

전이금속(IV) 착물들의 전자적 성질과 전기 화학적 거동에 관한 연구 (IV)

崔七男* · 孫孝烈

조선대학교 자연과학대학 화학과

(1994. 10. 29 접수)

A Study on the Electronic Properties and Electrochemical Behavior of Transition Metal(IV) Complexes (IV)

Chil Nam Choe* and Hyo Youl Son

Department of Chemistry, Chosun University, Kwang Ju 501-757, Korea

(Received October 29, 1994)

요 약. 유기 리간드(디클로로 비스[(η -사이클로 펜타디엔일)]을 가지고 전이금속 4가(Nb^{4+} 와 Mo^{4+})와의 착물들에 대한 거동을 UV-vis 분광학적, 자기적, 그리고 전기화학적 방법에 의해 조사하였다. 2 또는 3개의 에너지 흡수띠가 이들 착물들의 스펙트라에 의해 관찰되었다. 결정장 갈라짐 에너지 크기와 스핀 짝지움 에너지 그리고 결합 세기는 착물들의 스펙트라로부터 얻어졌다. 이들은 비편재화이고, 낮은 스핀 상태이며 그리고 강한 결합 세기임을 알았다. 자기쌍극자 모멘트는 상자기성과 반자기성 착물이었다. 착물들의 산화환원 과정은 비수용매속에서 순환 전압전류법에 의해서 조사하였다. Nb-C 착물의 산화환원 반응과정은 일전자의 확산과 반응 전류에 의한 짝-단일 반응이었고 또한 Mo-C 착물에서는 일전자의 반응전류에 의한 짝-단일 반응이었다.

ABSTRACT. The chemical behavior of the transition metal (Nb^{4+} and Mo^{4+}) complexes with organo-ligand (dichloro-bis(η -cyclopentadienyl)) has been investigated by the UV/vis-spectrophotometric, magnetic, and electrochemical method. The two or three energy absorption bands are observed by the spectra of these complexes. The magnetitude of crystal field splitting energy, the spin pairing energy and bond strength was obtained from the spectra of the complexes. These are found to be delocalization, low-spin state, and strong bonding strength. The magnetic dipole moment are found to be paramagnetic and diamagnetic complexes. The redox reaction processes of complexes were investigated by cyclic voltammetry in aprotic media. As a result the redox reaction processes of Nb-C complex was couple-single reaction with diffusion and reaction current one electron process, and also Mo-C complex was couple-single reaction with reaction current of one electron process.

서 론

전이원소들은 그들이 동종(congener) 계열이면서도 서로 화학적 성질을 달리할 경우가 많다. Niobium나 Tantalum¹은 단순히 할로겐나이드나 할로젠나이드 산화물로 존재하거나, 낮은 산화 상태의 화합물로 존재한다.

Nb(IV)는 NbX_4 와 MO_4^{3-} 이온과 같은 것들은 4

면체 구조를 가지며 이와 유사한 구조를 가진 화합물들은 모두가 반자기성이다. $NbBr_4Py_2$ 나 $NbCl_4(thiophene)_2$ 와 같은 8면체 착물들은 모두가 상자기성으로 알려져 있다. Mo(IV) 착물에 있어서도 극소수의 화합물들이 알려져 있으며 단핵종으로는 $[MoCl_4]^{2-}$, MoX_4 , MoF_6 및 $Mo(CO)_6$ 등이 있고, 이핵종 화합물 형태로는 $[Mo_2O_2]^{4+}$ 와 Mo_2Cl_{10} 등이

존재한다는 것이 Bino²에 의해 밝혀졌다.

착물들의 구조는 결정장의 세기와 리간드의 치환 반응에 따라 결정의 안정화가 이루어진다. 예를 들면 4면체 구조가 $(MX_4) \rightleftharpoons$ 사각평면형 (ML_2X_2) 형태로 되며, Ni(II), Pd(II), Pt(II), Ir(III), Rh(III)들이 이루는 사면체 착물에서 흔히 볼 수 있다. 따라서 MX_4 가 $M(PR_3)_2X_2$ 형태로 그 구조는 NMR에 의해서 밝혀졌고 치환 반응과 분광학적 성질들은 이미 보고³되었다. 그러나 제 1 전이원소들을 제 2나, 제 3의 전이원소와 비교해 볼 때, 반경의 비, 산화 상태, 수용액 화학, 금속간 결합, 자기성 등에서 서로 다른 양상을 나타낸다고 하였다.

특히 높은 산화상에 있는 제 2, 제 3의 전이원소가 제 1의 전이원소보다 더 안정하고, 이들이 이루는 착물들은 자기성을 가지며 낮은 스핀(low-spin) 상태의 경향이 크다.

