Journal of the Korean Chemical Society
1996, *Vol. 40, No. 1*
Printed in the Republic of Korea

반 양성자성 용매속에서 Europium(III) 착물에 대한 전자적 성질과 산화·환원 반응에 관한 연구

崔七男·孫孝烈·金世奉
조선대학교 자연과학대학 화학과
(1995. 10. 23 접수)

A Study on the Electronic Properties and Redox Reaction of Europium(III) Complexes in Aprotic Solvent

Chil Nam Choe, Hyo Youl Son, and Se Bong Kim
Department of Chemistry, Chosun University, Kwang Ju 501-759 Korea
(Received October 23, 1995)

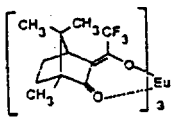
요 약. 유기 리간드(*tris*[3-(trifluoromethylhydroxymethylene-camphorato)])와 *tris*[3-(heptafluoropropylhydroxymethylene-camphorato)])을 Eu(III)와의 착물들에 대한 거동을 UV-vis 분광학적, 자기적, 그리고 전기화학적 방법에 의해 조사하였다. 둘 또는 세개의 에너지 흡수 띠가 이들 착물들의 스펙트라에 의해 관찰되었다. 결정장 갈라짐 에너지 크기와 스핀 짝지움 에너지 그리고 결합 세기는 착물들의 스펙트라로부터 얻어졌다. 이들 착물은 전자 배열이 비 편재화이고, 낮은 스핀 상태이며 그리고 강한 결합 세기임을 알았다. 자기 쌍극자 모멘트는 반 자기성 착물로 나타났다. 착물들의 산화·환원 과정은 반 양성자성 용매속에서 순환 전압 전류법에 의해서 조사하였다. 착물에 대한 산화·환원 반응 과정은 일전자의 확산전류에 의한 단일-짝 반응이었다.

ABSTRACT. The chemical behaviour of the Eu(III) complexes with organic ligands(*tris*[3-(trifluoromethylhydroxymethylene-camphorato)]) and *tris*[3-heptafluoropropylhydroxymethylene-camphorato)] has been investigated by the UV/vis-spectrophotometric, magnetic, and electrochemcial methods. The two or three energy absorption bands are observed by the spectra of these complexes. The magnitude of crystal field splitting energy, the spin pair energy and strength were obtained from the spectra of the complexes. These complexes are found to be delocalization, low-spin state, and strong bonding strenth of electron configuration. The magnetic dipolemoment are found to be diamagnetic. The redox reaction processes of complexes were investigated by cyclic voltammetry in aprotic solvent. The redox reaction processes of complexes are turned out to be single or double reaction with respect to one electron diffusion current.

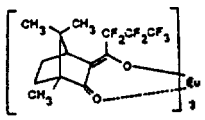
서 론

불소를 함유하고 있는 유기나 무기 화합물의 수는 대단히 많으며 탄소-불소 그리고 탄소-수소 사이에 극성의 차에 따라 불소 탄화물이 얻어졌다. 이들 화합물들은 탄화 수소의 유도체인 perfluoro alkenes, ethers, epoxides, ketones, acids 등으로 많이 알려져 있다.[1] 탄소와 불소는 불소 화합물중 불소 산화물에서 불화 알킬 사슬이 짧은 것에서 부터 긴 화합물에 이르기까지 무기화학적 양상으로 그 반응성이 많이 알려져 있으며 탄소를 직접 fluorination시켜 CF에서 CF_4를 얻었다.[2] 특히 CF_3^+은 일시적으로 존재하고 CF_3^-은 낮은 온도에서 안정하며, CF_3I에 빛을 조사하여 유리기 CF로 이용되었다. CF_2: (difluorocarbene)는 tetrafluoroethylene의 생성에서 chlorodif-

luoromethane을 높은 온도에서 반응시킬 때 얻어진다. $CHClF_2 \xrightarrow[0.5\ atm]{650\,℃} [CF_2] \longrightarrow CF_2=CF_2$·carbene을 얻어내는 방법은 hexafluoropropylene oxide을 열분해하여 얻는다. $CF_3 \xrightarrow{160\,℃} F\underset{F}{\overset{O}{\rightleftharpoons}}F \rightarrow CF_3(CO)F + [CF_2]$ 최근에는 란탄나이드와 트리킬레이트 fluorocarbene 화합물로 $Eu(Fod)_3$(fod=6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octanedione, $Eu(facam)_3$(facam=3-trifluoroacetyl-d-camphor), $Eu(hfbc)_3$(hfbc=3-heptafluorobutyryl-d-camphor)을 합성하여 트리킬레이트 푸루오로 카벤 유로피움의 존재하에서 sulfonium염과 Isothiouronium염들이 NMR shift의 유효한 시약으로 현재 보고[3]되어 있다.



