

팔면체 $[M(III)A_3B_3]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트에 대한
 π 결합의 영향 $[M(III)=Ti(III), V(III), Cr(III), Fe(III)$
및 $Ni(II)$; $A=O$ 또는 N ; $B=N, S$ 또는 Cl]

安商雲[†] · 朴義緒 · 李起鶴*

전북대학교 이과대학 화학과

(1980. 8. 14 접수)

The Effect of π Bonds on the Dipole Moments for Octahedral
 $[M(III)A_3B_3]$ Type Complexes $[M(III)=Ti(III), V(III), Cr(III),$
 $Co(III)$ and $Ni(II)$; $A=O$ or N ; $B=N, Cl$ or S]

Sangwoon Ahn[†], Eu Suh Park and Kee Hag Lee*

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

(Received Aug. 14, 1980)

요 약. 팔면체 $[M(III)A_3B_3]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트에 π 결합 분자궤도함수의 기여분을 계산하는 방법을 발전시켰다. $[M(III)=Ti(III), V(III), Cr(III), Fe(III),$ 또는 $Co(III)$; $A=O$ 또는 N ; $B=N, S$ 또는 Cl]

쌍극자모멘트에 대한 π 결합 분자궤도함수의 기여분은 σ 결합 분자궤도함수의 기여분보다 작지만 비 편재화 π 전자를 가지고 있는 킬레이트 착물에 까지도 무시할 수 없음이 발견되었다. 계산한 쌍극자모멘트가 σ 결합 형성 만을 가정했을 때 보다 실험치에 가까웠다.

ABSTRACT. A method for calculation of the contribution of π bonding molecular orbitals to the dipole moments for octahedral $[M(III)A_3B_3]$ type complexes has been developed $[M(III)=Ti(III), V(III), Cr(III), Fe(III)$ or $Co(III)$; $A=O$ or N ; $B=N, S$ or Cl].

The contribution of π bonding molecular orbitals to the dipole moments is found to be smaller than that of σ bonding molecular orbitals but this contribution may not be negligible even for chelate complexes in which delocalization of π electrons is assumed.

The calculated dipole moments ($\mu=\mu_\sigma+\mu_\pi$) are closer to the experimental values than those for the case where only σ bonds are assumed to be formed.

1. 서 론

금속이온의 원자궤도함수와 같은 변환성질을 갖는 리간드의 궤도함수가 일차결합하여 σ 결합 분자궤도함수 만이 형성한다고 가정하고 이들 σ 결합 분자궤도함수를 사용하여 전이원소 착물의 쌍극자모멘트를 계산하는 방법이 발전

되었다^{1~4}. 이 방법에서 π 결합 분자궤도함수는 비편재화 되어 있으며 금속이온을 중심으로 리간드의 대칭인 배열때문에 쌍극자모멘트에 대한 π 결합 분자궤도함수의 기여분은 서로 상쇄된다고 가정하였다. 그러나 전이원소착물의 전자 스펙트럼^{5~17}을 비롯하여 ESR^{18~21} 및 NMR 스펙트럼 그리고 상자기성 등에 대한 실험 결과^{22~30}는 전이원소착물에 있어서 π 결합 분자궤도함수를 고려해 줌이 필요하다는 증거를 제시해 주

*Department of Chemistry Education, Kyunsang National University, Jinju 620, Korea

고있다²¹⁻²². 따라서, 본 연구는 팔면체 $[M(III)-A_3B_3]$ 형태 착물에 있어서 금속이온과 리간드 사이의 π 결합을 고려해 주었을 때 쌍극자모멘트를 계산하는 방법을 발전시키는 데 그 목적이 있다.

금속과 리간드 사이의 π 결합 분자궤도함수의 형성을 고려해 주었을 때 전이원소착물에 대한 쌍극자모멘트를 계산하기 위하여

(1) 전이원소착물에 있어서 금속이온 주위에 리간드가 대칭으로 배열하고 있으므로 쌍극자모멘트의 핵 기여분은 전이원소착물의 쌍극자모멘트에 기여하지 않으며,

(2) 금속이온과 직접 결합한 리간드 원자의 single basis set (2p) 원자궤도함수가 전이원소착물의 분자궤도함수 형성에 크게 참여하고,

(3) 금속이온의 원자궤도함수가 전이원소착물의 σ 결합 및 π 결합 형성에 참여하는 크기는 같다고 가정하였다.

