

원자가 결합법에 의한 전이원소 착물에 대한 쌍극자모멘트의  
계산(제 1 보). 팔면체  $[M(III)O_3S_3]$  형태 착물의 쌍극자모멘  
트의 계산  $[M(III)=V(III), Cr(III), Mn(III), Fe(III),$   
 $Co(III), Ru(III), Rh(III) 및 Os(III)]$

安商雲 · 고정수

전북대학교문리과대학화학과

(1979. 1. 20 접수)

Calculation of the Dipole Moments for Transition Metal  
Complexes by the Valence Bond Method (I). Calculation  
of the Dipole Moments for Octahedral  $[M(III)O_3S_3]$   
Type Complexes  $[M(III)=V(III), Cr(III), Mn(III),$   
 $Fe(III), Co(III), Ru(III), Rh(III) and Os(III)]$

Sangwoon Ahn and Jeoung Soo Ko

Department of Chemistry, Jeonbuk National University, Jeonju, Korea

(Received Jan. 20, 1979)

**요약.** 금속이온의  $d^2sp^3$  혼성궤도함수와 리간드의 single basis set 궤도함수를 사용하여 팔면체  $[M(III)O_3S_3]$  형태 착물의 쌍극자모멘트를 계산하는 원자가결합법을 발전시켰다.  $[M(III)=V(III), Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III), Ru(III), Rh(III) 및 Os(III)]$ .

이 새로운 방법에 있어서 금속이온의 valence basis sets와 리간드 궤도함수사이의 혼성계수가 같다고 가정할 필요가 없으며 이것이 근사분자궤도함수법에 의한 팔면체 전이원소 착물의 쌍극자모멘트를 계산하는 방법과 다른 점이다. 원자가결합법에서는 근사분자궤도함수법에서 보다도 훨씬 쉽게 팔면체 착물의 쌍극자 모멘트를 계산할 수 있으며 계산한 쌍극자 모멘트의 값이 또한 실험치 범위에 든다.

**ABSTRACT.** A valence bond method of calculation of the dipole moments for octahedral  $[M(III)O_3S_3]$  type complexes are developed, using  $d^2sp^3$  hybrid orbitals of the central metal ions and the single basis set orbital of ligands.  $[M(III)=V(III), Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III), Ru(III), Rh(III) and Os(III)]$ .

In this method the mixing coefficient of the valence basis sets for the central metal ion with the appropriate ligand orbitals is not required to be the same, differently from the molecular orbital method.

The valence bond method is much more easier to calculate the dipole moments for octahedral complexes than the approximate molecular orbital method and the calculated results are also in the range of the experimental values.

## 1. 서 론

한 원자의 두 궤도함수 중 다른 원자의 궤도함수와 크게 overlap 할 수 있는 원자궤도함수가 다른 원자와 강한 결합을 형성하며 그 결합은 궤도함수가 크게 overlap 하는 방향으로 배향한다는 Pauling<sup>1</sup>의 암시에 따라 간단한 화합물의 물리적 성질을 설명하기 위하여 혼성궤도함수를 이용한 방향성 공유결합 이론이 발전되었다.<sup>2,3</sup> 전이원소 착물에 대한 리간드와 중심이온 사이의 원자가결합 이론이 발전되었고, 또한 리간드로부터 중심이온으로 전이된 전자가 리간드에 남아 있는 비공유전자와 원자가 결합을 하여 착물이 형성된다고 보고되었다.<sup>2</sup> 그런데 리간드로부터 전이된 전자는 중심이온의 혼성궤도함수가 받아들이며 금속이온이 가지는 빈 궤도함수 및 배위수에 따라 이에 대응하는 여러 형태의 기하학적인 구조가 제시되었다.<sup>4</sup>

군론을 적용하여  $K$ 개의 리간드에 배향하고 있는 규격화된  $K$ 개의 혼성궤도함수가 배위수 2~8인 금속착물에 대하여 제시되었다.<sup>5</sup>

본연구에서는 배위수가 6인 mercapto- $\beta$ -diketone의 전이원소 착물에 방향성 공유결합 이론을 적용하여 전이원소 착물에 대한 원자가결합 분자궤도함수를 얻고, 이 분자궤도함수를 사용하여 팔면체  $[M(III)O_3S_3]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트를 계산하는 새로운 방법을 발전시켰다.  $[M(III)=V(III), Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III), Ru(III), Rh(III)$  및  $Os(III)]$ .

근사분자궤도함수 이론을 사용하여 팔면체  $[M(III)O_3S_3]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트를 계산하였으며 두 방법에 의하여 계산한 결과를 비교 검토하였다.

원자가결합 이론에 의하여 팔면체  $[M(III)O_3S_3]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트를 계산하기 위하여 쌍극자모멘트를 핵기여분과 전자기여분으로 나누어 생각하였다.<sup>6</sup>

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

여기에서  $\mu_e = -e \sum_i \langle \phi_i | r | \phi_i \rangle$ ,  $\mu_N = e \sum_K n_K R_K$ 이며  $\phi_i$ 는 착물의 원자가 분자궤도함수,  $n_K$  및  $R_K$

는 각각 리간드  $K$ 원자의 원자가전자수, 착물에 있어서 착물의 중심으로부터  $K$  리간드까지의 거리이다. 원자가결합 이론에 의하여 팔면체  $[M(III)O_3S_3]$  형태 착물의 쌍극자모멘트를 계산하기 위하여 다음의 가정을 택하였다.

