

## *mer*-[Cr(dien)(glygly)]ClO<sub>4</sub>의 전자전이와 리간드장 해석

崔鍾河\* · 洪龍杓 · 朴裕哲†

\*안동대학교 자연과학대학 응용화학과

†경북대학교 자연과학대학 화학과

(2001. 8. 16 접수)

## Electronic Transitions and Ligand Field Analysis of *mer*-[*N*-(2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine](glycylglycinate) chromium(III) Perchlorate

Jong-Ha Choi\*, Yong Pyo Hong, and Yu Chul Park†

\*Department of Applied Chemistry, Andong National University, Andong 760-749, Korea

†Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received August 16, 2001)

**요 약.** 77 K에서 *mer*-[Cr(dien)(glygly)]ClO<sub>4</sub>의 방출 및 들뜬 상태 스펙트럼과 실온에서 적외선 및 가시선 스펙트럼을 측정하였다. 스핀-허용 및 스핀-금지에 해당하는 12개의 전자 전이의 성분을 배정하였다. 관측한 전이를 이용하여 Cr(III) 착물에서 배워진 원자의 결합성을 결정하기 위해서 리간드장 해석을 수행하였다. 이 연구에서 dien과 glygly 리간드의 아민 N 원자는 강한 σ-주개 특성을 갖는 반면에, glygly의 펩티드 N 원자는 Cr(III) 이온에 약한 π-주개의 성질이 있음을 확인할 수 있었다.

**ABSTRACT.** The emission and excitation spectra of *mer*-[Cr(dien)(glygly)]ClO<sub>4</sub>(glycyl-glycylglycinate: dien-*N*-(2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine) taken at 77 K are reported. The infrared and visible spectra at 298 K are also measured. The twelve electronic bands due to spin-allowed and spin-forbidden transitions are assigned. Using the observed transitions, a ligand field analysis has been performed to determine the bonding property of coordinated atoms in the chromium(III) complex. It is confirmed that the amine nitrogen atoms of the dien and glygly have strong σ-donor characters, but the peptide nitrogen of glygly has weak π-donor property toward chromium(III) ion.

### 서 론

근래에 와서 디펩티드계 리간드와의 Cr(III) 착물에 대한 합성<sup>1,2</sup>과 분광학적 특성<sup>3-5</sup>에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, X-선 회절법에 의한 결정 구조도 몇 가지 알려진 바 있다.<sup>6,7</sup> 이 중에서 glygly(H<sub>2</sub>glygly-glycylglycine)과 같은 디펩티드는 Cr(III) 이온에 배워질 때 세자리 리간드로 작용하며 항상 *mer*-이성질체를 형성하는 경향이 있다. 반면에 dien(*N*-(2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine)과 같은 세자리 리간드는 혼합되는

다른 리간드의 특성에 따라 *mer*- 또는 *fac*-이성질체로 배워하는 양면성을 가지고 있다. 여러 가지 종류의 원자가 배워진 Cr(III) 착물의 전자전이를 리간드장 이론으로 해석할 경우에 결정해야 할 파라미터의 수가 많기 때문에 그동안 연구에 제한을 받아왔다. 그러나 최근에는 고성능 분광광도계의 개발에 힘입어 과거에는 신호 세기가 약해서 검출할 수 없었던 전자전이의 띠를 관측할 수 있게 되었다. 따라서 배워진 원자의 종류가 많더라도 임의의 근사를 도입하지 않고도 정교한 리간드장 해석을 할 수 있다.<sup>10-15</sup> *mer*-[Cr(dien)(glygly)]ClO<sub>4</sub>의

합성법, 가시선 및 적외선 스펙트럼의 특성에 대해서는 이미 보고된 바 있지만 방출 및 들뜬상태 분광법을 비롯하여 전자전이의 배칭이나 리간드장 해석에 대해서는 연구된 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 혼합된 리간드를 가진 mer-[Cr(dien)(glygly)]ClO<sub>4</sub>의 여러 가지 분광학적 특성을 조사하고, 이를 분석하여 스핀-허용 및 스핀-금지전이에 해당하는 12가지 전자전이의 성분을 배칭하였다. 이러한 전이를 리간드장 이론으로 해석하여 금속-리간드사이의 상세한 결합 특성을 밝혀 보고자 한다.