본 연구에서 앞의 세 가정을 적용하고 다음식을 사용하여,

$$\mu = -2e \sum_i \sum_\mu \sum_\nu C_{\mu i} C_{\nu i} \langle \phi_\mu | r | \phi_\nu \rangle \quad (1)$$

팔면체 $[M(III)A_3B_3]$ 및 $[Ni(II)N_4O_2]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트를 계산하였다. $[M(III) = Ti(III), V(III), Cr(III), Fe(III) \text{ 또는 } Co(III), A=O \text{ 또는 } N \text{ 그리고 } B=N, S \text{ 또는 } Cl]$

쌍극자모멘트행렬요소는 쌍극자모멘트행렬요소를 Mulliken의 점침적분으로 전환시키는 방법²³을 사용하여 계산하였고 금속이온과 리간드의 결합길이는 금속이온과 리간드 원자의 공유 결합 반지름의 합으로 택하였다²⁴.

2. 팔면체 $[M(III)A_3B_3]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트의 계산

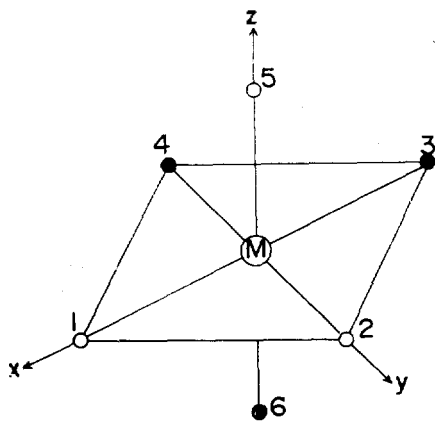
팔면체 $[M(III)A_3B_3]$ 형태 착물의 기하학적인 구조는 Fig. 1에 나타내었다.

O 대칭을 갖는 팔면체 $[M(III)A_3B_3]$ 형태 착물의 irreducible representation은 Table 1에 나타내었다.

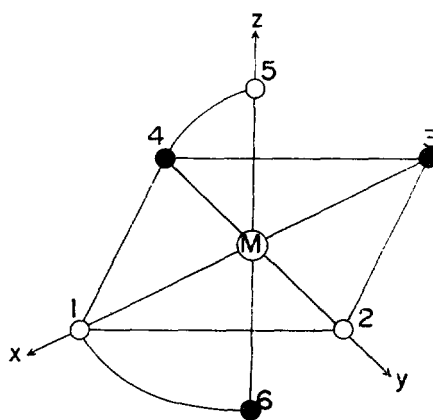
본 연구에서 O 점군에 속하는 irreducible representation 중 금속이온의 valence basis set가 같은 변환성질을 가지는 리간드의 궤도함수와 일치 결합하여 σ 및 π 분자궤도함수가 형성된다고 가정하였다. 따라서, σ 결합분자궤도함수는 다음이 된다.

$$\phi_{\sigma i}(MO) = N_{\sigma i} \{ C_M \Gamma_{\sigma i}(M) + (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \Gamma_{\sigma i}(L) \} \quad (2)$$

$$\phi_{\pi i}^*(MO) = N_{\pi i}^* \{ (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \Gamma_{\pi i}(M) - C_M \Gamma_{\pi i}(L) \} \quad (3)$$



(a) Octahedral complex of monodentate ligand



(b) Octahedral complex of bidentate ligand

Fig. 1. The geometric structure of octahedral $[M(III)A_3B_3]$ type complex.

Table 1 Orbital transformation scheme for octahedral [M(III)A₃B₃] type complex in O point group.

