

정팔면체 [Co(III)-O₃N₃], 정사면체 [M(II)-O₂N₂] 및 정사각형
[M(II)-O₂N₂] 형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산
[M(II) = Ni(II) 또는 Cu(II)]

安 商 雲*

*전북대학교 문리과대학 화학과
호주 New South Wales 대학교 물리화학과

(1978. 4. 13 접수)

Calculation of the Dipole Moment for Octahedral [Co(III)-O₃N₃],
Tetrahedral [M(II)-O₂N₂] and Square Planar [M(II)-O₂N₂]
Type Complexes [M(II) = Ni(II) or Cu(II)]

Sangwoon Ahn*

*Department of Chemistry, Jeonbuk National University, Jeonju, Korea
Department of Physical Chemistry, University of New South Wales, Australia

(Received April 13, 1978)

요 약 : 정팔면체 [Co(III)-O₃N₃], 정사면체 [M(II)-O₂N₂] 및 정사각형 [M(II)-O₂N₂] 형태 착물의 쌍극자모멘트를 중심이온의 valence basis sets 와 리간드의 single basis 궤도함수(2p_z)를 사용하여 spherical harmonics 의 전개방법에 의하여 계산하였다. 이들 착물에 대하여 계산한 쌍극자모멘트의 값이 실험치와 일치하였다.

ABSTRACT. The dipole moments for octahedral [Co(III)-O₃N₃], tetrahedral [M(II)-O₂N₂] and square planar [M(II)-O₂N₂] types complexes are calculated by the expansion method for spherical harmonics using the valence basis sets for the central metal ion and the single basis set orbital (2p_z) for ligands.

The calculated dipole moments for these complexes are in agreement with the experimental values.

1. 서 론

Benzene 과 chloroform 및 ethylacetate 용액의 스 [Co(III)-N₃O₃] 형태 착물¹을 비롯하여 여러 종류의 Ni(II)-N₂O₂²⁻⁴ 및 [Cu(II)-N₂O₂] 형태 착물^{5,6}의 쌍극자모멘트가 측정되었으며, 비배위성 용매인 benzene 과 chloroform 용액에서 측정된 쌍극자모멘트의 값을 기초로하여 이들 착물의 기

하학적 구조를 설명하려고 하였다^{7,8}.

본 연구에서는 정팔면체 [Co(III)-N₃O₃] 형태 착물과 정사면체와 정사각형 [Ni(II)-N₂O₂] 및 [Cu(II)-N₂O₂] 형태 착물의 쌍극자모멘트를 이론적으로 계산하였고, 이 계산한 쌍극자모멘트값을 실험치와 비교하여 용액에서 이들 착물에 대한 가능한 구조를 제시하였다.

[Co(III)-N₃O₃], [Ni(II)-N₂O₂], 그리고 [Cu-

(II)-N₂O₂]형태 착물의 쌍극자모멘트를 계산하기 위하여 쌍극자모멘트를 핵분(nuclear part)와 전자분(electronic part)로 나누어 생각하였다.⁹

$$\mu = \mu_e + \mu_N \quad (1)$$

여기에서 $\mu_e = -e \sum_i \sum_j \sum_k C_{\mu i} C_{\nu j} \langle \phi_\mu | r | \phi_\nu \rangle$ 이고 $\mu_N = e \sum_i n_i R_i$ 이다.

이미 보고된 것처럼⁹ 이들 전이원소착물의 쌍극자모멘트를 계산하기 위하여 (1) 전이원소 착물에 있어서 리간드가 금속이온을 주위에 대칭으로 배열하고 있으므로 쌍극자모멘트의 핵분은 전이원소 착물의 쌍극자모멘트에 기여하지 않으며, (2) 금속이온과 직접결합한 리간드의 원자의 single basis set (2p_x) 원자궤도함수가 전이원소 착물의 분자궤도함수 형성에 크게 참여하며, (3) 금속이온의 원자궤도함수가 전이원소 착물의 σ 결합 분자궤도함수 형성에 참여하는 크기는 같다는 가정을 택하였다.

본 연구에 있어서 쌍극자모멘트의 행렬요소 및 overlap integral은 spherical harmonics의 전개방법^{10,11}을 사용하여 계산하였다.

[Co(III)-N₃O₃]형태 착물에 대한 Co(III)-O 및 Co(III)-N 결합길이는 금속이온과 산소 및 질소 원자의 공유결합길이의 합으로 취하였고¹² [M(II)-O₂N₂]형태 착물에 있어서 M(II)-O 및 M(II)-N 결합길이는 X-선회절값¹⁴을 택하였다.

2. 정팔면체 [Co(III)-N₃O₃]형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산

정팔면체 [Co(III)-N₂O₃]형태 착물이 Fig. 1에서처럼 시스배치를 가진다고 가정하면 σ 결합 분자궤도함수는 리간드가 제공하는 12개 전자에 의하여 채워진다.

$$\phi_\sigma(a_{1g}) = N_1 \{ C_M(4s) + \frac{1}{\sqrt{6}}(1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} [p_x^1 + 2p_x^2 + C2p_x^3 + C2p_x^4 + 2p_x^5 + C2p_x^6] \} \quad (2)$$

$$\phi_\sigma(d_x^2) = N_2 \{ C_M(3d_x^2) + \frac{1}{2\sqrt{3}}(1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} [2(2p_x^5) + 2C(2p_x^6) - 2p_x^1 - 2p_x^2 - C2p_x^3 - C2p_x^4] \} \quad (3)$$

$$\phi_\sigma(d_x^2 - y^2) = N_2 \{ C_M(3d_x^2 - y^2) + \frac{1}{2}(1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} [2p_x^1 - 2p_x^2 + C2p_x^3 - C2p_x^4] \} \quad (4)$$

$$\phi_\sigma(p_x) = N_3 \{ C_M(4p_x) + \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} [2p_x^1 - C2p_x^3] \} \quad (5)$$

$$\phi_\sigma(p_y) = N_3 \{ C_M(4p_y) + \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} [2p_x^2 - C2p_x^4] \} \quad (6)$$

$$\phi_\sigma(p_z) = N_3 \{ C_M(4p_z) + \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} [2p_x^5 - C2p_x^6] \} \quad (7)$$

