

비양성자성 용매속에서 Pd(II)와 Pt(II) 알킬술폭사이드 착물에 대한 전자적 성질과 산화·환원반응에 관한 연구 [II]

崔七男·孫孝烈·金世奉[†]

조선대학교 자연과학대학 화학과

[†] 중부대학 환경공학과

(1996. 5. 8 접수)

A Study on the Electronic Properties and Redox Reaction of Palladium(II) and Platinum(II) Alkylsulfoxide Complexes in Aprotic Solvent [II]

Chil Nam Choe, Hyo Youl Son, and Se Bong Kim[†]

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

[†] Department of Environmental Engineering, Joong Bu University, Chung Nam 312-940, Korea

(Received May 8, 1996)

요 약. 유기 리간드 tetramethylenesulfoxide(TMSO)을 Pd(II)와 Pt(II)의 착물들에 대한 거동을 UV-vis 분광학적, 자기적, 그리고 전기화학적 방법에 의해 조사하였다. 이들 착물들의 스펙트라에서 두 개의 에너지 흡수 띠가 관찰되었다. 결정장 갈라짐 에너지와 스핀 짝지움 에너지 그리고 결합 세기는 착물들의 스펙트라로부터 얻었다. 착물들의 전자적 성질은 비편재화이고, 낮은 스핀 상태임을 알았다. 리간드와 금속들은 강한 결합세기였다. 이들 착물들은 반자기성 이었다. 착물들의 산화·환원 반응과정은 비수용매 속에서 순환·전압 전류법에 의해 조사하였다. 착물들의 산화·환원 과정은 일전자 일단계 반응이었으며, 확산과 반응 지배적이었다.

ABSTRACT. The chemical behaviour of Pt(II) and Pd(II) complexes with the organic ligand tetramethylenesulfoxide(TMSO) has been investigated by UV/vis-spectrophotometric, magnetic, and electrochemical methods. Two energy absorption bands are observed in the spectra of these complexes. The crystal field splitting energy, spin pairing energy, and bond strength were obtained from the spectra of the complexes. The electronic properties of the complexes are found to be delocalized, and low-spin state. The correlation between ligand and metals were strong bonding strength. These complexes are diamagnetics. The redox reaction processes of the complexes were investigated by cyclic voltammetry in an aprotic solvent. The redox processes of complexes turned out to be respect to one-electron one step. These complexes were considerably diffusion and reaction controlled.

서 론

알킬술폭사이드 리간드인 dimethylsulfoxide, tetramethylenesulfoxide, (di-ethyl, di-propyl, di-butyl, di-isoamyl) sulfoxide 등은 분자내의 두 위치에 주계 자리로써 유황과 산소를 포함하고 있으며, 보다 가볍고 전하가 큰 금속 이온들은 산소와 결합을 형성하고 극소수의 무거운 금속 이온들은 유황과 결

합을 형성하여 착물을 이룬다.¹ 또 전이원소중 Pd(II)나 Pt(II)가 알킬 술폭사이드류와 이루는 착물들의 입체적 효과와 구조는 단일 결정 X-ray 연구²에서 입증되었다. 그러나 제 1 전이원소들과 제 2나 제 3의 전이원소들의 성질을 서로 비교해 볼 때 이온 반경, 산화상태, 수용액 화학, 금속과의 결합, 자기성 등에서 서로 다른 양상을 나타내며 제 2나 제 3의 전

이원소들이 이루는 착물은 제 1 전이원소가 이루는 착물보다 더 안정하며, 이들이 이루는 착물들의 대부분은 반자기성($\mu_{eff} \approx 0$)의 낮은 스핀 착물들로 알려져 있다.³ 따라서 본 연구에서는 위의 문헌에 따라 tetramethylenesulfoxide를 가지고 Palladium(II)와 Platinum(II) 착물을 합성하여 두 착물이 나타내는 에너지 흡수 띠로부터 결정장을 분리하고 스핀 궤도함수의 혼성궤도를 예측하며, 자화율을 측정하여 자기성을 결정하였다. 이때 두 착물의 에너지 분리에서 결정장의 세기, 결합성, 상호 전자쌍의 반발로부터 반발 계수값을 구하여 두 착물의 Jahn-Teller의 일그러짐 효과와 궤도함수의 혼성도 그리고 전자 구름 팽창 계수 값을 구하여 금속과 리간드 사이에 결합하는 전자들의 편재화 현상, 산화·환원 반응의 특성을 제시하고자 하였다.