(a) σ Bond	Representation	Metalion Orbitals $\Gamma_{\sigma_i}(M)$	Ligand orbitals $\Gamma_{\sigma_i}(L)$
	a_1	4s	$\frac{1}{\sqrt{6}}(2p_x^1+2p_y^2+Cnp_x^3+Cnp_x^4+2p_z^5+Cnp_z^6)$
	e	$3d_{x^2-y^2}$ $3d_z^2$	$\frac{1}{2}(2p_x^1-2p_y^2+Cnp_x^3-Cnp_x^4)$ $\frac{1}{\sqrt{12}}(2p_x^5+2Cnp_z^6-2p_x^1-2p_y^2-2p_z^3-2p_z^4)$
	t_1	4p _x 4p _y 4p _z	$\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_x^1-Cnp_x^3)$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_x^2-Cnp_x^4)$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_z^5-Cnp_z^6)$
(b) π Bond	Representation	Metalion orbitals $\Gamma_{\pi_i}(M)$	Ligand orbitals $\Gamma_{\pi_i}(L)$
	t_1	4p _x 4p _y 4p _z	$\frac{1}{2}(2p_y^2+2p_z^5-Cnp_x^4-Cnp_y^6)$ $\frac{1}{2}(2p_x^1+2p_y^5-Cnp_y^3-Cnp_z^6)$ $\frac{1}{2}(2p_y^1+2p_z-Cnp_x^3-Cnp_x^4)$
	t_2	$3d_{xz}$ $3d_{yz}$ $3d_{xy}$	$\frac{1}{2}(2p_y^1+2p_x^5+Cnp_x^3+Cnp_y^6)$ $\frac{1}{2}(2p_x^2+2p_y^5+Cnp_y^4+Cnp_z^6)$ $\frac{1}{2}(2p_x^1+2p_y^2+Cnp_x^3+Cnp_z^6)$

where $C = \frac{\text{Electronegativity of A}}{\text{Electronegativity of B}}$ and $n=2$ or 3 .

여기에서 $\Gamma_{\sigma_i}(M)$ 및 $\Gamma_{\sigma_i}(L)$ 는 O 점군에 속하는 같은 변환성질을 갖는 금속이온 및 리간드의 irreducible representation이며 N_{σ_i} 는 σ 결합 분자궤도함수의 규격화상수이다.

Röhrscheid 등은²⁷⁻²⁹ 금속과 리간드가 π 결합을 형성할 경우 전자가 LUMO에 비편재화되어 있다고 가정하였으므로 리간드가 켈레이트이기 때문에 전이원소착물이 켈레이트 고리를 가질 경우 π 결합 분자궤도함수에 있어서 π 전자의 비편재화를 고려해 주기위하여 π 결합 분자궤도함수를 다음과 같이 나타내었다.

$$\phi_{\sigma_i}(\text{MO}) = N_{\sigma_i} \{ C_M \Gamma_{\sigma_i}(M) + (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} [\gamma \Gamma_{\sigma_i}(L) + (1 - \gamma^2)^{\frac{1}{2}} \Gamma_{\sigma_i}(\text{del})] \} \quad (4)$$

$$\phi_{\pi_i}^*(\text{MO}) = N_{\pi_i}^* \{ (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \Gamma_{\pi_i}(M) - C_M [\gamma \Gamma_{\pi_i}(L) + (1 - \gamma^2)^{\frac{1}{2}} \Gamma_{\pi_i}(\text{del})] \} \quad (5)$$

여기에서, Γ_{π_i} 는 같은 변환성질을 갖는 O 점군의 irreducible representation이다. $\Gamma_{\pi_i}(\text{del})$ 는 켈레이트 고리에 π 전자의 비편재화를 고려해 주기위한 리간드의 비편재화 π 결합 분자궤도함수에 대한 리간드 원자의 single basis set 이외의 기여분이다. N_{π_i} 는 π 결합 분자궤도함수의 규격화상수이고 γ 는 금속이온과 직접 결합한 리간드 원자의 single basis set orbital이 비편재화 리간드궤도함수에 참여하는 크기를 나타내는 계수이며 다음과 같이 정의하였다.

$$\gamma^2 = \frac{1}{n} \quad (6)$$

여기에서 n 는 리간드의 킬레이트 고리에 참여하는 원자의 수이고 킬레이트 고리가 형성되지 않는 경우 $\gamma=1$ 이다.

금속이온의 p 궤도함수가 리간드의 T_1 irreducible representation 과 같은 변환 성질을 가지기 때문에 p_x 와 리간드의 $t_1(\pi)$ 궤도함수가 일차 결합하여 $t_1(\pi)$ 분자궤도함수를 형성할 수도 있지만 금속 이온의 p 궤도함수가 $t_1(\sigma)$ 분자궤도함수 형성에 크게 참여하기 때문에 $t_1(\pi)$ 결합은 무시할 수 있을 만큼 작게 일어난다고 가정하였다³⁵. σ 및 π 결합을 한 팔면체 $[M(III)-A_3B_3]$ 형태 착물의 분자궤도함수에 대한 에너지 준위는 Fig. 2에 나타내었다. 이상의 σ 및 π 분

