup>), 336 nm(29,762 cm<sup>-1</sup>) 그리고 388 nm(29,586 cm<sup>-1</sup>)의 값을 얻어 Table 2에 나타내었다.

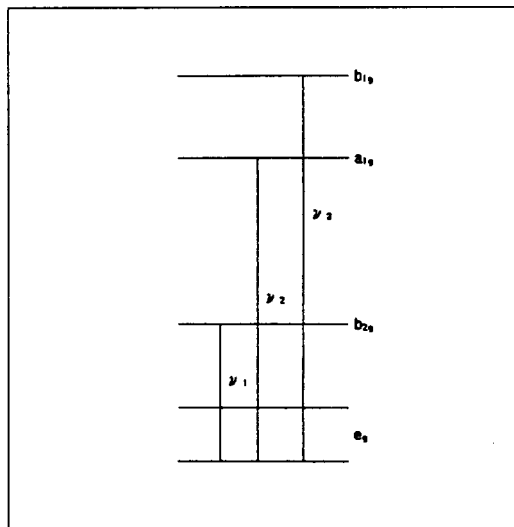
Cotton 등<sup>13</sup>에 의하면 Ln족(III) 금속 착물이 배위수 6~9인 팔면체 착물이 생성된다는 사실로부터 d<sup>2</sup>-오비탈이 들뜬상태에서 에너지 전이를 Fig. 1에 나타낼 수 있으며 에너지 준위는 <sup>3</sup>F와 <sup>3</sup>P로 나타낸다.<sup>14</sup>

d<sup>9</sup>-오비탈의 에너지 들뜬상태의 전자전이를 에너지 준위로 나타낼 때, 가장 낮은 진동수의 흡수띠는 v<sub>1</sub>으로 나타내고, 가장 높은 진동수의 흡수띠는 v<sub>3</sub>로 각각 나타내었다.<sup>5</sup> 착물들의 전자전이 형태를 조사하기 위하여 이들의 진동수(frequency number)를 측정하고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Pr<sup>3+</sup>와 Dy<sup>3+</sup>의 각각에 대한 진동수 v<sub>1</sub>, v<sub>2</sub>, 그리고 v<sub>3</sub>로 금속의 진동수 값 *P*(cm<sup>-1</sup>)와, 착물들의 진동수 값 *Q*(cm<sup>-1</sup>)을 v<sub>1</sub>, v<sub>2</sub> 그리고 v<sub>3</sub>로 3개의 진동수로 나타내었다. 여기에 나타낸 *P*와 *Q*는 Pr<sup>3+</sup> 착물인 d<sup>2</sup>-오비탈 에너지 분리 준위로부터 얻은 <sup>3</sup>A<sub>2g</sub>(<sup>3</sup>F) → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(<sup>3</sup>P) 사이에 에너지 값의 크기와 Fig. 1의 Dy<sup>3+</sup>인 d<sup>9</sup>-오비탈의 에너지 분리 준위로부터 얻은 a<sub>1g</sub> → b<sub>1g</sub> 사이에 에너지 값의 크기로부터 계산하였다.

Table 2에서 금속의 전자쌍 형성에너지 *P*(cm<sup>-1</sup>)와 착물의 결정장 분리 에너지 *Q*(cm<sup>-1</sup>)값을 비교하여 그 크기에 따라 스핀궤도합수를 결정하였다.<sup>16</sup>

Table 3. Electrochemical and molar conductivity data for praseodymium and dysprosium complexes