(1) 금속이온을 중심으로 리간드가 대칭인 배열을 하고 있으므로 쌍극자모멘트의 핵기여분은 상쇄된다.

(2) 금속이온과 직접결합에 참여하는 리간드 원자의 원자가궤도함수만이 금속착물의 원자가결합 분자궤도함수형성에 크게 참여한다. 쌍극자모멘트의 핵기여분은 쌍극자모멘트의 핵기여분을 Mulliken의 overlap integral로 전환시키는 방법<sup>7</sup>을 사용하여 계산하였다.

2. 원자가결합법에 의한 팔면체  $[M(III)O_3S_3]$  형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산  $[M(III)=V(III), Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III), Ru(III), Rh(III), Os(III)]$ 

Fig. 1에 나타난것 처럼 6개의 가능한  $M-L$   $\sigma$  결합이 basis vector가 되는  $O$ 점군의 representation은

$$T_g = A_1 + E + T_1$$

이므로 irreducible representation에 대응하는 금속원자의  $ns, np_x, np_y, np_z, (n-1)d_x^2$  및  $(n-1)d_{x^2-y^2}$  궤도함수를 일차 결합하여  $(V(III), Cr(III), Mn(III), Fe(III))$  및  $Co(III)$ 의 경우  $n=4$ 이고  $Ru(III), Rh(III)$ 에 있어서  $n=5$  그리고  $Os(III)$ 에 대하여  $n=6$ 인 팔면체의 꼭지점을 향해서 배향하고 있는 6개의 혼성궤도함수를 얻을 수 있다.<sup>8,9</sup>

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}ns + \frac{1}{\sqrt{2}}np_x - \frac{1}{\sqrt{2}}(n-1)d_x^2 + \frac{1}{2}(n-1)d_{x^2-y^2} \quad (2)$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}ns + \frac{1}{\sqrt{2}}np_y - \frac{1}{\sqrt{2}}(n-1)d_x^2 - \frac{1}{2}(n-1)d_{x^2-y^2} \quad (3)$$

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}ns - \frac{1}{\sqrt{2}}np_x - \frac{1}{\sqrt{12}}(n-1)d_x^2 + \frac{1}{2}(n-1)d_{x^2-y^2} \quad (4)$$

$$h_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}ns - \frac{1}{\sqrt{2}}np_y - \frac{1}{\sqrt{12}}(n-1)d_x^2 + \frac{1}{2}(n-1)d_x^2 - y^2 \quad (5)$$

$$h_5 = \frac{1}{\sqrt{6}}ns + \frac{1}{\sqrt{2}}np_x + \frac{1}{\sqrt{3}}(n-1)d_x^2 \quad (6)$$

$$h_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}ns - \frac{1}{\sqrt{2}}np_x + \frac{1}{\sqrt{3}}(n-1)d_x^2 \quad (7)$$

이상의 혼성궤도함수가 리간드의 single basis set 궤도함수(산소원자의  $2p_x$ 와 황원자의  $3p_x$ )와 일차 결합하여 얻을 수 있는 팔면체 착물의 분자궤도함수는 다음이 된다.

$$\phi_1 = N_1 \{C_M h_1 + (1 - C_M^2)^{1/2} C 3p_x\} \quad (8)$$

$$\phi_2 = N_2 \{C_M h_2 + (1 - C_M^2)^{1/2} 2p_x\} \quad (9)$$

$$\phi_3 = N_1 \{C_M h_3 + (1 - C_M^2)^{1/2} C 3p_x\} \quad (10)$$

$$\phi_4 = N_2 \{C_M h_4 + (1 - C_M^2)^{1/2} 2p_x\} \quad (11)$$

$$\phi_5 = N_1 \{C_M h_5 + (1 - C_M^2)^{1/2} C 3p_x\} \quad (12)$$

$$\phi_6 = N_2 \{C_M h_6 + (1 - C_M^2)^{1/2} 2p_x\} \quad (13)$$

여기에서  $N$ 는 규격화상수이며 Ballhausen<sup>10</sup> 및 Bedon<sup>11</sup>의 좌표변환법을 적용하여 유도한 다음 식으로부터 계산하였다.

$$N_1 = \{C_M^2 + 2C_M(1 - C_M^2)^{1/2} C [\frac{1}{\sqrt{6}} \langle ns | 3p_x \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle np_x | 3p_x \rangle + \frac{1}{2\sqrt{3}} \langle (n-1)d_x^2 | 3p_x \rangle] + (1 - C_M^2) C^2\}^{-1/2} \quad (14)$$

$$N_2 = \{C_M^2 + 2C_M(1 - C_M^2)^{1/2} C [\frac{1}{\sqrt{6}} \langle ns | 2p_x \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle np_x | 2p_x \rangle + \frac{1}{2\sqrt{3}} \langle (n-1)d_x^2 | 2p_x \rangle] + (1 - C_M^2)\}^{-1/2} \quad (15)$$