정팔면체 착물에 대한 에너지준위도표⁹에 의하면 Co(III) 이온의 6개 전자는 비결합분자궤도함수(t_{2g})를 채우며 반결합궤도함수는 비어 있다고 가정하였다.

$$\phi_\sigma^*(a_{1g}) = N_1^* \{ (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}}(4s) - \frac{1}{\sqrt{6}}C_M [2p_x^1 + 2p_x^2 + C2p_x^3 + C2p_x^4 + 2p_x^5 + 2p_x^6] \} \quad (8)$$

$$\phi_\sigma^*(d_x^2) = N_2^* \{ (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}}(3d_x^2) - \frac{1}{2\sqrt{3}}C_M [2(2p_x^5) + 2C(2p_x^6) - 2p_x^1 - 2p_x^2 - C2p_x^3 - C2p_x^4] \} \quad (9)$$

$$\phi_\sigma^*(d_x^2 - y^2) = N_2^* \{ (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}}(3d_x^2 - y^2) - \frac{1}{2}C_M [2p_x^1 - 2p_x^2 + C2p_x^3 - C2p_x^4] \} \quad (10)$$

(10) CNDO/2 방법에 있어서 Fock matrix의 기본 방정식은 다음과 같이 쓸 수 있다¹³.

$$F_{\mu\nu} = -\frac{1}{2}(I_\mu + A_\nu) + [(p_{AA} - z_{AA}) - \frac{1}{2}(p_{\mu\mu} - 1)]r_{AA} + \sum_{A \neq B} (p_{BB} - z_B)r_{AB} \quad (11)$$

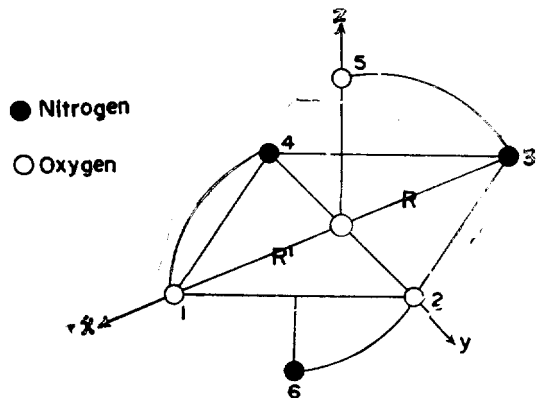


Fig. 1. The geometric structure for the cis and octahedral [Co(III)-N₃O₃] type complex.

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB} = \beta^{\circ}_{AB} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \quad (12)$$

여기에서 $-\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu})$ 는 원자궤도함수 μ 의 전기음성도이며 Mulliken의 전기음성도척도¹⁵와 밀접한 관계가 있다. 그리고,

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i C_{\mu i} C_{\nu i} \quad (13)$$

$$\gamma_{AB} = \iint \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}^*(2) (1/r_{12}) \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (14)$$

$$\beta_{AB} = \langle \phi_{\mu} | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A - V_B | \phi_{\nu} \rangle \quad (15)$$

여기에서 ϕ_{μ} 는 원자A, ϕ_{ν} 는 원자B에 위치한다. 그러나 Pople 및 Beveridge는 계산을 시작할 때 LCAO 계수는 다음의 행렬요소를 이용하여 얻을 수 있다고 보고하였다¹³.

$$F_{\sigma\sigma}^{\circ} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) \quad (16)$$

$$F_{\mu\nu}^{\circ} = \beta^{\circ}_{AB} S_{\mu\nu} \quad (17)$$

전이원소 착물의 쌍극자모멘트를 계산하는 데 SCF 파동함수를 사용할 수 없으므로 σ 결합 분자 궤도함수의 형성에 산소 및 질소원자의 single basis set 궤도함수($2p_x$)가 참여하는 크기의 차를 나타내기 위하여 사용한 계수 C 를 근사적으로 다음과 같이 정의하였다.

$$C = \frac{\text{질소원자 } 2p_x \text{ 궤도함수의 전기음성도}}{\text{산소원자 } 2p_x \text{ 궤도함수의 전기음성도}} \quad (18)$$

더욱더 근사적으로 기술하면 C 를 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$C = \frac{\text{질소원자의 전기음성도}}{\text{산소원자의 전기음성도}} = 0.8771^{20} \text{ 또는 } 0.8571^{21} \quad (19)$$

정팔면체 착물에 대한 좌표변환법을 적용하여 시스정팔면체 [Co(III)-N₃O₃]형태 착물의 쌍극자모멘트 행렬요소의 일반식을 유도하였다.