Complex	C.V.							D.C.			$\Lambda_M$ Conductivity	
	Sweep rate (mV/sec)	$-E_{pc1}$	$-E_{pc2}$	$i_{pc1}$	$i_{pc2}$	$i_{pc1}/v^{1/2}$	$i_{pc2}/v^{1/2}$	$-E_{1/2}$ (V)	$i_d$ ( $\mu A$ )	logK		P
[Pr(phen) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	20	0.29	1.05	0.14	0.50	0.031	0.112	0.420	0.35	9.75	6	370
	50	0.30	1.10	0.21	0.75	0.030	0.106					
	100	0.31	1.13	0.36	1.30	0.036	0.130					
	200	0.32	1.15	0.43	1.55	0.030	0.110					
	500	0.34	1.23	0.62	2.20	0.028	0.098					
[Pr(terpy) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	20	0.39	1.21	0.05	1.00	0.011	0.224	0.445	0.15	9.32	6	340
	50	0.42	1.24	0.89	1.30	0.011	0.184					
	100	0.46	1.28	0.12	1.70	0.012	0.170					
	200	0.51	1.33	0.18	2.35	0.012	0.166					
	500	0.57	1.39	0.25	3.15	0.011	0.141					
[Dy(phen) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	20	0.30	1.33	0.20	0.55	0.045	0.123	0.430	0.55	9.26	6	400
	50	0.35	1.35	0.35	0.83	0.050	0.117					
	100	0.40	1.38	0.50	1.10	0.050	0.110					
	200	0.45	1.40	0.85	1.75	0.060	0.124					
	500	0.55	1.51	0.60	3.50	0.072	0.157					
[Dy(terpy) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	20	0.35	1.30	0.15	0.60	0.034	0.134	0.470	0.45	8.58	6	350
	50	0.40	1.32	0.30	1.15	0.042	0.163					
	100	0.45	1.36	0.45	1.70	0.045	0.170					
	200	0.48	1.38	0.60	2.20	0.042	0.159					
	500	0.57	1.43	0.95	3.20	0.043	0.143					

Fig. 1. Energy level diagram for energy transition excited state of  $d^9$  configuration.

금속  $Pr^{3+}$ 에서는  $d^2$ -오비탈 에너지 분리부터  ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ 가  $255 \text{ cm}^{-1}$  (3.05 kJ/mol)로 나타났다.

며,  $[Pr(phen)_3](NO_3)_3$ 는  $1,412 \text{ cm}^{-1}$  (16.89 kJ/mol),  $[Pt(terpy)_2](NO_3)_3$ 는  $1,497 \text{ cm}^{-1}$  (17.91 kJ/mol)로 나타났다. 그리고 금속  $Dy^{3+}$ 가  $d^9$ -orbital 에너지 분리  $a_{1g} \rightarrow b_{1g}$ 가  $760 \text{ cm}^{-1}$  (9.09 kJ/mol)이고 착물인  $[Dy(phen)_3](NO_3)_3$ 는  $1,359 \text{ cm}^{-1}$  (16.26 kJ/mol)이며  $[Dy(terpy)_2](NO_3)_3$ 는  $1,488 \text{ cm}^{-1}$  (17.88 kJ/mol)로 나타났다. 이들 금속의 P와 Q값을 비교해 볼 때, 이들 모든 값들은 Q가 P값에 비해 더 크게 나타나는 사실로 미루어 이들의 착물들은 낮은 스핀 착물임이 확실하다. 이와 같은 사실로부터 착물들의 최대 흡수띠가 나타내는 진동수로부터 장의 세기를 Basolo<sup>17</sup>의 이론과 비교할 목적으로 에너지 kcal로 환산하면 다음과 같다.

$[Pr(phen)_3](NO_3)_3$ 가  $32,468 \text{ cm}^{-1}$ 에서  $92.8 \text{ kcal/mol}$ 이고  $[Pr(terpy)_2](NO_3)_3$ 는  $31,348 \text{ cm}^{-1}$ 에서  $89.6 \text{ kcal/mol}$ 이다. 그리고  $[Dy(phen)_3](NO_3)_3$ 가  $33,415 \text{ cm}^{-1}$ 에서  $92.7 \text{ kcal/mol}$ 이고  $[Dy(terpy)_2](NO_3)_3$ 가  $31,250 \text{ cm}^{-1}$ 에서  $89.3 \text{ kcal/mol}$ 이었다. 그리고 Basolo에 따르면 일반적으로  $Fe(H_2O)_6^{3+}$ 나  $Co(H_2O)_6^{3+}$

착물이 결정장 분리 안정화 에너지는 30 kcal/mol 이라 하였으며, 위에서 얻은 모든 값들이 이 값과 비교해 볼 때 모두 더 큰 값으로 반자기성의 낮은 스핀착물임을 확인할 수 있었다.