그러나 이들의 자기성은 일반적으로 반자기성이 많으며 자기성의 특성에 대한 정보는 아직도 미흡한 것으로 알려져 있다. 또 한편 제 2, 제 3의 전이원소들이 이루는 착물들은 상자성 물질로 설명하고 있으나, 그들은 낮은 스핀 착물로 나타나는 경향과 d 궤도함수에 전자수가 산화 상태의 특성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.⁴

그러므로 Nb(IV)와 Mo(IV)가 cyclopentadienyl과 의 착물형성에 있어서 디메틸폼아마이드(dimethylformamide) 용매속에서 결정장의 분리로부터 결합계기를 찾고, 자화율을 측정하여 자기성을 결정하였다. 또한 에너지를 계산하여 결정장의 세기를 찾아, 결합성, 상호 전자반발과 결정장의 세기로부터 Racah 매개변수값을 구하여 이 궤도함수의 갈라짐 에너지에 의한 스핀 궤도함수의 혼성을 결정하고, 전자구름 팽창계수값을 구하여 전자들의 편재화 현상을 논하였다. 아울러 전기화학적 산화환원 반응으로부터 전류의 유형과 반응 메커니즘을 제시하였다.

실 험

시약 및 기기. 착물합성에 사용된 모든 시약들은 Aldrich계 GR급을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 전기화학적 측정에 용매로 사용한 DMF는 사용전에 2~3g의 P_2O_5 에 150 ml를 진공상에서 증류

를 반복하고 Karl-Fisher 적정법에 의해서 수분의 함량이 0.03% 이하임을 확인하였다. 그리고 350°C muffle furnace에서 몇시간 동안 활성화시킨 Al_2O_3 (Merk제)로 24시간 말려서 사용하였다. 지지전해질로 사용한 $LiClO_4$ 는 에탄올 용액으로 2회에 걸쳐 재결정하였고, 측정에 사용된 수은은 재증류하여 사용하였다.

본 연구에서 사용한 착물들은 문헌⁵에 의해 합성하였으며 이들 착물들은 FLUKE 51 K/J Thermometer로 녹는점을 측정하여 문헌치와 비교하여 일치함을 확인한 후 50°C 이하에서 잠압 건조시켜 시료로 사용하였다.

적외선 스펙트럼은 Shimadzu IR-400으로, 자외선 스펙트럼은 Beckmann DU-68 분광광도계를 사용하여 측정하였다. 탄소, 수소, 질소의 원소 분석은 Perkin-Elmer Model 240 C Elemental Analyzer로, 착물중의 각 금속의 함량은 Labtest 710형의 inductively coupled plasma argon spectrophotometer (ICPAS)로 각각 분석하였다. 자화율(μ_{eff})은 PARC Model 155 Vibrating Sample Magnetometer를 사용하였다. 착물의 전기화학적 성질은 PARC Model-303 A static mercury dropping electrode(SMDE)을 PARC Model 264 A Polarographic analyzer에 연결하여 작업전극으로는 적하 수은 전극을 지지 전극으로는 백금선, 그리고 기준 전극으로는 포화 카로멜 전극을 이용하여 측정하였으며 PARC Model RE-0089 X-Y recorder로 폴라로그래프와 순환 전압 전류곡선을 얻었다.

결과 및 고찰

결정장분리. 이 실험에 사용한 $Nb(C_5H_5)_2Cl_2$ (이하 Nb-C로)와 $Mo(C_5H_5)_2Cl_2$ (이하 Mo-C로)은 잘 정제한 dimethylformamide(DMF) 용액에 용해시켜 UV-visible 스펙트럼으로부터 얻어진 흡수 파장의 가장 낮은 진동수(ν_1)로부터 들뜬 상태의 에너지 준위를 ν_2, ν_3 로 표시하고 Table 1에 나타내었다.

착물의 결정장 에너지 분리값 (cm^{-1})를 보면⁶ Nb-C가 각각 두 개의 $38314\ cm^{-1}$ 와 $34246\ cm^{-1}$ 가 얻어졌고 Mo-C는 $38314\ cm^{-1}$ 와 $35714\ cm^{-1}$ 그리고 $34965\ cm^{-1}$ 로 얻어졌다. Table 1에 나타낸 금속의

Table 1. Parameters for crystal field splittings of Nb(IV) and Mo(IV) complexes

Complexes	P (cm ⁻¹)	Q (cm ⁻¹)	μ_{eff}	Observed spin	E^a (kJ/mol)	B^b (cm ⁻¹)	Bond type
Nb-C	49285	38314	1.0	low	455.6	3702.3	Ion
	47037	34246					
Mo-C	37908	38314	0.0	low	457.8	2057.8	Ion
	37258	35714					
	36036	34965					

P : free ion frequency (cm⁻¹), Q : complex frequency (cm⁻¹), μ_{eff} : magnetic moment, ^aStrength of bonding, ^bElectronic repulsion parameter.

