

## Benzologous Pyridine계 리간드의 반응성에 대한 HMO의 응용 (제1보)

金子弘 · 李啓水\*

전북대학교 사범대학 화학과  
\*전남대학교 문리과대학 화학과

(1978. 12. 13 접수)

## Application of HMO for Reactives of the Benzologous Pyridine Ligands (I)

Ja-Hong Kim and Gae-Soo Lee\*

Department of Chemistry, Jeonbuk National University, Jeonju, Korea

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

(Received Dec. 13, 1978)

**요약.** Benzologous pyridine계 리간드에 대한 전자상태와 반응성을 조사하기 위하여 단순 Hückel 분자궤도법을 이용하여 프론티어궤도함수의 에너지상태 및 superdelocalizability와 전하밀도를 계산하였다.

리간드의 최고 점유궤도함수와 최저비점유궤도함수 사이에 에너지차인  $\Delta E_x$  값에 대한 계산결과로부터 착물을 형성하는 리간드의 안정도 순위는 1,10-Phen > 4,5-Phen > 1,5-Phen > 8-Hox > 8-Hox-azolinato 순으로 나타났으며, 리간드의 superdelocalizability와 전하밀도로서 친핵자적, 친핵적 및 라디칼반응에 대한 반응성과 결합강도를 각각 조사하였다.

**ABSTRACT.** The frontier orbital energy, superdelocalizability and charge density of a series of benzologous pyridine ligands have been calculated by using HMO.

According to  $\Delta E_x$  of ligands on the basis of the above results, it is concluded that the stabilities are in the order of 1,10-Phen > 4,5-Phen > 1,5-Phen > 8-Hox > Hox-azoquinolinato. And also, the reactivities of electrophilic, nucleophilic and radical reaction, and bond strength have been respectively studied by superdelocalizabilities and charge densities.

### 서론

Benzologous pyridine 리간드와 같은 콘쥬게이션계에서 착물을 형성하는 경우에 중심금속과 리간드의 결합모형에 대한 정확한 해석은 아직까지 확립되어 있지 못하나, 피라딘 및 그와 유사한 헤테로고리화합물들은 방향족 계통의  $\pi^*$

반결합궤도함수를 통하여 중심금속과 결합함으로써  $\pi$ 반계로 작용한다고 보고 되었다.<sup>1,2</sup> 또한 실험적으로는 이와 같은 benzologous pyridine 리간드에 대한 적외선스펙트럼에서 얻은 흡상수나 진동수를 이론적으로 계산된 리간드의 전하밀도를 비교함으로써 금속과 리간드가 이루는  $\sigma$  및  $\pi$ 결합효과에 대해서 논의하고 있다.<sup>3,4</sup>

일반적으로 콘쥬게이션계에서 금속을 포함하는 해태로 고리는 전하의 편재성을 가져오게 되며, 현재로서 여기에 대한 분자궤도함수 표현법은 금속의 채워진 d궤도함수와 겹치기 위하여 리간드내의 빈  $\pi^*$ 반결합궤도함수를 이용한다고 보고 되었으며, 특히 전이금속 원소들과 착물을 이루는 콘쥬게이션계 리간드의 해리과정에서는  $\pi$ 전자 에너지 변화<sup>5</sup>로부터 착물의 안정도를 예측할 수 있으며, 염기도 증가에 따르는  $\sigma$ 전자계 리간드의 에너지 변화값  $\Delta E_\sigma$ 로서 지방족 아민류에 대해서 조사되었으며<sup>6</sup>, 저자들은 여러자리 아민리간드의 염기도에 대하여 보고한 바 있다.<sup>7</sup>

본 연구에서는 비교적 산화상태의 범위가 큰 전이금속원소들과 착물을 형성하는<sup>8-10</sup> benzologous pyridine 계의 리간드에 대하여 단순 Hückel 분자궤도법을 이용하여 각 리간드의 프로티어궤도함수의 에너지상태 및 반응성 지수인 superdelocalizability 값과 전하밀도를 중심으로 반응성과 금속에 배위되는 리간드의 결합성을 고찰하고자 한다.

