

여러자리 아민리간드의 염기도에 대한 이중심 Hückel 법의 응용

金子弘 · 李啓水*

전북대학교 사범대학 과학교육과

*전남대학교 문리과대학 화학과

(1978. 5. 3 접수)

Application of Two Centre Hückel Method for Basicity of the Polydentate Amine Ligands

Ja Hong Kim and Kae Soo Lee*

Department of Science Education, Jeonbuk National University, Jeonju, Korea

*Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju, Korea

(Received May 3, 1978)

요 약. 여러자리 아민리간드에 대해서 이중심 Hückel 법의 계산으로 양성자 첨가과정에서 전자에너지 변화와 전자밀도를 논의 하였다.

계산된 ΔE_{σ} 및 q_N , q_H 값과 실측치 pK_b 값으로서 여러자리 아민리간드는 trien > en > gly > dien 순으로 안정도가 증가함을 보여주었다.

ABSTRACT. The change of the electron densities of polydentate amine ligands in the reaction of protonation are discussed on the basis of the calculation by Two Center Hückel method.

From results, such as ΔE_{σ} , q_N , q_H , and observed pK_b , it is concluded that the stabilities of polydentate amine ligands are in the order of trien > en > gly > dien.

1. 서 론

여러자리 리간드가 이루는 금속착물의 배위과정은 산 염기반응으로 취급해서, 리간드의 염기도를 증가시키므로서 생성되는 착물의 안정도에 기여하는 정도를 알 수 있다.

또한 리간드에 대한 염기의 강도는 양성자 첨가과정에서 전자에너지 변화에 관계가 있다는 것은 잘 알려져 있다.

최근에 수화영향을 고려해서 아민류의 염기도에 관한 정량적인 측정에는 Brauman¹ Condón² 등에 의하여 이루어 졌고, 이론적으로는 Hückel 근

사법을 이용하여 Yonezawa³, Park⁴ 등이 염기도와 전자에너지 변화사이에 상관관계가 있음을 보고하였다.

본 연구에서는 여러자리 아민리간드에 대해서 이중심 Hückel 분자궤도법을 이용하여 양성자 첨가과정에서의 전 σ 전자에너지의 변화와 염기도 사이의 관계를 조사하고자 한다.

2. 계 산

인접 원자의 유발효과를 고려한 이중심 Hückel 분자궤도법⁵으로 σ 전자계의 각 결합에너지 및 전자밀도를 계산하였다. 계산에 사용된

parameter는 Del Re⁶의 값으로서 다음 Table 1과 같다.

양성자 첨가과정에서 원자의 에너지변화 ΔE_σ 는 마지막상태와 처음상태의 전 σ 에너지 차로 표시된다.

$$\Delta E_\sigma = E_\sigma(\text{protonated form}) - E_\sigma(\text{unprotonated form})$$

여기서 각 결합의 피점체도의 에너지를 2배하여 전 결합에 대한 총화를 취해서 E_σ 값을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

여러자리 아민리간드에 대해서 이중심 Hückel 법으로 계산해서 β 단위로 표시한 여러자리 아민리간드의 결합전자에너지와 실측치 pKb 값을 Table 2에 나타내었으며, 리간드내의 각 결합중 환경이 비슷한 σ 전자계의 결합에너지에 대한 계산 결과를 비교하였다.

Table 2에서 보면 여러자리 아민리간드의 양성자 첨가과정에서 에너지 변화인 ΔE_σ 값이 감

Table 1. Parameters for the Two Centre Hückel Calculation.

Parameter	C-N	N-H	C-H	C-C	C-O	O-H
ϵ_{AB}	1.00	0.45	1.00	1.00	0.95	0.45
$\gamma_{A(B)}$	0.10	0.30	0.30	0.10	0.10	0.30
$\gamma_{B(A)}$	0.10	0.40	0.10	0.10	0.40	0.40
δ_{A^0}	0.07	0.24	0.07	0.07	0.07	0.40
δ_{B^0}	0.24	0.00	0.00	0.07	0.40	0.00

Table 2. Basicity toward the proton, bond energies of polydentate amine ligands (β units).

Ligand	pKb^*	ΔE_σ	N-H	C-N	C-H	ΣE_σ
En	4.09	0.9059	0.6967	1.2503	1.1110	10.8885
Dien	4.22	0.9409	0.6747	1.2334	1.1084	17.1161
Trien	4.08	0.9056	0.6747	1.2331	1.1080	27.1886
Gly	4.20	0.9282	0.6975	1.2525	1.1128	10.6132
EnH ⁺	—	—	0.6968	1.2513	1.1119	11.7944
DienH ⁺	—	—	0.7132	1.2638	1.1585	18.0570
TrienH ⁺	—	—	0.7132	1.2641	1.1135	28.0942
GlyH ⁺	—	—	0.7647	1.2915	1.1189	11.5414

Where en: ethylenediamine, dien: diethylenetriamine, trien: triethylenetetramine, gly: glycinate.

*Observed pKb from ref. 7.

소할 수록 pKb 값도 감소하여 염기도는 증가함을 알 수 있다.

즉 ΔE_σ 값이 $0.9409 > 0.9282 > 0.9059 > 0.9056$ 으로 감소함에 따라서 pKb 값도 감소하여 염기도는 trien > en > gly > dien 순으로 증가하고 있다.