자궤도함수에 대한 쌍극자모멘트행렬요소는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \langle \phi_{oi} | r | \phi_{oi} \rangle &= N_{oi}^2 \{ 2C_M(1-C_M^2) \}^{\frac{1}{2}} \\ &\langle \Gamma_{oi}(M) | r | \Gamma_{oi}(L) \rangle \\ &+ (1-C_M^2) \langle \Gamma_{oi}(L) | r | \Gamma_{oi}(L) \rangle \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{oi}^* | r | \phi_{oi}^* \rangle &= N_{oi}^* \{ -2C_M(1-C_M^2) \}^{\frac{1}{2}} \\ &\langle \Gamma_{oi}(M) | r | \Gamma_{oi}(L) \rangle + C_M^2 \langle \Gamma_{oi}(L) | r | \Gamma_{oi}(L) \rangle \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\pi i} | r | \phi_{\pi i} \rangle &= N_{\pi i}^2 \{ 2C_M(1-C_M^2) \}^{\frac{1}{2}} \\ &r \langle \Gamma_{\pi i}(M) | r | \Gamma_{\pi i}(L) \rangle \\ &+ (1-C_M^2) \gamma^2 \langle \Gamma_{\pi i}(L) | r | \Gamma_{\pi i}(L) \rangle \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\pi i}^* | r | \phi_{\pi i}^* \rangle &= N_{\pi i}^{*2} \{ -2C_M(1-C_M^2) \}^{\frac{1}{2}} \\ &r \langle \Gamma_{\pi i}(M) | r | \Gamma_{\pi i}(L) \rangle \\ &+ C_M^2 \gamma^2 \langle \Gamma_{\pi i}(L) | r | \Gamma_{\pi i}(L) \rangle \end{aligned} \quad (10)$$

쌍극자모멘트행렬요소의 자세한 식을 부록에 기술하였다.

이상의 근사 분자궤도함수의 행렬요소에 대한 식에 Ballhausen 및 Bedon 등의 좌표 변환법^{34, 36}을 적용하여 쌍극자모멘트행렬요소를 계산하였으며 이 값을 방정식 (1)에 대입하여 팔면체 $[M(III)A_3B_3]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트를 계산하여 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Table 3에 나타난 것 처럼 π 전자의 비편재화를 가정하였을 때 계산한 팔면체 $[M(III)A_3B_3]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트가 실험치와 잘 일치한다. π 결합을 고려해 주었을 때 쌍극자모멘트

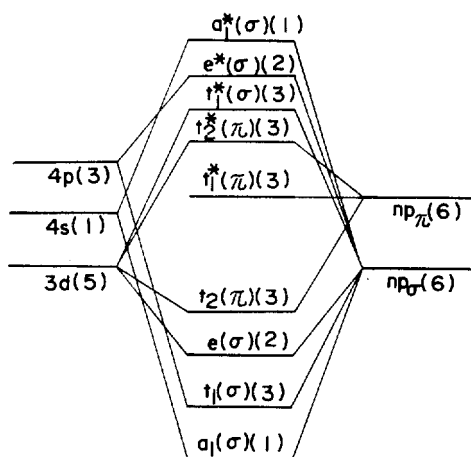


Fig. 2. Energy level scheme for octahedral $[M(III)-A_3B_3]$ type complex.

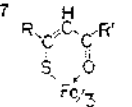
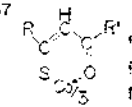
Table 2. Electron configuration of metal ion and bond length between metal ion and ligand.

	Elements					
	Ti(III)	V(III)	Cr(III)	Fe(III)	Co(III)	Ni(II)
Electron configuration	3d ¹	3d ²	3d ³	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁸
M-O	2.05	1.95	1.91	1.90	1.89	1.88
M-S	2.34	2.24	2.20	2.19	2.18	1.90
M-N	2.07	1.97				
M-Cl	2.31	2.21				

Table 3. The calculated dipole moments for octahedral (M(III)A₃B₃) type complexes (unit : Debye).

