

Glycinato 및 Glycine Ester 리간드의 전자구조와 반응성에 관한 분자궤도함수론적 연구

金 子 弘

전북대학교 사범대학 화학과
(1979. 9. 6 접수)

MO Studies on the Electronic Structure and Reactivity of Glycinato, Glycine Ester Ligands

Ja Hong Kim

Department of Chemistry, Jeonbuk National University, Jeonju 520, Korea

(Received Sept. 6, 1979)

요 약. Glycinato 및 glycine ester 리간드의 전자구조와 반응성을 조사하기 위하여 CNDO/2 와 EHT 분자궤도함수법을 적용하였다.

두자리 배위자로 작용하는 glycinato 리간드의 구조는 탄소에서 질소쪽으로 가는 결합이 $\Delta O_4C_3C_2$ 와 $\Delta C_3C_2N_1$ 평면에서 $105^\circ 9'$ 의 dihedral angle을 가지는 Gly-I 구조가 Gly II 구조보다 안정함을 알았으며, glycine ester 리간드에 대한 에너지 성분 분석 결과로서 alkyl가 치환에 따른 전자효과를 볼 수 있었다.

CNDO/2 MO 계산으로 얻은 전자밀도 q_N 값으로부터 리간드의 안정도 순위는 Glycinato > Gly-Ester > Gly-*i*-Pr-ester > Gly-Me-ester 순으로 나타났다.

ABSTRACT. CNDO/2, EHT molecular orbital methods are used to investigate the electronic structure and reactivity of glycinato, glycine ester ligands.

The results show that bidentate glycinato has a more stable structure, Gly-I with a 105.9° dihedral angle between $\Delta O_4C_3C_2$ and $\Delta C_3C_2N_1$ than Gly-II. The electron inductive effects in the alkyl group substituted glycine ester ligands can also be derived from the calculation.

According to the electron density, q_N of ligands on the basis of CNDO/2 MO calculations, it is concluded that the stabilities are in the order of glycinato > Gly-Et-ester > Gly-*i*-Pr-ester > Gly-Me-ester.

서 론

분자궤도함수이론을 적용하여 착화합물의 결합구조를 설명하려면 금속의 원자궤도함수와 리

간드의 원자 또는 분자궤도함수를 일차결합하여 group overlap matrix로 나타낼 수 있으나, 리간드가 bulky 해지면 계산상의 많은 어려움이 따른다.^{1~5}

전이금속 원소와 리간드로서 이루어지는 착물의 합성과정에서 리간드에 관한 정보는 착화합물의 안정도를 예측하는 수단이 되므로, 저자는 이들 리간드에 대한 기초자료를 제공하기 위하여 여러자리 amine 리간드에 대한 양성자 첨가 과정에서의 전자에너지 변화 및 전자밀도와 염기도 사이의 상관관계를 조사한 바 있다.⁶

본 연구에서는 Pople, Santry⁷의 CNDO/2 및 Hoffman⁸이 제안한 EHT 분자궤도함수이론을 적용하여 glycinate 리간드에 대한 전자구조와 glycine ester 리간드에 있어서 alkyl기 치환에 따른 전자효과를 조사하고, 이들 리간드가 착물을 형성하는 경우의 안정도 순위를 고찰하고자 한다.

계 산

Glycinato 및 glycine ester 리간드에 관한 좌표 계산은 Hildebrandt⁹의 프로그램을 개량하여 HEWLETT PACKARD-3000으로 행하였으며, 이 계산에 필요한 결합변수는 지금까지 보고된 실험값중에서 가장 적합한 평균값¹⁰을 사용하였다.

