

[Cr(NH₃)₅CN]²⁺ 이온의 광반응 경로에 대한 이론적 고찰

鄭稼在[†] · 崔鍾河

경북대학교 자연과학대학 화학과

(1984. 8. 28 접수)

Theoretical Studies on the Photoreaction Paths of the Monocyanopentaamminechromium(III) Ion

Jong-Jae Chung[†] and Jong-Ha Choi

Department of Chemistry, Kyungpook National University,

Daegu 635, Korea

(Received August 28, 1984)

요 약. [Cr(NH₃)₅CN]²⁺ 이온의 광반응에서 실험적으로 관측된 생성물의 비와 이론적인 분석에 의하여 경로를 추정하였다. 각중첩모형을 이용하여 선정된 반응 좌표에 따라 생기는 여러가지 중간체에 대하여 *d*-궤도 함수를 분석하고 4중항 상태의 에너지 준위도 결정하였다. 적도 방향의 NH₃ 리간드가 떨어져서 CN⁻ 리간드가 수평 자리에 배위하는 square pyramid 중간체가 되고 이것이 N-Cr-CN bending 과정에 의하여 재배열되어 CN⁻ 리간드가 적도 방향에 위치하는 trigonal bipyramid 중간체가 된 다음 이어서 적도방향의 삼각면에 있는 한 모서리로 용매분자가 측면 공격을 하여 회합하는 것으로 가정하여 실험 결과와 부합되는 결과를 얻었다.

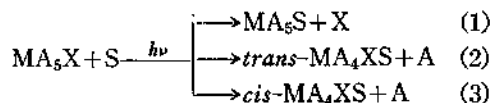
ABSTRACT. Photoreaction path for the monocyanochromium (III) ion was inferred from the experimentally observed product ratio and theoretical analysis. The angular overlap model was used to analyze the *d*-orbital of various intermediates along a selected reaction coordinate and to determine quartet state energy level. A loss of equatorial ammine leads to pentacoordinated square pyramid with CN⁻ ligand in an equatorial position. The SP(CNeq) intermediate undergoes a rearrangement by the N-Cr-CN bending. This process leads to a trigonal bipyramidal intermediate in which the CN⁻ ligand is located in equatorial position. The subsequent association with a solvent molecule should probably proceed by lateral attack an one edge of the equatorial triangle. The assumption adopted above was consistent with experimental results.

서 론

근래에 와서 전이 금속 착물에 대한 광반응의 연구^{1,2}가 활발하게 이루어지고 있으며 아울러 이들의 반응 형태에 대한 이론적인 모형도 여러가지가 제시되었다.³⁻⁶

C_{4v} 점군에 속하는 6 배위된 전이금속 착물의 광반응에 대한 실험 결과는 다음과 같이 요약할

수 있다.



여기서 M 은 d³ 나 d⁶ 전자 배치를 가진 금속을 나타내며, A 는 NH₃ 배위자를, S 는 용매분자를 나타낸다.

그런데 실제 착물이 광반응을 할때 축방향에 있는 리간드가 치환되는 경우와 적도 방향에 있는 리간드가 치환되는 경우로 분류할 수 있다.

착물의 열치환 반응에서는 대부분 입체적 배열 상태가 그대로 보존되면서 진행되지만 광반응에서는 이들의 생성물을 살펴보면 여러가지 복잡한 과정을 거칠 것이라는 것을 쉽게 짐작할 수 있다. 이것은 반응중에 빛을 쬐어줌으로서 전자운의 분포 상태가 변하게되고 따라서 금속과 배위자간의 들뜬 상태에서의 상호 작용 에너지가 변하기 때문인 것으로 알려져 있다.^{7,8}

본 연구에서는 [Cr(NH₃)₅X]²⁺ 형태의 착물중에서 여러가지 특이성을 나타내는 X=CN⁻인 [Cr(NH₃)₅CN]²⁺의 경우를 예로 들어 입체 화학적인 전지에서 가능한 중간체에 대한 d-궤도함수의 에너지 변화를 각종첩 모형(AOM)을 이용하여 분석하고 아울러 4중항 상태에 대한 에너지 순서를 결정한 다음 실제 실험 결과에서 얻어진 생성물의 비로부터 반응 경로를 추정해 보고자 한다.