### 실 험

**시약 및 합성.** 이 실험에서 N-(2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine과 glycylglycine은 Aldrich 제 특급 시약을 사용하였으며, 그 이외의 다른 시약은 시판되는 시약을 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다. mer-[Cr(dien)(glygly)]ClO<sub>4</sub>는 문헌의 방법에 따라 합성하여 사용하였다. 합성한 착물은 가시선 스펙트럼에서 관측한 흡수 띠의 위치를 문헌 값과 비교하여 확인하였다.

**기기 및 측정.** 실온에서 가시선 영역의 흡수 스펙트럼은 HP 8453 분광계로 측정하였으며, 적외선 스펙트럼(4000-400 cm<sup>-1</sup>)은 KBr 원판법을 이용하여 Mattson 2020 Galaxy FT-IR 분광계로 얻었다. 방출 및 들뜬 상태 스펙트럼은 450 W Xe 램프를 광원으로 사용하고 R928 광증배관 및 두 개의 Spex 1680 200 mm 이중 단색화 장치로 구성되어 있는 Spex Fluorlog-2 분광계로 측정하였다. 77 K에서의 스펙트럼은 시료가 들어 있는 내경 4 mm의 석영관을 액체 질소가 채워져 있는 광학 용기 속에 직접 넣고 측정하여 얻었다. 이때 공기 중에 있는 수분이 광학 용기 벽에 응축되는 것을 막기 위하여 질소 기체를 계속하여 통과시켰다. 단색화 장치의 파장은 저압 수은 램프의 방출 스펙트럼을 이용하여 검정하였으며, 방출 및 들뜬 상태 스펙트럼을 측정할 때 신호에 대한 잡음의 비를 최소로 줄이기 위하여 세 번씩 반복하여 주사(scanning)하였다.<sup>15,16</sup>

### 결과 및 토론

**가시선 흡수 스펙트럼.** 수용액 속에서 측정한 mer-[Cr(dien)(glygly)]ClO<sub>4</sub>의 전자 흡수 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 여기서 두 개의 흡수 띠가 20408 cm<sup>-1</sup>

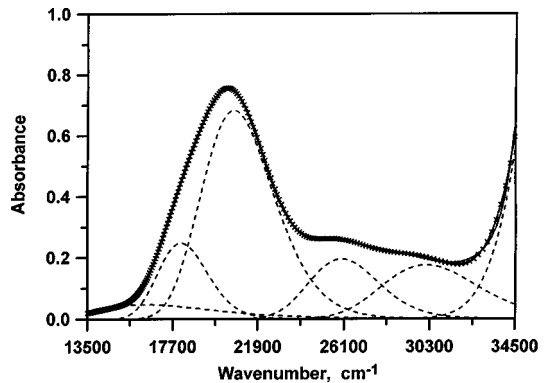


Fig. 1. Electronic absorption spectrum of mer-[Cr(dien)(glygly)]ClO<sub>4</sub> in aqueous solution.

와 27322 cm<sup>-1</sup>에서 관측되는데, 근사적으로 이것을 Oh 대칭에 속하는 착물로 간주하면, 각각 <sup>4</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>4</sup>T<sub>2g</sub>(V<sub>1</sub>)와 <sup>4</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>4</sup>T<sub>2g</sub>(V<sub>2</sub>) 전이에 해당하는 것으로 배칭할 수 있다.<sup>17</sup> 실제로는 대칭분위기가 이보다 낮기 때문에 명확하게 분리되어야 하지만, 이 경우에는 glygly의 배워된 O와 N<sub>6</sub> 원자들이 금속에 대한 d-궤도함수의 에너지 변화에 미치는 효과가 작기 때문에 일반적으로 중첩되어 나타난다. 여기서 GRAMS 32 프로그램<sup>18</sup>을 이용하여 네 개의 가우스 성분으로 분해시킨 결과를 Fig. 1에서 점선으로 도시하였다. 보다 정확한 스펙트럼 분해를 위하여 전하이동 띠와 스핀-금지 전이에 의한 외부 띠의 기여를 보정해 주었다. 분해시킨 흡수 띠의 위치는 에너지 증가 순서로 18116, 20704, 25974, 30120 cm<sup>-1</sup>이었다. 리간드장 해석에서는 스핀-허용 전이에 해당하는 위치로서 이렇게 분해시킨 결과를 이용하는 것이 바람직하다.