계산의 편의상 glycinate 및 glycine ester 리간드의 비수소원자들에 대한 위치를 Fig. 1과 같이 나타내어 번호로서 표기하고, 계산에 이용된 결합변수는 $d_{N-H}=1.02\text{\AA}$, $d_{C-H}=1.09\text{\AA}$, $d_{C-C(\text{single})}=1.54\text{\AA}$, $d_{C(sp^2)-C(sp^2)}=1.505\text{\AA}$, $d_{C(sp^3)-O}=1.46\text{\AA}$, $d_{C(sp^2)-O}=1.31\text{\AA}$, $d_{C=O}=1.23\text{\AA}$, $d_{O-H}=0.95\text{\AA}$ 의 결합길이의와 결합각은 $\angle N_1C_2C_3=112^\circ$, $\angle C_2C_3O_4=\angle O_4C_3O_5=\angle C_2C_3O_5=120^\circ$, $\angle C_3C_2H_7=109.5^\circ$, $\angle C_2N_1H_9=107^\circ$ 값을 취하였으며 Gly-I 구조에서 C-N 결합은 $\Delta O_4C_3C_2$ 와 $\Delta C_3C_2N_1$ 평면에서 $105^\circ 9'$ 의 dihedral angle을 형성하고 있으며, Gly-II는 같은 평면 내에 있는 구조로 생각하였다. 이때 N의 결합은 sp^3 혼성으로 질소의 고립전자쌍에 대하여 $\Delta D_4C_3C_2$ 와 $\Delta C_3C_2N_1$ 면사이의 dihedral angle을 90° 로 놓고 계산하였다.

Gly-I 리간드에 대한 좌표는 X-선 결정구조로부터 얻은 비수소 원자의 crystal data와 중성자회절 자료 및 MO 계산을 하기 위한 좌표변환 결과를 비교하기 위하여 Table 1에

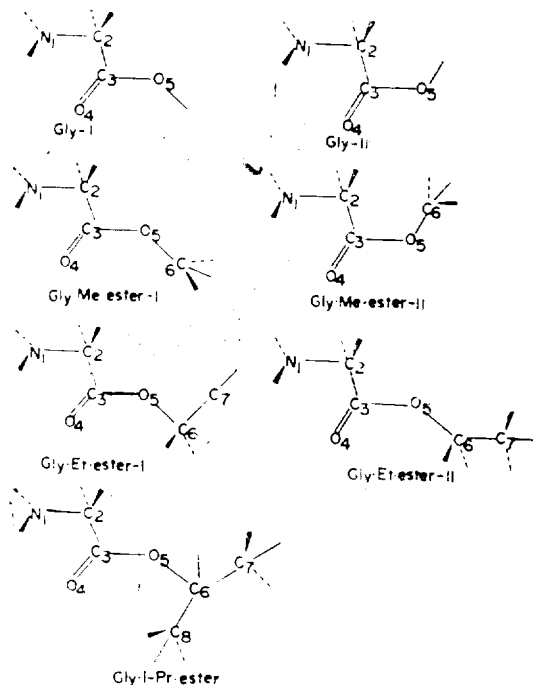


Fig. 1. The numbering scheme of glycinate, glycine ester.

Table 1. Comparison of neutron and X-ray, MO atomic parameters for glycinate ($\times 10^5$).

Atom	X	Y	Z
N(1)	30116(10)	8984 (5)	-25904(10)
	30111 (18)	8986 (8)	-25885(15)
	0.0000	0.0000	0.0000
C(2)	7504 (13)	12486 (6)	6619(13)
	7518(19)	12486 (7)	6632(17)
	1.4700	0.0000	0.0000
C(3)	6674(13)	14485 (7)	-21308(13)
	6455(20)	14507 (8)	-21301(18)
	2.0357	1.4000	0.0000
O(4)	30494(17)	9439 (9)	23539(16)
	30568(16)	9442 (7)	23577(13)
	1.2949	2.3626	0.1941
O(5)	-14722(17)	14150(10)	10708(18)
	-14774(16)	14167 (8)	10705(15)
	3.3153	1.5895	-0.2067

*For each atom the first line gives neutron parameters, the second line X-ray parameters and the third the calculated for MO coordinates.

수록하였다.

Table 2. Energy component analysis for glycinato, glycine ester ligands by EHT and CNDO/2 (scaled energy in Hartree).

