

Tb(III)과 몇가지 아미노 카르복실 리간드 간의 착물에 대한 루미네센스 연구

金東徽 · 裴俊鉉¹ · 金演斗* · 姜俊吉*

충남대학교 자연과학대학 화학과

¹안양대학교 환경공학과

(1997. 7. 29 접수)

Luminescence Studies of Tb(III) Complexes with Some Aminocarboxylate Ligands

Dong-Cheul Kim, Jun-Hyun Bae¹, Youn-Do Kim*, and Jun-Gill Kang*

Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

¹Department of Environmental Engineering, Anyang University, Kyungki-Do 430-714, Korea

(Received July 29, 1997)

요 약. 용액상태 Tb(III) 착물의 루미네센스 스펙트럼을 금속이온과 리간드의 몰비 및 용액의 pH 함수로써 조사하였다. 본 연구에 사용한 리간드는 iminodiacetate(IDA) 및 methyliminodiacetate(MIDA)이다. 배위환경에 민감하고 루미네센스 세기가 가장 큰 549 nm 방출띠(⁵D₄ → ⁷F₅ 전이)를 탐침하여 TbL₃³⁻ 착물 형성을 위한 최적 용액 조건을 규명하였다.

ABSTRACT. The luminescence spectra of Tb(III) complexes have been investigated as a function of molar metal-to-ligand ratio and pH. The ligands used in this study are iminodiacetate (IDA) and methyliminodiacetate (MIDA). The 549 nm emission band, most sensitive to the coordination environment among the observed bands, is monitored to reveal the optimum condition for TbL₃³⁻ complex formation in aqueous state.

서 론

Ln(III) 이온 및 이들의 착물에서 $f \leftarrow f$ 전이는 원칙적으로 전기쌍극자전이의 선택률에는 금지된 전이지만, 결정장 포텐셜에 의한 유도쌍극자에 의하여 허용되는 매우 독특한 전이이다.¹⁻³ 이들 전이는 이온주위에 배위하고 있는 리간드의 환경에 매우 민감하며 일반적으로 단순한 배위환경에서 보다는 복잡한 리간드 계와 만날 때 매우 강한 흡수전이나 방출 전이를 나타내는 특징을 보여주고 있다. 이러한 전이를 초과민전이(hypersensitivity)라 한다. 특히, Ho(III) 및 Er(III) 이온들은 가시광선 영역에서 초과민 흡수전이를 나타내며, Sm(III), Eu(III), Tb(III) 및 Dy(III) 이온들은 가시광선 영역에서 초과민 루미네센스 전이를 나타낸다.

란탄족 금속이온의 4fⁿ 궤도함수는 바깥궤도함수인 5s²와 5p⁶에 의해 비교적 효과적으로 차폐되기 때

문에 주위 음이온 및 쌍극성 분자와의 상호작용에서 공유결합성은 거의 없고 정전기적 결합성을 띠게 된다. 일반적으로 Ln(III)의 화학적 성질은 Ca²⁺ 및 Mg²⁺와 유사하고 독특한 분광학적 특성이 있으므로, 생명체 내의 금속이온 거동에 대한 모형화 연구, 거대고리 리간드 간에 형성된 착물의 구조 규명과 결합의 동력학적 현상규명 연구에 매우 유익하게 활용되고 있다. 즉 금속이온 Ca²⁺ 및 Mg²⁺ 이온은 추적하기 용이한 분광학적 특성이 없기 때문에 이들 이온의 거동을 연구하는데 많은 제한이 따르는 반면 알칼리 토금속과 유사한 화학결합을 하는 Ln(III) 이온은 추적하기 용이한 형광을 방출하고 있다.^{3,4}

본 논문에서는 Tb(III)의 착물 형성을 위하여 리간드로써 iminodiacetate(IDA) 및 methyliminodiacetate(MIDA)를 선택하였다. 이들 리간드 IDA와 MIDA는 음전하를 띤 2개의 카르복실기를 가지고 있으며, 중

삼원자는 N으로서 고립전자쌍을 가지고 있어 세자리 리간드로 결합에 참여한다. MIDA는 IDA 중심원자인 N에 메틸기가 치환되어 있기 때문에 IDA 보다 전자밀도가 높다. 저자들은 Sm(III), Dy(III) 및 Eu(III) 이온들과 세자리 리간드인 oxydiacetate (ODA) 및 dipicolinate(DPA) 간에 형성된 착물의 분광학적 특성을 발표한 바 있다.⁵⁻⁷ 흡수 및 루미네센스 특성으로부터 ODA 및 DPA는 1:3 Ln(III):L (여기서 L은 리간드임) 혼합비에서 안정한 LnL₃³⁻의 착물을 형성하고 있다는 사실을 규명하였다. IDA 및 MIDA에 의하여 형성된 Sm(III) 및 Dy(III) 착물의 흡수 및 방출 진동자 세기는 ODA 및 DPA 착물의 경우에 비하여 작았다. 본 연구에서는 pH 및 농도비에 따른 루미네센스 피의 상대적 세기비를 조사하여 IDA 및 MIDA 리간드들과 Tb(III) 이온 간의 화학적 결합성과 분광학적 특성간의 함수관계를 규명하고자 한다.