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\sigma}(a_{1g}) | z | \phi_{\sigma}(a_{1g}) \rangle &= N_1^2 \{ C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &[\langle 4s | z | 2p_x^5 \rangle - C \langle 4s | z | 2p_x^6 \rangle] \\ &+ \frac{1}{6} (1 - C_M) [R - C^2 R'] \} \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\sigma}(d_x^2) | z | \phi_{\sigma}(d_x^2) \rangle &= N_2^2 \{ C_M (1 - C^2)^{\frac{1}{2}} \\ &\frac{2}{\sqrt{3}} [\langle 3d_x^2 | z | 2p_x^5 \rangle - C \langle 3d_x^2 | z | 2p_x^6 \rangle] \\ &+ \frac{1}{3} (1 - C_M^2) [R - C^2 R'] \} \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\sigma}(p_x) | z | \phi_{\sigma}(p_x) \rangle &= N_3^2 \{ \sqrt{2} C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \\ &[\langle 4p_x | z | 2p_x^5 \rangle - C \langle 4p_x | z | 2p_x^6 \rangle] \\ &+ \frac{1}{2} (1 - C_M^2) [R - C^2 R'] \} \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\sigma}(a_{1g}) | x | \phi_{\sigma}(a_{1g}) \rangle &= N_1^2 \{ C_M (1 - C^2)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &[\langle 4s | x | 2p_x^1 \rangle - C \langle 4s | x | 2p_x^3 \rangle] \\ &+ \frac{1}{6} (1 - C_M^2) [R - C^2 R'] \} \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\sigma}(d_x^2) | x | \phi_{\sigma}(d_x^2) \rangle &= N_2^2 \{ C_M (1 - C^2)^{\frac{1}{2}} \\ &[\langle 3d_x^2 | x | 2p_x^1 \rangle - C \langle 3d_x^2 | x | 2p_x^3 \rangle] + \frac{1}{12} \\ &(1 - C_M^2) [R - C^2 R'] \} \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\sigma}(p_x) | x | \phi_{\sigma}(p_x) \rangle &= N_3^2 \{ \sqrt{2} C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \\ &[\langle 4p_x | x | 2p_x^1 \rangle - C \langle 4p_x | x | 2p_x^3 \rangle] \\ &+ \frac{1}{2} (1 - C_M^2) [R - C^2 R'] \} \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\sigma}(d_x^2 - y^2) | x | \phi_{\sigma}(d_x^2 - y^2) \rangle &= N_3^2 C_M (1 - C^2)^{\frac{1}{2}} \\ &[\langle 3d_x^2 - y^2 | x | 2p_x^1 \rangle - C \langle 3d_x^2 - y^2 | x | 2p_x^2 \rangle] \\ &+ \frac{1}{4} (1 - C_M^2) [R - C^2 R'] \} \end{aligned} \quad (26)$$

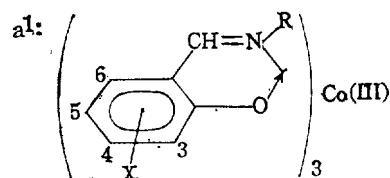
여기에서 R 및 R' 는 각각 Co(III)-O 및 Co(III)-N의 결합길이이며 N_j 는 규격화상수로서 Ballhausen¹⁵의 group overlap integral을 사용하여 얻은 다음 식으로부터 계산하였다.

$$\begin{aligned} N_1 &= \{ C_M^2 + \sqrt{6} C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} [\langle 4s | 2p_x^1 \rangle \\ &+ C \langle 4s | 2p_x^3 \rangle] + \frac{1}{2} (1 - C_M^2) (1 + C^2) \}^{-\frac{1}{2}} \\ N_2 &= \{ C_M^2 + \sqrt{3} C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} [\langle 3d_x^2 | 2p_x^1 \rangle \\ &+ C \langle 3d_x^2 | 2p_x^3 \rangle] + \frac{1}{2} (1 - C_M^2) (1 + C^2) \}^{-\frac{1}{2}} \\ N_3 &= \{ C_M^2 + \sqrt{2} C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} [\langle 4p_x | 2p_x^1 \rangle + C \\ &\langle 4p_x | 2p_x^3 \rangle] + \frac{1}{2} (1 - C_M^2) (1 + C^2) \}^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (27)$$

$C_M = 0.50$ 및 $C = 0.8571$ 을 택하였을 때 [Co(III)-N₃O₃]형태착물에 대하여 계산한 쌍극자모멘트 값을 Table 1에 기술하였다.

Table 1. The calculated dipole moments for the *cis* and *trans*[Co(III)-N₃O₃] type complex.

Type	C	C _M	[Co(III)-O] ^R	[Co(III)-N] ^{R'}	μ _x	μ _y	μ	Expl. values
<i>cis</i>	0.8571	0.50	1.89	1.91	2.964	2.168	4.264	3.70~6.27 ^a
<i>trans</i>	0.8571	0.50	1.89	1.91	0	2.163	2.163	



X	R	μ	X	R	μ
H	CH ₃	4.99	H	n-C ₅ H ₁₁	4.78
H	C ₂ H ₅	4.69	H	C ₆ H ₅	3.70
H	n-C ₃ H ₇	4.59	3-Cl	n-C ₃ H ₇	6.27
H	n-C ₄ H ₉	4.88	5-Cl	n-C ₃ H ₇	4.98

[Co(III)-N₃O₃]형태 착물이 트란스정팔면체 구조를 가졌다고 가정한다면 Fig. 1에 있어서 질소 및 산소원자의 위치가 트란스위치로 바뀌며 트란스정팔면체 착물의 쌍극자모멘트 행렬요소는 방정식 (20), (22) 및 (24)만을 제외하고 모두 영이 된다.

트란스정팔면체 착물에 대하여 계산한 쌍극자모멘트도 Table 1에 나타내었다.

3. 정사각형 [M(II)-O₂N₂]형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산 [M(II)=Ni(II) or Cu(II)]

정사각형 [M(II)-O₂N₂]형태 착물의 기하학적인 구조는 Fig. 2에 나타내었다. 정사각형 [M(II)-O₂N₂]형태 착물의 σ 결합궤도함수는 다음이 된다.

$$\phi_{\sigma}(a_{1g}) = N_1 \{C_M(4s + 3d_z^2) / \sqrt{2} + (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} [2p_x^1 + 2p_x^2 + C2p_x^3 + C2p_x^4]\} \quad (28)$$

$$\phi_{\sigma}(b_{1g}) = N_2 \{C_M(3d_x^2 - y^2) + (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} [2p_x^1 - 2p_x^2 + C2p_x^3 - C2p_x^4]\} \quad (29)$$

$$\phi_{\sigma}(p_z) = N_3 \{C_M(4p_z) + (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} / \sqrt{2}\}$$