$C$ 는 리간드의 산소 및 황원자가 분자궤도함수에 참여하는 크기의 차를 기술하기 위하여 다음과 같이 정의한 상수이다.<sup>12</sup>

$$C = \frac{\text{황원자의 전기음성도}}{\text{산소원자의 전기음성도}} = 0.7671 \quad (16)$$

팔면체 착물의 좌표변환법<sup>13</sup>을 이상의 분자궤도함수에 적용하여 팔면체  $[M(\text{II})\text{O}_3\text{S}_3]$ 형태 착

물의 쌍극자모멘트행렬요소에 대한 다음의 일반식을 유도하였다.

$$\begin{aligned} \langle \phi_1 | x | \phi_1 \rangle &= N_1^2 \{C_M^2 / \sqrt{3} \langle ns | x | np_x \rangle \\ &+ 2C_M(1 - C_M^2)^{1/2} C [\frac{1}{\sqrt{6}} \langle ns | x | 3p_x \rangle \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2}} \langle np_x | x | 3p_x \rangle + \frac{1}{\sqrt{12}} \langle (n-1)d_x^2 | x | 3p_x \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \langle (n-1)d_x^2 - y^2 | x | 3p_x \rangle] + (1 - C_M^2) C^2 R'\} \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_2 | y | \phi_2 \rangle &= -N_2^2 \{C_M^2 / \sqrt{3} \langle ns | y | np_y \rangle \\ &+ 2C_M(1 - C_M^2)^{1/2} C [\frac{1}{\sqrt{6}} \langle ns | y | 2p_y \rangle \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2}} \langle np_y | y | 2p_y \rangle + \frac{1}{\sqrt{12}} \langle (n-1)d_x^2 \\ &| y | 2p_y \rangle + \frac{1}{2} \langle (n-1)d_x^2 - y^2 | y | 2p_y \rangle] \\ &+ (1 - C_M^2) R\} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_3 | x | \phi_3 \rangle &= -N_2^2 \{C_M^2 / \sqrt{3} \langle ns | x | np_x \rangle \\ &+ 2C_M(1 - C_M^2)^{1/2} C [\frac{1}{\sqrt{6}} \langle ns | x | 2p_x \rangle \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2}} \langle np_x | x | 2p_x \rangle + \frac{1}{\sqrt{12}} \langle (n-1)d_x^2 \\ &| x | 2p_x \rangle + \frac{1}{2} \langle (n-1)d_x^2 - y^2 | x \\ &| 2p_x \rangle] + (1 - C_M^2) R\} \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_4 | y | \phi_4 \rangle &= N_1^2 \{C_M^2 / \sqrt{3} \langle ns | y | np_y \rangle \\ &+ 2C_M(1 - C_M^2)^{1/2} C [\frac{1}{\sqrt{6}} \langle ns | y | 3p_y \rangle \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2}} \langle np_y | y | 3p_y \rangle + \frac{1}{\sqrt{12}} \langle (n-1)d_x^2 \\ &| y | 3p_y \rangle + \frac{1}{2} \langle (n-1)d_x^2 - y^2 | y | 3p_y \rangle] \\ &+ (1 - C_M^2) C^2 R'\} \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_5 | z | \phi_5 \rangle &= N^2 \{C_M^2 / \sqrt{3} \langle ns | z | np_z \rangle \\ &+ 2C_M(1 - C_M^2)^{1/2} C [\frac{1}{\sqrt{6}} \langle ns | z | 3p_z \rangle \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2}} \langle np_z | z | 3p_z \rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} \langle (n-1)d_x^2 \\ &| z | 3p_z \rangle + (1 - C_M^2) C^2 R'\} \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_6 | z | \phi_6 \rangle &= -N_2^2 \{C_M^2 / \sqrt{3} \langle ns | z | np_z \rangle \\ &+ 2C_M(1 - C_M^2)^{1/2} C [\frac{1}{\sqrt{6}} \langle ns | z | 2p_z \rangle \end{aligned}$$

## 1. 서 론

한 원자의 두 궤도함수 중 다른 원자의 궤도함수와 크게 overlap 할 수 있는 원자궤도함수가 다른 원자와 강한 결합을 형성하며 그 결합은 궤도함수가 크게 overlap 하는 방향으로 배향한다는 Pauling<sup>1</sup>의 암시에 따라 간단한 화합물의 물리적 성질을 설명하기 위하여 혼성궤도함수를 이용한 방향성 공유결합 이론이 발전되었다.<sup>2,3</sup> 전이원소 착물에 대한 리간드와 중심이온 사이의 원자가결합 이론이 발전되었고, 또한 리간드로부터 중심이온으로 전이된 전자가 리간드에 남아 있는 비공유전자와 원자가 결합을 하여 착물이 형성된다고 보고되었다.<sup>2</sup> 그런데 리간드로부터 전이된 전자는 중심이온의 혼성궤도함수가 받아들이며 금속이온이 가지는 빈 궤도함수 및 배위수에 따라 이에 대응하는 여러 형태의 기하학적인 구조가 제시되었다.<sup>4</sup>