실험

시약 및 스펙트럼 측정. TbCl₃ · 6H₂O(99.9%, Aldrich Co.)을 장갑상자에서 정확히 취한 후 HCl(conc., Merck Co.)로써 녹여 0.1 M Tb(III) 모 용액을 만들었다. 이때 모 용액은 실험조건 및 Tb(III)의 가수분해 억제조건을 감안하여 pH를 3으로 조절하였다.

리간드인 iminodiacetic acid(99%, Aldrich Co.) 및 methyliminodiacetic acid(99%, Aldrich Co.)는 정제하지 않고 사용하였다. 또한 이들 리간드들의 당량에 해당하는 진한 NaOH를 사용하여 녹인후 0.1 M NaOH 및 0.1 M HCl로써 pH 10 정도의 0.1 M 저장 용액을 만들었다.

최적의 착물을 만들기 위해 Tb(III) 농도를 0.03 M로 고정시킨 후 리간드와 금속이온간의 농도비와 pH 조건을 변화시키면서 각 용액의 루미네센스 스펙트럼을 측정하였다.

Tb(III) 착물 용액의 형광스펙트럼은 Edinburgh FS-900 spectrofluorometer를 사용하여 측정하였으며, pH meter는 Beckman model 4500으로 Fischer combination electrode(Cat.No.13-639-90)를 연결하여 사용하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1는 Tb³⁺(aq) 용액 및 1:3 Tb(III):IDA 및 1:3 Tb(III):MIDA 착물 용액의 루미네센스 스펙트럼을 보여주고 있다. 여기서 Tb(III) 농도는 모두 동일하게 0.03 M로 고정하였다. 4개의 루미네센스 피는 가시광선 영역에서 측정되었으며, 이들 띠들은 ⁵D₄ 들뜬 상태에서 ⁷F_J(J=6, 4, 3) 바닥상태로의 전이에 해

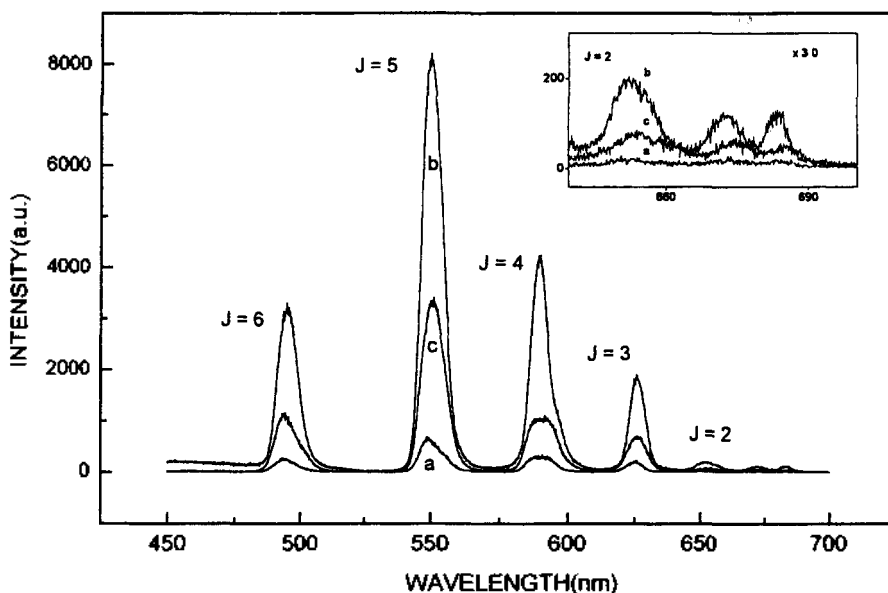


Fig. 1. Luminescence spectra of: a, Tb³⁺(aq), b, the 1:3 Tb(III):IDA and c, the 1:3 Tb(III):MIDA solutions under pH 8 ([Tb³⁺] = 0.030 M, λ_{exc} = 359 nm).