이 론

(1) d-궤도 함수의 표현. 영차 리간드장(zero-order ligand field) 파동함수는 실제 금속의 d-궤도 함수로부터 구성되는 Slater 행렬식의 선형 결합으로 쓸 수 있다.⁹

섭동 Hamiltonian 은 다음과 같이 주어진다.¹⁰

$$H = \sum_i V_i + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4)$$

첫항은 1전자 연산자의 합이며 리간드장 potential 을 나타낸다. 둘째항은 전자 i와 j간의 상호 반발에너지에 해당하며 전체계를 통해서 스핀 궤도 상호 작용은 무시한다. Potential V_i는 각 리간드 L에 의하여 생기는 섭동의 합으로 나타낼 수 있다.

$$V_i = \sum_{L=1}^N V_i^L \quad (5)$$

실제 d-궤도 함수의 V_i행렬¹¹은 간단하며 리간드 L이 z축에 위치할때 리간드 장의 행렬은 대각화가 이루어진다.

$$\begin{aligned} \langle z^2 | V_i^L | z^2 \rangle &= e_\sigma \\ \langle xz | V_i^L | xz \rangle &= \langle yz | V_i^L | yz \rangle = e_\pi \end{aligned} \quad (6)$$

그러나 임의의 위치에 있는 리간드에 대해서는 구극좌표계(spherical polar coordinate)에서 각변위 θ 및 φ의 함수로서 표현이 가능하다.⁹

각종첩 모형(AOM)에서 금속의 d-궤도 함수에 대한 에너지는 다음과 같은 일반식으로 표현된다.¹²

$$\begin{aligned} E_i = \langle d_i | V_{LF} | d_i \rangle &= \sum_{L=1}^N (A_{i1}^L)^2 e_\sigma \\ &+ \sum_{L=1}^N \{ (A_{i2}^L)^2 + (A_{i3}^L)^2 \} e_\pi \\ &+ \sum_{L=1}^N \{ (A_{i4}^L)^2 + (A_{i5}^L)^2 \} e_\delta \end{aligned} \quad (7)$$

여기서 A_{ij}^L은 d-궤도 함수의 각 변환을 나타내는 변환 행렬(transformation matrix)인데 Schaffer¹³가 작성한 것을 Table 1에 나타내었다.

e_σ, e_π 및 e_δ 변수는 각각 금속과 리간드간의

Table 1. "The matrix (A_{ij}^L) for d-orbital transformation;" θ and φ are the polar angles for the position of ligand L.

$\frac{1}{4}(1+3\cos 2\theta)$	0	$-\sqrt{3}/2 \sin 2\theta$	0	$\sqrt{3}/4 (1-\cos 2\theta)$
$\sqrt{3}/2 \sin 2\theta \sin \phi$	$\cos \theta \cos \phi$	$\cos 2\theta \sin \phi$	$-\sin \theta \cos \phi$	$-\frac{1}{2} \sin 2\theta \sin \phi$
$\sqrt{3}/2 \sin 2\theta \cos \phi$	$-\cos \theta \sin \phi$	$\cos 2\theta \cos \phi$	$\sin \theta \sin \phi$	$-\frac{1}{2} \sin 2\theta \cos \phi$
$\sqrt{3}/4 (1-\cos 2\theta) \sin 2\phi$	$\sin \theta \cos 2\phi$	$\frac{1}{2} \sin 2\theta \sin 2\phi$	$\cos \theta \cos 2\phi$	$\frac{1}{4} (3+\cos 2\theta) \sin 2\phi$
$\sqrt{3}/4 (1-\cos 2\theta) \cos 2\phi$	$-\sin \theta \sin 2\phi$	$\frac{1}{2} \sin 2\theta \cos 2\phi$	$-\cos \theta \sin 2\phi$	$\frac{1}{4} (3+\cos 2\theta) \cos 2\phi$

궤도 함수의 중첩 적분에 의하여 정의되며 결합 형태에 따른 단위 결합에너지를 나타낸다. 보통 AOM에서는 δ 결합이 σ 와 π 결합에 비해 대단히 작기 때문에 이를 무시¹⁴ 하고 금속과 리간드 간의 상호작용을 e_σ 및 e_π 의 분광학적인 변수로만 나타낸다.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]^{2+}$ 이온의 광반응에서 추정된 반응 경로를 따라 진행될 때 리간드는 배위권내의 공간내에서 움직인다고 가정하며 따라서 e_σ 및 e_π 변수는 일정하게 취해지고 리간드의 운동은 각 운동량의 변화에만 관계된다.¹⁵

여러가지 가능한 5 배위의 중간체에 대한 기하학적 모양을 가정하여 θ 와 ϕ 값을 결정한 후 Table 1에서 A_{ij}^L 값을 구하여 식(4)에 대입하면 d-궤도 함수에 대한 에너지를 얻을 수 있다.