군론을 적용하여  $K$ 개의 리간드에 배향하고 있는 규격화된  $K$ 개의 혼성궤도함수가 배위수 2~8인 금속착물에 대하여 제시되었다.<sup>5</sup>

본연구에서는 배위수가 6인 mercapto- $\beta$ -diketone의 전이원소 착물에 방향성 공유결합 이론을 적용하여 전이원소 착물에 대한 원자가결합 분자궤도함수를 얻고, 이 분자궤도함수를 사용하여 팔면체  $[M(III)O_3S_3]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트를 계산하는 새로운 방법을 발전시켰다.  $[M(III)=V(III), Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III), Ru(III), Rh(III)$  및  $Os(III)]$ .

근사분자궤도함수 이론을 사용하여 팔면체  $[M(III)O_3S_3]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트를 계산하였으며 두 방법에 의하여 계산한 결과를 비교 검토하였다.

원자가결합 이론에 의하여 팔면체  $[M(III)O_3S_3]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트를 계산하기 위하여 쌍극자모멘트를 핵기여분과 전자기여분으로 나누어 생각하였다.<sup>6</sup>

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

여기에서  $\mu_e = -e \sum_i \langle \phi_i | r | \phi_i \rangle$ ,  $\mu_N = e \sum_K n_K R_K$ 이며  $\phi_i$ 는 착물의 원자가 분자궤도함수,  $n_K$  및  $R_K$

는 각각 리간드  $K$ 원자의 원자가전자수, 착물에 있어서 착물의 중심으로부터  $K$ 리간드까지의 거리이다. 원자가결합 이론에 의하여 팔면체  $[M(III)O_3S_3]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트를 계산하기 위하여 다음의 가정을 택하였다.

(1) 금속이온을 중심으로 리간드가 대칭인 배열을 하고 있으므로 쌍극자모멘트의 핵기여분은 상쇄된다.

(2) 금속이온과 직접결합에 참여하는 리간드 원자의 원자가궤도함수만이 금속착물의 원자가결합 분자궤도함수형성에 크게 참여한다. 쌍극자모멘트의 행렬요소는 쌍극자모멘트의 행렬요소를 Mulliken의 overlap integral로 전환시키는 방법<sup>7</sup>을 사용하여 계산하였다.

2. 원자가결합법에 의한 팔면체  $[M(III)O_3S_3]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산  $[M(III)=V(III), Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III), Ru(III), Rh(III), Os(III)]$ 

Fig. 1에 나타난것 처럼 6개의 가능한  $M-L$   $\sigma$  결합이 basis vector가 되는  $O$ 점군의 representation은

$$T_g = A_1 + E + T_1$$

이므로 irreducible representation에 대응하는 금속원자의  $ns, np_x, np_y, np_z, (n-1)d_x^2$  및  $(n-1)d_{x^2-y^2}$  궤도함수를 일차 결합하여  $(V(III), Cr(III), Mn(III), Fe(III))$  및  $Co(III)$ 의 경우  $n=4$ 이고  $Ru(III), Rh(III)$ 에 있어서  $n=5$  그리고  $Os(III)$ 에 대하여  $n=6$ 인 팔면체의 꼭지점을 향해서 배향하고 있는 6개의 혼성궤도함수를 얻을 수 있다.<sup>8,9</sup>

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}ns + \frac{1}{\sqrt{2}}np_x - \frac{1}{\sqrt{2}}(n-1)d_x^2 + \frac{1}{2}(n-1)d_{x^2-y^2} \quad (2)$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}ns + \frac{1}{\sqrt{2}}np_y - \frac{1}{\sqrt{2}}(n-1)d_x^2 - \frac{1}{2}(n-1)d_{x^2-y^2} \quad (3)$$

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}ns - \frac{1}{\sqrt{2}}np_x - \frac{1}{\sqrt{12}}(n-1)d_x^2 + \frac{1}{2}(n-1)d_{x^2-y^2} \quad (4)$$

$$+\frac{1}{\sqrt{2}}\langle np_z|z|2p_z\rangle+\frac{1}{\sqrt{3}}\langle(n-1)d_x^2|z|2p_x\rangle+(1-C_M^2)R \quad (22)$$

이상과 같은 쌍극자모멘트행렬요소에 대한 일반식을 사용하여 계산한 쌍극자모멘트를 Table 1에 나타내었다.