실험에서 얻어진 모든 값들이 30 kcal/mol과 비교해 보면 훨씬 더 큰 값으로 Pr<sup>3+</sup> 착물은 <sup>3</sup>A<sub>2g</sub>(<sup>3</sup>F) → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(<sup>3</sup>P)이고 Dy<sup>3+</sup> 착물에서는 a<sub>1g</sub> → b<sub>1g</sub> 궤도함수로 charge transfer transition이 d-d transition에 대한 에너지 분리가 커서 전자들이 센 전기장에 의하여 <sup>3</sup>A<sub>2g</sub>(<sup>3</sup>F)나 또 a<sub>1g</sub> 궤도함수에서 안정성을 취하기 때문에 자기성을 띄지 않는 반자기성인 d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> 혼성 궤도함수가 예상된다.

**자기장의 성질.** Pr<sup>3+</sup>와 Dy<sup>3+</sup> 금속이 형성한 후 자기성을 확인하여 위하여<sup>18</sup> 자기화값(magnetization value)을 측정하였으며 이 값으로부터 자화율(μ<sub>eff</sub>)을 계산하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2로부터 μ<sub>eff</sub>의 값들을 보면 [Pr(phen)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(0.178), [Pr(terpy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0.206), 그리고 [Dy(phen)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0.980), [Dy(terpy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(0.347)이었다. 이 값들은 홀전자스핀 1개를 가지고 있을 때 μ<sub>eff</sub>=1.73과 비교해 보면<sup>19</sup> 모두 반자기성이다. 이 값은 이들 모두가 낮은 스핀 착물임이며 위의 사실들을 뒷받침해 주고 있다. 한편, [Dy(phen)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 자화율값이 다른 착물에 비해 보다 큰 값을 가진 이유는 전자구름 팽창효과로 인하여 금속과 리간드간의 이온 반발력이 [Dy(phen)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>가 [Pr(phen)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>에 비해 더 크다. 그러므로 금속 주위의 전자들은 비편재화 현상으로 나타났으며, 전자의 반발로 인하여 전자와 전자 사이의 거리가 커지기 때문에 [Dy(phen)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 자화율값이 크게 나타날 것으로 예상된다. 그리고 Ln계열의 금속들이 이루는 착물들은 대부분 낮은 스핀착물을 형성한다고 Gillard와 Basolo 등<sup>17,18</sup>이 밝힌 사실과도 일치하고 있다.

**리간드장의 세기.** 금속에 결합하는 리간드의 결합세기를 알아보기 위하여 Pr<sup>3+</sup>와 Dy<sup>3+</sup> 착물들의 에너지 준위를 UV-visible 스펙트럼으로부터 측정하였다.

이들의 흡수띠로부터 얻은 결과를 Table 2에 나타내었고, 또한 리간드장의 세기를 비교하기 위하여 이들의 에너지값을 계산하여 Fig. 2에 나타내었다.

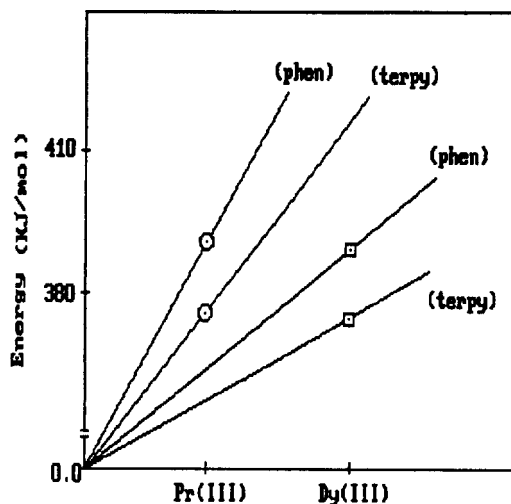


Fig. 2. Effect of ligands on magnitude of ligand field strength.

Pr<sup>3+</sup>에 결합하는 phen 착물은 388.4 kJ/mol, terpy 착물이 375.0 kJ/mol이고 Dy<sup>3+</sup>에 결합하는 phen 착물은 387.7 kJ/mol이며, terpy 착물은 373.8 kJ/mol로 나타났다.