**적외선 스펙트럼.** 적외선 분광법은 가름 착물의 이성질체에 대한 구조를 밝히는 데 효과적으로 이용될 수 있다.<sup>14</sup> 이것은 착화합물의 입체 구조에서 금속 이온 주위에 결합된 리간드의 공간적 배치에 따라서 적외선 스펙트럼의 분리 정도와 피크의 수가 다르기 때문이다.<sup>18</sup> 이 분질에 대한 적외선 스펙트럼의 특성 띠와 이성질체의 배칭에 관한 연구 결과는 이미 보고된 바가 있다.<sup>1</sup> 그러나 본 연구에서는 저온에서 들뜬 상태 스펙트럼을 측정할 경우에 전자전이가 몇 가지 진동 준위에 의한 띠를 수반하기 때문에 이들과 구분할 목적으로 적외선 스펙트럼을 활용하였다.

**방출 스펙트럼.** 바닥 상태에서 전자 상태가 갖는 진동 에너지의 준위는 적외선 스펙트럼과 방출 스펙트럼

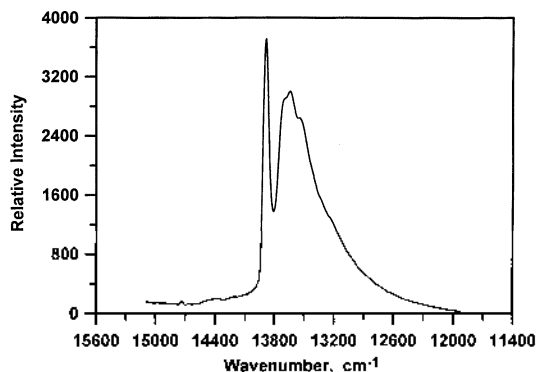


Fig. 2. The 77 K emission spectrum of *mer*-[Cr(dien)(glygly)]ClO<sub>4</sub> ( $\lambda_{exc}$  = 488 nm).

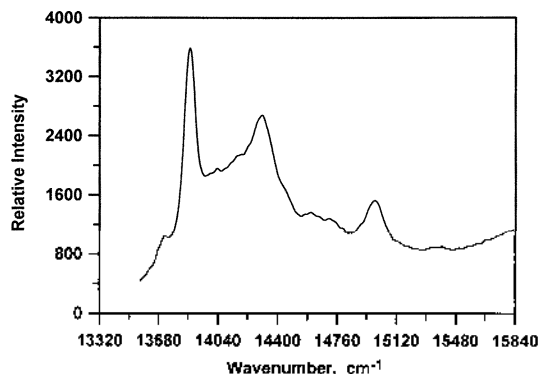


Fig. 3. The 77 K excitation spectrum of *mer*-[Cr(dien)(glygly)]ClO<sub>4</sub> ( $\lambda_{exc}$  = 750 nm).

Table 1. Vibrational frequencies from the 77 K emission and 298 K infrared spectra for *mer*-[Cr(dien)(glygly)]ClO<sub>4</sub>

Emission <sup>a</sup>	Infrared	Assignment
0 vs		R <sub>1</sub>
172 sh		Lattice vib.,
256 s		and Ring def.
	336 w	$\nu(\text{Cr-N}_i)$
373 m	380 m	$\nu(\text{Cr-O})$
487 sh	460 sh, 480 s	$\nu(\text{Cr-N}_i)$
573 w	522 s, 560 s	$\nu(\text{Cr-N}_i)$ · Ring def.
615 vw	624 vs	ClO <sub>4</sub>
668 w	680 w	
	730 s	
	825 w, 855 vw, 890 s	$\rho(\text{NH}_2)$
	915 s, 940 m	
	1005 s, 1040 vs	
	1085 vs, 1112 s, 1140 s	

<sup>a</sup>Data in cm<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>Measured from zero-phonon line at 13899 cm<sup>-1</sup>.

