

Cu(II) 촉물의 金屬-리간드 사이의 結合에너지와 실측 리간드化熱과의 相關性

宋寧大 · 崔千謙 · 朴炳珏*

嶺南大學校 理科大學 化學科

(1991. 8. 29 접수)

Correlation Between Bond Energy of Metal-Ligand and Observed Heat of Ligation of Cu(II) Complexes

Young-Dae Song, Chen-Ho Choi, and Byung-Kak Park*

Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

(Received August 29, 1991)

要 著. Cu(II) 이온에 여러가지 리간드를 配位시켜 擴張分子軌道函數(EHMO)法으로 量子化學的 量을 얻어 實驗的 事實과 比較 檢討하였다. 즉, 平面四角形인 $[Cu(H_2O)_{4-x}(NH_3)_x]^{2+}$ ($X=0, 1, 2, \dots, 4$)에서 NH_3 分子가 H_2O 分子와 段階的으로 置換될 때에 따른 結合에너지 및 알짜電荷의 關係에서 強한 리간드가 配位될수록 Cu^{2+} 의 알짜電荷 값이 減少함을 알 수 있었다. 또한 八面體인 $[Cu(H_2O)_{6-x}(NH_3)_x]^{2+}$ ($X=0, 1, 2, \dots, 6$)에서 NH_3 分子가 H_2O 分子와 段階的으로 置換될 때에 따른 實測 리간드化熱이 MO 理論으로 計算한 結合에너지와 好은 並行性이 나타나서 해리에너지로부터 리간드化熱을 理論的으로 豫測할 수 있는 $\Delta H = 0.1194 E_{diss} + 0.4718$ 인 理論式을 얻었다.

ABSTRACT. The correlation was investigated between the observed heat of ligation and calculated bond energy for square planar and octahedral Cu(II) complexes by EHMO (Extended Hückel Molecular Orbital) method. It was found that net charge of Cu^{2+} ion of both square planar $[Cu(H_2O)_{4-x}(NH_3)_x]^{2+}$ ($X=0, 1, 2, \dots, 4$) and octahedral $[Cu(H_2O)_{6-x}(NH_3)_x]^{2+}$ complexes ($X=0, 1, 2, \dots, 6$) is decreased with substituting NH_3 for H_2O molecule. It was found that a good relationship exists between the observed heat of ligation and the calculated bond energy. From this fact, we can obtain a linear equation $\Delta H = 0.1194 E_{diss} + 0.4718$, theoretical equation.

서 론

Cu(II) 錯物에 대한 $d-d$ 전이의 特性에 의한 スペ트라의 解釋, 立體化學的 구조 등에 관한 연구 보고¹는 많으나 水和에너지 및 리간드和熱 등의 실험 및 理論的 연구 보고는 흔하지 않다.

George²와 Orgel³은 結晶場安定化에너지와 水和 엔탈피 및 格子에너지와 結晶場安定化에너지, 리간드化熱 사이의 相關性을 d 電子의 數에 따라 說明하였다. 또한 Figgis 등⁴은 $\langle M(H_2O)_6 \rangle^{2+} + 6L \xrightarrow{\Delta H} [ML_6]^{2+} + 6H_2O$ 系에서 中心 金屬, M의 이온 半徑이 작을 수록 리간드化熱(ΔH)이 증가해서 리간드화

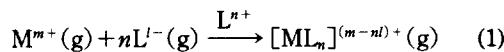
열과 결정장안정화에너지가 직선관계식이 나타남을 보고하였다. 結晶場安定化에너지란 正八面體에서는 t_{2g} 와 e_g 궤도로 분리되며 t_{2g} 에 전자 한 개가 채워지면 $4D_q$ 만큼 安定化되며 e_g 궤도에 채워지면 $6D_q$ 만큼 불안정화 된다. 따라서 弱場의 錯物 즉, 높은 스픬 錯物에 있어서 4개의 電子가 d 궤도에 들어가면 結晶場安定化에너지(C.F.S.E.)는 $(3 \times 4D_q) - (1 \times 6D_q) = 6D_q$ 가 된다. Elliot와 Hathaway⁵는 일그러진 八面體型 $[Cu(NH_3)_6]X_2$ 錯物에 대한 d 궤도의 에너지가 $d_{x^2-y^2} > d_{z^2} > d_{xy} > d_{xz}, d_{yz}$ 의 순서임을 보고하였다.