이들로부터 Pr<sup>3+</sup>와 Dy<sup>3+</sup>에 결합하는 리간드 phen과 terpy의 결합세기가 phen가 terpy보다 더 크게 나타남을 알았다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이 이들의 두 금속착물들이 나타내는 리간드장의 세기를 비교해 보면 phen과 terpy에 결합하는 금속 Pr<sup>3+</sup>와 Dy<sup>3+</sup>의 결합세기는 Pr<sup>3+</sup>가 Dy<sup>3+</sup>보다 더 강하게 결합함을 알 수 있었다<sup>15,20</sup>.

그리고 이들 착물에 대한 에너지 분리는 Pr<sup>3+</sup> 착물은 <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(<sup>3</sup>F) → <sup>3</sup>T<sub>2g</sub>(<sup>3</sup>F), <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(<sup>3</sup>F) → <sup>3</sup>A<sub>2g</sub>(<sup>3</sup>F), <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(<sup>3</sup>F) → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(<sup>3</sup>P)이고 Dy<sup>3+</sup> 착물은 e<sub>g</sub> → b<sub>2g</sub>, e<sub>g</sub> → a<sub>1g</sub>, e<sub>g</sub> → b<sub>1g</sub>로 각각 3가지의 d-d 에너지 전이띠가 관측되었으며 리간드장의 파라미터를 Table 2에 나타내었다. 3개의 전자전이 에너지띠로부터 얻어진 상호전자반발 파라미터 B는 다음 식<sup>15</sup>에 의해 계산되었다.

$$15B = v_3 + v_2 - 3v_1$$

리간드장의 세기에서 밝혀 주었듯이 Pr<sup>3+</sup>에 결합하는 리간드장의 세기가 phen > terpy으로 나타나는 이유는 금속과 리간드 사이의 분자 오비탈에서 금

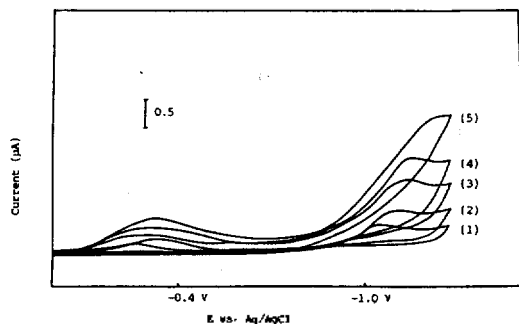


Fig. 3. Cyclic voltammograms for reduction process of 1 mM  $[\text{Pr}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_3$  in EtOH (0.1 M  $\text{LiClO}_4$  supporting electrolyte) at static mercury dropping electrode. (1) 20 mV/sec, (2) 50 mV/sec, (3) 100 mV/sec, (4) 200 mV/sec, (5) 500 mV/sec.

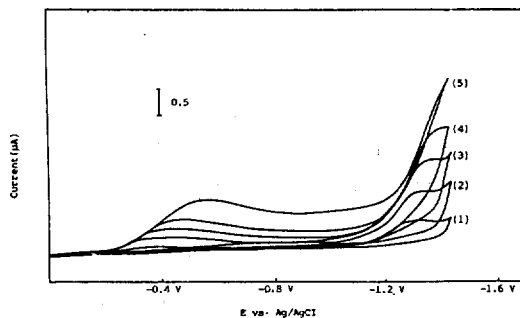


Fig. 4. Cyclic voltammograms for reduction process of 1 mM  $[\text{Dy}(\text{terpy})_2](\text{NO}_3)_3$  in EtOH (0.1 M  $\text{LiClO}_4$  supporting electrolyte) at static mercury dropping electrode. (1) 20 mV/sec, (2) 50 mV/sec, (3) 100 mV/sec, (4) 200 mV/sec, (5) 500 mV/sec.

속주위의 전자들이 편재화나 또는 비편재화로 인하여 생기는 전자구름 팽창효과 때문에 전자 사이의 기온 반발력이 착물들의 반발계수에 영향을 미치기 때문이다<sup>21</sup>.