을 이용하여 결정할 수 있다. 77 K에서 측정된 *mer*-[Cr(dien)(glygly)]ClO<sub>4</sub>의 방출 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 관측된 스펙트럼 띠의 위치와 배정한 진동 구간을 적외선 스펙트럼에 관한 것과 관련시켜서 Table 1에 나타내었다.

방출스펙트럼의 경우에 13899 cm<sup>-1</sup>에서 강한 띠를 관측할 수 있는데, 이것을 최저 에너지를 갖는 zero-phonon line, R<sub>1</sub> 성분으로 배정할 수 있다. 왜냐하면 들뜬 상태 스펙트럼을 측정했을 때 13872 cm<sup>-1</sup>의 위치에서 가장 강한 세기의 띠가 관측되기 때문이다. Cr-N 신축 진동에 의한 띠는 487 cm<sup>-1</sup>에서 관측되었다. 왜냐하면 질소 원자가 배위된 Cr(III) 착물의 경우에는 이 근처의 영역에서 상대적으로 강한 띠가 관측되기 때문이다.<sup>20,23</sup>

다른 띠에 대한 일부 배정도 Table 1에 주어져 있다.

**들뜬 상태 스펙트럼.** 77 K에서 측정된 들뜬상태 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 관측된 띠의 위치와 배정한 결과는 Table 2에 제시하였다. 괄호 안에 나타내진 진동 구간의 값은  $\nu_1$ - $\nu_n$ 의 기본 진동수를 이용하여 계산한 것이다. 들뜬 상태 스펙트럼에서 관측되는 13872 cm<sup>-1</sup>의 아주 강한 띠는 방출 스펙트럼과 비교해 볼 때 <sup>4</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>1</sup>E<sub>g</sub>(O<sub>h</sub>) 전이의 R 성분으로 쉽게 배정할 수 있다. 그리고 여기서부터 160 cm<sup>-1</sup> 떨어진 14032 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 강한 띠는 R<sub>2</sub> 성분을 알 수 있다. 즉, 들뜬 상태 스펙트럼에서 zero-phonon 띠는 두 성분으로 분리되었고 그 크기는 160 cm<sup>-1</sup>이었으며, 이것은 다른 Cr(III) 착물의 경우와 비교해 볼 수 있다. 이러한 zero-phonon 띠의 갈라짐은 K[Cr(glygly)]의 145 cm<sup>-1</sup>보다 다소 크지만, *mer*-[Cr(dpt)(progly)]ClO<sub>4</sub>의 332 cm<sup>-1</sup>보다<sup>22</sup>는 훨씬 작음을 알 수 있다. 이러한 차이는 리간드 사이의 입체 장애 효과와 금속-리간드 기하 구조에 의한 것으로 추정된다. Flint와 그의 공동 연구자들<sup>22</sup>을 단순 리간드장 이론으로는 이러한 유형의 착물에서 관측되는 100 cm<sup>-1</sup> 이상의 큰 갈라짐은 결코 재현할 수 없다고 결론을 내린 바 있다. 그 이유는 전자 상호간의 반발 효과를 구대칭형으로 동일하게 취급했기 때문에 생긴 결과이다. 그러나 최근에 와서는  $\pi$ -배도함수의 팽창 효과를 각각 다르게 고려해 줌으로써 이러한 문제를 해결할 수 있게 되었다. 나머지 다른 전자전이 성분의 위치를 찾아내는 것은 쉬지 않다. 왜냐하면 zero-phonon 띠인 <sup>1</sup>E<sub>g</sub>의 진동 구간과 이들이 서로 겹쳐질 수 있기 때문이다. R<sub>1</sub>으로부터 각각 437 cm<sup>-1</sup>, 836 cm<sup>-1</sup>, 1128 cm<sup>-1</sup> 떨어진 위치에서 나타나는 띠를 <sup>4</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(O<sub>h</sub>) 전이에

Table 2. Peak positions in the 77 K sharp-line excitation spectrum of mer-[Cr(dien)(glygly)]ClO<sub>4</sub>