실 험

시약 및 시기. 착물합성에 사용된 모든 시약들은 Aldrich제 GR급을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 전기화학적 측정에 용매로 사용한 Dimethylformamide(DMF)는 사용전에 2~3g의 P_2O_5 에 150 mL를 진공상에서 증류를 반복하고 Karl-Fisher 적정법에 의해서 수분의 함량이 0.03% 이하임을 확인하였다. 그리고 350 °C muffle furnace에서 몇 시간 동안 활성화시킨 Al_2O_3 (Merck제)로 24시간 말려서 사용하였다. 지지전해질로 사용한 $LiClO_4$ 는 에탄올 용액으로 2회에 걸쳐 재결정하였고 측정에 사용된 수은은 재증류하여 사용하였다. 본 연구에 사용한 착물들은 Yamato Model MP-21 melting point apparatus로 녹는 점을 측정하여 문헌치와 비교하여 일치함을 확인한 후 50 °C 이하에서 감압 건조시켜 시료로 사용하였다. 적외선 스펙트럼은 Shimadzu IR-400으로 자외선 스펙트럼은 Beckmann DU-68 분광광도계를 사용하여 측정하였다. 탄소, 수소, 질소 원소 분석은 Perkin-Elmer Model 240 C Elemental Analyzer로 착물 중의 각 금속의 함량은 Labtest 710 형의 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 연결하고 작업 전극으로는 적하 수은 전극을 보조 전극으로는 백금선, 그리고 기준 전극으로는 포화 카로멜 전극을 이용하여 측정하였으며 PARC Model KE-0089 X-Y Recorder로 플라로그래프와 순환 전압 전류 곡선을 얻었다.

결과 및 고찰

결정장 분리. 이 실험에 사용한 $[Pd(TMSO)_2Cl_2]$ 와 $[Pt(TMSO)_2Cl_2]$ 를 정제한 DMF용액에 용해시켜 UV-visible 스펙트럼을 얻었다. Fig. 1로부터 흡수 띠가 가장 낮은 진동수를 ν_1 들뜬 상태의 에너지 흡수 띠를 ν_2 로 나타내었다.

Fig. 1에서 실선(—)으로 나타낸 $[Pd(TMSO)_2Cl_2]$ 착물과 점선(---)으로 나타낸 $[Pt(TMSO)_2Cl_2]$ 착물은 각각 2개의 흡수파를 나타내었다.

이 두 금속 착물들의 흡수파를 에너지(cm^{-1}) 값으로 전환하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보면 Pd(II) 금속의 에너지 흡수파로부터 얻어진 값은 40322.3 cm^{-1} ($\epsilon: 0.130$)와 42229.2 cm^{-1} ($\epsilon: 0.069$)였으며 Pd(II)와 알킬술폭사이드 리간드가 이루는 착물인 $[Pd(TMSO)_2Cl_2]$ 는 26041.0 cm^{-1} ($\epsilon: 0.729$)와 34246.3 cm^{-1} ($\epsilon: 2.269$)로 얻어졌다.

그리고 Pt(II) 금속의 에너지 흡수파로부터 얻어진 값은 44523.3 cm^{-1} ($\epsilon: 0.037$)와 49091.1 cm^{-1} ($\epsilon: 0.055$)로 얻어졌으며 Pt(II)와 알킬술폭사이드 리간드가 이루는 착물 $[Pt(TMSO)_2Cl_2]$ 는 30864.0 cm^{-1} ($\epsilon: 0.354$)와 36231.1 cm^{-1} ($\epsilon: 0.364$)로 얻어졌다. 이로부터 두 금속(Pd(II)와 Pt(II))과 리간드가 이루는 착물의 에너지

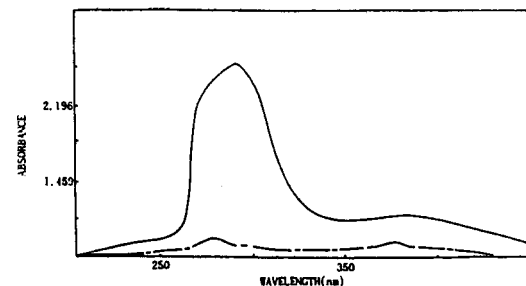


Fig. 1. UV-visible absorption spectra of $[Pd(TMSO)_2Cl_2]$ (—) and $[Pt(TMSO)_2Cl_2]$ (---) in DMF solution.