Table 1. Assignments for luminescence bands of Tb³⁺ (aquo)

Peak position		Transition
(nm)	(cm ⁻¹)	
494.9	20,206	(ms) ⁵ D ₄ → ⁷ F ₆
549.3	18,205	(vs) ⁵ D ₄ → ⁷ F ₅
588.6	16,989	(s) ⁵ D ₄ → ⁷ F ₄
623.7	16,033	(w) ⁵ D ₄ → ⁷ F ₃

당한다. 이에 대한 할당을 Table 1에 요약하였다. 이 외에 매우 약한 띠들이 650 nm 이상의 파장영역에서 관측되었다. 일반적으로, 배위환경에 따라 란타넘 이온의 흡수 혹은 루미네선스 과정에서 큰 진동자 세기 변화가 일어난다. 즉 Fig. 1에서 Tb³⁺(aquo)의 경우와 비교할 때, Tb(III)/IDA 및 Tb(III)/MIDA 용액의 루미네선스 세기는 전반적으로 착물 형성에 따라 크게 증가하고 있음을 알 수 있다.

본 연구에서는 가장 강한 549 nm 루미네선스 띠의 세기 변화를 측정함으로써 안정한 착물을 형성하는 용액의 최적조건(즉, 금속이온과 리간드 간의 몰비 및 용액의 pH)을 규명하였다. Tb(III) 농도를 0.03 M로 유지하면서, IDA 및 MIDA의 농도와 pH 변화에 따른 루미네선스 스펙트럼을 측정하였다. 금속이온과 리간드의 몰비가 1:4 및 1:5인 Tb(III)/IDA 용액에서 pH 변화에 따른 549 nm 띠의 세기 변화를 Fig. 2에 도시하였다. 모든 농도조건에서 pH 8까지는 세기가 증가하지만 pH 8 이상이 되면서 세기의 변화가 거의 없는 것으로 나타나고 있다. pH 10 이상에서는 용액의 가수분해 반응에 의한 Tb(OH)₃ 침전이 일어

났기 때문에 실험결과에서 제외하였다. 이 결과에 의하면, pH 8~10 범위에서 안정한 Tb(III)/IDA 착물이 형성됨을 알 수 있다. 용액의 pH를 8로 유지하면서 금속이온과 리간드의 몰비를 변화시키면, 몰비가 증가할수록 549 nm의 세기는 증가하였다. 몰비 1:4까지는 증가하였고, 1:5 몰비에서는 거의 1:4 몰비의 루미네선스 세기와 같았다. 따라서, 가장 안정한 착물은 pH 8~10 범위 및 1:4 Tb(III):IDA 몰비에서 형성되는 것으로 예측할 수 있다.

Fig. 3은 Tb(III)/MIDA 용액에서 용액의 pH와 MIDA 농도 변화에 따른 549.3 nm 띠의 세기 변화를 보여주고 있다. IDA 경우와 마찬가지로 pH가 증가할수록 루미네선스 세기는 증가하고 있으며, pH 6 이상에서는 약간의 증가만이 관측되었다. 특히, 동일한 pH 8 조건에서 몰비 1:4 이상에서 549.3 nm 띠의 세기가 최대로 되었다. 따라서 가장 안정한 착물은 IDA 경우와 같이 pH 8 조건에서 몰비가 1:4로 만들어지는 것으로 예측할 수 있다. Elbanowski 등은⁸ Tb(III)/MIDA 착물의 루미네선스 붕괴시간에 미치는 몰비 영향을 조사하였다. 몰비가 1:1 및 1:2일 경우, pH=4까지는 붕괴시간은 pH의 영향을 받지 않다가 pH>4 부터는 pH가 증가함에 따라 붕괴시간은 매우 증가하였다. 루미네선스의 세기와 마찬가지로 붕괴시간도 pH의 영향을 크게 받고 있다.

이러한 결과는 Tb(III) 이온과 IDA 혹은 MIDA 리간드 사이에 형성되는 안정한 착물이 1:4 조성을 갖는, 즉, TbL₄⁵⁻ 착물이 형성될 것으로는 기대되지 않는다. 전체적인 반응에서 물과 리간드와의 경쟁반응을 통하여 얻어질 수 있는 가능한 화학종은 TbL₄⁵⁻

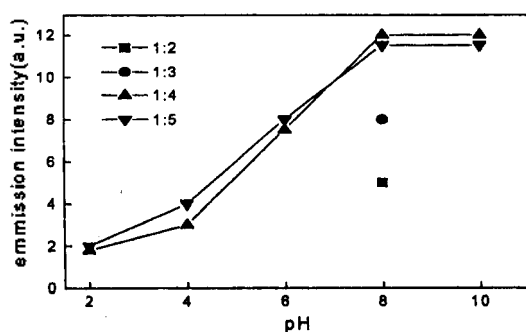


Fig. 2. Luminescence intensity of Tb(III) ions in the Tb(III)/IDA system (molar metal-to-ligand ratios 1:2~5) vs. pH ($\lambda_{\text{ems}}=549.2$ nm).