$\bar{\nu}_{\text{exc}}=13360$	Assignment	(Calcd) <sup>a</sup>	Vibronic frequencies	Ground state frequencies <sup>c</sup>
0 vs	$R_1$		$\nu_1$ 182	172
160 m	$R_2$		$\nu_2$ 242	256
243 w	$R_1 + \nu_2$	(242)	$\nu_3$ 345	336
345 w	$R_1 + \nu_3$	(345)	$\nu_4$ 396	380
	$R_2 + \nu_1$	(342)	$\nu_5$ 483	487
400 sh	$R_2 + \nu_2$	(402)	$\nu_6$ 575	573
437 vs	$T_1$			
478 sh	$R_1 + \nu_5$	(483)		
502 vw	$R_2 + \nu_3$	(505)		
544 vw	$R_2 + \nu_4$	(556)		
577 sh	$R_1 + \nu_6$	(575)		
607 w	$T_1 + \nu_1$	(619)		
644 w	$R_2 + \nu_4$	(556)		
725 m	$R_2 + \nu_6$	(735)		
776 w	$T_1 + \nu_3$	(782)		
836 m	$T_2$			
919 w	$T_1 + \nu_5$	(920)		
1020 sh	$T_2 + \nu_1$	(1018)		
1128 vs	$T_3$			
1241 w	$T_2 + \nu_4$	(1232)		
1315 w	$T_3 + \nu_1$	(1310)		
1370 w	$T_3 + \nu_2$	(1370)		
1412 w	$T_3 + \nu_6$	(1411)		
1482 vw	$T_3 + \nu_3$	(1473)		
1520 m	$T_3 + \nu_4$	(1524)		
1620 w	$T_3 + \nu_5$	(1611)		

<sup>a</sup>Data in cm<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>Values in parentheses represent the calculated frequencies based on the vibrational modes listed.

<sup>c</sup>From the emission spectrum (Table 1).

해당하는  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  성분으로 배정하였다. 이들은 상대적인 세기가 강할 뿐만 아니라 모두 비슷한 진동구간을 갖고 있기 때문에 순수한 전자 전이의 성분으로 배정하였다. 한편 스핀-금지 전이 중에서 이들 보다 에너지가 높은  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}(O_h)$  전이에 해당하는 것은 Fig. 4에서 점선으로 나타난 것처럼 2계 도함수의 흡수 스펙트럼으로부터 21645, 20704, 20080 cm<sup>-1</sup>에서 관측할 수 있었다. 실은이지만 이 경우에는 각각의 성분으로 분해되어 나타남을 확인할 수 있었다.

**리간드장 해석.** mer-[Cr(dien)(glygly)]ClO<sub>4</sub>에서는 dien 리간드에 배워된 세 개의 N 원자와 glygly의 N, N, O 원자만 리간드장 퍼텐셜 효과에 기여하는 것으로 간주하였다. 이 화합물에 대한 구조가 알려져 있지 않으므로, 배워된 각 원자에 대한 좌표는 X-선 결정법에 의하여 구조가 밝혀진 유사 제인 mer-[Cr(dpt)(glygly)]ClO<sub>4</sub>로부터 구하였다.<sup>9</sup> Cr 이온을 원점에 두고, 나머지

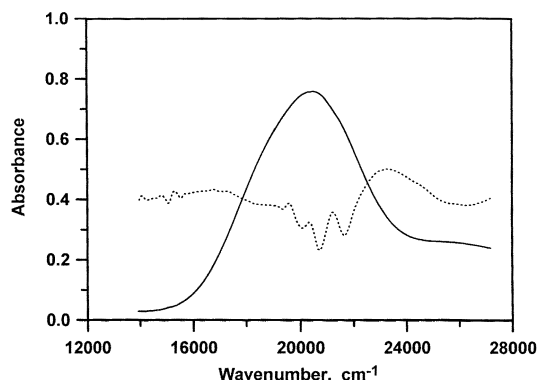


Fig. 4. Absorption spectrum (solid line) and second derivative (dotted line) of mer-[Cr(dien)(glygly)]ClO<sub>4</sub> in aqueous solution.