Table 1. Parameters for crystal field splitting of Pd(II) and Pt(II) complexes

Complexes	P cm ⁻¹ (ε)	Q cm ⁻¹ (ε)	μ _{eff} (B.M)	Observed spin	E ^a (KJ/mol)	E ^b (cm ⁻¹)	Bond type
[Pd(TMSO) ₂ Cl ₂]	42229.2 (0.069)	34246.3 (2.269)	0.02	low spin	409.7	1811.1	Ion
	40322.3 (0.130)	26041.0 (0.729)					
[Pt(TMSO) ₂ Cl ₂]	49091.1 (0.055)	36231.1 (0.364)	0.04	low spin	433.4	472.1	Ion
	44523.3 (0.037)	30864.0 (0.354)					

P: free ion frequency(cm⁻¹), Q: complex frequency(cm⁻¹), μ_{eff}: magnetic moment, a: strength of bonding, b: electronic repulsion parameter. P and Q (ε): (log_e M⁻¹).

분리파로부터 결정장의 크기를 알아보기 위하여 두 금속의 에너지 흡수파로부터 얻어진 값을 P cm⁻¹로 하고 두 착물의 에너지 흡수파로부터 얻어진 값을 Q cm⁻¹로 하였다.

여기서 Pcm⁻¹와 Qcm⁻¹값의 크기를 비교하여 결정장의 분리로부터 스핀 궤도함수를 결정하였다. 그러므로 금속 (Pd(II))의 에너지 흡수파 ν₁ → ν₂까지의 에너지 차는 1907 cm⁻¹로 나타났으며 금속 착물에서 보면 [Pd(TMSO)₂Cl₂]은 ¹A_{1g} → ¹A_{2g}, ¹A_{1g} → ¹B_{1g}까지 에너지 차가 8205 cm⁻¹이고 금속 (Pt(II))의 에너지 흡수가 ν₁ → ν₂까지의 에너지 차는 4578 cm⁻¹로 나타났으며 금속착물에서 [Pt(TMSO)₂Cl₂]는 ¹A_{1g} → ¹A_{2g}, ¹A_{1g} → ¹B_{1g}까지 5467 cm⁻¹을 나타냈다. 따라서 금속 Pd(II)와 Pt(II)들이 나타내는 에너지 값은 1907 cm⁻¹와 4578 cm⁻¹이고 이들이 이루는 착물에서 [Pd(TMSO)₂Cl₂]가 8205 cm⁻¹이고 [Pt(TMSO)₂Cl₂]는 5467 cm⁻¹로 두 금속이 나타내는 에너지 값보다 두 착물에서 얻어진 에너지 값의 차이가 모두 큰 (P<Q) 것으로 나타났다. 따라서 금속 Pd(II)와 Pt(II)에 결합하는 2개의 착물들은 모두 낮은 스핀 착물이라⁵ 볼 수 있다.

자기장의 성질. 착물들로부터 궤도함수의 혼성 형태(sp²d 또는 dsp²)을 예측할 목적으로 Vibrating Sample Magnetometer을 사용하여 자화율을 측정하고 다음 식으로 자기화 값을 계산하였다.

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84(X_{\text{M}}^{\text{OXT}} \times T)^{1/2} \quad (1)$$

Table 1에서 [Pd(TMSO)₂Cl₂]가 0.02이고 [Pt(TMSO)₂Cl₂]도 0.02로 둘다 반자기성 착물임을 알았다. 따라서 Pd(II)는 4d⁸에서 스핀 허용 전위의

에너지 전위 상태는 ¹A_{1g}(e^{*}_g(π) → ¹E_g(b_{1g}^{*}(σ))로 즉 (d_{xz}(d_{yz})(바닥상태) → (d_{x²-y²)(들뜬상태)까지, 그리고 Pt(II)가 5d⁸에서 스핀 허용 전이도 위와 동일한 양상으로 d-d 전하이동 전이가 강하게 일어남으로써 반자기성의 속궤도함수(inner orbital)인 dsp² 혼성 궤도함수 착물로 예상된다.}