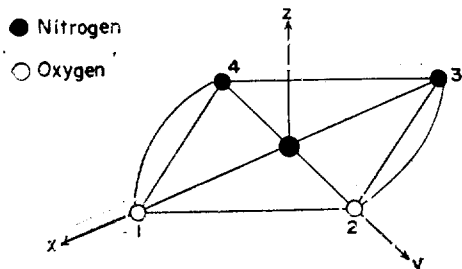


Fig. 2. The geometrical structure of a regular square planar complex.

$$\{2p_x^1 - C2p_x^3\} \quad (30)$$

$$\phi_{\sigma}(p_y) = N_3 \{C_M(4p_y) + (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} / \sqrt{2} [2p_x^2 - C2p_x^4]\} \quad (31)$$

$$\phi_{\sigma}^*(d_x^2) = N_2^* \{(1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} 3d_x^2 - \frac{1}{2} C_M [2p_x^1 + 2p_x^2 + C2p_x^3 + C2p_x^4]\} \quad (32)$$

$$\phi_{\sigma}^*(d_x^2 - y^2) = N_2^* \{(1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} 3d_x^2 - y^2 - \frac{1}{2} C_M [2p_x^1 - 2p_x^2 + C2p_x^3 - C2p_x^4]\} \quad (33)$$

여기에서 ϕ_{σ}^* 는 σ 반결합 궤도함수이며 규격화 상수 N_j 는 Ballhausen의 group overlap integral¹⁶을 사용하여 유도한 다음 식으로 부터 계산하였다.

$$N_1 = \{C_M^2 + \sqrt{2} C_M(1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} [\langle 4s | 2p_x^1 \rangle + C \langle 4s | 2p_x^3 \rangle] + C_M(1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} / [\langle 3d_x^2 | 2p_x^1 \rangle + C \langle 3d_x^2 | 2p_x^3 \rangle] + \frac{1}{2} (1 - C_M^2) (1 + C^2)^{-\frac{1}{2}}\}$$

$$N_2 = \{C_M^2 + \sqrt{3} C_M(1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} [\langle 3d_x^2 | 2p_x^1 \rangle + C \langle 3d_x^2 | 2p_x^3 \rangle] + \frac{1}{2} (1 - C_M^2) (1 + C^2)^{-\frac{1}{2}}\}$$

$$N_3 = \{C_M^2 + \sqrt{2} C_M(1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} [\langle 4p_z | 2p_x^1 \rangle + C \langle 4p_z | 2p_x^3 \rangle] + \frac{1}{2} (1 - C_M^2) (1 + C^2)^{-\frac{1}{2}}\}$$

$$N_1^* = \{(1 - C_M^2) - C_M(1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} [\langle 3d_x^2 | 2p_x^1 \rangle + C \langle 3d_x^2 | 2p_x^3 \rangle] + \frac{1}{2} C_M^2 (1 + C^2)^{-\frac{1}{2}}\}$$

$$N_2^* = \{(1 - C_M^2) - \sqrt{3} C_M(1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} [\langle 3d_x^2 | 2p_x^1 \rangle + C \langle 3d_x^2 | 2p_x^3 \rangle] + \frac{1}{2} C_M^2 (1 + C^2)^{-\frac{1}{2}}\} \quad (33)$$

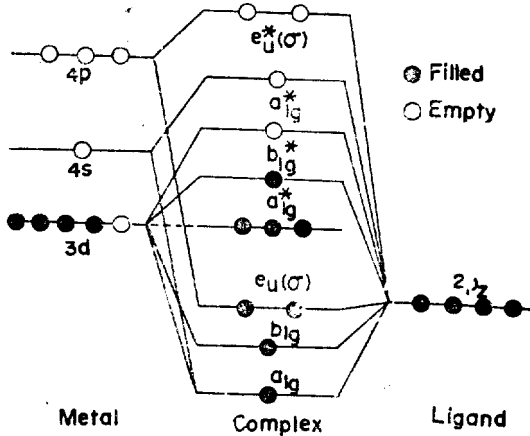


Fig. 3. Energy level scheme for the σ bonding molecular orbitals of a regular square planar complex.

σ 결합 궤도함수는 리간드가 제공하는 전자로 채워지고 금속이온의 3d 원자궤도함수의 전자는 비결합 및 반결합궤도함수에 들어간다고 가정하였다. 따라서 Fig. 3에 나타난 정사각형 착물의 에너지준위도표에 의하면 nickel(II) 착물에 있어서 두개의 전자가 반결합궤도함수 $a_{1g}^*(\sigma)$ 를 채우고 Cu(II) 착물에 있어서는 세개의 전자가 반결합궤도함수 $a_{1g}^*(\sigma)$ 및 $b_{1g}^*(\sigma)$ 궤도함수에 들어간다.

정사각형 착물의 좌표변환법을 적용하여 x 축 방향의 쌍극자모멘트 행렬요소에 대한 일반식을 유도하였다.