따라서 전자구름 팽창계수( $\beta$ )값의 크기는 다음 식에 의하여  $\beta = [\text{complex}]/[\text{free ion}]$  진동수의 비로부터 얻었다. 그 값은 아무리 코디라도 1을 넘을 수 없으며  $\beta$ 값이 작을수록 금속과 리간드 사이에는 편재화 현상으로 나타나고 공유성이 큰 결합이다. 이와 같은 사실로부터 Gregory<sup>22</sup>은 Ni(II) 금속에 결합하는 thioether 착물에서  $\beta=0.7$ 을 그리고 amine 착물로부터  $\beta=0.9$ 을 얻어 그 공유결합도가 착음을 제시하였다. Table 2의 값들을 위의 값들과 비교해

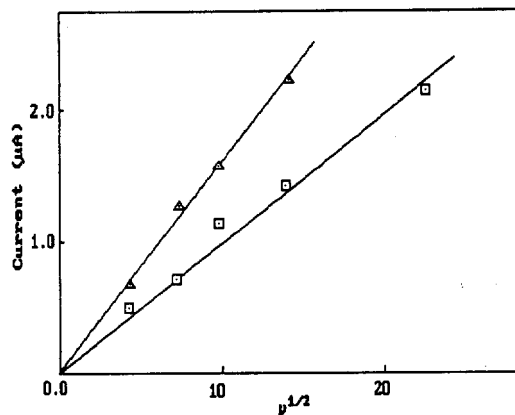


Fig. 5. Plots of peak current vs. square root of scan rate; Cyclic voltammograms for the second ( $i_{p2}$ ) reduction process of 1 mM. (1)  $[\text{Pr}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_3$  ( $\square$ ), (2)  $[\text{Pr}(\text{terpy})_2](\text{NO}_3)_3$  ( $\triangle$ ) in EtOH (0.1 M  $\text{LiClO}_4$  supporting electrolyte).

보면  $\text{Pr}^{3+}$ 에 결합하는 phen은 0.9이며 terpy는 1.0이었으며  $\text{Dy}^{3+}$ 에 결합하는 phen이 0.9, terpy는 1.0으로 나타났다. 그러므로 이들 결합은 공유결합도가 낮은 비편재화 현상이라 생각된다. 이런 사실들을 종합해 볼 때 금속과 리간드 사이의 전자배열이 전자구름 팽창효과로부터 전자간의 반발이 감소되는 것은 전자 사이의 거리가 가까워지면 분자궤도함수의 크기가 증가하게 되며, 주어진 공간에서 전자들이 비편재화 할 수 있는 리간드는  $d$  궤도함수에서  $\pi$  결합의 비편재화가 가장 효과적으로 나타날 것이다.

**전기화학적 성질.**  $\text{Pr}^{3+}$ 와  $\text{Dy}^{3+}$  금속이 리간드 phen 및 terpy와 이루는 착물을 에탄올 용액 중에서 0.1 M  $\text{LiClO}_4$ 를 지지전해질로 사용하고, 0.0 ~ -2.0 V vs. Ag/AgCl가 전위범위에서 전극에 매달린 수은방울 작업전극으로 하여 측정하였다. 정 및 역의 주사속도에서 각 착물들에 대하여 peak 높이를 순환전류전압 방법으로 측정하여 Fig. 3, 4에 나타내었다.

Fig. 3과 4로부터 환원반응의 유형을 알아볼 목적으로 각 주사속도( $v^{1/2}$ )에 따른 음극의 환원전류값( $i_p$ )와의 관계를 구하여 Table 3에 나타내었다. Table 3의 값들로부터 Fig. 5와 6을 도시하였으며, Fig. 5는  $[\text{Pr}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_3$ 와  $[\text{Pr}(\text{terpy})_2](\text{NO}_3)_3$  그리고 Fig. 6에서는  $[\text{Dy}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_3$ 와  $[\text{Dy}(\text{terpy})_2](\text{NO}_3)_3$ 에 대한 것이며, 이 그림에서 보면 음극의 환원전류는

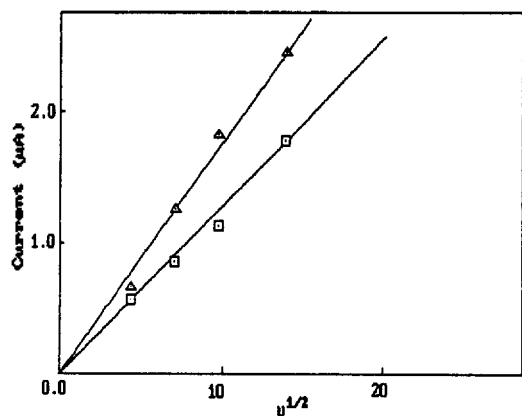


Fig. 6. Plots of peak current vs. square root of scan rate; Cyclic voltammograms for the second ( $i_{p2}$ ) reduction process of 1 mM. (1)  $[\text{Dy}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_3$  ( $\square$ ), (2)  $[\text{Dy}(\text{terpy})_2](\text{NO}_3)_3$  ( $\triangle$ ) in EtOH (0.1 M  $\text{LiClO}_4$  supporting electrolyte).