## 계 산

바닥상태에 있는 benzologous pyridine 계 리간드에 대한 프로티어궤도함수의 에너지 상태 및 최고점유분자궤도함수(HOMO)와 최저비점유 분자궤도함수(LUMO) 사이의 에너지차인  $\Delta E_x$ 는 단순 Hückel 분자궤도법(HMO)<sup>11</sup>을 이용하여 구하였으며, 계산은 전북대학교 전자계산소의 HEWLETT PACKARD-3000으로 행하였고, 계산에 사용된 parameter는 다음 Table 1에 수록하였다.

Table 1. Parameters for the HMO calculation.

| Coulomb integrals                        | Resonance integrals            |
|--|--------------------------------|
| $\alpha(-\dot{N}-) = \alpha + 1.0\beta$  | $\beta(C-\dot{N}-) = 1.0\beta$ |
| $\alpha(-N=) = \alpha + 0.6\beta$        | $\beta(C-N=) = 1.0\beta$       |
| $\alpha(-O-) = \alpha + 2.0\beta$        | $\beta(C-O-) = 0.6\beta$       |
| $\alpha(C-\dot{N}-) = \alpha + 0.1\beta$ |                                |
| $\alpha(C-N=) = \alpha + 0.1\beta$       |                                |
| $\alpha(C-O-) = \alpha + 0.2\beta$       |                                |

그리고 리간드에 대한 반응성은 다음 식과 같이 정의된 superdelocalizability<sup>12</sup>라는 양으로 계산하였다.

$$S_r^{(L)} = 2 \sum_{m=1}^{\infty} (C_r^m)^2 / \lambda_m \quad (1)$$

$$S_r^{(M)} = 2 \sum_{m=1}^{\infty} (C_r^m)^2 / (-\lambda) \quad (2)$$

$$S_r^{(R)} = \sum_{m=1}^{\infty} (C_r^m)^2 / \lambda_m + \sum_{m=1}^{\infty} (C_r^m)^2 / (-\lambda_m) \quad (3)$$

여기서  $\sum_{m=1}^{\infty}$ ,  $\sum_{m=1}^{\infty}$ 는 각각 점유궤도함수 및 비점유 궤도함수에 대한 총화를 뜻하며,  $\lambda_m$ 는  $m$ 번째  $\pi$ 궤도함수의 에너지,  $C_r^m$ 은  $m$ 번째  $\pi$ 궤도함수에서의  $r$ 번째 원자의 전개 계수이다.

## 결과 및 고찰

Benzologous pyridine 계 리간드에 대해서 단순 Hückel 분자궤도법으로 계산한 이들의 최고점유 분자궤도함수에너지와 최저비점유분자궤도함수의 에너지상태 및 그차인  $\Delta E_x$  값에 대한 계산 결과는 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Calculated the energy for each  $\pi$  orbital of benzologous pyridine ligands (in  $\beta$  unit).

| Ligand                 | LUMO    | HOMO   | $\Delta E_x$ |
|------------------------|---------|--------|--------------|
| 8-Hydroxyquinazolinato | -0.4279 | 1.1072 | -1.5351      |
| 8-Hydroxyquinolinato   | -0.4878 | 1.0337 | -1.5215      |
| 1, 5-Phenanthroline    | -0.4819 | 0.9026 | -1.3845      |
| 1, 10-Phenanthroline   | -0.4220 | 0.9068 | -1.3288      |
| 4, 5-Phenanthroline    | -0.4256 | 0.9325 | -1.3581      |