Energy	Glycinato		Gly·Me·ester		Gly·Et·ester		Gly·i-pr·ester
	I	II	I	II	I	II	
Total energy, E_t	-66.3416	-66.3413	-74.9858	-74.9832	-83.6009	-83.6364	-92.2326
Electronic energy, E_{ele}	-167.2260	-167.2198	-212.6507	-213.7038	-266.2915	-258.5613	-315.1982
Orbital energy, $2\sum \epsilon_i$	-27.7656	-27.7676	-33.0018	-33.2140	-38.3556	-38.3882	-43.7612
Attractive potential, V_{nn}	-107.6618	-107.6481	-167.3422	-169.2440	-243.4247	-227.8252	-309.9374
Repulsion potential, V_{ee}	139.4604	139.4522	179.6489	180.4898	227.9359	220.1731	271.4370
Repulsion potential, V_{nn}	100.8844	100.8785	137.6649	138.7206	182.6906	174.9249	222.9656
EHT(eV)	-647.0420	-646.7385	-735.1968	-719.3057	-794.9656	-799.8938	-897.3909

CNDO/2 계산은 QCPE로 부터 입수한 CNIN-DO 프로그램을 이용하였으며, EHT¹² 계산은 QCPE No. 256 프로그램을 IBM-360/50 으로 계산하였다. 이들 계산방법과 파라미터들은 문헌치^{7,8}와 동일하게 취하였다.

결과 및 고찰

Glycinato 및 glycine ester 리간드의 전자구조를 조사하기 위하여 Fig. 1에서 보여준 리간드의 3차원적인 좌표는 Table 1에 수록한 X-선 결정구조로부터 얻은 비수소원자의 crystal data나 neutron 파라미터¹³와 MO 계산을 하기위한 좌표의 입력데이터를 작도 했을 때 같은 경향성을 보여 주었다.

이들 각 리간드의 형태에 대한 에너지 성분을 EHT와 CNDO/2 분자궤도함수법으로 계산하고 여기서 얻은 양자화학적 양을 에너지 분할분 석법¹⁴⁻¹⁷으로 나타내어 Table 2에 종합하였다.

Glycinato 및 glycine ester 리간드에 대하여 CNDO/2 분자궤도함수법으로 계산한 Table 2의 에너지성분 분석결과를 보면 glycinato와 glycine methy ester는 I 구조가 II구조보다 안정하며, glycine ethyl ester 리간드는 II구조가 안정함을 알 수 있으며, 이것은 EHT 법으로 계산한 전체 에너지 성분을 비교한 결과와도 잘 일치하고 있

다.

Glycine ester 리간드에 있어서 alkyl기 치환에 따르는 효과는 COOH군의 수소대신 methyl, ethyl, iso-propyl 기로 치환할 수록 전체에너지가 증가하고 있으나, 리간드로서 작용하는 경우에 분자가 bulky해 짐에 따라서 점점 불안정해 진다는 사실은 리간드 배위부분의 atomic charge로서 논의된다. 또한 glycinato의 attractive potential(V_{nn})은 핵사이의 반발에너지(V_{nn}) 및 전가간의 반발에너지(V_{ee})를 증가하고 있지 못하고 있으나, $V_{nn}+V_{ee}$ 항은 glycine-i-propyl ester이 다른 glycine ester 리간드에 비하여 가장 큼을 알 수 있다. 즉 electrostatic attraction 효과에 기인되는 안정화에너지는 반발에너지를 증가하고 있어 이들 리간드 자체만으로는 가장 알짜안정화가 이루어진 것으로 볼 수 있다.

리간드의 반응성을 조사하기 위하여 Table 2에서 보여준 안정한 리간드의 각 구조에 대한 최고점유분자궤도함수(HOMO)와 최저비점유분자궤도함수(LUMO)의 에너지상태 및 에너지차 ΔE 값에 대한 계산결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 프론티어궤도함수의 에너지 상태에 대한 계산결과는 최고점유궤도함수와 최저비점유궤도함수의 에너지 차는 glycine ester

Table 3. The frontier orbital energy for glycine, glycine ester ligands by CNDO/2 (scaled energy in Hartree).