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\sigma}(a_{1g}) | x | \phi_{\sigma}(a_{1g}) \rangle &= N_1^2 \{ C_M(1-C\hat{h})^{\frac{1}{2}} / \sqrt{2} \\ &[\langle 3d_x^2 | x | 2p_x^1 \rangle + \langle 4s | x | 2p_x^1 \rangle - C\langle 3d_x^2 | x | \\ &2p_x^3 \rangle - C\langle 4s | x | 2p_x^3 \rangle] + \frac{1}{4} \\ &(1-C\hat{h})[R-C^2R'] \} \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\sigma}(b_{1g}) | x | \phi_{\sigma}(b_{1g}) \rangle &= N_2^2 \{ C_M(1-C\hat{h})^{\frac{1}{2}} \\ &[\langle 3d_x^2-y^2 | x | 2p_x^1 \rangle - C\langle 3d_x^2-y^2 | x | 2p_x^3 \rangle] + \\ &\frac{1}{4}(1-C\hat{h})[R-C^2R'] \} \end{aligned} \quad (34a)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\sigma}(p_x) | x | \phi_{\sigma}(p_x) \rangle &= N_3^2 \{ \sqrt{2} C_M(1-C\hat{h})^{\frac{1}{2}} \\ &[\langle 4p_x | x | 2p_x^1 \rangle - C\langle 4p_x | x | 2p_x^3 \rangle] + \\ &\frac{1}{2}(1-C\hat{h})[R-C^2R'] \} \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\sigma}^*(d_x^2) | x | \phi_{\sigma}^*(d_x^2) \rangle &= N_1^{*2} \{ -C_M(1-C\hat{h})^{\frac{1}{2}} \\ &[\langle 3d_x^2 | x | 2p_x^1 \rangle - C\langle 3d_x^2 | x | 2p_x^3 \rangle] + \\ &\frac{1}{4} C\hat{h}[R-C^2R'] \} \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\sigma}^*(d_x^2-y^2) | x | \phi_{\sigma}^*(d_x^2-y^2) \rangle &= \\ N_1^{*2} \{ -C_M(1-C\hat{h})^{\frac{1}{2}} [\langle 3d_x^2-y^2 | x | 2p_x^1 \rangle \\ &- C\langle 3d_x^2-y^2 | x | 2p_x^3 \rangle] + \frac{1}{4} C\hat{h}[R-C^2R'] \} \end{aligned} \quad (37)$$

$C_M=0.50$, $C=0.8771$ 을 택하였을 때 계산한 정사각형 [M(II)-N₂O₂] 형태 착물의 쌍극자모멘트를 Table 2 및 3에 나타내었다.

4. 정사면체 [M(II)-O₂N₂] 형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산

정사면체 착물의 좌표계⁹를 따르면 정사면체 [M(II)-N₂O₂] 형태 착물의 σ 결합 분자궤도함수는 다음이 된다.

$$\begin{aligned} \phi_{\sigma}(a_1) &= N_1 \{ C_M 4s + \frac{1}{2}(1-C\hat{h})^{\frac{1}{2}} [2p_x^1 + 2p_x^2 \\ &+ C2p_x^3 + C2p_x^4] \} \end{aligned} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} \phi_1(t_2) &= N_2 \{ C_M [4p_x + 3d_{yz}] / \sqrt{2} + \frac{1}{2}(1-C\hat{h})^{\frac{1}{2}} \\ &[2p_x^1 - 2p_x^2 + C2p_x^3 - C2p_x^4] \} \end{aligned} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} \phi_2(t_2) &= N_2 \{ C_M [4p_y + 3d_{xz}] / \sqrt{2} + \frac{1}{2}(1-C\hat{h})^{\frac{1}{2}} \\ &[2p_x^1 + 2p_x^2 - C2p_x^3 - C2p_x^4] \} \end{aligned} \quad (40)$$

$$\begin{aligned} \phi_3(t_2) &= N_2 \{ C_M [4p_z + 3d_{xy}] / \sqrt{2} + \frac{1}{2}(1-C\hat{h})^{\frac{1}{2}} \\ &[2p_x^1 - 2p_x^2 - C2p_x^3 + C2p_x^4] \} \end{aligned} \quad (41)$$

$$\begin{aligned} \phi_1^*(t_2) &= N_2^* \{ (1-C\hat{h})^{\frac{1}{2}} / \sqrt{2} [4p_x + 3d_{yz}] \\ &- \frac{1}{2} C_M [2p_x^1 - 2p_x^2 + C2p_x^3 - C2p_x^4] \} \end{aligned} \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \phi_2^*(t_2) &= N_2^* \{ (1-C\hat{h})^{\frac{1}{2}} / \sqrt{2} [4p_y + 3d_{xz}] \\ &- \frac{1}{2} C_M [2p_x^1 + 2p_x^2 - C2p_x^3 - C2p_x^4] \} \end{aligned} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \phi_3^*(t_2) &= N_2^* \{ (1-C\hat{h})^{\frac{1}{2}} / \sqrt{2} [4p_z + 3d_{xy}] \\ &- \frac{1}{2} C_M [2p_x^1 - 2p_x^2 - C2p_x^3 + C2p_x^4] \} \end{aligned} \quad (44)$$

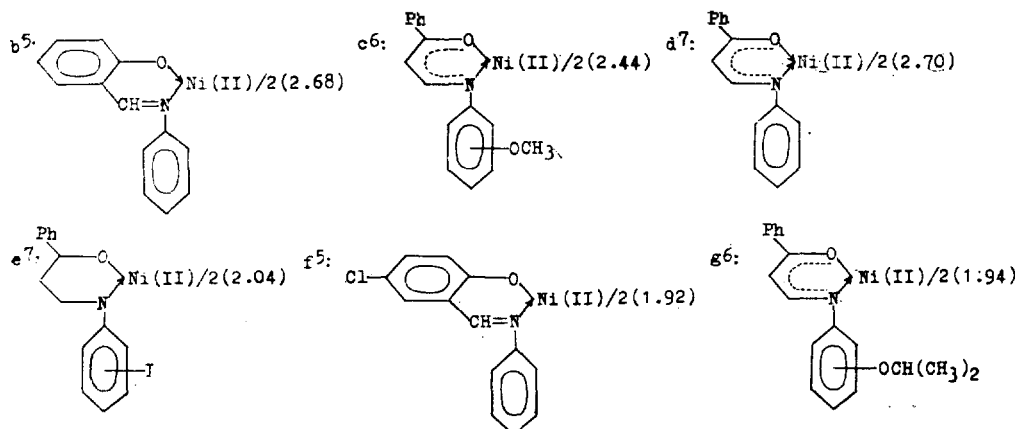
ϕ_j^* 는 반결합궤도함수이고 Ballhausen의 좌표변환법¹⁰을 적용하여 규칙화상수 N_j 에 대한 식을 유도하였다.

$$\begin{aligned} N_1 &= \{ C\hat{h} + 2C_M(1-C\hat{h})^{\frac{1}{2}} [\langle 4s | 2p_x^1 \rangle + C \\ &\langle 4s | 2p_x^3 \rangle] + \frac{1}{2}(1-C\hat{h})(1+C^2) \}^{-\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Table 2. The calculated dipole moments for the tetrahedral and square planar $\{\text{Ni(II)}-\text{O}_2\text{N}_2\}$ type complexes, choosing $C_M=0.50$ and $C=0.8771$.