(a)



(b)

따라서 본 연구에서는 광화학적 활성 물질이며 NMR shift 시약으로 알려진 (a) *tris*[3-(trifluoromethylhydroxymethylene-camphorato)]와 (b) *tris*[3-(heptafluoropylhydroxymethylene-camphorato)]의 Europium(III)와 이루는 착물을 위의 문헌에 따라 합성하고 분자식내의 (a) CF_3와 (b) CF_2·CF_2·CF_3의 구조로 부터 그들의 성질을 밝히고자 하였다. 그러므로 이 두 착물의 에너지 띠로 부터 결정장을 분리하여 스핀 궤도함수를 찾고, 자화율을 측정하여 자기성을 결정하였다. 두 착물의 에너지 분리에서 결정장의 세기를 찾아 결합성과 상호 전자쌍의 반발로 부터 Racah parameter 값을 구하여 두 착물의 갈라짐 에너지에 의한 Jahn-Teller의 일그러짐 효과와 스핀 궤도함수의 혼성과 전자구름 팽창계수 값을 구하여 금속과 리간드 사이에 결합하는 전자들의 편재화 현상, 안정도 그리고 이 두 착물들의 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 CH_2Cl_2는 사용전에 2~3 g의 P_2O_5에 150 mL를 진공상에서 증류를 반복하고 Karl-Fisher 적정법에 의해서 수분의 함량이 0.03% 이하임을 확인하였다. 그리고 350 ℃ mulffle 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 ℃ 이하에서 감압 건조시켜 시료로 사용하였다.

적외선 스펙트럼은 Shimadzu IR-400으로 자외선 스펙트럼은 Beckmann DU-68 분광 광도계를 사용하여 측정하였다. 탄소, 수소, 질소의 원소 분석은 Perkin-Elmer Model 240C elemental analyzer로 착물중의 각 금속의 함량은 Labtest 710형의 inductively coupled plasma argon spectrophotmeter(ICPAS)로 각각 분석하였다. 자화율(μ_{eff})은 PARC Model 155 vibrating sample magnetometer을 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, 지시전극으로는 백금선, 그리고 기준 전극으로는 포화카로멜 전극을 이용하여 측정하였으며, PARC Model KE-0089 X-Y Recorder로 폴라로그램과 순환전압전류 곡선을 얻었다.

결과 및 고찰

결정장 분리. 이 실험에서 사용한(*tris*[3-(trifluoromethylhydroxymethylene-camphorato)])Eu (이하 $Eu(tfc)_3$로)와 (*tris*[3-(heptafluoropropylhydroxymethylene-camphorato)])Eu (이하 $Eu(hfc)_3$로)을 정제한 CH_2Cl_2 용액에 용해시켜 *Fig.* 1에서 보는 바와 같이 UV-visible 스펙트럼으로 부터 얻어진 흡수띠가 가장 낮은 진동수를 ν_1 들뜬 상태의 에너지 흡수띠를 ν_2 , ν_3로 나타내었다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 점선(---)는 $Eu(tfc)_3$ 착물로 2개의 흡수파와 실선(—)은 $Eu(hfc)_3$ 착물로

서 3개의 흡수 띠를 얻었다. 이 두 착물들의 흡수 띠를 에너지(cm^{-1})값으로 전환하여 *Table* 1에 나타내었다.