결정장의 세기. Fig. 1에서 얻어진 몇개의 흡수 파로부터 Pd(II)와 Pt(II)가 알킬슬록사이드 사이의 결합으로부터 결정장의 세기를 알아보기 위해

$$E = 1.20 \times 10^5 / \lambda \quad (2)$$

식에 의해 얻어진 값을 Table 1에서 보면 [Pd(TMSO)₂Cl₂]는 409.6 KJ/mol이며 [Pt(TMSO)₂Cl₂]가 433.4 KJ/mol로 얻어졌다. 따라서 Basolo와 Pearson⁶의 정의에 따라 착물들의 결정장 안정화 에너지 값 125.5 KJ/mol을 기준으로 이 값들을 비교했을 때 위에서 얻은 모든 값들이 더 큰 것으로 보아 결정장의 세기가 강한 장으로 믿어지며 위에서 정의한 낮은 스핀 착물임을 뒷받침 해주고 있다.⁷ 또 한편 두 착물들의 결합 세기가 400 KJ/mol 이상인 것으로 미루워 볼 때 이들은 이온결합성⁸ 물질에 가깝다. 그리고 Pd(II)와 Pt(II)가 슬록사이드 리간드 사이의 상호 전자쌍 반발 에너지 값은

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

에 의해 얻어졌다. 두 착물들로부터 얻어진 상호 전자쌍반발 에너지 값을 보면 Pd(TMSO)₂Cl₂]가 1811.1 cm⁻¹였고 [Pt(TMSO)₂Cl₂]에서는 472.1 cm⁻¹로 나타났다. 따라서 두 착물들의 상호 전자쌍반발 에너지의 크기를 보면 [Pd(TMSO)₂Cl₂] > [Pd-

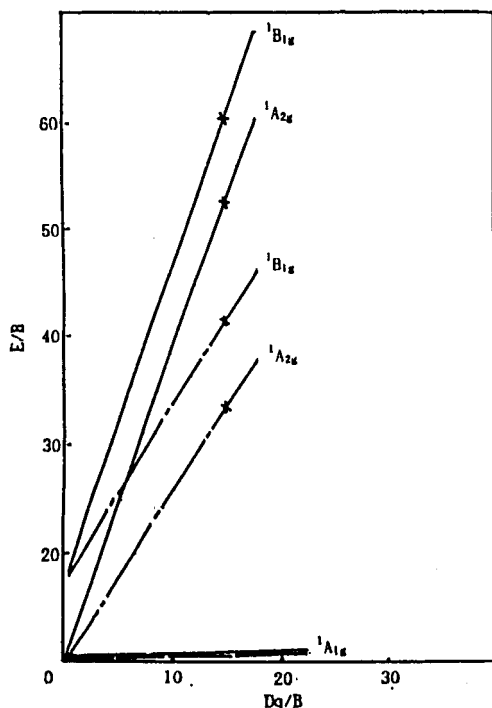


Fig. 2. Energy diagrams for spin allowed transition in d^8 square-planar complexes. $[\text{Pd}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ (—), $[\text{Pt}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ (---).

$(\text{NBSO})_2\text{Cl}_2$]로 나타났다. 또 결정장이나 리간드장에서 이온 상태의 표현은 Mulliken의 그룹 이론을 기초로 하여 d^8 인 Pd(II)와 Pt(II)가 이루는 두 착물의 스핀 허용에너지 분리는 2개의 에너지 흡수띠로부터 바닥상태와 들뜬상태에 대한 전이상태는 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ 로 표시할 수 있으며 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2는 Fig. 1에서 2개의 흡수띠로부터 결정장 분리를 하였으며 금속과 리간드 사이에 생기는 전자 배열은 결정장의 세기에 따라 에너지 분리를 하여 결정장의 크기가 결정되었다. 이때 이들은 $d-d$ 전이에서 허용된 스핀을 고려할 때 d^8 항에서 전자들의 에너지 준위에 의한 진동수의 비로 나타낼 수 있겠다. 들뜬 상태의 에너지 흡수파 $\nu_2(F)$ 에 대한 상호전자쌍반발(B) 에너지에 대한 비와 바닥상태(ν_1)와 들뜬 상태(ν_2)의 흡수파로부터 (D_q) 를 상호 전자쌍반발(B)의 비를 구하여 이를 도사한 것이다. 따라서 $[\text{Pd}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 와 $[\text{Pt}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 가 ${}^1A_{2g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ 까지 에너지 차이가 8305 cm^{-1} 와 5367 cm^{-1} 로 얻어졌으며 상호 전자쌍반발이 $10,000 \text{ cm}^{-1}$ 이하인 것으로 보아 Huheey의⁸

Table 2. Parameters for Pd(II) and Pt(II) metal complexes

Complexes	Racah ^a -Parameter	β^b	D_q/B^c	Localization type
$[\text{Pd}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$	547.0	1.0	4.50	Delocalization
$[\text{Pt}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$	357.8	1.0	11.37	Delocalization

^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).