전자쌍 형성 에너지값 P (cm⁻¹)와 착물의 결정장 분리에너지 Q (cm⁻¹) 값의 크기를 비교하여 그 크기에 따라 스핀 궤도 함수를 결정하였다.⁷⁻⁹ 따라서 Nb⁴⁺의 두 개의 갈라짐 에너지로부터 에너지 차이를 보면 $A_{1g}(v_1) \rightarrow B_{1g}(v_2)$ 가 2248 cm⁻¹이고 Mo⁴⁺에서는 세 개의 갈라짐 에너지로부터 $B_{2g}(v_2) \rightarrow E_{2g}(v_3)$ 가 650 cm⁻¹로 나타났다. 그리고 착물들의 에너지 갈라짐으로부터 Nb-C가 $A_{1g}(v_1) \rightarrow B_{1g}(v_2)$ 가 4068 cm⁻¹이고 Mo-C는 $B_{2g}(v_2) \rightarrow E_{2g}(v_3)$ 까지 2600 cm⁻¹로 나타났다.

이들 두 금속에서 얻어진 값과 두 착물에서 얻어진 값을 비교해 보면 Nb와 Mo 둘다 금속에서 얻어진 값보다 착물에서 얻어진 값이 모두 큰 값으로 나타났다. 그러므로 Cotton⁷의 정의에 따라 이들은 낮은 스핀 착물이라 볼 수 있다.¹⁰ 이와 같은 사실로부터 이를 입증하기 위하여 착물들의 최대 흡수띠로부터 결정장의 세기를 에너지(kcal)로 환산하였을 때 NbC가 108.9 kcal이고 Mo-C는 109.4 kcal로 얻어졌다. 이 값은 착물들의 결정장 분리 안정화 에너지값이 30 kcal 이상의 값을 가질 때 반자기성의 낮은 스핀 착물이라고 정의한 Basolo¹¹의 이론에 잘 부합하므로 이들 두 착물은 낮은 스핀 착물임이 확실하다. 따라서 Basolo은 결정장 분리 에너지(C.F.S.E)가 크면 클수록 전자들은 d 궤도함수에서 d-d 전하이동 전이가 강하게 일어남으로 강한 장(낮은 스핀)의 반자기성을 나타낸다고 하였다. 그러므로 Nb-C는 $A_{1g} \rightarrow B_{1g}$ 로 Mo-C는 $A_{2g}(^3F) \rightarrow B_{2g}(^3F)$ 궤도함수에서 전자들은 안정성을 취하며 자기성을 띠지 않는 반자기성의 dsp² 혼성 궤도함수가 예상된다.

자기성의 성질. Nb-C와 Mo-C 착물들의 자기성을 확인하기 위하여¹² 자기화값의(magnetization value) 측정으로부터 자화율(μ_{eff})을 Table 1에 나타내

었다. Table 1로부터 μ_{eff} 값을 보면 Nb-C가 1.0이고 Mo-C는 0.0 B.M으로 Cotton¹³의 정의에 따라 이들 두 물질은 상자기성과 반자기성 착물임을 알았다.

결정장의 세기. 착물들로부터 얻어진 몇 개의 흡수띠 v_1 , v_2 또는 v_3 로부터 다음과 같은 식⁹에 의해 금속에 결합하는 리간드의 결합세기 (1)식, 상호 전자쌍반발과, 그리고 결합 형태를 알아보기 위해 (2)와 (3) 식에 의해 그 값을 얻어 Table 1에 나타내었다.

$$E = 1.20 \times 10^6 / \lambda \quad (1)$$

$$B = 2v_1^2 + v_2^2 - 3v_1v_2/15v_2 - 27v_1 \quad (2)$$

$$15B = v_3 + v_2 - 3v_1 \quad (3)$$

Table 1에서 나타낸 바와 같이 유기 리간드에 결합하는 금속들의 결합 세기를 보면 Nb-C가 455.6 KJ/mol이고 Mo-C는 457.8 KJ/mol로써 결합세기는 Nb-C < Mo-C으로 나타났다. 또 한편 상호 전자쌍 반발(B)은 Nb-C가 3702.3 cm⁻¹이고 Mo-C는 2057.8 cm⁻¹로써 전자쌍반발은 Nb-C > Mo-C로 나타나 결합 세기와 상호 전자쌍반발은 서로 상대적 현상을 보여주었다. 이때 두 착물의 결합 세기가 400 KJ/mol 이상의 값은 모두 이온 결합성¹⁰이라 볼 수 있다.