3. 근사분자궤도함수론에 의한 팔면체 [M(III)O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>]형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산

근사분자궤도함수법을 사용하여 팔면체 [M(III)O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>]형태 착물의 쌍극자모멘트를 계산하기 위하여 이미 보고한 가정을 택하였다.<sup>12,13</sup>

Fig. 1으로 나타낸 팔면체 [M(III)O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>]형태 착물에 대하여 리간드와 금속이온 사이에 σ결합을 가정하면 금속이온의 valence basis sets와 리간드 궤도함수에 대한 irreducible representa-

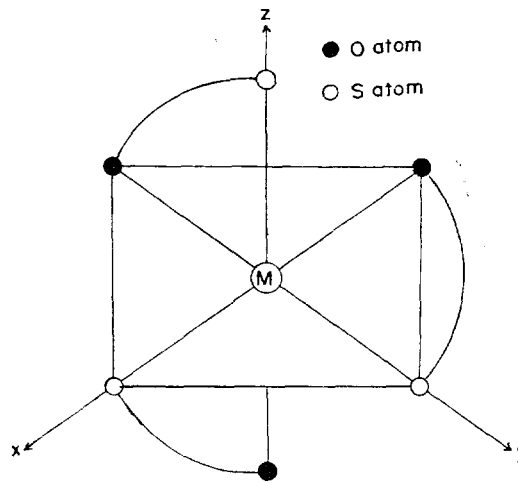


Fig. 1. The basis vectors for σ ML<sub>6</sub> bonds in octahedral [M(III)O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>] type complex.

Table 1. Orbital transformation scheme for octahedral [M(III)O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>] type complex.

Representation	M(III) orbital (Γ <sub>i</sub> (M))	Ligand orbital (Γ <sub>i</sub> (L))
a <sub>1</sub>	ns	$\frac{1}{\sqrt{6}}(C3p_x^1+C3p_x^2+2p_x^3+2p_x^4+C3p_x^5+2p_x^6)$
e	(n-1)d <sub>z</sub> <sup>2</sup>	$\frac{1}{\sqrt{12}}(2C3p_x^5+22p_x^6-C3p_x^1-C3p_x^2-2p_x^3-2p_x^4)$
	(n-1)d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	$\frac{1}{2}(C3p_x^1-C3p_x^2+2p_x^3-2p_x^4)$
Γ <sub>i</sub>	np <sub>x</sub>	$\frac{1}{\sqrt{2}}(C3p_x^1-2p_x^3)$
	np <sub>y</sub>	$\frac{1}{\sqrt{2}}(C3p_x^2-2p_x^4)$
	np <sub>z</sub>	$\frac{1}{\sqrt{2}}(C3p_x^5-2p_x^6)$

Where  $C = \frac{\text{Electronegativity of S atom}}{\text{Electronegativity of O atom}}$

tion은 Table 1에 나타내었다.

여기에서 리간드 궤도함수는 금속이온과 직접 결합하는 리간드의 산소 및 황원자의 single basis set (2p<sub>z</sub> 또는 3p<sub>z</sub>)의 SALC (symmetry adapted linear combination)로서 택하였다.<sup>14</sup>

○ 대칭연산을 하였을 때 같은 변환성질을 갖은 금속이온의 원자가궤도함수와 리간드궤도함

수를 일차 결합하여 팔면체 [M(III)O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>]형태 착물의 분자궤도함수를 얻었다.

$$\phi_i(\text{MO}) = N_i \{C_M \Gamma_i(M) + (1-C_M^2)^{1/2} \Gamma_i(L)\} \quad (23)$$

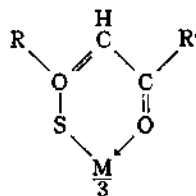
$$\phi_i^*(\text{MO}) = N_i^* \{(1-C_M^2)^{1/2} \Gamma_i(M) - C_M \Gamma_i(L)\} \quad (24)$$

여기에서 N<sub>i</sub>는 규격화상수이며 Ballhausen의 group overlap integral을 사용하여 계산하였다.<sup>10</sup>

Table 2. The calculated dipole moments for octahedral  $[M(III)O_3S_3]$  type complexes ( $C_M=0.7071$ ,  $C=0.7671$ ).

Complex	M(III)-O	M(III)-S	VB $\mu(D)$	MO $\mu(D)$	Expl. values
$[Fe(III)O_3S_3]$ facial	1.90	2.19	3,401	4,434	2.46~7.00 <sup>e</sup>
$[Fe(III)O_3S_3]$ meridional	1.90	2.19	1,936	2.56	3.52~7.00 <sup>d</sup>
$[Mn(III)O_3S_3]$ facial	1.90	2.19	3,144	4,503	
$[Mn(III)O_3S_3]$ meridional	1.90	2.19	1,815	2.60	
$[Cr(III)O_3S_3]$ facial	1.91	2.20	2,668	4,339	3.93~7.07 <sup>e</sup>
$[Cr(III)O_3S_3]$ meridional	1.91	2.20	1,540	2,506	
$[V(III)O_3S_3]$ facial	1.95	2.24	2,490	4,479	
$[V(III)O_3S_3]$ meridional	1.95	2.24	1,437	2,657	
$[Co(III)O_3S_3]$ facial	1.89	2.18	3,549	4,533	3.29~7.36 <sup>e</sup>
$[Co(III)O_3S_3]$ meridional	1.89	2.18	2,049	2,617	2.88~7.14 <sup>f</sup>
$[Ru(III)O_3S_3]$ facial	1.98	2.27	4,099	4,201	6.54~8.57 <sup>f</sup>
$[Ru(III)O_3S_3]$ meridional	1.98	2.27	3,347	3,430	4.55~6.91 <sup>d</sup>
$[Rh(III)O_3S_3]$ facial	1.98	2.27	3,182	4,495	6.52~8.14 <sup>f</sup>
$[Rh(III)O_3S_3]$ meridional	1.98	2.27	2,598	3,670	4.13~7.19 <sup>d</sup>
$[Os(III)O_3S_3]$ facial	1.99	2.28	3,335	4,274	
$[Os(III)O_3S_3]$ meridional	1.99	2.28	2,723	3,490	