정의에 따라 이들은 착물형성 과정에서 d 궤도 함수의 혼성이 잘 이루어질 뿐만 아니라 강한 결정장의 세기 때문에 Jahn-Teller의 일그러짐 효과는 없으며 이들 분자 궤도함수의 전자 배열은 $e_g(\pi)(yz^2, xz^2)$, $a_{1g}(\sigma^*)(x^2)$, $b_{2g}(\pi^*)(xy^2)$ 로 될 것이고 텅빈 $b_{1g}(\sigma^*)(x^2-y^2)$ 궤도가 혼성에 관여할 것이다. 이와 같은 사실은 Sutton⁹이 d^8 의 전자 배열을 가진 ML_2X_2 나 ML_4 구조를 가진 제 2나 제 3 전이 원소들이 대부분 강한장에 속한다고 정의하고 있으며 이는 장의 세기가 증가함에 따라 전자들은 낮은 스핀의 짝짓는 상태로 되어 $\mu_{eff} \approx 0$ 에 가깝고 Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II), Cu(III), Ag(III) 이온들은 거의 항상 사각 평면형이고 낮은 대칭의 착물이 형성되며 전자들이 짝을 짓고 자화율 ($\mu_{eff} \approx 0$)이 영으로 나타난다는 사실과¹⁰ 위의 실험들이 잘 일치함을 알 수 있다.

Table 2에서 보면 Fig. 2로부터 스핀 궤도함수의 혼성궤도를 알아보기 위하여 F와 P항(${}^1A_{2g} \rightarrow {}^1B_{1g}$) 사이의 에너지 반발 값을 보면 $[\text{Pd}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 가 547.00 cm^{-1} 이고, $[\text{Pt}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 에서는 357.80 cm^{-1} 로 Pd(II)의 두 착물에서 상호 전자 결합쌍의 반발력 크기는 $[\text{Pd}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2] > [\text{Pt}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 로 나타났다. 한편 이에 반해 두 착물의 결정장의 세기 (D_q/B)는 $[\text{Pd}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 가 4.50이고 $[\text{Pt}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 는 11.37로 나타나 $[\text{Pd}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2] < [\text{Pt}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 로 얻어졌다. 따라서 위와 같은 사실을 종합해보면 Pd(II)와 Pt(II) 착물에서 상호 전자쌍반발 에너지가 큰 것은 결정장의 세기가 작고, 이와는 반대로 상호 전자쌍반발 에너지가 작은 것은 결정장의 세기가 큰 것으로 나타나 매우 합리적 현상을 보여 주었다. Table 2에서 전자구름 팽창계수(β)값을 보면 금속과 리간드가 착물을 형성할 때 나타내는 상호

전자쌍반발 계수 값들은 (3)식에 의해 얻어졌으며 금속 주위에 전자들이 어떤 형태로 존재하게 될 것인가 하는 문제는 곧 전자들의 편재화(localization) 현상에서 나타나며 이것이 착물 형성에 영향을 준다.¹¹

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

그러므로 위의 정의에 따라 두 금속 착물들의 전자구름 팽창계수(nephelauxetic coefficient) β 값은 모두 1.0으로 얻어져 금속과 리간드 사이에 전자들은 모두 비편재화되어 있다. 이런 사실을 근거로 하여 볼 때 리간드는 금속 주위에 전자들이 멀리 떨어져 분자궤도함수의 크기가 증가하며 전자들이 궤도함수의 공간에서 전자를 점유하기가 어려워지며 d궤도함수의 비편재화 현상이 나타날 것으로 예상된다.

전기화학적 성질. $[\text{Pd}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 와 $[\text{Pt}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 을 dimethylformamide 용액에서 0.1 M LiClO_4 를 지지전해질로 사용하고 0.0 ~ -2.0 V까지 Ag/AgCl 가전위 범위에서 전극에 매달린 수은 방울을 작업 전극으로 하여 측정하였다. 이들 착물은 순환 전압 전류 방법으로 정 및 역의 주사속도에 따라 Fig. 3과 4를 얻었다.