Roos⁶는 ZDO(Zero Differential Overlap) 近似를 가진 PPP(Pariser-Parr-Pople)의 方法으로 일그러진 八面體인 Cu(II)錯物의 $d-d$ 轉移에너지가 實驗 값과 잘一致함을 보고한 바 있다. 그 후 Shupack 등⁷은 半經驗的(Semi-empirical) 分子軌道函數 SCCC(Self Consistent Charge and Configuration) 方法에 의한 $d-d$ 轉移에너지가 實驗값과 잘一致함을 보고하였다. Cotton 등⁸은 Cu(II)와 Ni(II)이온에 비스(β -케토엔올산)을 배위시켜 확장분자궤도함수법으로 상대적인 일전자에너지가 $d_{xy} > d_{z^2} > d_{xz} > d_{yz} > d_{xy}$ 순으로 됨을 밝혔다. 그러나 리간드화熱을理論적으로 취급한 報告는 거의 없는 實情이다.

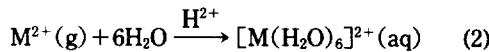
따라서 本 研究에서는 Cu(II)이온에 여러 가지 리간드를 配位시켜 擴張分子軌道函數法(EHMO)으로 量子化學의 量을 얻어 實驗의 사실과 比較検討하고자 한다. 즉, 四角平面體인 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ ($X=0, 1, 2, \dots, 4$)에서 H_2O 分子 대신 NH_3 분자가 段階의으로 置換될 때에 따른 結合에너지 및 알짜電荷와 리간드場 理論의 關係를 調査하고, 八面體인 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ ($X=0, 1, 2, \dots, 6$)에서 H_2O 分子 대신 NH_3 분자가 段階의으로 置換될 때에 따른 實測 리간드화熱(ΔH)과 MO理論으로 計算한 結合에너지와의 相關性 與否를 調査하였다. 그리고 Cu(II) 촉물인 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(X)_2]^{n+}$ ($X=\text{SCN}^-$, NO_2^- , H_2O , NH_3 , CN^- , Cl^- , Br^- , I^- , X =中성이온; $n=2$, X =음이온; $n=0$)錯物을 X선 자료⁹를 이용하여 擴張分子軌道函數法에 의해 계산된 이들 촉물의 중심금속과 리간드 사이의 결합에너지로부터 리간드화熱(ΔH)을 理論적으로豫測하고자 한다.

理論 및 計算

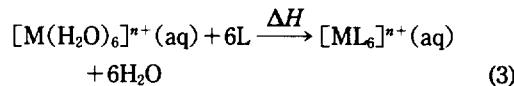
리간드화열. 여러가지 리간드가 배위된 電荷를 둔 金屬이온에 대한 反應의 一般例는 다음과 같이 表現된다¹⁰.



여기서 L^{l+} 은 리간드화熱이고 m , n , l 은 상수이다. 金屬 2價 이온에 6개의 H_2O 分子가 配位될 때의 水和熱에 대한 정의는

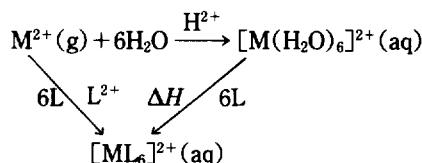


로 表現된다. 여기서 H^{2+} 는 金屬 2價 이온에 대한 水和熱이다. 反應熱에 대한 정의는



이다. 여기서 ΔH 는 反應熱이다.

따라서 金屬 2價 이온에 대한 水和熱(H^{2+}), 反應熱(ΔH), 리간드화熱(L^{2+})은 다음과 같이 정의된다.



그리므로 리간드화熱, L^{2+} 은 Hess의 법칙에서

$$\text{L}^{2+} = \text{H}^{2+} + \Delta H \quad (4)$$

가 되며 여기서 水和熱이 매우 작으므로($\text{H}^{2+} \ll \Delta H$) 리간드화熱은 다음과 같이 정의된다.

$$\text{L}^{2+} = \Delta H \quad (5)$$

확장분자궤도함수법. 전보¹¹에 사용한 확장분자궤도함수법을 이용하여 본 연구에 필요한 양자화학적양을 계산하였다. 즉, 金屬錯物의 全體에너지는

$$\text{Total Energy} = 2 \sum_j \epsilon_j \quad (6)$$

이다.