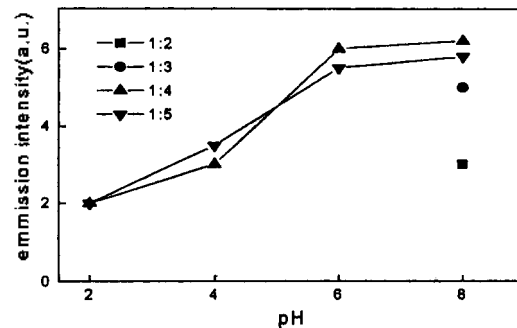


Fig. 3. Luminescence intensity of Tb(III) ions in the Tb(III)/MIDA system (molar metal-to-ligand ratios 1:2~5) vs. pH ($\lambda_{\text{ems}}=549.3$ nm).

TbL₂⁻ 및 TbL₃³⁻ 외에 Tb(OH)₃, Tb(LH)_x^{3-x} 등이 될 수 있다. 일반적으로 낮은 대칭성을 갖고며 결합성이 큰 리간드가 란타늄 금속이온을 배위할 때 루미네센스 세기의 현격한 증가가 일어난다. 이것은 nephelauxetic 효과와⁹ 같이 금속이온의 궤도함수와 리간드의 궤도함수 간의 겹침에 의하여 금속이온의 결합궤도함수의 확장이 일어나고, 여기에 리간드로부터의 전자밀도 혹은 전하밀도의 기여에 기인된다. 따라서 가장 안정한 착물은 TbL₃³⁻이며, 리간드의 물비가 증가할수록 생성 가능한 화학종 중에서 Tb(IDA)₃³⁻ 가 차지하는 몰 %가 증가할 것으로 기대된다. 1:4 몰비 이상에서는 TbL₃³⁻ 착물이 차지하는 몰%가 최대로 되고, 이에 반하여 물의 배위수는 감소하여 안정한 9~12 배위를 형성하게 될 것이다. 이 결과는 Lis와 Choppin이¹⁰ 발표한 Eu(III)/IDA 결과와 일치한다. 이들은 Eu(III) 착물의 루미네센스 붕괴시간에 미치는 Eu(III):L의 물비를 조사하였으며, 이 결과로부터 1:4 Eu(III):IDA 착물용액의 경우 약 89.4% 물비의 Eu(III):IDA₃³⁻ 착물이 형성된다고 예측하였다.

몰비 1:4에서 pH 에 따른 각 전이의 Tb³⁺(aquo)에 대한 진동자 비, P_{complex}/P_{aquo}를 Table 2에 요약하였다. pH 8에서 4개의 전이 모두에서 진동자 세기는 크게 증가하였다. Tb³⁺(aquo)의 루미네센스 스펙트럼에서 ⁵D₄ → ⁷F₅의 전이에 대한 P_{complex}/P_{aquo} 비가 다른 전이에 비하여 가장 크게 증가한 것으로 나타났다.

Table 2. Ratios of oscillator strengths of the emission bands for TbL₃³⁻ to that for Tb³⁺(aquo) within the ⁵D₄ → ⁷F_J (J=2, 3, 4 and 5, 6) transitions

pH	P _{complex} /P _{aquo}			
	495 nm (⁷ F ₆)	549 nm (⁷ F ₅)	589 nm (⁷ F ₄)	624 nm (⁷ F ₃)
Tb(III):JDA (1:4)				
2	1.2410	1.2375	1.0519	1.1210
4	1.7633	1.9221	1.4944	1.6254
6	4.6012	5.0869	4.2077	4.0402
8	8.5104	8.5422	7.9314	7.2759
10	7.4678	7.5963	6.9789	6.3577
Tb(III):MIDA (1:4)				
2	0.7911	0.9060	0.8163	0.8275
4	1.0240	1.1975	0.9823	1.0430
6	2.1491	2.6499	1.9198	2.0206
8	3.7241	4.6137	3.1667	3.2810

다. Tb³⁺(aquo) 이온의 루미네센스 스펙트럼에서 549 nm 또는 495 nm(⁵D₄ → ⁷F₆ 전이)의 진동자 세기에 비하여 약 2배 이상의 값을 가지며, 589 nm 또는 거의 같은 크기의 진동자 세기 값을 갖는다(Fig. 1에서 스펙트럼 a참조). 반면, 624 nm 또는 495 nm 또는 0.4배 정도의 진동자 세기 값을 갖는다. 따라서 리간드 배위환경에 따른 루미네센스의 변화는 ⁵D₄ → ⁷F₅ 전이에서 더욱 민감하게 나타난다고 결론지을 수 있다.