Fig. 3에서 $[\text{Pd}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 착물에 대한 순환 전압전류곡선으로부터 20 mV/s에서 제 1산화환원 쌍전위가 Pd(II)/Pd(I) (-0.08 ~ -0.15 V)였고, 제 2산화환원 쌍전위는 Pd(I)/Pd(0) (-0.40 ~ -0.47 V)로 나타났다. 또한 Fig. 4의 $[\text{Pt}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 착물에서는

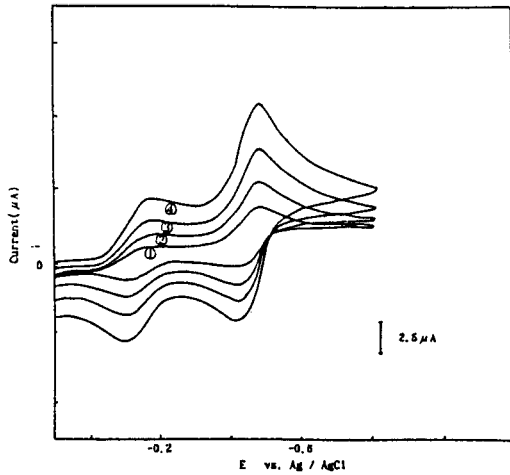


Fig. 3. Cyclic voltammogram for reduction process of 1 mM $[\text{Pd}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ in DMF (0.1 M LiClO_4 supporting electrolyte) at static mercury dropping electrode (scan rate: ① 20 mV/s, ② 50 mV/s, ③ 100 mV/s, ④ 200 mV/s).

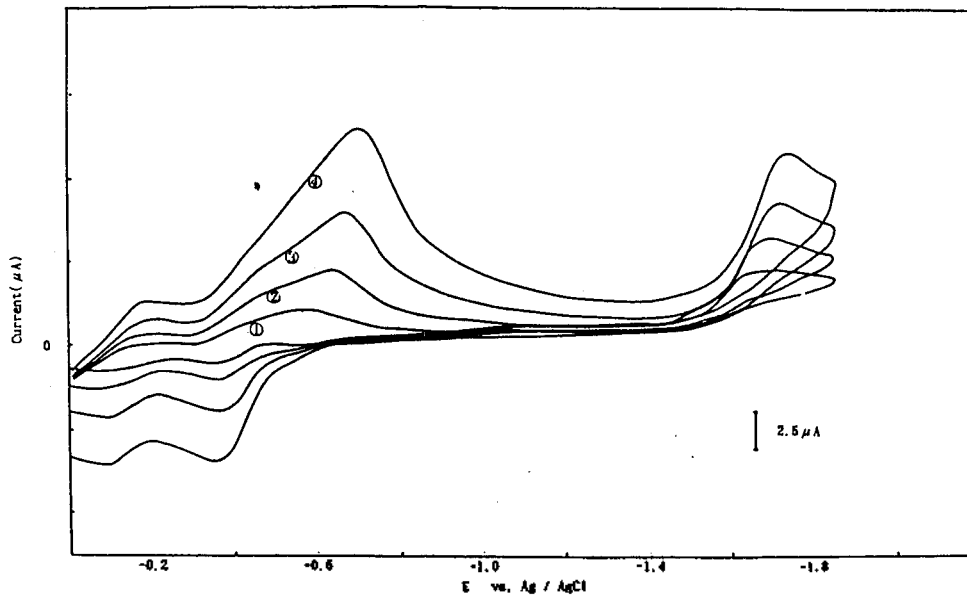


Fig. 4. Cyclic voltammogram for reduction process of 1 mM $[\text{Pt}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ in DMF (0.1 M LiClO_4 supporting electrolyte) at static mercury dropping electrode (scan rate: ① 20 mV/s, ② 50 mV/s, ③ 100 mV/s, ④ 200 mV/s).

Table 3. Electrochemical data for $[\text{Pd}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ and $[\text{Pt}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ complexes in dimethylformamide

Complexes	Sweep rate (mV/sec)	$-E_{p_{a1}}$	$-E_{p_{a2}}$	$-E_{p_{c1}}$	$-E_{p_{c2}}$	$-E_{p_{c3}}$	ΔE_{p_1}	ΔE_{p_2}	ΔE_{p_3}
		(V)					(V)		
$[\text{Pd}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$	20	0.08	0.40	0.15	0.47	·	0.07	0.07	·
	50	0.07	0.39	0.16	0.48	·	0.09	0.09	·
	100	0.06	0.38	0.17	0.49	·	0.11	0.11	·
	200	0.05	0.37	0.18	0.50	·	0.13	0.13	·
$[\text{Pt}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$	20	0.05	0.34	0.18	0.58	1.66	0.13	0.24	·
	50	0.04	0.32	0.19	0.59	1.68	0.15	0.27	·
	100	0.03	0.31	0.20	0.60	1.72	0.17	0.29	·
	200	0.02	0.30	0.21	0.61	1.74	0.19	0.31	·