錯物의 각 原子의 알짜電荷($Q_M\alpha$)는

$$Q_M\alpha = \sum_a^{\infty} 2C_M\alpha \sum_L C_L\alpha S_{ML} \quad (7)$$

와 같다. 여기서 $M=\text{Cu}, \text{N}, \text{Cl}$ 등은 原子를 뜻하며 \sum_a^{∞} 는 全占有軌道에 대하여 總合한다는 뜻이며, 總合한다는 뜻이며, \sum_L 은 M 원자와相互作用하고 있는 原子軌道에 대해 모두 총합한다는 뜻이다. 그리고 中心金屬의 다섯 개의 d 軌道의 에너지 분할 ϵ_{MM} 는, 식 (8)로 표시할 수 있다.

$$\epsilon_{MM} = \sum_{\alpha}^{occ} n\alpha C_M a \sum_L C_L a S_{ML} H_{MM} \quad (8)$$

여기서 M 는 $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} 軌道를 뜻하며, $C_M a$ 및 $C_L a$ 는 α 점유체도의 금속과 리간드의 고유벡터이다. 또 S_{ML} 는 금속과 리간드의 중첩적분이고 H_{MM} 은 d 체도들의 쿠롱적분이다. ϵ_{MM} 은 결��場理論에서 에너지분할 값에 해당한다. 또한 금속과 리간드들 사이의 전자에너지의 총합이 전술한 리간드화열의 정의에 비추어볼 때 이들 양자사이에 상호관련이 있을 것으로 기대된다. 따라서 금속과 한개의 리간드 사이의 전자에너지는

$$\epsilon_{ML} = 2 \sum_{\alpha}^{occ} n\alpha C_M a C_L a [H_{ML} - 1/2 S_{ML} (H_{MM} + H_{LL})] \quad (9)$$

이며 평면사각형 혹은 팔면체형 착물에 대한 총합의 전자에너지는

$$E_{ML} = \sum_{i=1}^n i \epsilon_{ML} \quad (10)$$

이다. (9)식에서 \sum_{α}^{occ} 는 α 개의 에너지 준위의 점유체도에 대하여 총합하라는 뜻이고 $n\alpha$ 는 α 에너지 준위에 있는 전자수이다. $C_M a$ 및 $C_L a$ 는 각각 α 에너지 준위에 있는 금속과 리간드의 고유벡터이다.

(10)식의 $\sum_{i=1}^n$ 는 평면사각형의 경우는 $n=4$ 이며 팔면체형의 경우는 $n=6$ 까지의 리간드 사이의 에너지 총합을 뜻한다.

결과 및 고찰

前述한 理論과 計算에 依하여 Cu(II)錯物의 量子化學的 量을 얻었다. 즉, 각 原子의 알짜電荷, Cu-

O 사이의 Cu-N 사이의 결합에너지 E_{Cu-O} 와 E_{Cu-N} , $d_{x^2-y^2}$ 와 d_{xy} 사이의 에너지분할값인 Δ_{sp} , 그리고 각 착물의 전체에너지 값을 Fig. 1에 나타낸 $[Cu(H_2O)_{4-x}(NH_3)_x]^{2+}$ 착물의 양자화학적 양을 명백히하기 위하여 Table 1에 총괄하였다.

Table 1에서 보면 H_2O 分子 대신 NH_3 分子가 置換됨에 따라 中心金屬인 Cu^{2+} 이온의 알짜電荷 값이 減少되었다. 즉, $[Cu(H_2O)_4]^{2+} > [Cu(H_2O)_3(NH_3)]^{2+} > trans-[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+} > cis-[Cu$

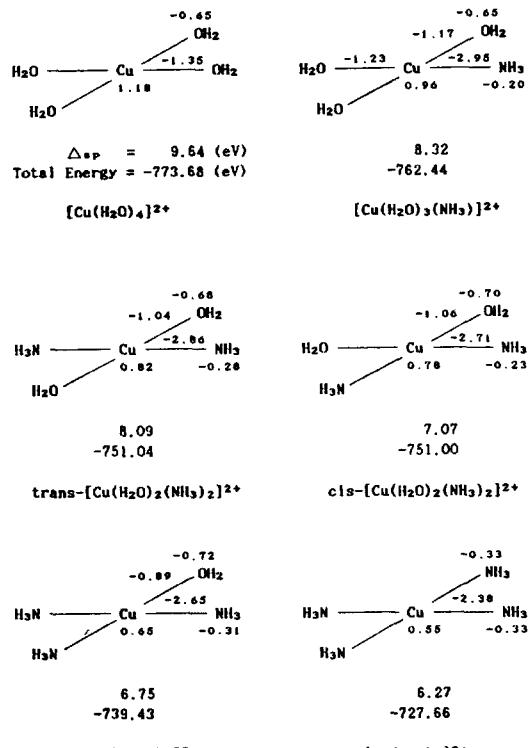


Fig. 1. Net charge, bond energy, Δ_{sp} , and total energy of $[Cu(H_2O)_{4-x}(NH_3)_x]^{2+}$ complexes.