R(Ni(II)-O)	R'(Ni(II)-N)	Square planar		Tetrahedral μ	Expl. values	ΔR
		μ_x	μ			
1.851	1.922	3.122	4.415	3.66	4.43~4.23 ^a	0.071
1.894	1.990	3.161	4.470	3.64	2.68 ^b	0.096
1.898	1.950	3.381	4.872	3.89	2.44 ^c	0.052
1.837	1.920	3.146	4.45	3.59	2.70 ^d	0.083
1.841	1.851	3.284	4.644	3.93	2.04 ^e	0.010
1.80	1.90	3.150	4.455	3.39	1.92 ^f	0.10
1.83	1.86	3.018	4.268	3.80	1.94 ^g	0.03
1.84	1.86	3.246	4.591	3.87	3.33~3.77 ^h	0.02
1.80	1.84	3.304	4.673			0.04

^a: bisacetylaceton-ethylenediimino nickel(II) (4.23); bisacetylaceton-propylenediimino nickel(II) (4.43); bisbenzoylaceton-propylenediimino nickel(II) (4.35).



^h: bis(3-(2-methoxyanilino)-1-phenylprop-2-en-1-olato) nickel(II) (3.33); NN'-ethylene bis-(3-imino-1-phenylprop-2-en-1-olato) nickel(II) (3.77).

$$N_2 = \{C_M^2 + \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} C_M (1-C_M^2)^{\frac{1}{2}} [\langle 3d_x^2 | 2p_x^2 \rangle + C \langle 3d_x^2 | 2p_x^3 \rangle + \langle 4p_x | 2p_x^2 \rangle + C \langle 4p_x | 2p_x^3 \rangle] + \frac{1}{2} (1-C_M^2) (1+C^2)\}^{-\frac{1}{2}}$$

$$N_2^* = \{(1-C_M^2) - \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} C_M (1-C_M^2)^{\frac{1}{2}} [\langle 3d_x^2 | 2p_x^2 \rangle + C \langle 3d_x^2 | 2p_x^3 \rangle + \langle 4p_x | 2p_x^2 \rangle + C \langle 4p_x | 2p_x^3 \rangle] + \frac{1}{2} C_M^2 (1+C^2)\}^{-\frac{1}{2}}$$

정사면체 착물의 좌표변환⁹을 사용하여 정사면체 $[\text{M(II)}-\text{O}_2\text{N}_2]$ 형태 착물의 y 축 방향의 쌍극자

모멘트 행렬요소에 대한 일반식을 유도하였다.

$$\langle \phi_0(a_1) | y | \phi_0(a_1) \rangle = N \{ 2C_M (1-C_M^2)^{\frac{1}{2}} [\langle 4s | y | h^1 \rangle - C \langle 4s | y | h^3 \rangle] + \frac{1}{2\sqrt{3}} (1-C_M^2) [R - C^2 R'] \} \quad (46)$$

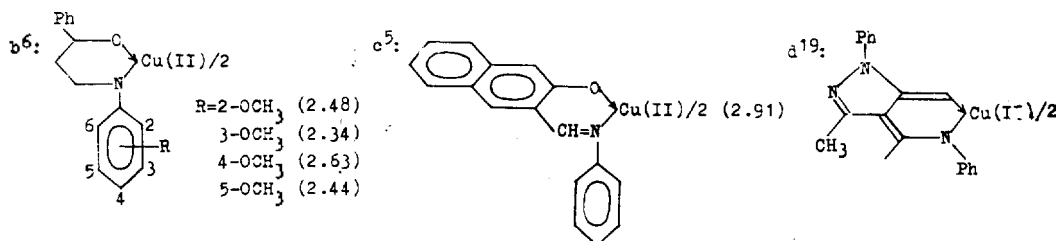
$$\langle \phi_1(t_2) | y | \phi_1(t_2) \rangle = N_2^2 \{ \sqrt{2} C_M (1-C_M^2)^{\frac{1}{2}} [\langle 4p_x | y | h^1 \rangle - C \langle 4p_x | y | h^3 \rangle + \langle 3d_{yz} | y | h^1 \rangle + C \langle 3d_{yz} | y | h^3 \rangle] + \frac{1}{2\sqrt{3}} (1-C_M^2) [R - C^2 R'] \} \quad (47)$$

$$\langle \phi_2(t_2) | y | \phi_2(t_2) \rangle = N_2^2 \{ \sqrt{2} C_M (1-C_M^2)^{\frac{1}{2}}$$

Table 3. The calculated dipole moments for [Cu(II)-N₂O₂] type complexes.