결합세기를 입증하기 위한 또 하나의 실험적 방법으로 위에서 얻어진 흡수띠로부터 에너지 값을 환산하여 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1로부터 결정장의 세기(D_q/B)을 보면 Zr-C < Nb-C < Mo-C < Tc-C 순위로 위에서 나타낸 두 착물의 결합세기 Nb-C < Mo-C와 잘 일치하고 있어 위의 사실을 잘 뒷받침 해주고 있다.¹² 착물의 결정장 에너지 갈라짐으로부터 F 와 P 의 갈라짐 에너지 차를 Harries¹⁴는 Racah 매개변수 B 로 나타내었다. Huheey는 전이금속 착물들이 F 와 P 사이의 에너지

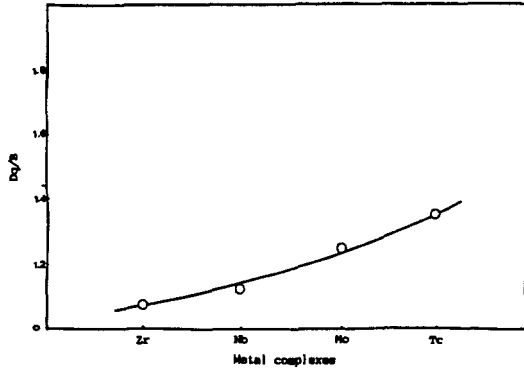


Fig. 1. Crystal field strength of metal (IV) complexes.

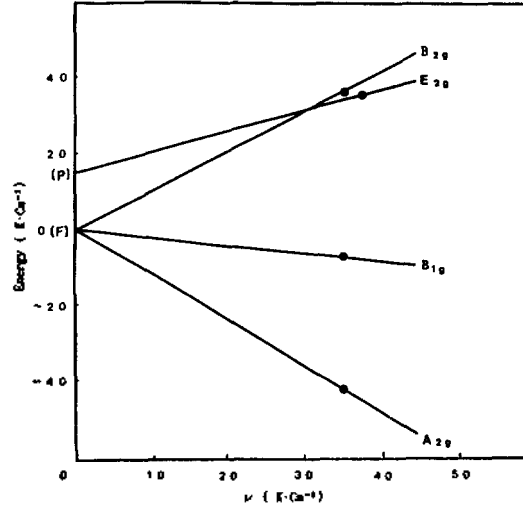


Fig. 3. Diagram for squar planar complex of molybdenum (IV).

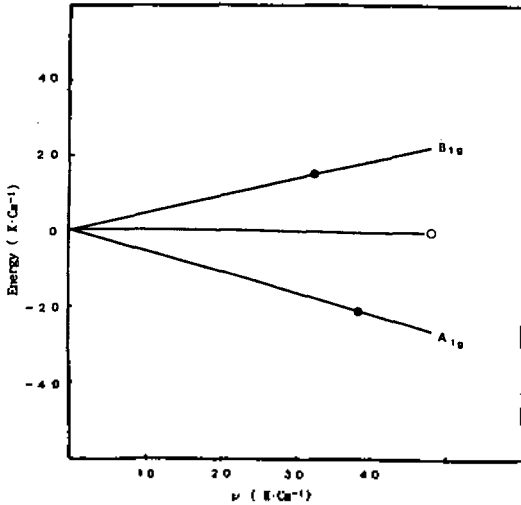


Fig. 2. Diagram for squar planar complex of niobium (IV).

차가 10,000 cm⁻¹ 이상이면 혼성궤도가 이루어지기 어려우며, 결정장의 세기는 약한 장으로 상자기성의 높은 스핀 착물이라 하였다. 이를 근거로 하여 Nb-C와 Mo-C의 에너지 차이를 보면 4068 cm⁻¹와 2600 cm⁻¹로 나타나 F와 P 사이의 에너지 차가 모두 10,000 cm⁻¹보다 작은 값으로 상호 혼성이 증가하여 결정장의 세기가 강한 장으로 반자기성의 낮은 착물을 형성한다고 보고 있다. 결정장의 세기가 증가함에 따라서 4면체에서 F항과 P항이 서로 접근하고 8면체 결정장에서는 서로 멀리 떨어지려는 경향 때문에 Orgel은 약한 장, Sugano-Tanabe는 강한 장이나 또는 약한 장으로 구별하여 취급하고⁵ 있다. 따라서 Fig. 2는 Sugano-Tanabe 정의에 의해 d-d의

스핀허용 전이로부터 A_{1g}와 B_{1g}항 에너지 준위에 따른 에너지 값을 도시한 것이다.

Nb-C의 스핀 궤도함수에 있는 전자는 Fig. 2의 A_{1g} → B_{1g}까지 에너지가 4068 cm⁻¹로 강한 장으로 A_{1g}, B_{1g} 상태로 존재할 것이고 Fig. 3에서 Mo-C 스핀 궤도함수에 있는 전자는 B_{2g}(³F) → E_{2g}(³P)까지 에너지가 2600 cm⁻¹로 결정장의 세기는 강한 장으로 A_{2g}, E_{2g} 상태로 존재할 것이다.

이와 같은 사실은 금속과 리간드가 착물을 형성함에 있어서 전자 구름팽창효과(nephelauxetic)와 상호 전자반발(2)나 (3)식에 의해 얻어진 때문에 금속 주위의 전자들이 편재화나 비편재화 현상으로 인하여 착물 형성에 영향¹⁶을 주는 것으로 알려져 있다. Coople¹⁶은 전자 구름팽창계수(β)값이 작을수록 금속과 리간드 사이에 편재화 현상 때문에 공유성 결합을 나타낸다고 하였다.