여섯 개의 배워된 원자는 세 좌표축 상에 최대한 가까이 위치하도록 최적화시켰다. 그리고 glygly의 N,와 O

원자는 비등방성 리간드의 특성을 포함시켰으며, 인접한 탄소 원자의 위치도 고려하였다. 이러한 각 리간드의 구극좌표를 이용하면  $d$ -궤도함수의 에너지 변화를 각점침범<sup>17</sup>으로 쉽게 표현할 수 있다.

$d^3$  전자 배치를 갖는 Cr(III) 이온의 경우에는 120 가지의 미시 상태가 가능하다. 이에 대응하는 120 가지의 기저 함수를 모두 고려하면 대칭성에 관계없이 어떤  $d^3$  궤도 함수도 이론적으로 취급할 수 있다. 120 행렬을 대각화<sup>26</sup>시키면 파동함수와 그에 대응하는 에너지를 계산할 수 있으며, 착물이 갖는 대칭성에 따라 에너지 준위의 축퇴도가 달라지게 된다. 이때 이용되는 파라미터는 전자간의 반발 작용을 기술하는 B와 C, 편극보정을 위한  $\alpha_r$ , 스핀-궤도 상호작용을 나타내는  $\zeta$ , 그리고 배위된  $N_a$ ,  $N_b$ , O 원자에 의한  $\sigma$ -및  $\pi$ -상호 작용을 나타내는  $e_\sigma(N_a)$ ,  $e_\sigma(N_b)$ ,  $e_\sigma(N_p)$ ,  $e_\sigma(O)$ ,  $e_\pi(O)$  등이다. 이때  $sp^3$  혼성 결합을 할 수 있는 dien과 glygly의  $N_a$  원자에 대한  $\pi$ -결합력은 무시한다.<sup>17</sup> 이러한 아홉 가지의 파라미터를 변화시키 가면서 120×120 행렬식으로부터 주어지는 에너지 중에서 관측된 12가지의 전이 에너지와 서로 편차가 최소가 되도록 최적화시킨다. 12가지의 실험 값은 5가지의  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ ,  ${}^2T_{1g}$ ; 성분, 3가지의  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  성분, 그리고, 4가지의  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ ,  ${}^1T_{2g}$ ; 성분 등이다. 총체적인 최소 값이 얻어질 수 있도록 초기 값을 여러 가지의 변수를 동시에 변화시키 가면서 반복하여 최적화시켰다.<sup>25</sup> 이러한 리간드장 해석의 최적화 과정은 AOMX 프로그램<sup>28</sup>을 이용하여 수행하였다. 최종적으로 구한 리간드장 파라미터값은  $e_\sigma(O)$ -8035+46,  $e_\pi(O)$ -1865+24,  $e_\sigma(N_p)$ -7522-35,  $e_\pi(N_p)$ -482+20,  $e_\sigma(N_a)$ -7065+32, B-707-8, C-2737-18  $cm^{-1}$  이었다. 나머지 두 파라미터인  $\alpha_r$ 와  $\zeta$ 는 고정시킨 값을 사용하였다. 이들을 이용하여 계산한 전이 에너지와 이 연구에서 관측한 전이 에너지를 Table 3에 함께 나타내었다. 이때 스핀-허용 전이에 해당되는 관측 값은 자유 스 성분으로 분해시켜서 구한 것을 사용하였다. 그리고 전자 상호간의 반발 작용에 기여하는  $\pi$ -궤도함수의 서로 다른 쌍 상호작용을 나타내는  $\tau$  파라미터<sup>29</sup>의 값은 0.993일 때 관측된 띠의 갈라짐을 가장 잘 재현할 수 있었다. 이들을 이용하여 계산한 전이 에너지와 이 연구에서 관측한 전이 에너지를 Table 3에 함께 나타내었다. 이 착물의  $d$ -궤도함수에 대한 상대적 에너지 순서는:  $xy$  ( $126 cm^{-1}$ ),  $xz$  ( $876 cm^{-1}$ ),  $yz$  ( $1163 cm^{-1}$ ),  $x^2-y^2$  ( $19581 cm^{-1}$ ),  $z^2$  ( $21893 cm^{-1}$ ) 이었다. 정교한 리간드장 해석에서 구한

Table 3. Experimental and calculated electronic transition energies for  $mer$ -[Cr(dien)(glygly)]ClO.