Table 2는 중간체 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{CN}]^{2+}$ 에 대한 것이고 Table 3은 반응물과 생성물에 대한 표현이다. $e_\sigma(\text{N})$ 및 $e_\pi(\text{N})$ 은 배위자 NH_3 에 대한 e_σ 및 e_π 변수를 나타낸다.

(2) 4 중항 상태의 에너지 순서. Cr(III) 착물의 광반응에서 광학 활성상태는 가장 낮은 에너지를 갖는 4 중항 상태이며 이것은 반응의 형태를 결정하는 주요 요인이다.

팔면체형의 Cr(III) 착물에 대한 바닥 상태는 $^4A_{2g}$ 이고 들뜬 상태는 에너지 증가순으로 $^4T_{2g}$ 와 $^4T_{1g}$ 이다.

그러나 대칭이 C_{4v} 로 낮아짐에 따라 $^4T_{2g} \rightarrow ^4B_2 + ^4E_g$, $^4T_{1g} \rightarrow ^4A_2 + ^4E_g$ 로 각각 분리된다.¹⁰

C_{4v} 대칭하에서 Cr(III) 착물의 4 중항 상태에 대한 파동 함수¹⁶와 ZDO(zero-differential overlap) 근사법¹⁷을 이용하여 팔면체 대칭하에서의 4 중항 상태에 대한 에너지를 영으로 했을 때 AOM 변수로 표현하면 다음과 같다.

$$E(^4B_1) = \langle (xz, yz, xy) | V_{int} | (xz, yz, xy) \rangle = 2e_\pi(\text{CN}) + 8e_\pi(\text{N}_{eq}) + 2e_\pi(\text{N}_{ax}) \quad (8)$$

$$E(^4E_g; ^4T_{2g}) = \langle \{ (xz) (xy) [\sqrt{3}/2(x^2) - 1/2(x^2 - y^2)] \} | V_{int} | \{ (xz) (xy) [\sqrt{3}/2(x^2) - 1/2(x^2 - y^2)] \} \rangle = 3/4[e_\sigma(\text{CN}) + e_\sigma(\text{N}_{ax})]$$

$$+ 3/2e_\sigma(\text{N}_{eq}) + e_\pi(\text{CN}) + 6e_\pi(\text{N}_{eq}) + e_\pi(\text{N}_{ax}) \quad (9)$$

Table 2. d-Orbital energy expressions for the various intermediates as a function of the individual(e_σ , e_π) parameters

Geometry (Symmetry)	Coordinate System	d-Orbital Energy Expression
Square Pyramid (C_{4v})		$E(z^2) = e_\sigma(\text{CN}) + \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{eq}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$ $E(x^2 - y^2) = \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{eq}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$ $E(xy) = e_\pi(\text{N}_{ax}) + e_\pi(\text{N}_{ax})$ $E(xz) = e_\pi(\text{CN}_{eq}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$ $E(yz) = e_\pi(\text{CN}_{eq}) + e_\pi(\text{N}_{ax}) + e_\pi(\text{N}_{ax})$
Square Pyramid (C_{2v})		$E(z^2) = e_\sigma(\text{CN}_{ax}) + e_\pi(\text{N}_{eq})$ $E(x^2 - y^2) = \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$ $E(xy) = 4e_\pi(\text{N}_{eq})$ $E(xz) = E(yz) = e_\pi(\text{CN}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$
Trigonal Bipyramid (C_{2v})		$E(z^2) = \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{ax}) + e_\pi(\text{CN}_{ax}) + e_\pi(\text{CN}_{ax})$ $E(x^2 - y^2) = \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{eq}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$ $E(xy) = \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{eq}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$ $E(xz) = E(yz) = \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax}) + e_\pi(\text{N}_{ax}) + e_\pi(\text{CN}_{ax})$
Trigonal Bipyramid (C_{2v})		$E(z^2) = \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{ax})$ $E(x^2 - y^2) = \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{eq}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax}) + e_\pi(\text{N}_{ax})$ $E(xy) = \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{eq}) + \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$ $E(xz) = \frac{1}{2}e_\pi(\text{CN}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$ $E(yz) = \frac{1}{2}e_\pi(\text{CN}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{CN}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$