Complexes	C	μ_{xz}	μ_z	μ_{xx}	μ_x	μ	μ^*	Expl. value
(Ti(III)O ₃ Cl ₃)	0.958	-0.3558	0.6163	-0.0248	0.0429		0.6592	
(Ti(III)N ₃ Cl ₃)	0.9218	1.3117	2.0989	0.7180	1.2434		3.3425	
(V(III)O ₃ S ₃)	0.7671	2.6489	4.5880	0.2485	0.4305	5.0185	8.7212	
(V(III)O ₃ N ₃)	0.7985	2.6068	4.5152	0.4850	0.8401	5.3553	7.7245	
(V(III)N ₃ Cl ₃)	0.9218	2.3919	4.1429	0.5991	1.0377		5.1806	
(V(III)O ₃ Cl ₃)	0.9558	-0.2777	0.4810	0.1281	0.2219		0.7029	
(Cr(III)O ₃ S ₃)	0.7671	2.5049	4.3381	0.4996	0.8653	5.2034	8.4966	3.93~7.07 ^d
(Fe(III)O ₃ S ₃)	0.7671	2.5993	4.5021	0.5577	0.9660	5.4681	9.5034	2.46~7.0 ^e
(Co(III)O ₃ S ₃)	0.7671	2.6163	4.5321	0.6028	1.0440	5.5761	9.9213	2.05~7.36 ^b
(Ni(II)N ₄ O ₂)	0.7985	2.8785	4.9857	0.6541	1.1329	6.1186	9.0751	1.19~10.05 ^f

*The calculated dipole moments when no delocalization of π electrons is assumed.

a^{37} 	<table border="1"> <thead> <tr> <th>R</th> <th>R'</th> <th>μ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Me</td><td>Ph</td><td>4.81</td></tr> <tr><td>Ph</td><td>Ph</td><td>4.29</td></tr> <tr><td>Me</td><td>CF₃</td><td>5.40</td></tr> <tr><td>C₆H₅S</td><td>CF₃</td><td>7.00</td></tr> <tr><td>Ph</td><td>CF₃</td><td>6.03</td></tr> <tr><td>p-MeC₆H₄</td><td>CF₃</td><td>6.85</td></tr> <tr><td>p-BrC₆H₄</td><td>CF₃</td><td>3.59</td></tr> </tbody> </table>	R	R'	μ	Me	Ph	4.81	Ph	Ph	4.29	Me	CF ₃	5.40	C ₆ H ₅ S	CF ₃	7.00	Ph	CF ₃	6.03	p-MeC ₆ H ₄	CF ₃	6.85	p-BrC ₆ H ₄	CF ₃	3.59	b^{37} 	<table border="1"> <thead> <tr> <th>R</th> <th>R'</th> <th>μ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Me</td><td>Ph</td><td>3.27</td></tr> <tr><td>Ph</td><td>Ph</td><td>3.84</td></tr> <tr><td>Me</td><td>CF₃</td><td>5.40</td></tr> <tr><td>C₆H₅S</td><td>CF₃</td><td>7.14</td></tr> <tr><td>Ph</td><td>CF₃</td><td>6.54</td></tr> <tr><td>p-MeC₆H₄</td><td>CF₃</td><td>7.36</td></tr> <tr><td>p-BrC₆H₄</td><td>CF₃</td><td>3.62</td></tr> </tbody> </table>	R	R'	μ	Me	Ph	3.27	Ph	Ph	3.84	Me	CF ₃	5.40	C ₆ H ₅ S	CF ₃	7.14	Ph	CF ₃	6.54	p-MeC ₆ H ₄	CF ₃	7.36	p-BrC ₆ H ₄	CF ₃	3.62	c^{38} <table border="1"> <thead> <tr> <th>X</th> <th>R</th> <th>R'</th> <th>μ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td></td><td>H</td><td>CH₃</td><td>8.76</td></tr> <tr><td></td><td>H</td><td>n-C₃H₇</td><td>8.09</td></tr> <tr><td></td><td>5-C</td><td>n-C₃H₇</td><td>10.05</td></tr> <tr><td></td><td>5-CH₃</td><td>n-C₃H₇</td><td>9.31</td></tr> <tr><td></td><td>H</td><td>CH₃</td><td>1.34</td></tr> <tr><td></td><td>H</td><td>C₆H₅</td><td>1.19</td></tr> </tbody> </table>	X	R	R'	μ		H	CH ₃	8.76		H	n-C ₃ H ₇	8.09		5-C	n-C ₃ H ₇	10.05		5-CH ₃	n-C ₃ H ₇	9.31		H	CH ₃	1.34		H	C ₆ H ₅	1.19
R	R'	μ																																																																														
Me	Ph	4.81																																																																														
Ph	Ph	4.29																																																																														
Me	CF ₃	5.40																																																																														
C ₆ H ₅ S	CF ₃	7.00																																																																														
Ph	CF ₃	6.03																																																																														
p-MeC ₆ H ₄	CF ₃	6.85																																																																														
p-BrC ₆ H ₄	CF ₃	3.59																																																																														
R	R'	μ																																																																														
Me	Ph	3.27																																																																														
Ph	Ph	3.84																																																																														
Me	CF ₃	5.40																																																																														
C ₆ H ₅ S	CF ₃	7.14																																																																														
Ph	CF ₃	6.54																																																																														
p-MeC ₆ H ₄	CF ₃	7.36																																																																														
p-BrC ₆ H ₄	CF ₃	3.62																																																																														
X	R	R'	μ																																																																													
	H	CH ₃	8.76																																																																													
	H	n-C ₃ H ₇	8.09																																																																													
	5-C	n-C ₃ H ₇	10.05																																																																													
	5-CH ₃	n-C ₃ H ₇	9.31																																																																													
	H	CH ₃	1.34																																																																													
	H	C ₆ H ₅	1.19																																																																													