Table 1에서 보면 금속(Eu(III))의 에너지 흡수 띠로 부터 얻어진 값은 35587 cm^{-1}와 36764 cm^{-1}였으며, Eu(III)가 두 유기 리간드와 이루는 착물 Eu(tfc)$_3$가 2개의 흡수 띠 45456 cm^{-1}와 32258 cm^{-1}로 얻어졌고 그리고 Eu(hfc)$_3$는 3개의 흡수 띠 45456 cm^{-1}, 37314 cm^{-1}, 32258 cm^{-1}로 얻어졌다. 여기서 금속과 두 착물의 에너지 분리 띠로 부터 그 결정장의 크기를 알아보기 위하여 금속의 에너지 흡수 띠로부터 얻은 값을 Pcm^{-1}로 하고 착물의 에너지 흡수 띠로부터 얻은 값을 Qcm^{-1}로 하였다. 여기서 Pcm^{-1}와 Qcm^{-1}값의 크기를 비교하여 결정장의 분리로부터 스핀 궤도함수를[4] 결정하였다. 그러므로 금속(Eu(III))의 에너지 흡수 띠 $\nu_1 \rightarrow \nu_2$까지 에너지 차는 1177 cm^{-1}로 나타났으며 이에 비해 착물에서 Eu(tfc)$_3$는 $^5T_{2g}(\nu_1) \rightarrow {}^5E_g(\nu_2)$까지 에너지 차가 13198 cm^{-1}이고, Eu(hfc)$_3$는 3개의 갈라짐 에너지 $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$, $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$로부터 $\nu_2 \rightarrow \nu_3$가 8142 cm^{-1}로 에너지 차를 나타냈다. 따라서 금속(Eu(III))

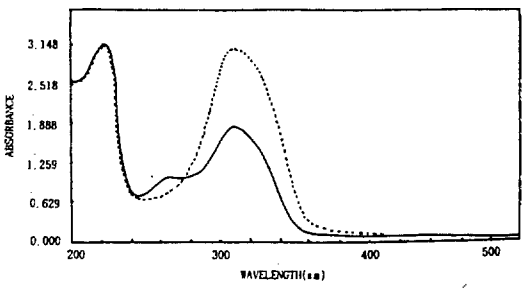


Fig. 1. UV-visible absorption spectra of Eu(tfc)$_3$ (---) and Eu(hfc)$_3$(—) in CH_2Cl_2 solution.

의 에너지 차 1177 cm^{-1}에 대해 착물 Eu(tfc)$_3$는 13198 cm^{-1}이고 Eu(hfc)$_3$는 8142 cm^{-1}로 금속의 에너지 값보다 두 착물의 에너지 값이(P<Q) 모두 큰 값으로 얻어졌다. 따라서 이 두 착물은 낮은 스핀 착물이라[5] 볼 수 있다.

자기장의 성질. Eu(tfc)$_3$와 Eu(hfc)$_3$의 자기적 성질을 알아보기 위하여 V.S.M으로 자기화 값을 측정하여 다음 식으로 자화율을 계산하였다.

$$\mu_{eff} = 2.84(\chi_M^{corr} \times T)^{1/2} \quad (1)$$

Table 1에서 두 착물은 0.0 B.M으로 반 자기성임을 알았다. 따라서 *d-d* 전하이동 전이가 강하게 일어남으로 낮은 스핀의 반 자기성을 나타내어 Eu(tfc)$_3$는 $^5T_{2g}{}^6 \rightarrow {}^5E_g{}^0$로 존재하고 Eu(hfc)$_3$는 $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ 에너지 분리에서 전자들은 안정성을 취하며 $T_{2g}{}^6 \rightarrow E_g{}^0$로 자기성을 띠지 않은 낮은 스핀의 반 자기성인 속 궤도착물인 d^2sp^3 혼성 궤도함수가 예상된다.

결정장의 세기. *Fig.* 1에서 착물들로부터 얻어진 몇개의 흡수 띠 ν_1, ν_2, ν_3로부터 금속(Eu(III))과 유기 리간드의 결합으로부터 결정장의 세기를 알아보기 위하여

$$E = 1.20 \times 105/\lambda \quad (2)$$

식에 의해 두 착물은 545.5 kJ/mol(130.4 kcal/mol)로 얻어졌다. 따라서 $Fe(H_2O)_6{}^{3+}$나 $Co(H2O)_6{}^{3+}$와 같은 착물들로부터 결정장 안정화 에너지값을 보면 30 kcal/mol로[6] 위에서 얻은 값과 비교할 때 더 큰 값으로 보아 낮은 스핀 착물로[7] 볼 수 있다. 또 한편 두 착물의 결합 세기가 400 kJ/mol 이상인 것으로 미루워 볼 때 이들은 이온성 결합 물질로[8] 볼 수 있다. 그리고 Eu(III)와 유기 리간드 사이의 상호 전자쌍