Table 1. The calculated values of $[Cu(H_2O)_{4-x}(NH_3)_x]^{2+}$ complexes

Complexes	E_{Cu-O} (eV)	E_{Cu-N} (eV)	E_{ML} (eV)	Δ_{sp} (eV)	$Q_{Cu^{2+}}$ (eV)
$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	-1.35		-5.40	9.64	1.18
$[Cu(H_2O)_3(NH_3)]^{2+}$	-1.23	-2.95	-6.59	8.32	0.92
$trans-[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$	-1.04	-2.86	-7.80	8.09	0.82
$cis-[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$	-1.06	-2.71	-7.54	7.07	0.78
$[Cu(H_2O)(NH_3)_3]^{2+}$	-0.89	-2.65	-8.84	6.75	0.65
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$		-2.38	-9.52	6.27	0.55

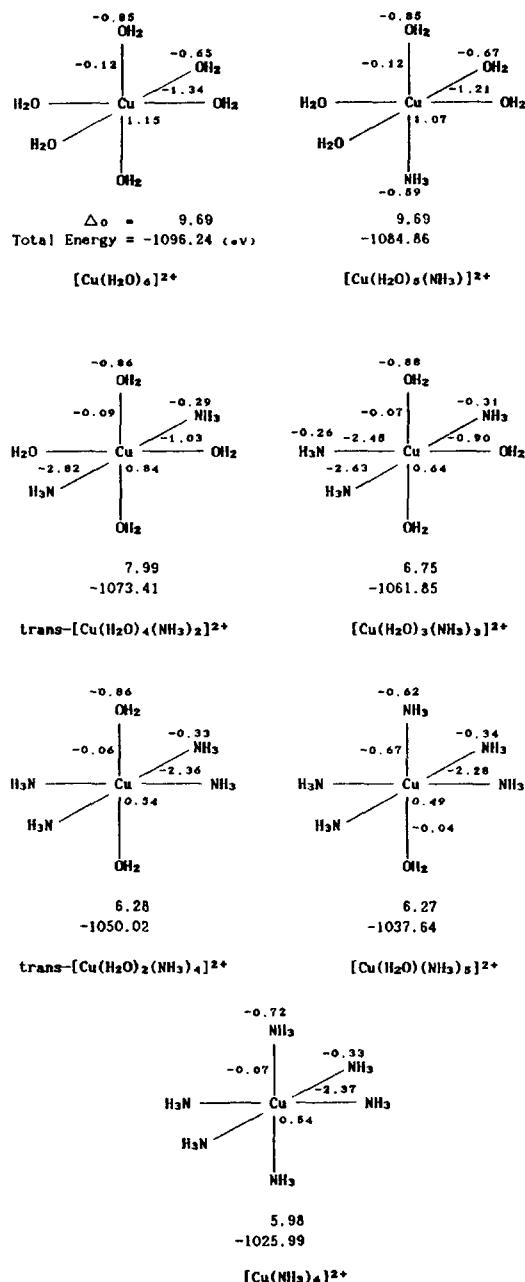


Fig. 2. Net charge, bond energy, Δ_0 , and total energy of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ complexes.

$(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+} > [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]^{2+} > [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ 順으로 減少되었다. 이것은 H_2O 分子가 NH_3 分子로 置換됨에 따라 더 强한 리간드가 配位됨에 따라 電子雙을 中心金屬에 더 强하게 밀어

주므로 中心金屬인 Cu^{2+} 이온의 알짜電荷 값이 줄어든다고 생각된다. 또한 總結合에너지(E_{ML})도 NH_3 分子數가 增加함에 따라 增加하였다. 이것은 强한 리간드로 置換됨에 따라서 結合強度가 增加함을 의미한다.

팔면체 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ 錯物에서 Cu^{2+} 이온의 알짜電荷, 中心金屬인 Cu(II)와 각 리간드사이의 結合에너지(e_{ML}), $\Delta_0(d_{x^2-y^2} \leftrightarrow d_{xy})$ 및 全體에너지지를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 八面體型 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ 錯物의 확장분자계도법에 의한 여러가지 計算값을 Table 2에 總括하였다.