이 값은 Nb와 Mo 그리고 이들이 이루는 착물들의 흡수파의 진동수의 비로부터 얻어진다.

$$\beta = [\text{Complex}] / [\text{free ion}] \quad (4)$$

예를 들어 Gregory¹⁷ 등은 nickel-thioether에서 β는 0.7, amine 착물에서 0.9를 얻어 이는 공유 결합도가 낮은 비편재화 현상을 제시하였다. Table 2에서 두 착물의 값을 보면 Nb-C는 0.65이고 Mo-C에서 0.90으로 모두 공유 결합도가 낮은 이온 결

Table 2. Parameters for Nb(IV) and Mo(IV) metal complexes

Complexes	Racah ₁ -Parameter (cm ⁻¹)	β ^a	D _q /B ^c	Localization type
Nb-C	4068	0.65	1.09	delocal'
Mo-C	2600	0.90	1.26	delocal'

^aEnergy gaps between excited terms of spin orbital *F* and *P*; ^bNephelauxetic ratio of *B* (complex)/*B'* (free ion); ^cCrystal field strength (*D_q*); frequency difference (*P-F*); *B*: inter-electron repulsion parameter).

합성의 비편재화 현상임을 알 수 있다.

위의 사실들을 종합해 볼 때 금속과 리간드 사이의 전자 배열이 전자 구름팽창효과로 인하여 전자와 전자간의 반발이 감소되므로 전자 사이의 거리가 가까워지고 분자 궤도 함수의 크기가 증가하게 되며 전자들이 공간에서 궤도함수 점유율이 용이하게 되며 편재화 현상으로 spin 궤도함수의 coupling 반응 효과가 클 것이다. 또 한편 이것과는 다르게 전자와 전자간의 반발이 크고 전자 사이의 거리가 멀며 분자 궤도함수의 크기가 감소하게 될 때 전자들이 궤도함수의 공간 점유가 용이하지 않고, 점유율도 작아 d 궤도 함수에서 리간드가 비편재화할 수 있는 결합이 가장 효과적으로 나타날 것이라 예상된다.

전기화학적 성질. Nb-C와 Mo-C 착물을 DMF 용액에서 0.1 M LiClO₄를 지지전해질로 사용하고 0.0 ~ -2.0 V vs. Ag/AgCl가 전위 범위에서 전극에 매달린 수은방울을 작업 전극으로 하여 측정하였다. 두 착물은 순환 전류방법으로 정 및 역의 주사속도에 따라 Fig. 4와 5를 얻었다.

Fig. 4와 5에서 나타난 몇 개의 봉우리로부터 얻어진 값을 Table 3에 나타내었고 이들 봉우리는 1 전자가 관여하고 있음을 폴라로그래프 방법으로 확인하였다. 산화환원 반응에서 전류의 유형을 알아볼 목적으로 Table 3으로부터 각 주사속도의 재평균 ($v_{1/2}$)에 따른 각 단계의 환원 전류값의 비, 즉 $i_{pc}/v_{1/2}$ 값들을 보면 Nb-C에서 $i_{pc1}/v_{1/2}$ 가 각 단계에서 0.18 ~ 0.25; $i_{pc2}/v_{1/2}$ 는 각 단계의 모든 값이 0.49; $i_{pc3}/v_{1/2}$ 에서 0.14 ~ 0.45; $i_{pc4}/v_{1/2}$ 는 0.06 ~ 0.07; $i_{pc5}/v_{1/2}$ 가 0.03 ~ 0.11; $i_{pc6}/v_{1/2}$ 에서 0.43 ~ 1.00; $i_{pc7}/v_{1/2}$ 은 0.03 ~ 0.15의 값으로 제 1, 3, 4, 5, 6, 7단계의 모든 값들이

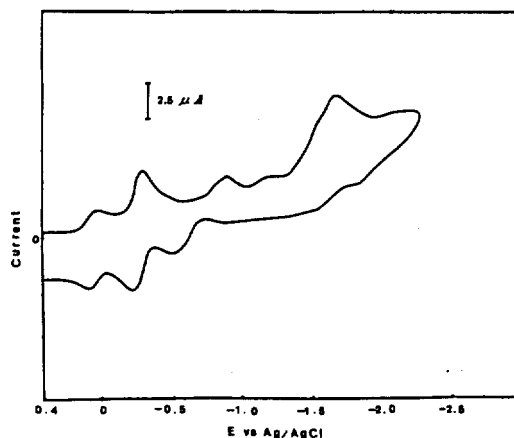


Fig. 4. Cyclic voltammograms for redox process of 1 mM Nb(C₅H₅)₂Cl₂ in DMF (0.1 M LiClO₄ supporting electrolyte) at static mercury dropping electrode (Scan rate: 100 mV/sec).