$a, b^{15}$ : R	R'	Fe(II)	Co(II)
Me	Ph	4.81	3.27
Ph	Ph	4.29	3.84
Me	CF <sub>3</sub>		5.40
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S <sup>-</sup>	CF <sub>3</sub>	7.00	7.14
Ph	CF <sub>3</sub>	6.03	6.54
<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub>	5.74	6.15
<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub>	2.46	2.88



$c^{19}$ :  $[RC(SH)=CHCOCF_3]_3Co(III)$

R	$\mu$	R	$\mu$	R	$\mu$
<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	7.36	<i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5.11	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3.72
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S	7.14	<i>m</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5.08	<i>m</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3.62
<i>M</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	6.79	<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3.79	<i>m, p</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	3.29
Ph	6.54				

$d^{16}$ :  $[RCCSH)=CHCOCF_3]_3M(II)$

R	Fe(III) $\mu$	Ru(III) $\mu$	Rh(III) $\mu$	R	Fe(III) $\mu$	Ru(III) $\mu$	Rh(III) $\mu$
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S	7.00	6.91	7.19	<i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4.91	4.83	
<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	6.85	6.91	7.16	<i>m</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4.70	4.55	
$\beta$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	6.09	6.69	6.76	<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3.68		4.13
<i>m</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	6.62	6.20		<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3.52		
Ph	6.03	6.11	6.52	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3.59		

$e^{17}$ :  $[RC(S)=CHCOR']_3Cr(III)$

R	R'	$\mu$	R	R'	$\mu$	R	R'	$\mu$
Ph	Ph	3.9	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S	CF <sub>3</sub>	7.07	$\beta$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	CF <sub>3</sub>	6.19
Ph	CF <sub>3</sub>	6.27						

Table 2. continued.

$f^{18}$ :  $[\text{RC}(\text{SH})=\text{CHCOCF}_3]_3\text{M}(\text{III})$

	Co	Rh		Co	Rh
R	$\mu$	$\mu$	R	$\mu$	$\mu$
<i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	8.57	8.14	<i>m</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	6.91	
<i>m, p</i> -Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	7.75		<i>m</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	6.79	
<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	7.36	7.16	Ph	6.54	6.52
<i>m, p</i> -(MeO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	6.89	7.04			

이상의 분자궤도함수에 대한 쌍극자모멘트행렬요소의 일반식은 다음이 된다. (자세한 식은 부록에 기술하였음).

$$\langle \phi_i | r | \phi_i \rangle = N_i^2 \{ 2C_M(1-C_M^2)^{1/2} \langle F_i(M) | r | F_i(I) \rangle + (1-C_M^2) \langle F_i(I) | r | F_i(I) \rangle \} \quad (25)$$

$$\langle \phi_i^* | r | \phi_i^* \rangle = N_i^{*2} \{ -2C_M(1-C_M^2)^{1/2} \langle F_i(M) | r | F_i(I) \rangle - C_M^2 \langle F_i(I) | r | F_i(I) \rangle \} \quad (26)$$

V(III), Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III), Ru(III), Rh(III) 및 Os(III) 이온은 d<sup>1-6</sup> 전자배치를 하고 있으므로 이들 이온의 3d 전자는 팔면체  $[\text{M}(\text{III})\text{O}_3\text{S}_3]$  형태 착물의 비결합궤도함수를 채우며 반결합궤도함수는 비어 있다.

쌍극자모멘트행렬요소의 일반식에 팔면체 착물에 대한 좌표변환법<sup>13</sup>을 적용하여 팔면체  $[\text{M}(\text{III})\text{O}_3\text{S}_3]$  형태 착물에 대한 쌍극자모멘트행렬요소의 값을 계산하였고 이로부터 계산한 팔면체  $[\text{M}(\text{III})\text{O}_3\text{S}_3]$  형태 착물의 쌍극자모멘트를 Table 2에 나타내었다.

#### 4. 결과 및 고찰

Table 2에 나타난것 처럼 금속이온의 혼성궤도함수와 리간드의 single basis set orbital를 일차 결합하여 얻은 원자가결합분자궤도함수를 사용하여 계산한 쌍극자모멘트의 값이 근사분자궤도함수를 사용하여 계산한 쌍극자모멘트 값보다 약간 작다. 뿐만 아니라 두 방법에 의하여 계산한 Meridional<sup>15</sup> 이성체의 쌍극자모멘트가 facial<sup>15</sup> 이성체의 쌍극자모멘트 보다 작은 값을 가진다.