가 금속이온과 리간드 사이의 σ결합만을 가정했을 때의 쌍극자모멘트보다 약간 큰 값을 가진다. 두 자리 또는 세자리 리간드가 금속이온과 결합하여 팔면체 킬레이트 착물의 형성되는 경우 π전자의 비편재화를 가정하지 않았을 때 계산한 쌍극자모멘트 값이 실험치보다 크며 한 자리 리간드의 팔면체 전이원소착물에 대하여 계산한 쌍극자모멘트는 π전자의 비편재화를 가정하지 않았을 지라도 타당한 범위의 값으로 생각된다.

π결합을 고려해 주었을 때 계산한 팔면체 (M(III)A₃B₃)형 배 착물의 쌍극자모멘트가 σ결합만을 가정했을 때의 쌍극자모멘트의 계산치보다 실험치에 가까움을 알 수 있으며 팔면체 킬레이트 착물에 대하여 쌍극자모멘트의 실험치와 계산치를 비교하므로써 비편재화 정도를 추측할 수 있다.

부 록

σ결합 분자궤도함수 쌍극자모멘트행렬요소 $\langle \phi_{oi} | r | \phi_{oi} \rangle$ 는 이미 보고되어 있으며³⁹ π결

합 분자궤도함수의 쌍극자모멘트 행렬요소는 $\langle \phi_{xi} | r | \phi_{xi} \rangle$ 는 다음이 된다.

$$\langle \phi_{x2}(t_2) | z | \phi_{x2}(t_2) \rangle = N_4^2 \{ C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \cdot \gamma [\langle 3d_{xz} | z | 2p_x^5 \rangle - C \langle 3d_{xz} | z | \pi p_x^5 \rangle] + \frac{(1 - C_M^2)}{4} \gamma^2 [R - C^2 R'] \}$$

$$\langle \phi_{x3}(t_2) | z | \phi_{x3}(t_2) \rangle = N_4^2 \{ C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \cdot \gamma [\langle 3d_{yz} | z | 2p_y^5 \rangle - C \langle 3d_{yz} | z | \pi p_y^5 \rangle] + \frac{(1 - C_M^2)}{4} \gamma^2 [R - C^2 R'] \}$$

$$\langle \phi_{x1}(t_2) | x | \phi_{x1}(t_2) \rangle = N_4^2 \{ C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \cdot \gamma [\langle 3d_{xy} | x | 2p_x^1 \rangle - C \langle 3d_{xy} | x | \pi p_x^3 \rangle] + \frac{(1 - C_M^2)}{4} \gamma^2 [R - C^2 R'] \}$$

$$\langle \phi_{x2}(t_2) | x | \phi_{x2}(t_2) \rangle = N_4^2 \{ C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \cdot \gamma [\langle 3d_{xz} | x | 2p_x^1 \rangle - C \langle 3d_{xz} | x | \pi p_x^3 \rangle] + \frac{(1 - C_M^2)}{4} \gamma^2 [R - C^2 R'] \}$$

$$N_4 = \{ C_M^2 + 2C_M (1 - C_M^2)^{\frac{1}{2}} \gamma [\langle 3d_{xz} | 2p_x \rangle \}$$

$$+C\langle 3d_{xz}|np_x\rangle + \frac{(1-C_M^2)}{2}\gamma^2(1+C^2)^{-\frac{1}{2}}$$

$$N_{\frac{1}{2}}^* = \{(1-C_M^2) - 2C_M(1-C_M^2)^{\frac{1}{2}}\gamma[\langle 3d_{xz}|2p_x\rangle$$

$$+C\langle 3d_{xz}|np_x\rangle] + \frac{(1-C_M^2)}{2}\gamma^2(1+C^2)^{-\frac{1}{2}}$$