Ligand	LUMO	HOMO	ΔE
Glycinato	-0.5090	0.1659	-0.6749
Glycinemethylester	-0.5020	0.1701	-0.6721
Glycineethylester	-0.4960	0.1734	-0.6694
Glycinei-propylester	-0.4852	0.1744	-0.6596

Table 4. The atomic charges for glycinato, glycine ester ligands by CNDO/2.

Atom	Glycinato	Gly-Me-ester	Gly-Et-ester	Gly-i-Pr-ester
N(1)	-0.1982	-0.1974	-0.1980	-0.1977
C(2)	0.0203	0.0275	0.0276	0.0264
C(3)	0.3914	0.3892	0.3892	0.3874
O(4)	-0.3393	-0.3441	-0.3482	-0.3484
O(5)	-0.2860	-0.2251	-0.2354	-0.2498
C(6)	—	0.8855	0.1591	0.1873
C(7)	—	—	-0.0476	-0.0477
C(8)	—	—	—	-0.0549

리간드에 있어서 methyl, ethyl, iso-propyl기로 치환될 수록 감소되고 있다. 즉 glycine iso-propyl이 가장 쉽게 들뜬상태로 될 수 있으므로 반응성이 가장 크다고 해석할 수 있으며, 이는 에너지성분 분석결과를 비교했을 때와 동일한 경향성을 보여준다. 그러나 이들 리간드가 실제 착물을 이루는 경우 금속에 관한 요인을 고려한다면 안정도 상수에 관한 실험적인 측정이 보완되어야 할 것이다.

리간드내의 각 결합에 대한 전하밀도를 Table 4에 나타내었으며, 결합차수를 Fig. 2에 요약하였다.

Table 4에서 보면 CNDO/2 분자궤도함수법으로 계산한 각 리간드의 atomic charge로서 금속에 배위되는 정도를 예측할 수 있다. 즉, 금속과 착물을 이루는 리간드의 안정도 순위는 terminal N의 atomic charge의 크기 순으로 나타내었을 때 glycinato > Gly-Et-ester > Gly-iso-Pr-ester > Gly-Me-ester 순으로 되며, 이것은

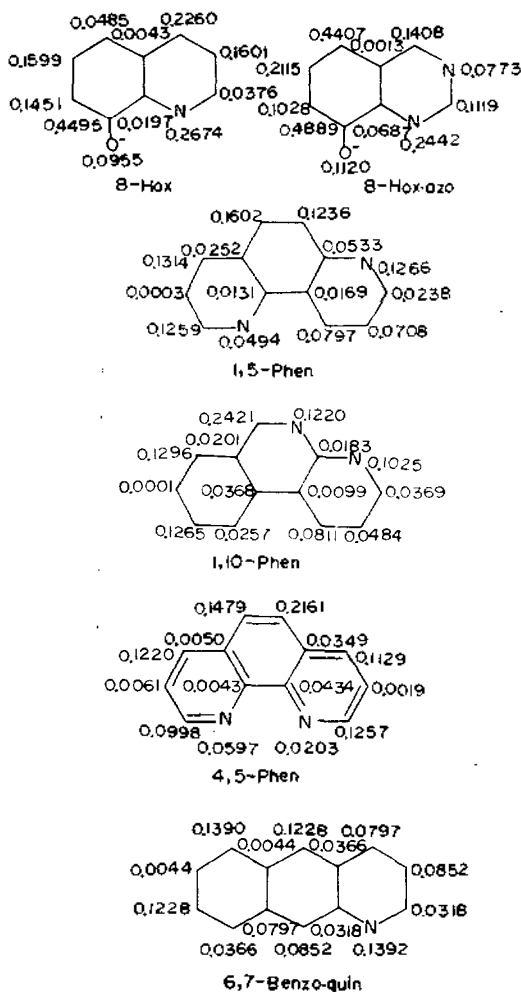


Fig. 2. The gross electron densities and bond indices.