R[Cu(II)-O]	R'[Cu(II)-N]	Square planar		Tetrahedral μ	Expl. value	ΔR
		μ_x	μ			
1.878	1.993	2.823	3.992	3.55	3.06~4.72 ^a	0.115
1.901	1.989	2.869	4.057	3.72	2.34~2.63 ^b	0.088
1.92	1.94	3.149	4.453	4.225	2.91 ^c	0.02
1.908	1.957	2.966	4.194	3.998	3.73 ^d	0.049

a²: Bisacetylacetonone-ethylenediimino copper(II) (4.58); bisacetylacetonone-propylenediimino copper(II) (4.72); bisacetylacetonone-trimethylenediimino copper(II) (4.23); bistrifluoroacetone-trimethylenediimino copper(II) (3.06); bisbenzoylacetonone-propylenediimino copper(II) (4.54); bisbenzoylacetonone-trimethylenediimino(II) (4.24).



$$\begin{aligned} & \langle p_y | y | h^1 \rangle - C \langle 4p_y | y | h^3 \rangle + \langle 3d_{yz} | y | h^1 \rangle \\ & - C \langle 3d_{zx} | y | h^3 \rangle + \frac{1}{2\sqrt{3}} (1 - C_h^2) \\ & [R - C^2 R'] \end{aligned} \quad (48)$$

$$\begin{pmatrix} -2p_x^3 \\ -2p_y^3 \\ 2p_z^3 \end{pmatrix} \text{이 다}^{17}.$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_3(t_2) | y | \phi_3(t_2) \rangle &= N_2^2 \{ \sqrt{2} C_M (1 - C_h^2) \}^{\frac{1}{2}} \\ & [\langle 4p_x | y | h^1 \rangle - C \langle 4p_x | y | h^3 \rangle + \langle 3d_{xy} | y | h^3 \rangle \\ & - C \langle 3d_{yz} | y | h^3 \rangle + \frac{1}{2\sqrt{3}} (1 - C_h^2) \\ & [R - C^2 R'] \end{aligned} \quad (49)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_1^*(t_2) | y | \phi_1^*(t_2) \rangle &= N_2^{*2} \{ -\sqrt{2} C_M (1 - C_h^2) \} \\ & [\langle 4p_x | y | h^1 \rangle - C \langle 4p_x | y | h^3 \rangle + \langle 3d_{yz} | y | h^1 \rangle \\ & - C \langle 3d_{yz} | y | h^3 \rangle + \frac{1}{2\sqrt{3}} C_h^2 [R - C^2 R'] \end{aligned} \quad (50)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_2^*(t_2) | y | \phi_2^*(t_2) \rangle &= N_2^{*2} \{ -\sqrt{2} C_M (1 - C_h^2) \} \\ & [\langle 4p_y | y | h^1 \rangle - C \langle 4p_x | y | h^3 \rangle + \langle 3d_{zx} | y | h^1 \rangle \\ & - C \langle 3d_{zx} | y | h^3 \rangle + \frac{1}{2\sqrt{3}} C_h^2 [R - C^2 R'] \end{aligned} \quad (51)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_3^*(t_2) | y | \phi_3^*(t_2) \rangle &= N_2^{*2} \{ -\sqrt{2} C_M (1 - C_h^2) \}^{\frac{1}{2}} \\ & [\langle 4p_x | y | h^1 \rangle - C \langle 4p_x | y | h^3 \rangle + \langle 3d_{xy} | y | h^1 \rangle \\ & - C \langle 3d_{xy} | y | h^3 \rangle + \frac{1}{2\sqrt{3}} C_h^2 [R - C^2 R'] \end{aligned} \quad (52)$$

$$\text{여기에서 } h^1 = \pm \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 2p_x^1 \\ 2p_y^1 \\ 2p_z^1 \end{pmatrix}, \quad h^3 = \pm \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

정사면체 착물의 에너지준위 도표에¹⁸ 의하면 (Fig. 4) 3d 원자궤도함수의 전자는 반결합 및 비결합 분자궤도함수를 채울 수 있으므로 반결합 궤도함수 t_2^* 는 Ni(II) 착물에 있어서 4개의 전자, Cu(II) 착물에 있어서는 5개의 전자에 의하여 채워진다. 스핀궤도적지움을 무시하면 정사면체 [M(II)-O₂N₂] 형태 착물의 바닥상태는 다음이 된다.

$$|t_2^* = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ \phi_1^*(t_2) \phi_2^*(t_2) \phi_3^*(t_2) \} \quad (53)$$

따라서 바닥상태의 쌍극자모멘트 행렬요소는

$$\begin{aligned} \langle t_2^* | y | t_2^* \rangle &= \frac{1}{3} \{ \langle \phi_1^*(t_2) | y | \phi_1^*(t_2) \rangle + \langle \phi_2^*(t_2) | y | \phi_2^*(t_2) \rangle + \langle \phi_3^*(t_2) | y | \phi_3^*(t_2) \rangle \} \end{aligned} \quad (54)$$

C=0.8771 및 C_M=0.50을 택하였을 때 계산한 정사면체 [M(II)-N₂O₂] 형태 착물의 쌍극자모멘트를 Table 2 및 3에 나타내었다.

5. 결과 및 고찰

Table 1에 나타난 것처럼 시스팔면체 [Co(III)-N₃O₃]형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산치가 Co(III)착물의 실험치의 범위내에 들었다. 트란스정팔면체 [Co(III)-N₃O₃]형태 착물에 대한 쌍극

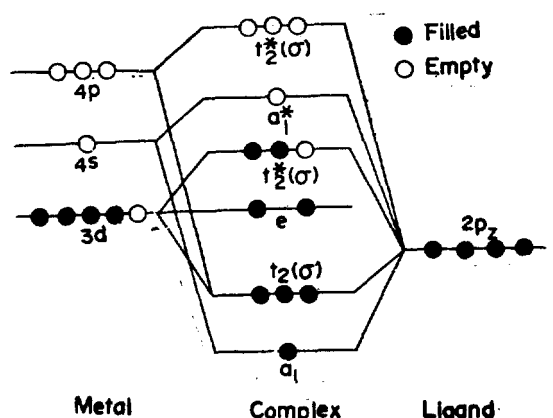


Fig. 4. The energy level scheme for the tetrahedral [M(II)-O₂H₂] type complex.