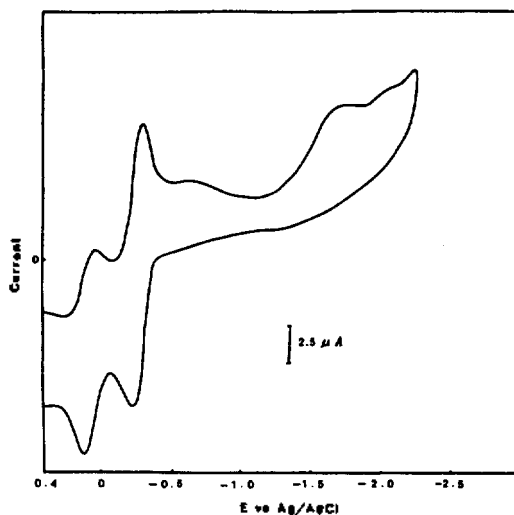


Fig. 5. Cyclic voltammograms for redox process of 1 mM Mo(C₅H₅)₂Cl₂ in DMF (0.1 M LiClO₄ supporting electrolyte) at static mercury dropping electrode (Scan rate: 100 mV/sec).

일정하지 않으므로 반응 전류가 섞인 전극 과정이라 보며, 제 2단계의 값은 일정한 것으로 보아 확산 지배적인 환원 과정이라 볼 수 있다.

따라서 Nb-C는 반응 전류와 확산 전류가 섞인 산화환원 과정이라 볼 수 있다. 그리고 Mo-C에서 $i_{pc1}/v_{1/2}$ 는 0.02 ~ 0.16; $i_{pc2}/v_{1/2}$ 에서 0.53 ~ 0.99이며 i_{pc3}

Table 3. Electrochemical data for [Nb(C₅H₅)₂Cl₂] and [Mo(C₅H₅)₂Cl₂] complexes in dimethylformamide

Complexes	Sweep rate (mV/sec)	$+E_{pc1} -E_{pc2} -E_{pc3} -E_{pc4} -E_{pc5} -E_{pc6} -E_{pc7} +E_{pc1} -E_{pc2} -E_{pc3} -E_{pc4} -E_{pc5} -E_{pc6} -E_{pc7}$ (V)													
		Nb-C	20	0.05	0.27	0.85	1.15	1.38	1.63	2.10	0.12	0.23	0.40	-	-
	50	0.05	0.27	0.87	1.18	1.40	1.63	2.13	0.12	0.23	0.50	-	-	1.53	1.83
	100	0.05	0.28	0.88	1.20	1.58	1.70	2.14	0.13	0.24	0.50	-	-	1.58	1.83
	200	0.05	0.28	0.88	1.23	1.60	1.70	2.15	0.13	0.24	0.50	-	-	1.73	1.88
Mo-C	20	0.03	0.30	0.60	1.70	2.10	-	-	0.13	0.20	-	-	-	-	-
	50	0.03	0.30	0.63	1.75	2.13	-	-	0.13	0.20	-	-	-	-	-
	100	0.03	0.30	0.63	1.75	2.13	-	-	0.13	0.20	-	-	-	-	-
	200	0.03	0.30	0.65	1.80	2.15	-	-	0.13	0.20	-	-	-	-	-

Complexes	$i_{pc1} i_{pc2} i_{pc3} i_{pc4} i_{pc5} i_{pc6} i_{pc7} i_{pc1} i_{pc2} i_{pc3} i_{pc4} i_{pc5} i_{pc6} i_{pc7}$ (μ A)													
	Nb-C	1.00	2.20	0.75	0.25	0.50	2.25	0.65	0.25	0.75	0.03	-	-	0.20
	1.25	3.50	2.00	0.50	0.50	3.00	0.75	0.75	2.00	1.50	-	-	0.30	0.25
	2.20	4.90	4.50	0.75	0.25	10.0	0.30	1.75	3.00	2.00	-	-	0.30	0.25
	3.50	2.70	6.30	0.88	0.50	13.2	1.25	3.00	4.00	3.25	-	-	0.50	0.30
Mo-C	0.05	3.25	0.50	2.00	0.85	-	-	1.75	3.25	-	-	-	-	-
	0.10	7.00	0.75	4.50	0.90	-	-	3.50	7.00	-	-	-	-	-
	0.75	7.30	1.50	6.50	1.00	-	-	4.50	8.75	-	-	-	-	-
	2.35	7.50	2.00	9.00	1.25	-	-	6.75	9.00	-	-	-	-	-