Table 2에서 보면 최고점유분자궤도함수와 최저비점유분자궤도함수의 에너지차인  $\Delta E_x$  값은  $-1.3288 > -1.3581 > -1.3845 > -1.5215 > -1.5351$ 로서 1, 10-Phen > 4, 5-Phen > 1, 5-Phen > 8-Hox > 8-Hox azolinato 순으로 나타났다. 이와 같은 계산 결과는 1, 10-phenanthroline 리간드가 가장 쉽게 들뜬상태로 되어 금속과 결합을 형성할 수 있으며, 이들 리간드가 착물을 이루는 경우에 있어서 안정도 효과에 대한 예측이 가능함을 의미한다. 이와 같은 사실은  $\sigma$ 전자계 리간드의  $\Delta E_\sigma$  값이나  $\pi$ 전자계 리간드

Table 3. The superdelocalizability of 8-hydroxyquinoline.

| Atom No. | 8-Hydroxyquinazolinato |        |        | 8-Hydroxyquinolinato |        |        |
|----------|------------------------|--------|--------|----------------------|--------|--------|
|          | S(E)                   | S(R)   | S(N)   | S(E)                 | S(R)   | S(N)   |
| 1        | 0.8915                 | 0.9986 | 1.1058 | 0.9260               | 0.9834 | 1.0409 |
| 2        | 0.6038                 | 0.9536 | 1.3034 | 0.6734               | 0.9515 | 1.2297 |
| 3        | 0.8005                 | 0.8707 | 0.9409 | 0.8448               | 0.8671 | 0.8894 |
| 4        | 0.6112                 | 1.1871 | 1.7631 | 0.7774               | 1.0555 | 1.3337 |
| 5        | 0.6710                 | 0.7051 | 0.7391 | 0.6813               | 0.7036 | 0.7259 |
| 6        | 0.8932                 | 1.0456 | 1.1981 | 0.9408               | 1.0187 | 1.0966 |
| 7        | 0.8408                 | 0.8749 | 0.9090 | 0.8495               | 0.8718 | 0.8942 |
| 8        | 0.7787                 | 0.9312 | 1.0836 | 0.8259               | 0.9033 | 0.9818 |
| 9        | 0.9394                 | 0.9735 | 1.0075 | 0.9509               | 0.9732 | 0.9955 |
| 10       | 1.0399                 | 0.542  | 0.0450 | 1.0408               | 0.5428 | 0.0448 |
| 11       | 0.6186                 | 0.7642 | 0.9097 | 0.6598               | 0.7309 | 0.8021 |

Table 4. Calculated the superdelocalizability of phenanthroline ligand.

| Atom No. | 1, 5-Phenanthroline |        |        | 1, 10-Phenanthroline |        |        | 4, 5-Phenanthroline |        |        |
|----------|---------------------|--------|--------|----------------------|--------|--------|---------------------|--------|--------|
|          | S(E)                | S(R)   | S(N)   | S(E)                 | S(R)   | S(N)   | S(E)                | S(R)   | S(N)   |
| 1        | 1.1710              | 0.9705 | 0.7700 | 1.1431               | 0.9540 | 0.7648 | 0.9093              | 0.9422 | 0.9751 |
| 2        | 0.7289              | 0.9286 | 1.1282 | 0.7607               | 0.9454 | 1.1302 | 0.9515              | 0.9871 | 1.0227 |
| 3        | 0.9972              | 0.8904 | 0.7837 | 0.9644               | 0.8821 | 0.7999 | 0.8132              | 0.8678 | 0.9224 |
| 4        | 0.9100              | 0.9934 | 1.0767 | 0.9232               | 1.0031 | 1.0830 | 0.9910              | 1.0568 | 1.1227 |
| 5        | 0.7767              | 0.8140 | 0.7869 | 0.7696               | 0.7784 | 0.7872 | 0.7619              | 0.7390 | 0.7162 |
| 6        | 0.7167              | 0.8140 | 0.9114 | 0.6951               | 0.8271 | 0.9591 | 1.1672              | 1.1145 | 1.0617 |
| 7        | 0.9751              | 0.9347 | 0.8944 | 0.9595               | 0.9066 | 0.8537 | 1.2685              | 0.9800 | 0.6916 |
| 8        | 0.9692              | 0.9570 | 0.9447 | 0.9414               | 0.9784 | 1.0153 | 0.6698              | 0.7401 | 0.8103 |
| 9        | 0.8194              | 0.8592 | 0.8989 | 0.8511               | 0.8589 | 0.8668 | 1.0821              | 1.0349 | 0.9876 |
| 10       | 1.0523              | 1.0287 | 1.0050 | 1.0240               | 1.0536 | 1.0831 | 0.8028              | 0.8703 | 0.9378 |
| 11       | 0.7423              | 0.7302 | 0.7182 | 0.7642               | 0.7247 | 0.6853 | 0.9533              | 0.9581 | 0.9630 |
| 12       | 1.2294              | 1.0215 | 0.8136 | 1.2020               | 1.1371 | 1.0721 | 0.9889              | 0.9562 | 0.9234 |
| 13       | 1.2114              | 0.9951 | 0.7788 | 1.2306               | 0.9469 | 0.6686 | 0.7090              | 0.8086 | 0.9081 |
| 14       | 0.7483              | 0.7623 | 0.7762 | 0.6538               | 0.7577 | 0.8615 | 0.7269              | 0.8358 | 0.9447 |