Table 3. Continuous

Complexes	Sweep rate (mV/sec)	$i_{p_{a1}}$	$i_{p_{a2}}$	$i_{p_{a3}}$	$i_{p_{c1}}$	$i_{p_{c2}}$	$i_{p_{c3}}$	$i_{p_{a1}}/i_{p_{c1}}$	$i_{p_{a2}}/i_{p_{c2}}$	$i_{p_{a3}}/i_{p_{c3}}$	$i_p/v^{1/2}$
		(μA)							$\mu\text{A}/(\text{mV}/\text{sec})^{1/2}$		
$[\text{Pd}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$	20	0.75	1.25	·	0.80	2.00	·	0.93	0.63	·	0.17 0.44 ·
	50	1.25	2.25	·	1.25	3.10	·	1.00	0.73	·	0.17 0.44 ·
	100	1.75	3.25	·	1.75	4.25	·	1.00	0.76	·	0.17 0.44 ·
	200	2.75	4.25	·	2.75	6.25	·	1.00	0.68	·	0.17 0.44 ·
$[\text{Pt}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$	20	1.30	1.85	·	1.00	1.30	1.30	1.30	1.53	·	0.23 0.30 0.30
	50	1.35	2.00	·	1.00	1.50	1.38	1.35	1.33	·	0.14 0.22 0.20
	100	1.43	3.50	·	1.25	2.75	1.80	1.14	1.27	·	0.13 0.28 0.18
	200	1.53	6.80	·	1.50	5.50	3.20	1.02	1.23	·	0.91 0.39 0.23

제 1산화환원 쌍전위가 $\text{Pt}(\text{IV})/\text{Pt}(\text{III})$ ($-0.05 \sim -0.18$ V)이었고, 제 2산화환원 쌍전위는 $\text{Pt}(\text{III})/\text{Pt}(\text{II})$ ($-0.34 \sim -0.58$ V)이고, 제 3단계에서는 환원만이 일어나는 것으로 보아 $\text{Pt}(\text{II})/\text{Pt}(\text{I})$ (-1.66 V) 되어 짐을 알 수 있었다. Fig. 3과 4에서 각 주사속도에 따른 몇개의 봉우리로부터 얻어진 값들을 Table 3에 나타내었다.

이들 봉우리는 DC 폴라로그래프로부터 측정된 가전위($-E$)에 따른 환원전류(i) 값으로부터 ($-E$)와 $\log i/i_0 - i$ 를 도식한 기울기로부터 1전자 산화·환원 반응임을 확인하였다.

Table 3으로부터 두 착물의 가역성을 보면 $[\text{Pd}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 는 각 주사속도(20~200 mV/sec)에서 ΔE_{p_1} 과 ΔE_{p_2} 의 값은 둘다 모두 0.07~0.13 V로 나타났고, $[\text{Pt}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 에서 보면 ΔE_{p_1} 은 0.13~0.19 V였고 ΔE_{p_2} 는 0.24~0.31 V로 나타났다. 따라서 이들 값은 1전자 환원에 의한 값 0.0592 V(59.2 mV)와 비교해 볼 때 $[\text{Pd}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 는 준가역성이거나 또는 비가역성이었으며 $\text{Pt}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 도 비가역성

으로 나타났다. 또 한편 $[\text{Pd}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 에서 각 주사속도에 따라 $-E_{p_3}$ 값이 1.66~1.74 V의 환원파를 이 값으로 미루워 볼 때 이는 비가역성이라 볼 수 있다. 또 한편 이들의 가역성을 산화·환원전류로부터 알아보면 $[\text{Pd}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 가 각 주사속도에서 $i_{p_{a1}}/i_{p_{c1}}$ 값이 0.93~1.00, $i_{p_{a2}}/i_{p_{c2}}$ 는 0.63~0.76으로 이들 값들이 $i_{p_{a1}}/i_{p_{c1}}$ 의 비가 1.0이거나 1.0보다 적은 것으로 보아 Gary¹²의 정의에 따라 가역이거나 준가역성임을 확인하였다.¹³ 그리고 두 착물이 반응에 의한 것인지 또는 확산지배적인 것에 의한 것인지를 알아보기 위하여 각 주사속도의 변화에 따른 환원전류치의 비 $i_p/v^{1/2}$ 값을 구하였다.^{14,15} $[\text{Pd}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 에서 보면 각 주사속도에서 $i_{p_{c1}}/v^{1/2}$ 값이 모두 0.17이었고 $i_{p_{c2}}/v^{1/2}$ 에서는 모두 0.44로 나타나 이들 값들이 모두 일정한 것으로 보아 이 착물은 확산지배적이라 볼 수 있겠다. 한편 $[\text{Pt}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2]$ 에서는 각 주사속도에 따라 $i_{p_{c1}}/v^{1/2}$ 가 0.11~0.23이었고, $i_{p_{c2}}/v^{1/2}$ 에서는 0.22~0.39였으며, $i_{p_{c3}}/v^{1/2}$ 이 0.18~0.30

으로 이들 값들이 모두 일치하지 않는 것으로 보아 이 착물은 반응지배적인 환원임을 알았다.