Complexes	$i_{pc}/v_{1/2}$ μ A/sec								K_s
	Nb-C	0.22	0.49	0.17	0.06	0.11	0.50	0.15	
	0.18	0.49	0.14	0.07	0.07	0.43	0.11	3.6×10^4	
	0.22	0.49	0.40	0.07	0.03	1.00	0.03	3.9×10^4	
	0.25	0.49	0.45	0.06	0.04	0.93	0.09	3.9×10^4	
Mo-C	0.04	0.73	0.11	0.45	0.19	-	-	5.9×10^5	
	0.02	0.99	0.11	0.64	0.13	-	-	9.0×10^5	
	0.08	0.73	0.15	0.65	0.10	-	-	9.0×10^5	
	0.16	0.53	0.16	0.64	0.09	-	-	9.0×10^5	

$v_{1/2}$ 는 0.11~0.15; $i_{pc4}/v_{1/2}$ 에서 0.45~0.64; $i_{pc5}/v_{1/2}$ 은 0.09~0.19로 제 1, 2, 3, 4, 5단계 모든 값이 일정하지 않은 것으로 보아 반응 전류에 의한 산화환원 전극 과정이라^{18,19} 믿어진다.

또 한편 위의 사실을 뒷받침해 주기 위해 두 착물들의 2단계 환원 전류값과 주사속도의 평방근의 값을 도시하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 Nb-

C는 직선관계를 나타냄으로 이는 확산 지배적인 환원전류라 볼 수 있으나, Mo-C에서는 직선관계를 벗어남으로 이는 약간의 반응 전류에 의한 환원 과정²⁰으로 믿어지며 이 두 결과는 위의 실험적 사실과 잘 일치하고 있다.

위의 사실들을 종합해 볼 때 Nb-C와 Mo-C 착물의 반응 메카니즘은 다음과 같다.

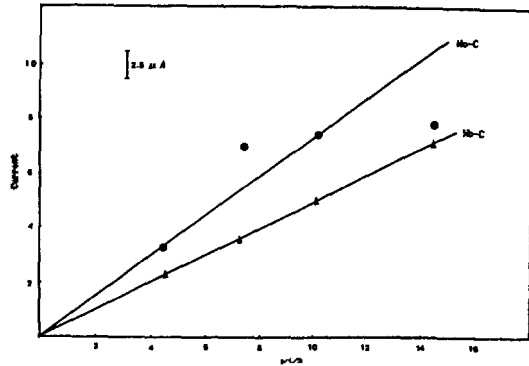
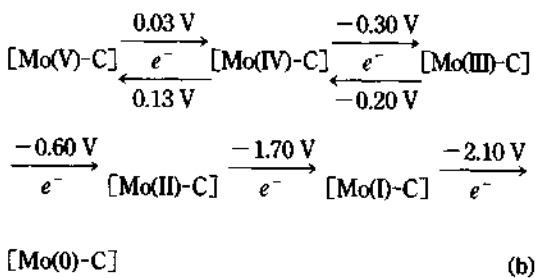
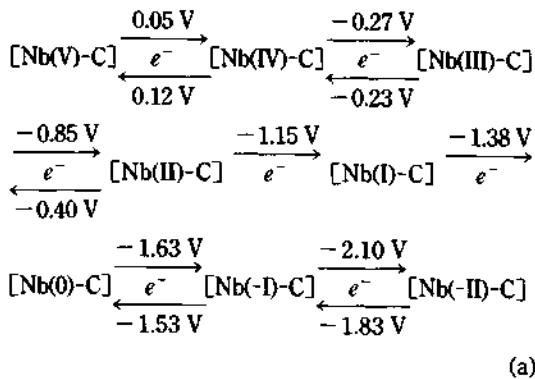


Fig. 6. Plot of the peak current vs. the square root of the scan rate; cyclic voltammogram for the second reduction process of 1 mM Nb(IV) and Mo(IV) complexes in DMF (0.1 M-LiClO₄ supporting electrolyte).



전극 반응에 의해 착물들의 편재화 현상을 알아볼 목적으로 산화환원 반응으로부터 공통 비례상수(commproportionation) $K_c(20^\circ\text{C})$ 을 다음 식에 의해서 얻었다.

$$\Delta E = RT/F \ln K_c, \quad \Delta E = (E_{pa} + E_{pc})/2 \quad (5)$$

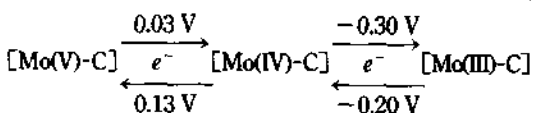
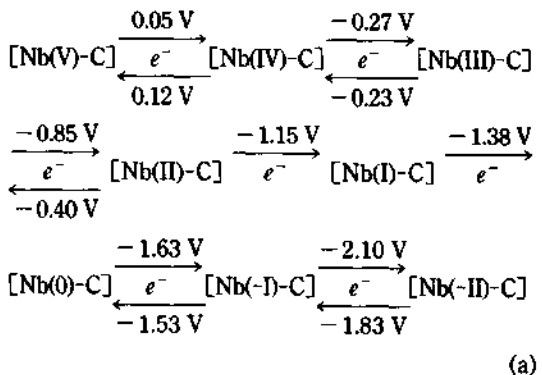
Gagne²¹와 Sutton²² 등은 K_c 값이 $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^8$ 범위에 접근하면 비편재화(delocalization)라고 정의하고 있다. Table 3으로부터 얻어진 K_c 값을 보면 Nb-