Table 2를 살펴보면 八面體型 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ 錯物에서 H_2O 分子 대신 NH_3 分子가 置換됨에 따라 Cu^{2+} 이온의 알짜電荷가 減少하였다. 즉, 5개의 NH_3 分子가 配位되었을 때까지 減少하다가 6번째 NH_3 分子가 置換될 때 오히려 약간增加하였다. 이것은 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ 錯物에서와 거의 같은 様相을 보이나, 6번째 NH_3 分子가 置換될 때에 減少하는 것은 Jahn-Teller 효과에 의해서 Cu(II) 錯物이 일그러진 八面體가 된다는 Fig-gis의 이론¹⁰과 一致하고 있다.

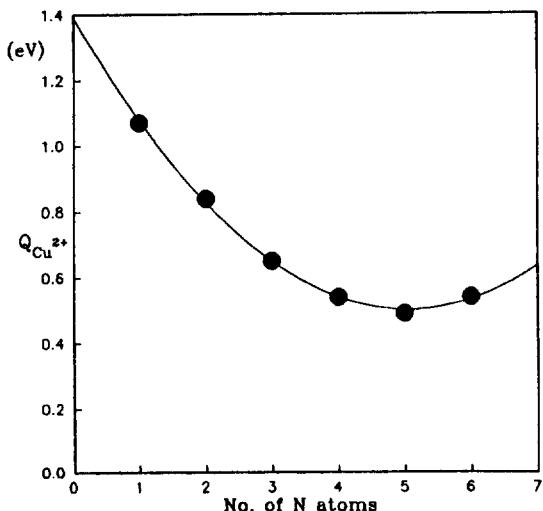
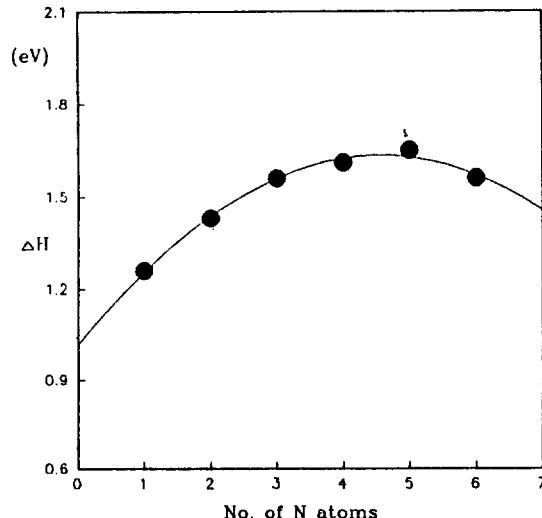
환원하면, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 치물의 平面四角型에서 Z-축으로, NH_3 두 分子가 配位될 때가 NH_3 한 分子와 H_2O 한 分子가 配位될 때 보다 더 일그러진다고 생각할 수 있다. 즉, 더 强한 리간드가 더 强하게 일그러짐을 의미한다. 이때 리간드장 이론에 의하면 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ 錯物에서 NH_3 分子가 6개 배위될 때가 가장 안정하여야 하나 NH_3 分子가 5개 配位되고 Z축상으로 H_2O 한 分子가 配位될 때가 가장 안정하게 나타난 것은 Jahn-Teller 효과에 의한 Cu(II) 錯物의 일그러짐을 알 수가 있었다.

또한 NH_3 分子數에 따른 Cu^{2+} 이온의 알짜電荷와의 관계를 Fig. 3에 나타내었다.

八面體型 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ 錯物에서 中心金屬인 Cu^{2+} 이온의 $d-d$ 轉移에너지에는 $3d_{x^2-y^2}$ 궤도와 $3d_{xy}$ 궤도 사이의 에너지차 즉, Δ_0 값이 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+} > \text{trans-}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+} > [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+} > \text{trans-}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+} > [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+} > [\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 順으로 나타

Table 2. The calculated values of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ complexes

Complexes	ΔH_{obs} (eV)	$E_{\text{Cu}-\text{O}}$ (eV)	$E_{\text{Cu}-\text{N}}$ (eV)	E_{ML} (eV)	Δ_0 (eV)	$Q_{\text{Cu}^{2+}}$ (eV)
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1.09	-1.34		-5.60	9.69	1.15
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+}$	1.26	-1.21	-1.11	-6.31	9.69	1.07
<i>trans</i> - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	1.43	-1.03	-2.82	-7.84	7.99	0.84
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	1.56	-0.90	-2.63	-8.69	6.75	0.65
<i>trans</i> - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	1.61	-0.06	-2.36	-9.56	6.28	0.54
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	1.65	-0.04	-2.28	-9.83	6.27	0.49
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	1.56		-2.37	-9.62	5.98	0.54