Fig. 2에서 gross electron density의 분포와 bond index를 비교하면 더욱 분명해진다.

리간드의 염기도 세기는 금속착물을 형성하는 데 기여하는 안정도를 예측할 수 있기 때문에 전보에서 보고한 바와 같이 양성자 첨가과정에서 리간드의 에너지 성분의 변화나 금속에 배위되는 결소원자의 전자밀도 q_N 과 염기도 사이에는 병행관계가 성립함으로^{18,19} Fig. 2에서 나타난 결과는 glycinato ($q_N=5.1982$) > Gly-Et-ester ($q_N=5.1980$) > Gly-iso-Pr-ester ($q_N=5.1977$) > Gly-Me-ester ($q_N=5.1974$) 순으로 된다.

또한 리간드내의 결합강도는 glycinato에 있어서 아미노기의 N—H 결합차수가 0.9784, 카르복시군의 O—H 결합차수가 0.9480으로서 C—N 이나 C—C, 또는 C—O 결합보다 비교적 작은 값을 나타내고 있으며 이들 끝부분이 금속에 배위 됨으로서 더 많은 전하가 리간드에서 금속쪽으로 이동된다는 것이 확실하다.

이와 같은 사실은 glycinato가 Co(III) 금속과 같은 전이금속과 착물을 형성하는 경우에 얻어지는 LMCT (ligand to metal charge transfer) band의 측정사실과도 잘 부합된다.²⁰

Glycine ester 리간드에 있어서도 alkyl기 치환에 따르는 금속에 대한 배위능력은 비슷한 힘으로 작용될 것이 기대되거나 이론적인 고찰로서 분자궤도함수이론을 적용하여 계산한 결과는 이들 리간드가 이루는 착물의 안정도 순위를 결정할 수 있었다는 점이다.

끝으로 본 연구를 수행하는데 있어서 많은 도움을 주신 **李益春** 박사님과 **全容求** 선생에게 감사드린다.

인 용 문 헌

1. M. Wolfsberg and L. Helmholz, *J. Chem. Phys.*, **20**, 837 (1952).
2. R. Hoffman and W. L. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3489 (1962).
3. H. Basch, A. Viste and H. B. Gray, *J. Chem. Phys.*, **44**, 10 (1966).
4. K. Nakamoto, J. Fujita, M. Kobayashi and R. Tsuchida, *J. Chem. Phys.*, **27**, 439 (1957).
5. F. A. Cotton and T. E. Haas, *Inorg. Chem.*, **3**, 1004 (1964).
6. J. H. Kim and G. S. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **22**, 317 (1978).
7. J. A. Pople, D. P. Santry and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3289 (1966).
8. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963).
9. R. L. Hildebrandt, *J. Chem. Phys.*, **51**, 1654 (1969).
10. W. G. Wyckoff, "Crystal structures", Interscience, N. Y., 1966.
11. J. A. Pople and P. L. Beveridge, "Approximate MO theory", McGraw-Hill, N. Y., 1970.
12. A. G. Turner, "Methods in Molecular Orbital Theory", Prentice-Hall, London, 1974.
13. J. Almlöf, A. Kvik and J. O. Thomas, *J. Chem. Phys.*, **59**, 3901 (1973).
14. W. H. Fink and L. C. Allen, *J. Chem. Phys.*, **46**, 2261 (1967).
15. L. Pederson and K. Morukuma, *ibid.*, **46**, 3941 (1967).
16. J. E. Eilers and A. Liberles, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 4183 (1975).
17. L. C. Allen, *Chem. Phys. Lett.*, **2**, 597 (1968).
18. T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **43**, 3029 (1970).
19. J. H. Kim and G. S. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **22**, 317 (1978).
20. V. Balzani, V. Carassiti, L. Moggì and N. Sabbatini, *Inorg. Chem.*, **4**, 1247 (1965).