$[\text{Fe}(\text{III})\text{O}_3\text{S}_3]$  형태 착물에서 금속이온의 혼성궤도함수를 사용하여 원자가 결합분자궤도함수

로부터 계산한 쌍극자모멘트의 값과 근사분자궤도함수법을 사용하여 계산한 쌍극자모멘트의 값이 모두 실험치<sup>15,16</sup> 안에 든다.

$[\text{Cr}(\text{III})\text{O}_3\text{S}_3]$  형태 착물의 경우 원자가결합법을 사용하여 계산한 쌍극자모멘트의 값은 실험치<sup>17</sup> 보다 약간 작지만 근사분자궤도함수법에 의하여 계산한 쌍극자모멘트의 값은 실험치 안에 든다.

$[\text{Co}(\text{III})\text{O}_3\text{S}_3]$ ,  $[\text{Ru}(\text{III})\text{O}_3\text{S}_3]$  및  $[\text{Rh}(\text{III})\text{O}_3\text{S}_3]$  형태 착물에서도 원자가결합법 및 분자궤도함수법을 사용하여 계산한 쌍극자모멘트의 값이 모두 실험치<sup>18,19</sup> 안에 든다.

Table 2에 나타난것 처럼 근사분자궤도함수법에 의하여 계산한  $[\text{M}(\text{III})\text{O}_3\text{S}_3]$  형태 착물의 쌍극자모멘트가 원자가결합법에 의하여 계산한 쌍극자모멘트의 값이 실험치에 가깝긴 하지만 근사분자궤도함수법에서 금속이온의 valence basis sets (*ns*, *np* 및  $(n-1)d$  원자궤도함수)가  $\sigma$  결합 분자궤도함수들 형성에 참여하는 크기가 모두 같다는 가정을 택하였다. 그러나 원자가결합법에서는 6개의 방향성 혼성궤도함수가 모두 동등하기 때문에 분자궤도함수법에서 처럼 이상과 같은 가정을 택할 필요가 없다.

근사분자궤도함수법에서는  $\sigma$  결합만을 가정하였고 리간드의  $\pi$  결합 원자궤도함수는 비편재되어 있으며  $\pi$  결합 분자궤도함수 형성에 참여하지만 금속원자를 중심으로 리간드가 대칭인 배열을 하고 있으므로 착물에 있어서 한쪽에 위치한 리간드의  $\pi$  결합 궤도함수가 착물의 쌍극자모멘트에 기여하는 크기는 반대쪽에 위치한 리간드의  $\pi$  결합 궤도함수가 쌍극자모멘트에 참여하는 크기와 같기 때문에 쌍극자모멘트의  $\pi$  결합 분자궤도함수기여분 ( $\pi$  bonding molecular

orbital part)은 서로 상쇄된다는 가정을 택해야만 했다. 그러나 원자가결합법에서는  $\pi$  결합 계도함수에 대한 가정이 필요없으며 6개의 원자가결합 분자계도함수에 대한 쌍극자모멘트행렬요소를 계산하므로써 분자계도함수법에서보다 훨씬 쉽게 분자의 쌍극자모멘트를 계산할 수 있고 이로부터 용액내의 분자에 대한 입체적인 구조를 예측 또는 확인할 수 있다. 팔면체  $[\text{Fe(III)-O}_3\text{S}_3]$ ,  $[\text{Co(III)O}_3\text{S}_3]$ ,  $[\text{Cr(III)O}_3\text{S}_3]$ ,  $[\text{Ru(III)-O}_3\text{S}_3]$  및  $[\text{Rh(III)O}_3\text{S}_3]$  형태 착물은 benzene 용액에서 facial 구조를 가지고 있음이 보고 되었으며<sup>17-19</sup> 본 연구에서 이들 착물의 facial 및 meridional 구조에 대하여 계산한 쌍극자모멘트의 값을 비교하여 볼때 facial 구조의 쌍극자모멘트의 값이 실험치에 가까우므로  $[\text{M(III)O}_3\text{S}_3]$  형태 착물은 benzene 용액에서 facial 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

## 5. 결 론

금속이온의 혼성계도함수와 리간드의 single basis set 를 linear combination 하여 얻은 방향성 분자계도함수를 사용하여 팔면체 구조를 가진 착물에 대한 쌍극자모멘트를 계산할 수 있음을 알았다.