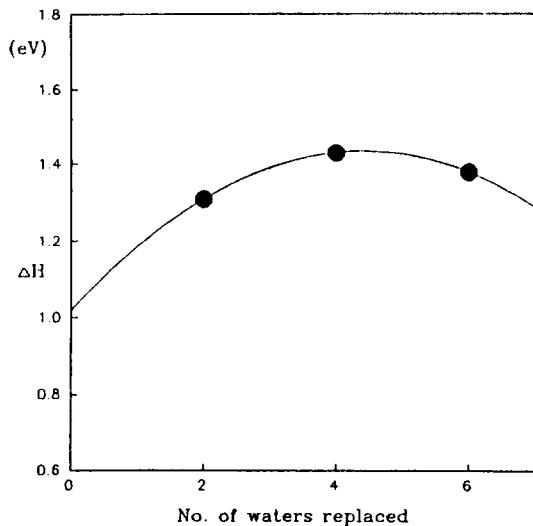
Fig. 3. Relation between net charge of Cu^{2+} ion and number of N atom for $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ complexes.Fig. 4. ΔH for the reaction, for the Copper $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + (6)L''^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{L}_6)]^{(2-m)+} + 6\text{H}_2\text{O}$.Table 3. Observed ΔH , total bond energy and total dissociation energy for $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ complexes

Complexes	ΔH_{obs} (eV)	E_{ML} (eV)	E_{diss} (eV)
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1.09	-5.60	5.60
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+}$	1.26	-6.31	6.31
<i>trans</i> - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	1.43	-7.84	7.84
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	1.56	-8.69	8.69
<i>trans</i> - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	1.61	-9.56	9.56
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	1.65	-9.83	9.83
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	1.56	-9.62	9.62

났다. 이것은 H_2O 분자보다 더 强한 리간드인 NH_3 分子가 配位됨에 따라 더 일그러진 八面體로 됨을

의미한다.

그리고 Cu^{2+} 이온과 H_2O 分子 사이의 結合 에너지는 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} > [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+} > \text{i}[\text{trans}-[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+} > [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+} > \text{i}[\text{trans}-[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+} > [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+} > [\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 順으로 나타나서 H_2O 分子보다 더 强한 리간드인 NH_3 分子가 配位됨에 따라 남아 있는 H_2O 리간드도 상대적으로 더 强한 結合을 하는 것으로 나타났다. 總結合에너지(E_{ML})는 總解離에너지(E_{diss})와는 절대치는 같고 부호만 다르다. 이를 값과 實測 리간드化熱(ΔH)의 값들을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 결합에너지는 리간드화열의 실측치 ΔH 와 직선성이 있음을 알 수 있다.

Fig. 5. ΔH for the reaction, for the Copper $[Cu(H_2O)_6]^{2+} + n(2L)^{m-} \rightleftharpoons [Cu(L_{2n})(H_2O)_{6-2n}]^{(2-nm)+} + nH_2O$.

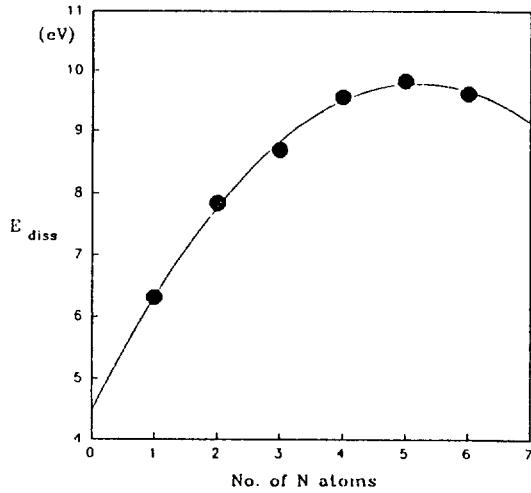
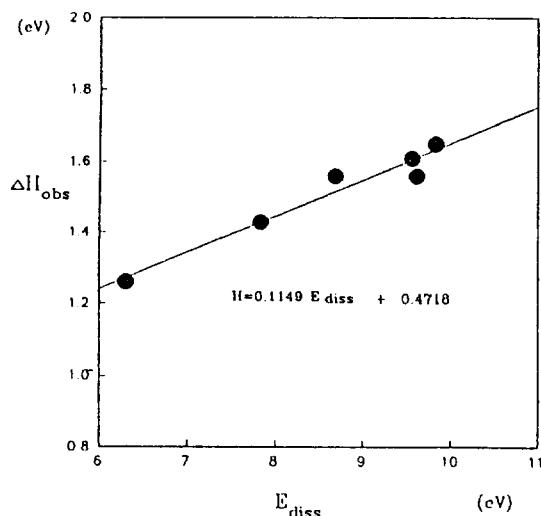
八面體型 $[Cu(H_2O)_{6-x}(NH_3)_x]^{2+}$ 錯物에서 NH_3 分子의 置換 數에 따른 實測 리간드化熱(ΔH) 사이의 關係를 Fig. 4와 5에 나타내었다.