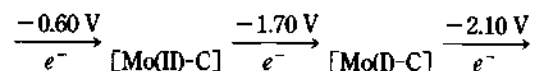
C가 각 주사속도에 따라 각 단계의 평균값을 보면 $1.3 \times 10^4, 3.6 \times 10^4, 3.9 \times 10^4, 3.9 \times 10^4$ 이었고 Mo-C에서는 $5.9 \times 10^5, 9.0 \times 10^5, 9.0 \times 10^5, 9.0 \times 10^5$ 으로 얻어졌다. Nb-C와 Mo-C에서 얻은 모든 값들이 Gagne와 Sutton이 정의한 값 범위에 있으므로 이 두 착물은 비편재화에 의한 전극 반응이라 볼 수 있으며 앞에서 분광학적인 방법으로 얻어진 결과치와 잘 일치하고 있음을 입증하고 있다.

결론

Nb-C와 Mo-C 두 착물은 비편재화된 low spin 착물이었으며 결합 세기가 강한 착물이었다. 이들의 자기성은 Nb-C가 상자기성이고 Mo-C는 반자기성이었다. 착물들의 결합 세기는 Mo-C가 Nb-C보다 더 강하게 결합하고 있으며 이들 두 착물은 이온 결합성 물질로 나타났다. 착물형성으로부터 금속과 리간드 사이에 상호전자반발은 Nb-C가 Mo-C보다 큰 것으로 얻어졌다. 결정장의 에너지 갈라짐으로부터 Nb-C와 Mo-C에서 F와 P의 결합(coupling) 에너지가 4068 cm^{-1} 와 2600 cm^{-1} 로 혼성이 증가하였다. 전자 구름 팽창 계수(β)값은 Nb-C가 0.65이고 Mo-C는 0.90로 둘다 공유 결합도가 낮은 비편재화 현상으로 나타났다. Nb-C 착물은 확산과 반응전류가 섞인 couple와 single 반응이었다.

Mo-C 착물은 다소의 반응 전류가 섞인 환원 전극 반응이었다. 두 착물의 반응 메카니즘은 다음과 같다.





[Mo(0)-C] (b)

본 연구는 1994년 조선대학교 교내 학술연구 조성비의 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Felten, J. J.; Anderson, W. P. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2334.
2. Bino, A.; Cotton, F. A.; Dori, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5252.
3. Banerjea, D. *Coordination Chemistry*; TaTa McGraw-Hill: New York, U. S. A., 1993; pp 445-475.
4. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Ed.; John Wiley: New York, U. S. A., 1980; pp 650-663.
5. Basolo, F. *Inorganic Synthesis*; McGRAW-HILL: New York, U. S. A., 1976; Vol. 16, pp 107-109.
6. Sutton, D. *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*; McGraw-Hill: New York, U. S. A., 1968; pp 110-124.
7. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Basic Inorganic Chemistry*; John Wiley and Sons: New York, U. S. A., 1962; pp 365-367.
8. Hall, A. J.; Satchell, D. P. N. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1977**, 1403.
9. Huheey, J. E.; *Inorganic Chemistry*; Harper and Row: New York, U. S. A., 1983; pp 372-450.
10. Basolo, F.; Johnson, R. C. *Coordination Chemistry; Sci. Rev.*; New York, U. S. A., 1980; p 37.
11. Basolo, F.; Pearson, R. G. *Mechanism of Inorganic Reaction*; John Wiley and Sons: New York, U. S. A., 1968; pp 71-83.
12. Gillard, R. D.; McCleverty, J. A. *Comprehensive Coordination Chemistry*; Geoffrey Wilkinson; Pergamon Press: New York, U. S. A., 1987; Vol. 1, pp 266-274.
13. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Ed.; John Wiley and Sons: New York, U. S. A., 1980; p 663.
14. Harries, G. *Theor Chim Acta* **1968**, *10*, 155-119.
15. Setzer, W. N.; Van Derveer, D. G. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2680.
16. Cooper, S. R.; Rawle, S. C.; Hartman, J. R.; Hints, E. J.; Adamans, A. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1209.
17. Gregory, J. G.; Carolyn, D. G.; William, N. S. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 353.
18. Nevin, W. A.; Hempstead, M. R.; Liu, C. C.; Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 572.
19. Tool, T. R. D.; Younathan, J. N.; Sullivan, B. P.; Meyer, J. J. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3925.
20. Bond, A. M.; Greece, M. I.; Robson, R.; Wilson, J. C. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 562.
21. Gagne, R. R.; Spiro, C. L.; Smith, J. J.; Haman, C. A.; Thies, W. R.; Shiemke, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4073.
22. Sutton, J. E.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 319.