## 부 록

팔면체  $[\text{M(III)O}_3\text{S}_3]$  형태 착물의 쌍극자 모멘트의 행렬요소  $\langle \phi_i | r | \phi_j \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \phi_o(a_1) | z | \phi_o(a_1) \rangle &= N_1^2 \left\{ \left( \frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \right. \\ &\quad [ \langle ns | z | 2p_z^o \rangle - C \langle ns | z | 3p_z^o \rangle ] \\ &\quad \left. + \frac{1}{6} (1 - C_M^2) [R - C^2 R'] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{1o}(e) | z | \phi_{1o}(e) \rangle &= N_2^2 \left\{ \left( \frac{4}{3} \right)^{\frac{1}{2}} C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \right. \\ &\quad [ \langle (n-1) d_x^2 - y^2 | z | 2p_z^o \rangle - C \langle (n-1) d_x^2 - y^2 | z | 3p_z^o \rangle ] \\ &\quad \left. + \frac{1}{3} (1 - C_M^2) [R - C^2 R'] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{1o}(t_1) | z | \phi_{1o}(t_1) \rangle &= N_3^2 \left\{ \sqrt{2} C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \right. \\ &\quad [ \langle np_x | z | 2p_z^o \rangle - C \langle np_x | z | 3p_z^o \rangle ] \\ &\quad \left. + \frac{1}{3} (1 - C_M^2) [R - C^2 R'] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_o(a_1) | x | \phi_o(a_1) \rangle &= N_1^2 \left\{ \left( \frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \right. \\ &\quad [ \langle ns | x | 2p_x^o \rangle - C \langle ns | x | 3p_x^o \rangle ] \\ &\quad \left. + \frac{1}{6} (1 - C_M^2) [R - C^2 R'] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{1o}(e) | x | \phi_{1o}(e) \rangle &= N_2^2 \left\{ C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} / \sqrt{3} \right. \\ &\quad [ \langle (n-1) d_x^2 - y^2 | x | p_x^o \rangle - C \langle (n-1) d_x^2 - y^2 | x | 3p_x^o \rangle ] \\ &\quad \left. + \frac{1}{12} (1 - C_M^2) [R - C^2 R'] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{2o}(e) | x | \phi_{2o}(e) \rangle &= N_2^2 \left\{ C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \right. \\ &\quad [ \langle (n-1) d_x^2 - y^2 | x | 2p_x^o \rangle - C \langle (n-1) d_x^2 - y^2 | x | 3p_x^o \rangle ] \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} (1 - C_M^2) [R - C^2 R'] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{2o}(t_1) | x | \phi_{2o}(t_1) \rangle &= N_3^2 \left\{ \sqrt{2} C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \right. \\ &\quad [ \langle np_x | x | 2p_x^o \rangle - C \langle np_x | x | 3p_x^o \rangle ] \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} (1 - C_M^2) [R - C^2 R'] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_1 &= [ C_M^2 + \sqrt{6} C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} [ \langle ns | 2p_z \rangle \\ &\quad + C \langle ns | 3p_z \rangle ] + \frac{1}{2} (1 - C_M^2) (1 + C^2) ]^{-1/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_2 &= [ C_M^2 + \sqrt{3} C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} [ \langle (n-1) d_x^2 - y^2 | 2p_z \rangle \\ &\quad + C \langle (n-1) d_x^2 - y^2 | 3p_z \rangle ] + \frac{1}{2} (1 - C_M^2) \\ &\quad (1 + C^2) ]^{-1/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_3 &= [ C_M^2 + \sqrt{2} C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} [ \langle np_x | 2p_x \rangle \\ &\quad + C \langle np_x | 3p_x \rangle ] + \frac{1}{2} (1 - C_M^2) (1 + C^2) ]^{-1/2} \end{aligned}$$

## REFERENCES

1. L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1367 (1931).
2. L. Pauling, "The Nature of The Chemical Bond", 2nd Ed., P. 77, Cornell University Press, 1948.
3. Y. K. Syrkin and M. E. Dyatkina, "Structure of Molecules and the Chemical Bond", P. 68, Dover Publication, 1964.
4. G. E. Kimball, *J. Chem. Phys.*, **8**, 188 (1940).
5. C. A. Coulson, "Physical Chemistry", Vol. V, P. 350, Academic Press, 1970.
6. F. L. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry", P. 563, McGraw Hill, 1968.
7. S. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 229 (1978).
8. F. A. Cotton, "Chemical Application of Group Theory", 2nd Ed., P. 204, Wiley Interscience,



- 1971.
9. H. L. Schlafer and G. Glieman, "Basic Principles of Ligand Field Theory", P. 485, Wiley-Interscience, p. 485 1969.
  10. C. J. Ballhausen and H. B. Gray, "Molecular Orbital Theory", p. 106, McGraw Hill, 1964.
  11. H. D. Bedon, S. M. Horner and S. Y. Tyree, Jr. *Inorg. Chem.*, **3**, 647 (1964).
  12. S. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.* **22**, 295 (1978).
  13. S. Ahn, *Progress in Chemistry & Chemical Industry (Korea)*, **17**, 392 (1977).
  14. J. E. Fergusson, "Stereochemistry and Bonding in Inorganic Chemistry", P. 105, Prentice Hall, 1974.
  15. M. Das, S. E. Livingstone, S. W. Filipczuk, J. W. Haves and D. V. Radford, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1409 1974.
  16. M. Das, S. E. Livingstone, I. H. Mayfield, S. Moore and N. Saha, *Aust. J. Chem.*, **29**, D. 767 (1976).
  17. S. E. Livingstone and J. E. Oluka, *Aust. J. Chem.*, **29**, 1913 (1976).
  18. M. Das and S. E. Livingstone, *J. Chem. Soc. Dalton*, 662 (1977).
  19. M. Das and S. E. Livingstone, *J. Chem. Soc. Dalton*, 452 (1975).