State( $O_h$ )	Exptl	Calcd <sup>b</sup>
${}^3E_g$	13872	13931
	14032	14110
${}^3T_{1g}$	14309	14149
	14708	14334
	15000	14643
${}^3T_{2g}$	20080	20896
	20704	21382
	21645	21709
${}^1T_{2g}$	18166 <sup>c</sup>	18860
	20704 <sup>c</sup>	20753
${}^1T_{1g}$	25974 <sup>c</sup>	25927
	30120 <sup>c</sup>	27422

<sup>a</sup>Data in  $cm^{-1}$ . <sup>b</sup> $e_\sigma(O)$ -8035±46,  $e_\pi(O)$ -1865±24,  $e_\sigma(N_p)$ -7522±35,  $e_\pi(N_p)$ -482±20,  $e_\sigma(N_a)$ -7065±32, B-707±8, C-2737±18,  $\alpha_r$ -125 and  $\zeta$ -200(fixed).

<sup>c</sup>Obtained from the Gaussian component deconvolution.

$e_\sigma(N_a)$ 값 7065  $cm^{-1}$ 을 다른 아민들<sup>20-23</sup>의 값과 비교해 볼 수 있다. 여기서 dien과 glygly 리간드의  $N_a$  원자는 Cr(III) 이온에 강한  $\sigma$ -주개 성질을 갖고 있으나  $\pi$ -결합력은 무시된다. 그러나 glygly의  $N_a$ 는 강한  $\sigma$ -및 약한  $\pi$ -주개 성질을 갖고 있으며, 특히 glygly의 carboxyl oxygen(O) 리간드는 강한  $\sigma$ -및  $\pi$ -주개로 작용함을 확인할 수 있다. 이러한 AOM 파라미터들은 전이금속 착물의 입체화학적 특성과 리간드의 상대적 치환용이성을 추정하는데 이용할 수 있다. Racah 파라미터 B는 기체에 있는 자유 Cr(III) 이온의 77% 정도이며, 이로 부터 착물에서의 전자간 반발 상호작용은 자유 이온의 경우보다 더 약함을 알 수 있다. C/B의 비율은 3.38로서 일반 리간드장 이론에서 이 값을 약 4로 가정<sup>1</sup>한 것은 어느 정도 타당성이 있음을 알 수 있다.

## 결론

$mer$ -[Cr(dien)(glygly)]ClO의 가시선 흡수 및 들뜬 상태 스펙트럼을 분석하여 순수한 전자전이에 해당되는 12가지의 성분을 배정할 수 있었다. 이것을 현대 리간드장 이론으로 해석하여 화학적으로 유용한 다음과 같은 분광학적 파라미터, 즉  $e_\sigma(O)$ -8035+46,  $e_\pi(O)$ -1865+24,  $e_\sigma(N_p)$ -7522-35,  $e_\pi(N_p)$ -482-20,  $e_\sigma(N_a)$ -7065+32, B-707-8, C-2737+18  $cm^{-1}$ 를 얻을 수 있었다. 이때 나머지 두 파라미터인  $\alpha_r$ -125와  $\zeta$ -200  $cm^{-1}$