REFERENCES

1. S. Ahn, *Prog. Chem. Ind.*, **17**, 392 (1977).
2. S. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 295 (1978).
3. S. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.*, **23**, 1 (1979).
4. S. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.*, **23**, 59 (1979).
5. H. D. Bedon, S. M. Horner and S. Y. Tyee, Jr., *Inorg. Chem.*, **3**, 617 (1964).
6. M. Wolfsberg and L. Helmholz, *J. Chem. Phys.*, **20**, 837 (1952).
7. L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1819 (1955).
8. L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1824 (1955).
9. R. L. Belford, M. Calvin and G. Belford, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1165 (1957).
10. T. M. Dunn, *J. Chem. Soc.*, 623 (1959).
11. D. W. Barnun, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **21**, 221 (1961).
12. T. S. Piper and R. L. Carlin, *Inorg. Chem.*, **2**, 260 (1963).
13. G. W. A. Fowles and R. A. Hoodless, *J. Chem. Soc.*, **33**, (1963).
14. R. C. Fay and T. S. Piper, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2303 (1962).
15. R. J. H. Clark and M. L. Greenfield, *J. Chem. Soc.*, A 409 (1967).
16. A. F. Schreiner and T. L. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 3366 (1968).
17. K. G. Caulton and R. F. Fenske, *Inorg. Chem.*, **7**, 1273 (1968).
18. J. Owen, *Faraday Soc.*, **19**, 127 (1955).
19. A. M. Maki and B. R. McGarvey, *J. Chem. Phys.*, **29**, 31 (1958).
20. D. Kivelson and R. Keiman, *J. Chem. Phys.*, **35**, 149 (1961).
21. R. D. Willett, O. L. Liles, Jr. and C. Michelson, *Inorg. Chem.*, **6**, 1885 (1967).
22. S. Sugano and R. G. Shulman, *Phys. Rev.*, **130**, 506 (1963).
23. K. Knox, R. G. Shulman and S. Sugano, *Phys. Rev.*, **130**, 512 (1963).
24. R. G. Shulman and S. Sugano, *Phys. Rev.*, **130**, 517 (1963).
25. S. Sugano and Y. Tanabe, *J. Phys. Soc., Japan*, **20**, 1155 (1965).
26. D. R. Eaton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3097 (1965).
27. F. Röhrscheid, R. E. Ernst and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **6**, 1315 (1967).
28. F. Röhrscheid, R. E. Ernst and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **6**, 1607 (1967).
29. F. Röhrscheid, R. E. Ernst and R. H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 6472 (1967).
30. J. A. McCloskey, A. M. Lawson, K. Tsuboyama, P. M. Krueger and R. N. Stillwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4184 (1968).
31. H. B. Gray, *Transition Metal Chem.*, **4**, 239 (1965).
32. H. B. Gray and N. A. Beach, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2972 (1963).
33. S. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 229 (1978).
34. H. D. Bedon, S. M. Horner and S. Y. Tyee Jr., *Inorg. Chem.*, **3**, 647 (1964).
35. B. N. Figgis, "Introduction to ligand fields", P.191, Interscience, 1966.
36. C. J. Ballhausen and H. B. Gray, "Molecular Orbital Theory", P.106, McGraw-Hill, 1964.
37. M. Das, S. E. Livingstone, S. W. Filipczuk, J. W. Hayes and D. V. Radford, *J. C. S. Dalton*, 1410 (1974).
38. L. Sacconi, P. Nannelli and U. Campigli, *Inorg. Chem.*, **4**, 818 (1975).
39. S. Ahn and J. S. Ko, *J. Korean Chem. Soc.*, in press.
40. S. E. Livingstone and J. E. Oluka, *Aust. J. Chem.*, **29**, 1913 (1976).