일반적으로 MIDA는 IDA에 비해 보다 강한 리간드 배위환경을 제공할 것으로 예측할 수 있다. 왜냐하면, MIDA의 중심원자 N에 결합된 CH₃ 기는 전자 주개로 작용하고 그 결과로 N 원자는 금속이온에 대하여 보다 낮은 배위 결합성을 제공할 것이다. IDA에 비하여 MIDA의 보다 강한 결합성이 흡수전이에서 관측되었다. Table 2에 의하면, 549 nm 또는 P_{complex}/P_{aquo} 비를 비교하면, 예상과는 달리 Tb(III)/IDA 용액이 Tb(III)/MIDA 용액의 경우보다 더 크게 나타났다. Sm(III), Eu(III) 및 Dy(III)의 경우에도⁵⁻⁷ Tb(III)과 유사한 결과가 관측되었다. 이것은 CH₃ 기의 루미네센스 소광 효과에 의해 기인된 것 같다. 란타늄 금속이온에 대한 리간드의 결합성을 좀 더 상세하게 규명하기 위해서는 흡수 스펙트럼의 분석이 추가로 병행되어야 한다. 그런데, 불행스럽게도 Tb(III) 이온은 선명한 흡수 스펙트럼을 보여주지 못한다. Tb(III):IDA₃³⁻ 및 Tb(III):MIDA₃³⁻ 착물의 단결정에 대한 분광학적 연구를 통하여 루미네센스 스펙트럼에 미치는 결정장 영향을 규명할 예정이다.

결 론

Tb(III) 이온이 3좌배위 리간드인 IDA 및 MIDA와 안정한 TbL₃³⁻ 착물을 형성하기 위해서는 pH 8 이상에서 Tb(III):L 몰비가 1:4 이상의 조건을 만족하여야 한다는 사실을 루미네센스로부터 얻었다. 이것은 형성된 TbL₃³⁻ 화학종의 분포 기여가 위 용액조건에서 가장 크다는 사실을 시사한다. Tb(III) 이온의 루미네센스 특징은 착물 형성에 따라 ⁵D₄ → ⁷F_J(J=6, 5, 4, 3) 전이 모두에서 그 세기가 크게 증가하였으며, 특히 549 nm에 봉우리점을 갖는 ⁵D₄ → ⁷F₅ 전이의 세기가 상대적으로 강하게 증가하였다. 이것은 배위환경의 변화를 탐침하는데 549 nm 띠를 매우 유용하게 활용할 수 있다는 중요성을 시사한다.

본 논문은 96년도 무기신소재화학 특성장려연구센터 연구비 및 96년도 안양대학교 학술연구비로 수행된 연구의 일부이며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Peacock, R. D. In *Structure and Bonding*; Vol. 22, p 83; Dunitz, J. D. Ed.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, New York, 1975.
2. Carnall, W. T. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 3; Chapter 24; Gschneibner, K. A., Jr.; Eyring Le R. Ed.; North-Holland Publishing Co.: 1979.
3. Bünzli, J. -C. G. *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*; Chapter 7; Bünzli, J. -C. G.; Choppin, G. R. Ed.; Elsevier: Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1989.
4. F. S. Richardson, *Chem. Rev.* **1982**, 82, 541.
5. Kim, J. G.; Yoon, S. K.; Yun, S. S.; Kang, J. G. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1992**, 13, 54.
6. Jung, S. H.; Yoon, S. K.; Kim, J. G.; Kang, J. G. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1992**, 13, 650.
7. Kim, J. G.; Yoon, S. K.; Kang, J. G. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1996**, 17, 54.
8. Elbanowski, M.; Hnatejko, Z.; Stryla, Z.; Lis, S. *J. Alloys. Comp.* **1995**, 225, 515.
9. Reisfeld, R.; Jørgensen, C. K. *Lasers and Excited States of Rare Earths*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1977; p 124.
10. Lis, S.; Choppin, G. R. *J. Alloys. Comp.* **1995**, 225, 257.