결 론

착물들의 결정장 분리로부터 착물[Pd(TMSO)₂Cl₂]와 [Pt(TMSO)₂Cl₂]의 에너지 분리 값이 금속 Pd(II)와 Pt(II)의 에너지 분리값보다 더 크게 나타났다. 그러므로 이들 두 착물들은 모두 낮은 스핀의 속케도 dsp² 혼성케도 착물이었다. 이들 착물들의 자기성은 [Pd(TMSO)₂Cl₂]가 0.02 B.M.이었고, [Pt(TMSO)₂Cl₂]는 0.04 B.M.으로 반자기성을 나타내었으며, 결합 세기는 [Pd(TMSO)₂Cl₂]가 409.7 KJ/mol 이었고 Pt(TMSO)₂Cl₂]는 433.4 KJ/mol로 둘다 이온 결합성에 가까운 착물이었다. 착물형성으로부터 상호 전자쌍반발 에너지는 [Pd(TMSO)₂Cl₂]가 1811.1 cm⁻¹였고 [Pt(TMSO)₂Cl₂]는 472.1 cm⁻¹로 나타났다. 또 착물들이 ¹A_{2g} → ¹B_{1g}까지 에너지 차를 보면 [Pd(TMSO)₂Cl₂]가 547.0 cm⁻¹였고, [Pt(TMSO)₂Cl₂]는 357.8 cm⁻¹로 나타나 결정장의 세기가 강하기 때문에 Jahn-Teller의 일그러짐 효과가 없이 케도함수의 혼성이 용이하게 일어남을 알았다. 착물들의 전자구름팽창 계수(β) 값이 둘다 1.0으로 공유 결합도가 낮은 비편재화 현상을 나타냈으며 산화·환원 반응에서는 [Pd(TMSO)₂Cl₂]가 준가역이거나 비가역적인 반응으로 나타났고 [Pt(TMSO)₂Cl₂]는 비가역적인 반응이었으며, [Pd(TMSO)₂Cl₂]는 확산지배적이었으나, [Pt(TMSO)₂Cl₂]는 반응지배적인 환원 반응 이었다.

이 논문은 1995년도 조선대학교 학술연구비 지원 및 우수연구센터 기자재 활용에 의해 연구되었습니

인 용 문 헌

- Price, J. H.; Schramm, R. F.; Wayland, B. B. *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1377.
- Price, J. H.; Williamson, A. N.; Schramm, R. F.; Wayland, B. B. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1280.
- Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed.; John Wiley and Sons: New York, U. S. A., 1988; pp 632~647.
- Hall, A. J.; Satchell, D. P. N. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1977**, 1403.
- Setzer, W. N.; Van Derveer, D. G. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2672.
- Basolo, F.; Pearson, R. G. *Mechanism of Inorganic Reaction*; John Wiley and Sons: New York, U. S. A., 1968; pp 71~83.
- Choe, C. N.; Son, H. Y. *Journal of the Korean Chemical Society* **1994**, *38*, 592.
- Huheey, J. E.; *Inorganic Chemistry*; Harper and Row: New York, U. S. A., 1983; pp 372~450.
- Sutton, D. *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*; McGraw-Hill: New York, U. S. A., 1968; pp 110~124.
- Bickey, D. G.; Serpone, N. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2200.
- Cooper, S. R.; Rawle, S. C.; Hartman, J. R.; Hints, E. J.; Admans, G. A. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1213.
- Gary, A. M. *Journal of Chemical Education* **1983**, *60*, 9, 700.
- Maiya, B. G.; Mallouk, T. E.; Hemmi, G.; Sessler, J. L. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3741.
- Nevin, W. A.; Hempstead, M. R.; Liu, C. C.; Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 572.
- Toole, T. R. O.; Younathan, J. N.; Sullivan, B. P.; Meyer, J. J. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3923.