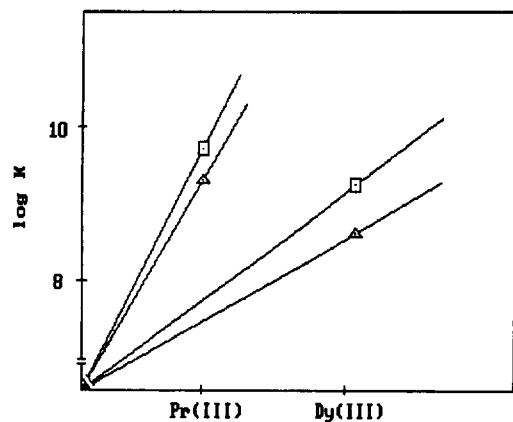


Fig. 7. Stability constants of  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  complexes ( $\square$ : phen,  $\triangle$ : terpy).

주사속도의 제곱근과 직선관계를 나타내므로 확산 지배적인<sup>23</sup> 환원 과정임을 알았다.

Table 3에 나타낸 값을 이용하여 전극반응의 가역성을 조사해 보면 각 주사속도에 따라  $i_{p1}/v^{1/2}$ 과  $i_{p2}/v^{1/2}$ 의 값들이 일정하지 않는데 이는 전극과정이 준가역적이거나 비가역적임을 알 수 있으며<sup>24</sup>  $i_{pa}$ (양극전류)값이 0인 것으로 보아 전극과정이 비가역적이라고 볼 수<sup>25</sup> 있다.

**착물의 안정도.**  $\text{Pr}^{3+}$ 과  $\text{Dy}^{3+}$  금속이온과 리간드가 이루는 착물의 안정도를 알아보기 위하여 Meites 식<sup>26</sup>  $(E_{1/2c} - E_{1/2s}) = 0.05916 \log K$ ; ( $c$  = 착물의 반파

전위,  $s$  = 금속이온의 반파전위)으로부터  $\log K$ 를 구하여 Fig. 7에 도시하였고, 안정도 상수값은 Table 3에 나타내었다. 안정도의<sup>27</sup> 크기를 비교해 보면  $[\text{Pr}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_3$ 가 9.75,  $[\text{Pr}(\text{terpy})_2](\text{NO}_3)_3$ 는 9.32이며  $[\text{Dy}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_3$ 는 9.26이고  $[\text{Dy}(\text{terpy})_2](\text{NO}_3)_3$ 가 8.58로  $\text{Pr}^{3+}$  착물이 더 안정하게 나타났다.

### 결론

결정장의 분리와 세기는 결정장의 분리안정화 에너지로부터 낮은 스핀 착물임을 알았으며, 자기장의 성질에서 이들은 모두 반자기성 착물로 나타났다.

착물들에 결합하는 리간드의 결합세기는  $[\text{Pr}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_3$ ,  $[\text{Pr}(\text{terpy})_2](\text{NO}_3)_3$  착물이  $[\text{Dy}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_3$ ,  $[\text{Dy}(\text{terpy})_2](\text{NO}_3)_3$  착물보다 더 강하게 나타났으며, 착물 형성에 있어 금속과 리간드 간의 상호 반발계수( $B$ )는  $\text{Dy}^{3+}$  착물이 더 크게 나타나  $\text{Pr}^{3+}$  착물이 더 안정하게 형성될 것이다.

전자구름 팽창계수( $\beta$ )값이 ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ) + phen 착물에서 각각 0.9이고 ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ) + terpy 착물에서는 각각 1.0으로 모두가 공유결합성이 적은 비편재화 현상으로 나타났다.