의  $\Delta E_z$  값과 염기도와와의 상관관계에서 착물의 안정도를 결정하는 데, 리간드에 관한 중요한 요인이 된다는 결과와도 일치된다.<sup>13</sup>

1, 10-Phen 리간드의 경우는 Co(II)나 Co(III)와 쉽게 착물을 이루며, 그 과정에 있어서 Co(II)가 Co(III)로 산화되므로써 큰스핀 착물에서 작은스핀 착물로 되는 것은 산화상태의 범위가 큰 전이금속원소와 결합할 때에 phenanthrolineato 리간드의 강한 리간드장으로부터 안정도효과 및 엔트로피 효과를 설명한 사실과도

부합된다.<sup>14</sup>

또한 Fe(II) 및 Fe(III)와 이루어지는 결합은 Fe와 리간드의 배위자리 N와 결합된 공명구조에 Fe를 포함하는 헤테로고리는 콘쥬게이션계로 됨으로 전하의 편재성을 가져오게 되며 착물의 안정도를 증가시킨다.<sup>15</sup>

2 자리 배위자 및 3 자리 배위자로 작용하는 8-hydroxyquinolinato 계에 대한 superdelocalizability의 계산 결과는 Table 3에 요약했으며, phenanthroline에 대한 결과는 Table 4에 수록

하였다.

Table 3, 4로부터 8-Hox 계 리간드의 반응성 지수에 대한 계산 결과를 비교해 보면  $S(N) > S(R) > S(E)$ 로 되는 때, 이것은 일반적으로 친핵반응이 우세하다는 것을 알 수 있으며, 친전자적 반응이 일어나는 경우에는 Fig. 1에서 전하밀도로 표시한 리간드의 구조를 참조하면 8-Hox azolinato는 10번 O원자, 전하밀도 1.9646을 가지는 O<sup>-</sup>위치에서, 8-Hox는 10번 원자인 전하밀도 1.9645을 나타내는 O<sup>-</sup> 위치에서 각각 일어날 것이며 라디칼반응이 우선적으로 일어날 수 있는 위치도 같은 방법으로 알 수 있다.

1,5-Phen은 친전자적, 1,10-Phen은 친핵적, 4,5-Phen은 친핵 및 친전자적 반응이 일어날 가능성이 같으며 반응이 일어날 수 있는 위치는 동일한 방법으로 해석할 수 있다.