Table 1. Parameters for crystal field splittings of complexes

Complexes	P (cm^{-1})	Q (cm^{-1})	Observed spin	E[a] (kJ/mol^{-1})	B[b] (cm^{-1})	μ_{eff}[c] (B.M.)	Bond type
Eu(tfc)$_3$	36764	45456(ν_2)	low	545.5	813.2	0.0	ion
	35587	32258(ν_1)					
Eu(hfc)$_3$	36764	45456(ν_3)	low	545.5	542.8	0.0	ion
	35587	37314(ν_2)					
		32258(ν_1)					

P: Free ion frequency (cm^{-1}), Q: Complex frequency (cm^{-1}), [a]Bonding stength, [b]Electronic repulsion parameter, [c]Magnetic susceptibility.

반발 에너지 값은

$$B=2\nu_1^2+\nu_2^2-3\nu_1\nu_2/15\nu_2-27\nu_1 \quad (3)$$

$$15B=\nu_3+\nu_2-3\nu_1 \quad (4)$$

식에 의해[5,8] 얻어졌다. 두 착물에서 상호 전자쌍의 반발 에너지 값을 보면 $Eu(tfc)_3$가 813.2 cm^{-1}이고 $Eu(hfc)_3$는 542.8 cm^{-1}로 나타나 $Eu(tfc)_3$가 $Eu(hfc)_3$에 비해 더 강한 반발을 나타냈다. 따라서 분자 구조식내에 탄소 원자에 CF_3가 직접 결합한 것이 옆사슬 3번째에 결합된 CF_3보다 더 강한 반발을 나타냈음을 알았다.

Fig. 1의 $Eu(tfc)_3$ 스펙트라로부터 (3)식과 (4)식에 의해 $\nu_1 \rightarrow \nu_2$까지의 에너지 분리 차와 $Eu(hfc)_3$에서 $\nu_2 \rightarrow \nu_3$까지의 에너지 분리 차를 두 착물의 상호전자쌍 반발 계수(B)값의 비를[9] 알아보면 $Eu(tfc)_3$는 9.16이고 $Eu(hfc)_3$는 8.72로 $Eu(tfc)_3$가 $Eu(hfc)_3$보다 더 강한 이온 반발을 나타내고 있음은 위의 사실을 재차 입증해 주고 있음을 확인할 수 있었다. 결정장이나 리간드장에서[10] 이온 상태의 표현은 Mulliken의 그룹 이론을 기초로 하여 $Eu(tfc)_3$는 2개의 흡수 띠로부터 에너지 분리는 ^5D항으로 나타낼 때 $^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$로 되며 $Eu(hfc)_3$는 3개의 흡수 띠로부터 에너지 분리를 $^1A_{1g}$를 바닥 상태로 하여 $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$, $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$까지로 볼 수 있으며 *Fig.* 2와 3에 나타내었다.

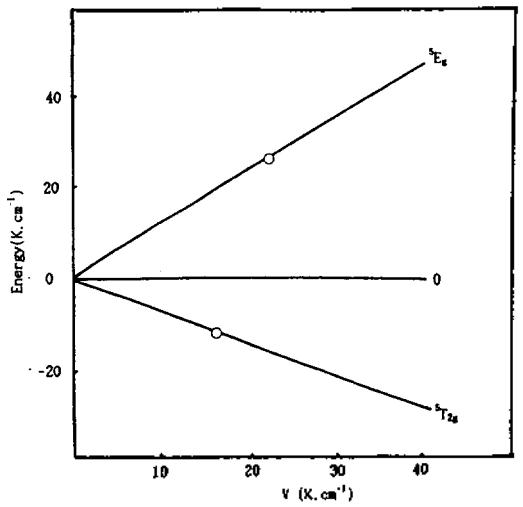


Fig. 2. Energy level diagram for $Eu(tfc)_3$ octahedral complex.