전기화학적 측정에서 음극의 환원전류값이 주사속도의 제곱근에 직선관계를 나타내므로써 확산지배적임을 알 수 있었고, 전극반응의 가역성은 비가역 과정으로 나타났다.

착물들의 안정도 상수값  $\log K$ 로부터  $[\text{Pr}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_3$ 가 9.75,  $[\text{Pr}(\text{terpy})_2](\text{NO}_3)_3$ 은 9.32,  $[\text{Dy}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_3$ 가 9.26이며  $[\text{Dy}(\text{terpy})_2](\text{NO}_3)_3$ 은 8.58로  $\text{Pr}$  착물이 더 안정성이 있음을 알았다.

### 인용문헌

1. A. A. Vlcek, *Inorg. Chem.*, **6**, 1425 (1967).
2. Nobufumi Maki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **42**, 2275 (1969).
3. S. Kremer, W. Henke, and D. Reinen, *Inorg. Chem.*, **21**, 3013 (1982).
4. A. I. Breikss, *Inorg. Chem.*, **29**, 640 (1990).
5. M. C. Hughes and D. J. Macero, *Inorg. Chem.*, **15**, 2040 (1976).
6. (a) W. R. McWhine and J. D. Miller, *Adv. Inorg. Chem., Radiochem.*, **12**, 135 (1969); (b) E. D. Mc-

- kenzie, *Coord. Chem. Rev.*, **6**, 187 (1971); (c) A. A. Schilt, "Applications of 1,10-phenanthroline and related compounds", Pergamon Press, Oxford, 1969; (d) W. A. McBryde, "A Critical Review of Equilibrium Data for Proton and Metal Complexes of 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine and related compounds", Pergamon Press, Oxford, 1978.
7. J. H. Forsberg, *Coord. Chem. Rev.*, **10**, 226 (1973).
  8. R. A. Andersen, *Inorg. Chem.*, **17**, 2317 (1978).
  9. R. Altman, *J. Organomet. Chem.*, **162**, 283 (1978).
  10. C. N. Choe, O. J. Jung, and S. B. Kim *J. Korean Chem. Soc.*, **36**, 44 (1992).
  11. G. S. Hamonond, D. C. Nonhebel, and C. S. Wu, *Inorg. Chem.*, **2**, 73 (1963).
  12. J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry", 2nd Ed., pp. 334~335, Harper and Row, New York, U.S.A., 1978.
  13. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4th Ed., p. 985, John Wiley and Sons, New York, U.S.A., 1980.
  14. D. Sutton, "Electronic Spectra of Transition Metal Complexes", p. 110, McGraw-Hill, London, 1968.
  15. J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry", 3rd Ed., pp. 375~450, Haper and Row, New York, U.S.A., 1983.
  16. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Basic Inorganic Chemistry", p. 365, John Wiley and Sons, New York, U.S.A., 1926.
  17. F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanism of Inorganic Reaction", p. 71~83, Jone Wiley and Sons, New York, U.S.A., 1968.
  18. R. D. Gillard and J. A. McCleverty, "Comprehensive Coordination Chemistry", Vol. 1, p. 274, Geoffrey Wilkinson, Pergamon Press, London, 1987.
  19. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4th Ed., p. 663, John Wiley and Sons, New York, U.S.A., 1980.
  20. D. P. Graddon, "An Introduction to Coordination Chemistry", p. 28, Pergamon Press, London, 1961.
  21. S. R. Cooper, S. C. Rawle, J. R. Hartman, E. J. Hints, and G. A. Adams, *Inorg. Chem.*, **27**, 1209 (1980).
  22. G. J. Grant, C. D. Grant, and W. N. Setzer, *Inorg. Chem.*, **30**, 353 (1991).
  23. W. A. Nevin, M. R. Hempstead, W. Liu, C. C. Leznoff, and A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **26**, 572 (1987).
  24. A. M. Bond, M. I. Greece, R. Robson, and J. C. Wilson, *Inorg. Chem.*, **28**, 562 (1989).
  25. T. R. O. Toole, J. N. Younathan, B. P. Sullivan, and T. J. Meyer, *ibid.*, **28**, 3925 (1989).
  26. L. Meites, "Polarographic Techniques", 2nd Ed., Chap. 5, Interscience: New York, 1965.
  27. S. H. Spedding, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2240 (1970).