자모멘트의 계산치가 실험치보다 훨씬 낮으며 Co(III)착물은 용액에서 시스배치를 하고 있음을 알 수 있다.

[Ni(II)-N₂O₂]형태 착물에 있어서 시스정사각형 착물에 대한 쌍극자모멘트의 계산치가 시스정사면체 구조의 착물에 대한 계산치보다 크며 시스정사각형 [Ni(II)-O₂N₂]형태 착물의 쌍극자모멘트의 실험치의 범위내에 들었다. 따라서 McCarty 및 Martel²이 지적한 것처럼 R-ethylene-diimino nickel(II) 및 R-propylene-diimino-nickel(II)은 용액에서 시스정사각형 구조를 가졌다고 볼이 타당하다고 생각된다. β-Amino vinyl-ketone과 nickel(II) 사이의 착물의 쌍극자모멘트의 실험치의 범위내에 시스정사면체 [NiO₂N₂]형태 착물의 계산한 쌍극자모멘트의 값이 높으며 Kurbatov⁴ 등이 보고한 것처럼 nickel(II)의 착물은 시스정사면체 구조를 가지고 있다고 생각할 수 있다.

Table 2에 나타난 것처럼 5-chloro-salicylaldehyde에 nickel(II) 착물⁵ 및 β-hydroxymethylene-acetophenone의 halogenoaniline 유도체의

nickel(II) 착물⁷, 그리고 β-anilino-vinylketone의 nickel(II) 착물⁶ 등의 쌍극자모멘트의 실험치가 매우 작은 값을 가지며 이것은 트란스정사각형 구조와 시스정사각형 구조 사이에 평형상태에 있기 때문이 아닌가 생각한다.

Table 3에 나타난 것처럼 [Cu(II)-O₂N₂]형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산치는 ΔR의 값이 감소함에 따라 증가하며 용액중에서 트란스구조와 부분적인 평형상태에 있다고 McCarty 및 Martel²이 추측하였던 bistrifluoro-acetylaceton-trimethyl-diimino copper(II)²를 제외하면 시스정사각형 [Cu(II)-O₂N₂]형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산치가 bisacetylaceton-R-diimino copper(II) 및 bisbenzoylaceton-R-diimino copper(II)에 대한 쌍극자모멘트의 실험치 범위내에 놓인다. 시스정사면체 [Cu(II)-O₂N₂]형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산치는 시스정사각형 착물의 쌍극자모멘트의 계산치보다 작으며 N-alkyl 및 N-aryl-salicylidene-imine의 Cu(II)⁵ 착물과 azo 및 azomethine 리간드의 Cu(II)⁶ 착물의 쌍극자모멘트의 실험치가 시스정사면체 [Cu(II)-O₂N₂] 착물의 쌍극자모멘트의 계산치보다 작은 것은 용액에서 얼마간의 시스정사면체 구조가 트란스정사각형 구조로 바뀌기 때문이 아닌가 생각한다⁵.

bis[4-(Anilinomethylene)-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-thionato]Cu(II)¹⁸ 착물의 쌍극자모멘트의 실험치가 정사면체 [Cu(II)-O₂N₂]형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산치와 가까운 값을 가지며 이것으로 부터 Garnovskii 등이 보고한 것처럼 이 착물이 용액에서 정사면체 구조를 가졌다고 생각할 수 있다.

감 사

본 연구의 일부는 호주 New South Wales 대학교 물리화학과에서 행하여졌으며 본연구의 결과를 검토하여 주신 R. M. Golding 교수에게 사의를 표하는 바입니다.

REFERENCES

1. Ciampolini, *et al.*, *Inorg. Chem.*, 3, 1188 (1964).

2. P. E. McCarty and A. M. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2106 (1956).
3. L. Sacconi, *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 411 (1963).
4. V. P. Kurbatov, *et al.*, *Russian J. Inorg. Chem.*, **12**, 818 (1967).
5. O. A. Osipov, *et al.*, *Russian J. Inorg. Chem.*, **12**, 982 (1967).
6. Kogan, *et al.*, *Zh. Obschei Khimi*, **38**, 1607 (1968).
7. V. P. Kurbatov, *et al.*, *Russian J. Inorg. Chem.*, **13**, 404 (1968); V. P. Kurbatov, *et al.*, *Russian J. Inorg. Chem.*, **15**, 1261 (1970).
8. C. A. Osipov, *et al.*, *Russian J. Inorg. Chem.*, **18**, 1414 (1973).
9. S. Ahn, *Progress in Chemistry and Industry (Korean)*, **17**, 392 (1977).
10. S. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.*, in press
11. S. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.*, in press
12. H. D. Bedon, S. M. Horner and S. Y. Tyree, Jr. *Inorg. Chem.*, **3**, 647 (1964).
13. J. A. Pople and D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", P. 77, McGraw Hill, New York, 1970.
14. E. C. Lingfelter and R. A. Braun, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2951 (1966).
15. R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys.*, **46**, 497, 675 (1949).
- 15a. C. J. Ballhausen and H. B. Gray, "Molecular Orbital Theory", P. 97, Benjamin, New York, (1964).
16. S. P. McGlynn, *et al.*, "Introduction to Applied Quantum Chemistry", P. 130, Holt, Reinhart and Hinston, New York, 1972.
17. S. Ahn, Unpublished Thesis (Ph. D. University of New South Wales, 1977).
18. C. J. Ballhausen and A. D. Liehr, *J. Molecular Spectroscopy*, **2**, 432 (1958).
19. Garnovski, *et al.*, *Zh. Obschei Khimii*, **40**, 2338 (1970).
20. F. A. Cotton and G. Wilkinson, Jr. "Advanced Inorg. Chem." 3rd Ed., P. 114, Interscience, New York, 1972.
21. Table of Periodic Properties of the Elements, Sargent-Welch, Illinois, 1968.