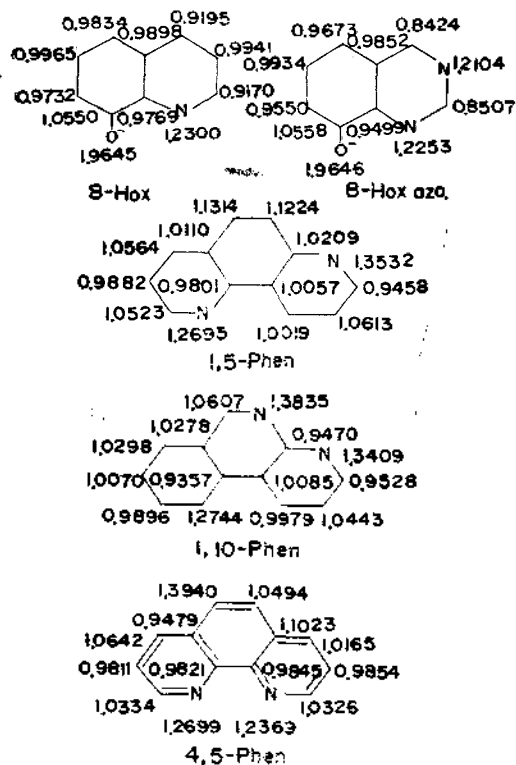


Fig 1. Charge densities of benzologous pyridine ligands.

리간드의 전하밀도에 대한 분포는 Fig. 1에 종합하였다.

각 리간드는 8-Hox azolinato 들 제외하고는 모두 2자리 배위자로 작용하는데 8-Hox azolinato는 3자리 배위자로서 terminal N원자의 전하밀도 1.2104 및 1.2253보다 O원자의 1.9646 값으로부터 금속에 배위되는 결합강도를 시사해 주고 있다. 또한 C—O결합에 대한 결합차수값을 비교해 보면 8-Hox는 0.1802, 8-Hox azolinato 리간드는 0.1799 값을 나타내었다.

1,10-Phen 리간드는 terminal N의 전하밀도는 1.3835, 1.3406의 큰 분포를 나타냄으로서 같은 환경을 가진 리간드중에서 가장 안정한 착물을 이룰 수 있다는 것을 예측할 수 있으며, 윗쪽에 위치한 C=N의 결합차수는 0.5678, 아랫쪽에 있는 C=N의 결합차수는 0.6178값을 나타내었다.

이상과 같은 단순 Hückel 분자궤도법을 이용한 계산결과로서 benzologous pyridine 계 리간드에 대한 반응성을 비교함으로써 착물의 안정도에 기여하는 리간드의 전자구조 및 반응성에 대하여 이론적 고찰이 가능하다는 것을 알았다.

본 연구를 수행하는 데 많은 도움을 주신 박炳珪박사께 감사드립니다.

#### 인용문헌

1. R. C. Elder, *Inorg. Chem.*, **7**, 1117 (1968).
2. R. C. Elder, *Inorg. Chem.*, **7**, 2316 (1968).
3. T. L. Brown and D. J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, **7**, 959 (1968).
4. R. E. Dessy and L. Wiczorek, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 4963 (1969).
5. H. Yamabe, T. Yonezawa, H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3029 (1970).
6. B. K. Park M. S. Lee and Y. S. Hong, *J. Kor. Chem. Soc.*, **15**, 147 (1971).
7. J. H. Kim and G. S. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **22**, 317 (1978).
8. J. A. Broomhead and F. P. Dwyer, *Australian J. Chem.*, **14**, 250 (1961).
9. J. A. Beran, D. P. Graddon and J. F. McConnel, *Nature*, **199**, 373 (1963).

10. G. W. Inman, W. E. Hatfield, and R. F. Drake, *Inorg. Chem.*, **11**, 2425 (1972).
11. E. Heilbronner, H. Bock, "The HMO Model and its Application", P. 130~150. John Wiley & Sons, N. Y., 1976.
12. K. Fukui, T. Yonezawa and C. Nagata, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1247 (1957).
13. J. H. Kim and G. S. Lee, *ibid.*
14. P. A. Rock, *Inorg. Chem.*, **67**, 837 (1968).
15. B. E. Douglas, D. H. McDaniel, "The Concepts and Models of Inorganic Chemistry", P. 300, Oxford & IBH, 1973.