Fig. 2는 *Fig.* 1의 2개의 흡수 띠로부터 결정장 분리를 하였으며 금속과 리간드 사이에 생기는 전자 배열은 리간드장의 세기에 따라 에너지 분리로부터 결정장의 크기가 결정되며 d-d 전이에서 허용된 스핀을 고려할 때 ^5D항에서 에너지 준위에 의한 진동수의 비로 나타낼 수 있겠다. 따라서 $^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$까지 에너지가 13198 cm^{-1}로 나타나 상호 전자쌍의 반발이 10,000 cm^{-1} 이상인 것으로 보아 Huheey의[8] 정의에서 벗어나므로 이들은 착물 형성 과정에서 d궤도 함수의 혼성을 어렵게 할 뿐만이 아니라 강한 결정장의 세기 때문에 Jahn-Teller 일그러짐 효과도 없으며 이는 T_{2g}^6, E_g^0 상태로 존재할 것이다. *Fig.* 3에서 3개의 에너지 분리 띠로부터 에너지 준위 $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$, $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$로 나타내고 가장 높은 상태의 흡수 띠 $\nu_3(E)$에 대한 상호 전자쌍 반발(B) 에너지에 대한 비와 들뜬 상태의 흡수 띠 ν_2와 ν_3의 차(D_q)를 상호 전자쌍 반발(B)를 구하여 이를 도시하였다. $^1T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ 사이의 에너지 차가 8142 cm^{-1}로 상호 전자쌍 반발이 10,000 cm^{-1} 이하인 것으로 미

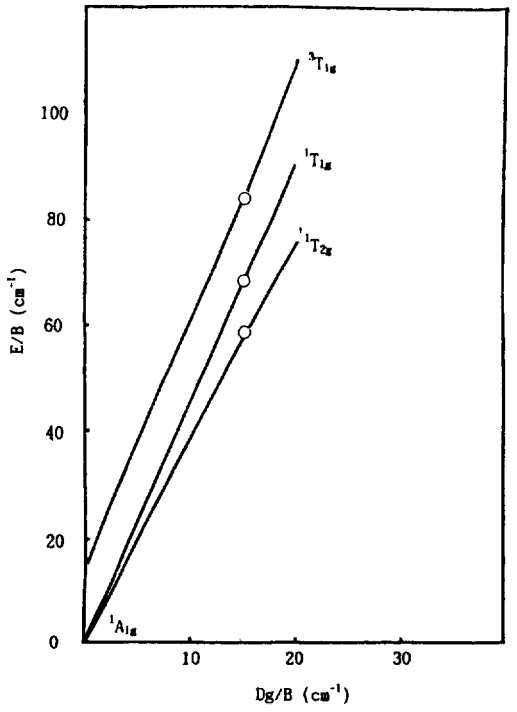


Fig. 3. Energy level diagram for coupling of $Eu(hfc)_3$ octahedral complex.

Table 2. Parameters for Europium(III) metal complexes

Complexes	Dg/B^a	Racah[b] Parameter (cm^{-1})	β^c	Distortion	Localize
$Eu(tfc)_3$	9.16	13198	1.0	no-distortion	delocalize
$Eu(hfc)_3$	8.72	8142	0.9	distortion	delocalize

[a]Ligand field strength, [b]Inter-electron repulsion parameter, [c]Nephelauxetic ratio of $\beta = B(\text{complex})/B'(\text{free ion})$

루워 볼 때 $Eu(hfc)_3$ 착물은 혼성 궤도함수와 Jahn-Teller 일그러짐 효과가 예상되며 강한장의 t_{2g}^6, e_g^0 상태로 존재할 것이다. 이와 같은 사실은 Orgel이 d^4, d^5, d^6 그리고 d^7의 전자 배열을 갖인 ML_6 구조에서 나타나고 리간드장의 세기가 증가함에 따라 전자들은 낮은 스핀의 짝짓는 상태로 되어 일그러짐이 일어난다고 정의하고[11] 있다. 따라서 이와 같은 사실들로부터 $Eu(hfc)_3$는 이 정의에서 벗어나고 있으며 이는 앞에서 밝혀둔 바와 같이 탄소 원자에 직접 결합한 CF_3의 전자쌍 반발이 크기 때문이라고 볼 수 있다.