Fig. 4에서는 H_2O 한 分子 대신 NH_3 한 分子씩置換됨에 따른 實測 리간드化熱이고 Fig. 5에서는 H_2O 두 分子 대신 NH_3 두 分子 씩置換됨에 따른 實測 리간드화熱에 대한 값이다.

여기서 實測 리간드化熱은 5번째 NH_3 分子가配位될 때까지는 增加하다가, 6번째 NH_3 分子가配位될 때에 다소 減少하였다. 이런 양상은 Cu^{2+} 의 알짜전하와 질소수와의 관계와 비슷하다. 이것은 리간드장의 강도가 금속의 알짜전하와 해리에너지에 동일하게 관계한다는 것을 뜻한다.

Fig. 4와 5는 질소수에 대한 실측 리간드화열의 변화를 나타내었고, Fig. 6은 $[Cu(H_2O)_{6-x}(NH_3)_x]^{2+}$ 치물에서 질소수에 따른 이론적인 총해리에너지값의 관계를 나타낸다.

Fig. 4~6 사이에는 동일한 양상으로 질소수 5개까지는 증가하다가 6번째 감소하고 있다. 따라서 실측 리간드화열(ΔH)과 이론적인 총해리에너지 사이의 직선성이 있을 것이라는 것을 추측할 수 있다. 그래서 실측 리간드화열(ΔH)과 이론적인 총해리에너지 사이의 상관성을 알기 위하여 최소자승법으로 일차방정식을 얻었다(Fig. 7).

Fig. 6. Relation between dissociation energy and number of N atoms of $[Cu(H_2O)_{6-x}(NH_3)_x]^{2+}$ complexes.Fig. 7. Relation between observed ΔH and calculated dissociation energy for $[Cu(H_2O)_{6-x}(NH_3)_x]^{2+}$ complexes.

그 일차식은 $\Delta H = 0.1149 E_{diss} + 0.4718$ 이다.

이 때의 상관계수 값이 0.98인 좋은 직선식을 얻었다. 따라서 결론적으로 말하면 리간드화열(ΔH)은 리간드장의 강도에 관계되는 금속의 알짜전하와 해리에너지 즉, 금속과 리간드 사이의 총결합에너지와 상관성이 있음을 알았다. 따라서 Cu(II) 치물인 trans-[Cu(NH₃)₄(X)₂] ($X = SCN^-$, NO_2^- , NH_3 , H_2O , CN^- , Cl^- , Br^- , I^-)의 MO 이론에서 얻은 해

Table 4. The calculated values of trans-[Cu(NH₃)₄(X)₂]ⁿ⁺ complexes

Complexes	ΔH_{pd} (eV)	E_{Cu-X} (eV)	E_{Cu-N} (eV)	E_{ML} (eV)	$\Delta_1(d_{x^2-y^2} \leftrightarrow d_{z^2})$ (eV)
[Cu(NH ₃) ₄ (CN) ₂]	1.88	-0.18	-2.86	-11.80	5.76
[Cu(NH ₃) ₄ (NO ₂) ²⁻]	1.66	-0.34	-2.31	-9.92	5.83
[Cu(NH ₃) ₄ (NH ₃) ₂] ²⁺	1.60	-0.07	-2.32	-9.42	5.75
[Cu(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] ²⁺	1.59	-0.03	-2.33	-9.38	5.72
[Cu(NH ₃) ₄ Cl ₂]	1.59	-0.70	-1.99	-9.36	5.57
[Cu(NH ₃) ₄ Br ₂]	1.58	-0.18	-2.24	-9.32	5.75
[Cu(NH ₃) ₄ (SCN) ₂]	1.58	-0.43	-2.10	-9.26	5.47
[Cu(NH ₃) ₄ I ₂]	1.58	-0.08	-2.27	-9.24	5.77

리에너지로부터 리간드화열을 예측하였다. 계산된 값들을 Table 4에 나타내었다.

Table 4를 살펴보면 총결합에너지도 CN⁻>NO₂⁻>NH₃>H₂O>Cl⁻>Br⁻>SCN⁻>I⁻순으로 나타나서 리간드장 이론과도 잘 일치하였고, d 궤도의 에너지가 $d_{x^2-y^2} > d_{z^2} > d_{xy} > d_{xz}, d_{yz}$ 순으로 나타나서 Elliott와 Hathaway¹²의 실험적 사실과 잘 일치하였다. 이 때 $d_{x^2-y^2}$ 와 d_{z^2} 사이의 에너지 차이가 약 5.7 eV 정도로 나타나서 일그러진 팔면체임을 확인할 수 있었다.