는 고정시킨 값을 사용하였다. 전자간 반발 파라미터 B는 자유 이온의 약 77% 정도로 감소됨을 알 수 있었다. 들뜬 상태 스펙트럼에서  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_g$  전이에 해당하는 zero-phonon 띠는  $160\text{ cm}^{-1}$ 로 분리되었다. 이러한 큰 갈라짐은  $\pi$ -결도함수의 서로 다른 팽창효과를 고려하는 현대 리간드장 이론에 의하여 세현될 수 있음을 증명하였다. 이 착물에서 세 자리 리간드인 dien과 glygly의  $sp^3$  혼성결합을 하고 있는 Na원자의 Cr(III) 이온에 대한  $\sigma$ -결합력은  $\nu(\text{N}_3) = 7065\text{ cm}^{-1}$  값으로 표준범위에 속하는 강한  $\sigma$ -결합을 하고 있지만 cyclam의 경우보다는 다소 약한 것으로 나타났다. 그리고 glygly의  $sp^3$  혼성결합을 하고 있는 N<sub>6</sub> 원자는 강한  $\sigma$ -빛 약한  $\pi$ -주개 성질을 가지고 있으며, 특히 carboxyl oxygen(O) 원자는 예상했던 대로 Cr(III) 이온에 강한  $\sigma$ -빛  $\pi$ -주개 성질을 갖고 있지만, 다른 아미노산 계열의 경우보다는 다소 약한 경향이 있다. 배치내 전자 전이를 포함시킬 경우에 혼잡된 배위 원자를 가진 착물의 경우에도 특별한 근사를 쓰지 않고 정교한 리간드장 파라미터를 모두 결정할 수 있었으며, 스핀-허용 전이만 고려해서 구한 결과보다 더 정확성이 높을 것으로 짐작된다. 그리고 배치내 전자 전이를 포함하는 현대 리간드장 해석에서는 단순히 여섯 개의 리간드가 좌표축 상에 위치한다고 가정하기보다는 유사 기하구조를 이용하는 것이 더 바람직하다고 생각된다. 이와 같이 결정한 분광학 파라미터는 착물의 치환 반응에서 나타나는 입체화학적 특성이나 반응성을 이론적으로 규명하는 데에 활용<sup>30)</sup>될 수 있을 것으로 기대된다.

## 인 용 문 헌

- Choi, J. H.; Hong, Y. P.; Park, Y. C.; Lee, S. H.; Ryoo, K. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, 22, 107.
- Murdoch, C. M.; Cooper, M. K.; Hambley, T. W.; Hunter, W. N.; Freeman, H. C. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1986**, 1329.
- Subramaniam, V.; Lee, K. W.; Garvey, R. G.; Hoggard, P. E. *Polyhedron* **1988**, 7, 523.
- Subramaniam, V.; Hoggard, P. E. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 155, 161.
- Choi, J. H.; Hoggard, P. E. *Polyhedron* **1992**, 11, 2399.
- Subramaniam, V. Ph.D. Thesis, North Dakota State University, 1989.
- Choi, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, 20, 436.
- Subramaniam, V.; Lee, K. W.; Hoggard, P. E. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 216, 155.
- Choi, J. H.; Suh, I. H.; Kwak, S. H. *Acta Cryst.* **1995**, C51, 1745.
- Hoggard, P. E. *Top. Curr. Chem.* **1994**, 171, 114.
- Choi, J. H. *J. Photosci.* **1996**, 3, 43.
- Choi, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1997**, 18, 819.
- Choi, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, 19, 575.
- Choi, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, 20, 81.
- Choi, J. H. *Chem. Phys.* **2000**, 256, 29.
- Choi, J. H. *Spectrochim. Acta* **2000**, 56A, 1653.
- Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd Ed., Elsevier: Amsterdam, 1984.
- GRAMS-32 V.5.21, Galactic Industries Corporation, Salem, NH 03079, USA.
- Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B*; 5th Ed., John Wiley & Sons: New York, 1997.
- Choi, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1993**, 14, 118.
- Choi, J. H.; Oh, I. G. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1993**, 14, 348.
- Choi, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, 15, 145.
- Choi, J. H.; Oh, I. G. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1997**, 18, 23.
- Choi, J. H.; Hong, Y. P.; Park, Y. C. *Spectrochim. Acta* **2001**, in press.
- Flint, C. D.; Matthews, A. P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, **1973**, 69, 419.
- Smith, B. T.; Boyle, J. M.; Dongarra, J. J.; Garbow, B. S.; Ikebe, Y.; Klema, V. C.; Moler, C. B. *Matrix Eigen-system Routines-FISPACK Guide*; Springer-Verlag: Berlin, 1976.
- Kuester, J. L.; Mize, J. H. *Optimization Techniques with Fortran*; McGraw-Hill: New York, 1973.
- Adamsky, H. AOMX Program, Univ. of Dusseldorf, Germany, 1996.
- Schmidtke, H. H.; Adamsky, H.; Schönherr, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 59.
- Vanquickenbome, L. G.; Ceulemans, A. *Coord. Chem. Rev.* **1983**, 48, 157.