Table 2에서 나타낸 전자구름 팽창계수(β) 값을 보면 금속과 리간드가 착물을 형성할 때 나타내는 상호 전자쌍 반발 계수 값들은 식 (2)와 (3)식에 의해 얻어졌으며 이에 따라 금속 주위에 전자들이 어떤 형태로 존재하게 될 것이냐 하는 문제는 곧 전자들의 편재화(localization) 현상으로 나타나며 이것이 착물 형성에 영향을 준다고 Cooper[12]는 말하였다.

$$\beta = [\text{complex}]/[\text{free ion}] \qquad (5)$$

따라서 전자구름 팽창계수(nephelauxetic cofficient) β값이 0에 가까운 값이 되면 편재화 현상으로 공유결합성을 나타내지만 1에 접근할 수록 비 편재화 현상이 나타나 이온 결합성을 띠게 된다. 그러므로 두 착물의 흡수 띠로부터 (5)식에 의해 얻어진 값을 보면 $Eu(tfc)_3$는 1.0이고 $Eu(hfc)_3$가 0.9로 얻어져 이 두 착물은 금속과 리간드 사이에 전자들이 모두 비 편재화된 착물이라 볼 수 있다. 위의 두 사실을 근거로 하여 정리해 보면 두 착물의 전자구름 팽창계수 값이 큰 것으로 보아 금속과 리간드 사이에 전자들이 거리를 두고 떨어져 있어 분자 궤도함수의 크기가 감소하며 전자와 전자간의 반발이 커서 전자들이 궤도함수의 공간 점유율이 용이하지 않고 점유율도 작아 d궤도 함수에서 비 편재화 현상이 가장 효과적으로 나타날 것이다.

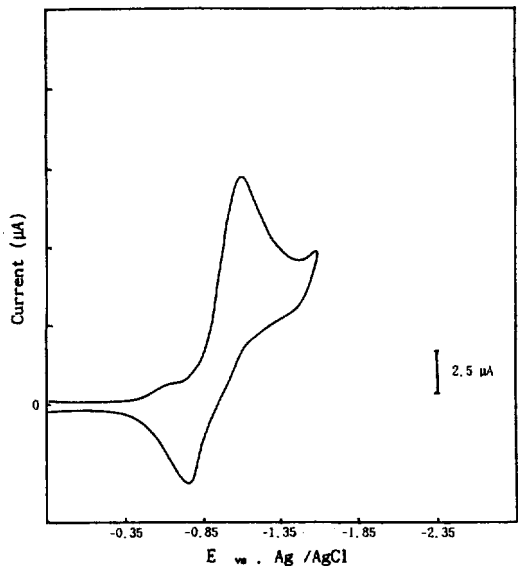


Fig. 4. Cyclic voltammogram for reduction process of 1 mM $Eu(tfc)_3$ in CH_2Cl_2 (0.1 m $LiClO_4$ supporting electrolyte) at static mercury dropping electrode (scan rate: 200 mV/sec).

전기화학적 성질. $Eu(tfc)_3$와 $Eu(hfc)_3$ 착물을 CH_2Cl_2 용액에서 0.1 M $LiClO_4$를 지지전해질로 사용하고 0.0~2.0 V *vs.* Ag/AgCl 가 전위 범위에서 전극에 매달린 수은 방울을 작업 전극으로 하여 측정하였다. 두 착물은 순환 전류 방법으로 정 및 역의 주사속도에 따라 *Fig.* 4와 5를 얻었다.

Fig. 4와 5에 나타낸 몇 개의 봉우리로부터 얻어진 값을 *Table* 3에 나타내었고 이들 봉우리는 1전자가 관여하고 있음을 폴라로그램 방법으로 확인하였다.

산화·환원반응에서 전류의 유형을 알아볼 목적으로 각 주사속도의 제곱근($v^{1/2}$)에 따른 각 단계의 환원 전류값의 비를 *Table* 3에서 보면 $Eu(tfc)_3$에서 $i_{pc1}/v^{1/2}$의 값은 각 단계에서 모두 0.11로 나타났고 $i_{pc2}/v^{1/2}$에서는 0.68~0.81로 일정하지 않았으며 i_{pc3}/

$\nu^{1/2}$은 나타나지 않았다. 그리고 Eu(hfc)$_3$는 $i_{pc_1}/\nu^{1/2}$은 불확실하게 나타났지만 $i_{pc_2}/\nu^{1/2}$에서 0.21~0.58로 0.25~0.65까지 각 단계의 모든 값들이 일정하지 않으므로 이는 반응전류가 섞인 전극과정이라 볼 수 있다. 따라서 이 착물은 위의 사실들로 미루워 보아 확산전류와 반응전류가 섞인 산화·환원 전극과정이라[13,14] 볼 수 있다.