결 론

Cu(II)의 四角平面體인 [Cu(H₂O)_{4-x}(NH₃)_x]²⁺錯物과 八面體인 [Cu(H₂O)_{6-x}(NH₃)_x]²⁺錯物에서 強한 리간드가 配位될수록 Cu²⁺ 이온의 알짜電荷값이 減少함을 알 수 있었다. 이것은 强한 리간드가 配位될수록 中心金屬인 Cu²⁺ 이온이 리간드로부터 더 强하게 電子雙을 받으므로 中心金屬의 알짜電荷값이 減少하는 것으로 사료된다. 이때 리간드장 이론에 의하면 [Cu(H₂O)_{6-x}(NH₃)_x]²⁺錯物에서 NH₃分子가 6개 배위될 때가 가장 안정하여야 하나 NH₃分子가 5개 配位되고 Z축상으로 H₂O 한 分子가 配位될 때가 가장 안정하게 나타난 것은 Jahn-Teller 효과에 의한 Cu(II)錯物의 일그러짐을 확인할 수가 있었다.

또한 일그러진 八面體 Cu(II)錯物에서 實測 리간드化熱과 MO計算에서 얻은 結合에너지 또는 解離에너지와의 關係에서 좋은 立行性이 나타남을 볼 수 있었다.

i) 結果에서 Cu(II)錯物의 結合에너지로부터 리간드化熱(ΔH)을 理論的으로 豫測할 수 있는 $\Delta H = 0.1194 E_{diss} + 0.4718$ 인 理論式을 얻었다. 즉, 총결합에너지로부터 Cu²⁺ 침물에 대한 리간드화열을 예측할 것으로 기대된다.

본 연구는 문교부 기초과학육성 연구비로 수행되었으며 당국에 감사드리는 바이다.

인 용 문 헌

1. (a) D. W. Smith, "Structure and Bonding", Vol. 12, p. 49, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, (1972); (b) B. J. Hathaway, *ibid*, Vol. 57, p. 55, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, (1985); (c) B. J. Hathaway, "Comprehensive Coordination Chemistry", Vol. 5, p. 533, G. Wilkinson, R. G. Gillard, and J. A. McCleverty Ed., Pergamon, Oxford, England, 1987.
2. P. George and D. S. McClure, *Prog. Inorg. Chem.*, 1, 381 (1959).
3. L. E. Orgel, "Introduction to Transition Metal Chemistry", p. 84, Methuen, U. S. A., 1960.
4. B. N. Figgis, "Introduction to Ligand Field", 2nd Ed., p. 74, Interscience Publishers, U. S. A., 1986.
5. H. Elliott and B. J. Hathaway, *Inorg. Chem.*, 5, 885 (1966).
6. (a) B. Roos, *Acta Chem. Scand.*, 20, 1673 (1966); (b) D. W. Smith, *Inorg. Chem.*, 5, 2236 (1966); (c) D. W. Smide, *J. Chem. Soc. (A)*, 2900 (1970), *ibid*, 1209 (1971).
7. (a) S. I. Shupack, *Inorg. Chem. Acta*, 1, 436 (1967);

- (b) H. B. Gray and C. J. Ballhausen, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 260 (1963).
8. F. A. Cotton, C. B. Harris, and J. J. Wise, *Inorg. Chem.*, **6**, 909 (1967).
9. (a) M. Bukovska and M. A. Porai-Koshits, *Zh. Strukr. khim.*, **7**, 712 (1961); (b) K. F. Tebbe and Z. Anorg, *Allg. Chem.*, **489**, 93 (1982); (c) Z. Koziskova, M. Dunaj-Jurco, and J. Gazo, *Chem. Zvesti.*, **38**, 583 (1984); (d) R. J. Deeth and M. Gerloch, *Inorg. Chem.*, **23**, 3853 (1984); (e) *ibid.*, **24**, 4490 (1985).
10. B. N. Figgis, "Introduction to Ligand Field", p. 87, Interscience Publishers, U. S. A., 1986.
11. B. K. Park and H. J. Yeo, *J. Kor. Chem. Soc.*, **29**, 348 (1985).
12. H. Elliott, B. J. Hathaway, and R. C. Slade, *Inorg. Chem.*, **5**, 669 (1986).