이와 같은 사실은 한자리 리간드인 지방족 아민에 대해서 계산한 Park 등⁴의 결과와도 잘 일치하고 있다. 즉 염기도 증가순위는 바로 착물을 형성하는 데 있어서 안정도 순위가 되며 몇 가지 아민착물의 킬레이트화의 영향에 대한 실험적 사실과도 부합된다⁸.

각 결합사이의 σ 결합에너지와 전자밀도 및 net charge를 Fig. 1에 종합하였다.

킬레이트화의 효과는 한자리 리간드를 여러자리 리간드로 치환했을 때, 각 결합전자의 에너지 값과 전자밀도를 비교함으로써 더욱 분명해지며, Fig. 1에서 여러자리 아민리간드의 결합강도를 추측할 수 있다. 즉 결합은 C-N > C-H > N-H 순으로 강도가 약화되며 N-H결이 금속에 배위됨으로서 금속쪽으로 더 많은 전하를 이동시키는 것이 기대된다.

또한 이와 같은 사실은 net charge의 분포에서 trien의 경우는 N-H 결합중 끝부분의 N는 -0.5273 , glycinato는 carboxyl 군의 O결이 -0.4511 로서 각각 금속에 배위정도를 나타내고 있다.

염기도와 전자분포 사이의 관계는 Table 3에서 볼 수 있다.

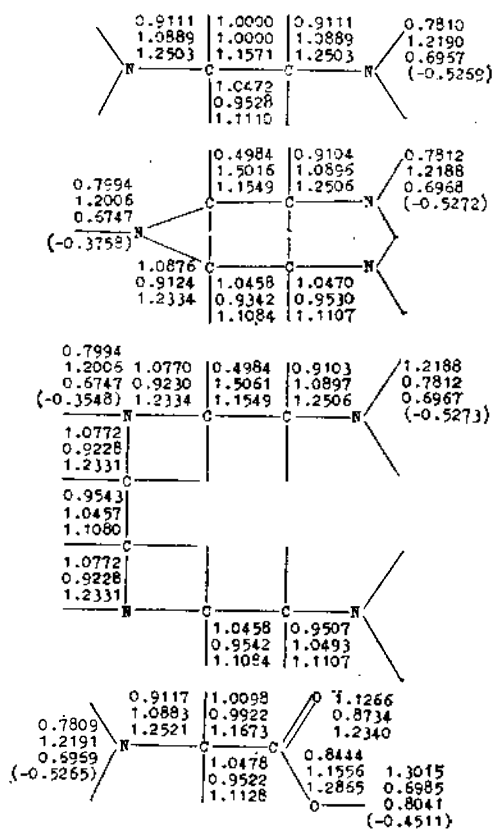


Fig. 2. Electron distribution and bond energies of polydentate amine ligands. Top, middle and bottom numbers at each atom and between atoms refer to the electron densities, bond energies, respectively. Numbers in () indicate net charge.

Table 3. Electron densities and pKb of polydentate ligands.

Ligand	pKb	q_N	q_H
Ethylenediamine	4.09	3.5269	0.7810
Diethylenetriamine	4.22	3.5758	0.7804
Triethylenetetramine	4.08	3.3548	0.7994
Glycinato	4.20	3.5276	0.7805

여러자리 아민리간드의 N-H 결합에서 수소의 전자밀도, q_H 값은 $0.7804 < 0.7805 < 0.7810 < 0.7994$ 순으로 증가되고 질소의 전 전자밀도 q_N 값은 $3.5758 > 3.5276 > 3.5267 > 3.3548$ 순으로 감소하는 경향을 나타낸다.

이 값들을 실측치 pKb 와 비교해보면, q_H 가 증가하면 pKb 값이 감소하고, q_N 이 증가할 수록 pKb 값도 증가하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 앞에서 ΔE_σ 와 pKb 값을 비교했을 때와 같은 결과를 가져오므로, 여러자리 아민리간드의 안정도 순서는 $\text{trien} > \text{en} > \text{gly} > \text{dien}$ 으로 나타났다.

이상의 사실들은 결론적으로 이중심 Hückel 분자궤도법으로 σ 전자계인 여러자리 아민리간드의 결합전자에너지와 전자밀도를 계산 함으로써 실측치 pKb 사이에 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 따라서 pKb 와 ΔE_σ , q_H , q_N 사이에는 근사적인 상관관계를 예측할 수 있으며, π 전자계에서도 parameter를 보완하면 착물의 안정도에 기여하는 리간드의 염기도를 예측하고 새로운 착물의 합성경로에 관한 정보로서도 유용하게 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

인용 문헌

- J. M. Rivers, L. K. Blair and J. I. Brauman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 3914 (1971).
- F. E. Condon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4481 (1965).
- T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **43**, 3029 (1970).
- B. K. Park, M. S. Lee and Y. S. Hong, *J. Kor. Chem. Soc.*, **15**, 147 (1971).
- E. Heilbronner, H. Bock, "The HMO Model and its Application", P. 396, Wiley, N. Y., U. S. A., 1976.
- G. Del Re, *J. Chem. Soc.*, 4031, (1958).
- Handbook of Biochemistry, P. J-70, J-198, CRC Press, Cleveland, 1968.
- G. A. Melson and R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, 4208 (1962).