착물의 안정도. Eu(tfc)$_3$와 Eu(hfc)$_3$의 안정도상수가 상호전자쌍 반발과 어떤 관계가 있는지를 알아볼 목적으로 Meites[15] 식으로부터 $\log k_c$값을 구하였다. *Table* 2에서 상호전자쌍 반발을 보면 Eu(tfc)$_3$가 13198 cm^{-1}이고 Eu(hfc)$_3$는 8142 cm^{-1}로 Eu(tfc)$_3$가 이온 반발이 큰 것으로 나타났고 *Table* 3에서 안정도 상수를 보면 Eu(tfc)$_3$의 $\log k_c$=3.549이고 Eu(hfc)$_3$는 $\log k_c$=4.733로 나타나 Eu(hfc)$_3$가 더 안정한 착물이었다. 따라서 안정도 상수값이 작은 것은 이온 반발이 크고 이와는 반대로 안정도 상수값이 큰 것은 이온 반발이 작은 것으로 나타났다. 이와 같은 사실은 금속 이온 size 안에 여러자리 리간드의 주게 그룹(donor group)중 전자쌍의 반발작용이 크면 안정도 상수가 감소한 이유라 볼 수 있다.[7]

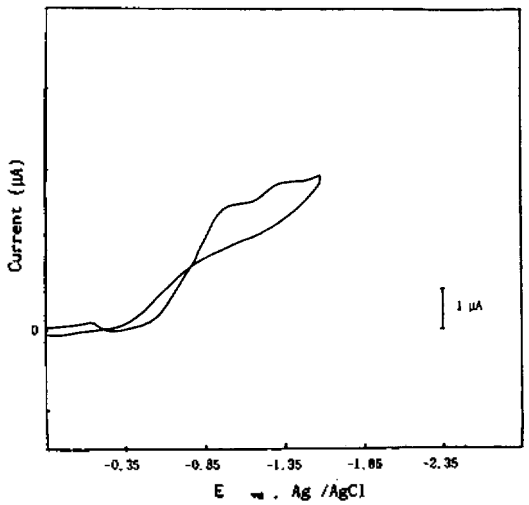


Fig. 5. Cyclic voltammogram for reduction process of 1 mM Eu(hfc)$_3$ in CH_2Cl_2 (0.1 M $LiClO_4$ supporting electrolyte) at static mercury dropping electrode (scan rate: 200 mV/sec).

또 한편 앞의 *Table* 2에서 논의한 것은 분광학적 방법에 의해 얻어진 전자구름 팽창계수 값(β)으로부터 비 편재화 현상이 밝혀졌으나 다음은 전기화학적 방법으로 전극반응에 의해 편재화 현상을 알아볼 목적으로 다음 식에 의해 공통비례상수(comproportionation)값 k_c(20 ℃)을 얻었다.

$$\Delta E = RT/F \text{ in } k_c,\ \Delta E = (E_{Pa}+E_{Pc})/2 \qquad (6)$$

Gagne와 Sutton[16,17] 등은 k_c값이 1×10^3~$3\times10_8$ 범위에 접근하면 비 편재화로 정의하였다. 따라서 위 식으로부터 Eu(tfc)$_3$는 1, 2단계의 환원 전위의 k_c값의 평균값은 4.3×10^4이었고 Eu(hfc)$_3$에서 1, 2, 3단계 환원 전위의 k_c값의 평균치는 6.6×10^4으로 이들 두 값이 위에서 지적한 범위의 값이므로 전기화학적 방법에 의해서 얻어진 결과도 비 편재화 현상임을 입증할 수 있었다.

결 론

착물들의 결정장 분리로부터 금속 Eu(III)의 분리에너지 값 1174 cm^{-1}에 대해 두 착물의 결정장 분리

Table 3. Electrochemical data for Europium(III) complexes

Complexes	Sweep rate (mV/s)	$-EP_{c_1}$	$-EP_{c_2}$	$-EP_{c_3}$	EP_{a_1}	EP_{a_2}	iP_{c_1}	iP_{c_2}	iP_{c_3}	iP_{a_1}	iP_{a_2}	iP_{c_1}	iP_{c_2}	iP_{c_3}	$\log k_c$
		V			V		μA			μA		μAs$^{1/2}$/$\nu^{1/2}$			
Eu(tfc)$_3$	20	−0.58	−1.08	−	−	−0.70	0.50	3.3	−	−	0.5	0.11	0.74	−	3.549
	50	−0.63	−1.05	−	−	−0.78	0.75	4.8	−	−	0.8	0.11	0.68	−	
	100	−0.63	−1.05	−	−	−0.72	0.75	7.8	−	−	1.8	0.11	0.78	−	
	200	−0.65	−1.10	−	−	−0.75	1.10	11.5	−	−	4.5	0.11	0.81	−	
Eu(hfc)$_3$	20	0.00	−0.90	−1.17	−	−	−	2.6	2.9	−	−	−	0.58	0.65	4.733
	50	0.00	−0.97	−1.25	−	−	−	2.8	3.1	−	−	−	0.40	0.48	
	100	−0.10	−0.98	−1.33	−	−	0.10	2.8	3.4	−	−	0.01	0.28	0.34	
	200	−0.13	−1.05	−1.36	−	−	0.30	3.0	3.5	−	−	0.02	0.21	0.25	

에너지 값은 $Eu(tfc)_3$가 13198 cm^{-1}이고 $Eu(hfc)_3$는 8142 cm^{-1}로 금속 Eu(III)의 분리 에너지 값보다 둘다 큰 값으로 나타나 이들 두 착물은 낮은 스핀 착물이었다. 이들의 자기성을 보면 두 착물 모두 μ_{eff}=0.0 B.M으로 반 자기성이었다. 착물의 결합세기는 둘다 545.5 KJ/mol로 이온 결합성으로 나타났다. 착물 형성으로부터 상호 전자쌍반발 에너지는 $Eu(tfc)_3$가 13198 cm^{-1}인데 비해 $Eu(hfc)_3$는 8142 cm^{-1}로 분자내의 탄소에 CF_3가 직접 결합한 $Eu(tfc)_3$ (-C-CF_3)가 옆사슬 3번째 위치에 결합된 $Eu(hfc)_3$ (-C-CF_2-CF_2-CF_3)에 비해 더 강한 반발을 나타냈다. 따라서 전자쌍반발이 강한 $Eu(tfc)_3$에 비해 전자쌍 반발이 적은 $Eu(hfc)_3$가 Jahn-Teller 일그러짐 효과가 일어났으며 스핀 궤도함수의 혼성이 용이함을 알았다. 착물들의 전자구름 팽창계수(β) 값이 $Eu(tfc)_3$가 1.0이었고 $Eu(hfc)_3$는 0.9로 두 착물 모두가 비 편재화 현상으로 나타났다. 두 착물의 안정도를 비교해 보면 $Eu(tfc)_3$가 $\log k_c$=3.549이고 $Eu(hfc)_3$는 $\log k_c$=4.733값으로 $Eu(hfc)_3$가 더 안정한 착물로 나타났다.

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

인 용 문 헌

1. Mann, J. *Chem. Soc. Rev.* **1987**, *16*, 381.
2. Wenzel, T. J. *Zaia, Anal. Chem.* **1987**, *59*, 562.
3. San Filippo, J., Jr.; Nuzzo, R. G.; Romano, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2541.
4. Hall, A. J.; Satchell, D. P. N. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1977**, 1403.
5. Setzer, W. N.; Van Derveer, D. G. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2680.
6. Basolo, F.; Pearson, R. G. *Mechanism of Inorganic Reaction*; John Wiley and Sons: New York, U. S. A., 1968; pp 71~83.
7. Choe, C. N.; Son, H. Y. *Journal of the Korean Chemical Society* **1994**, pp 38~592.
8. Huheey, J. E. *Inorganic Chemistry*; Harper and Row: New York, U. S. A., 1983; pp 372~450.
9. Cotton, F. A.; Wilkimson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*; 4th, Ed.; John Wiley and Sons: New York, U. S. A., 1980; p 663.
10. Harries, G. *Theor Chem Acta* **1968**, *10*, pp 155~119.
11. Sutton, D. *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*; Mcgraw-Hill: New York, U. S. A., 1968; pp 110~124.
12. Cooper, S. R.; Rawle, S. C.; Hartman, J. R.; Hintsa, E. J.; Adamans, A. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1209.
13. Nevin, W. A.; Hempsteak, M. R.; Liu, C. C.; Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 572.
14. Tool, T. R. D.; Younathan, J. N.; Sullivan, B. P.; Meyer, J. J. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3925.
15. Meites, L. *Polarographic Techniques*, 2nd Ed.; Interscience: New York, 1965; Chap. 5.
16. 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.
17. Sutton, J. E.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 319.