Table 3. d-Orbital energy expressions for the hexacoordinated Cr(III) complexes

Geometry (Symmetry)	Coordinate System	d-Orbital Energy Expression
Octahedral (O_h)		$E(z^2) = \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{ax})$ $E(x^2 - y^2) = \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{eq}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$ $E(xy) = \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{eq}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$ $E(xz) = \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$ $E(yz) = \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$
Tetrahedral (T_d)		$E(z^2) = e_\sigma(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{ax})$ $E(x^2 - y^2) = \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{eq}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$ $E(xy) = \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{eq}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$ $E(xz) = \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$ $E(yz) = \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$
Octahedral (O_h)		$E(z^2) = \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{ax})$ $E(x^2 - y^2) = \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{eq}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$ $E(xy) = \frac{1}{2}e_\sigma(\text{N}_{eq}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$ $E(xz) = \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$ $E(yz) = \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax}) + \frac{1}{2}e_\pi(\text{N}_{ax})$

Table 4. Spectrochemical parameters for the Cr (III) complexes (cm⁻¹)

Complex	e_o	e_e	$10D_q$	Ref.
Cr(NH ₃) ₆ ³⁺	7,180	0	21,550	18
Cr(H ₂ O) ₆ ³⁺	5,940	500	15,830	18, 19
Cr(CN) ₆ ³⁻	8,480	-290	26,610	18, 20

$$E(^4B_2) = \langle (xz, yz, x^2-y^2) | \hat{V}_{tet} | \langle (xz, yz, x^2-y^2) \rangle = 3e_o(N_{eq}) + 2e_e(CN) + 4e_e(N_{eq}) + 2e_e(N_{ax}) \quad (10)$$

$$E(^4E^b; ^4T_{1g}) = \langle \{ (xz)(xy) [-1/2(z^2) - \sqrt{3}/2(x^2-y^2)] \} | \hat{V}_{tet} | \langle \{ (xz)(xy) [-1/2(z^2) - \sqrt{3}/2(x^2-y^2)] \} \rangle = 1/4[e_o(CN) + e_o(N_{ax})] + 5/2e_o(N_{eq}) + 6e_e(N_{eq}) + e_e(N_{ax}) \quad (11)$$

$$E(^4A_2) = \langle (xz, yz, z^2) | \hat{V}_{tet} | \langle (xz, yz, z^2) \rangle = e_o(CN) + e_o(N_{ax}) + e_o(N_{eq}) + 2e_e(CN) + 4e_e(N_{eq}) + 2e_e(N_{ax}) \quad (12)$$

Table 4의 분광학적인 e_o 및 e_e 변수 값을 이용하여 에너지 준위를 계산하였다.

결과 및 고찰

일반적으로 [Cr(NH₃)₅X]²⁺ 형태의 착물에서 리간드 X가 π 주기 성질을 가지는 경우 AOM에 의해 구한 d -궤도 함수 및 4중항 상태의 에너지 순서²¹는 $xy < xz, yz < z^2 < x^2-y^2$ 및 $^4E^a < ^4T_{2g} < ^4B_2 < ^4A_2 < ^4E^b < ^4T_{1g}$ 이다.

Angerman²² 등은 이들 물질의 광반응에 미치는 압력 효과로부터 구한 활성화 부피를 이용하여 I_a 형태의 반응기구를 거친다고 밝히고 있다. 이러한 물질은 가장 낮은 스핀 허용전이 ($^4B_1 \rightarrow ^4E^a$)에 해당하는 파장의 빛을 쬐이면 π -결합성 궤도 함수인 xz 및 yz 궤도 함수에서 σ -결합성 궤도 함수인 z^2 궤도 함수로 전자가 물리게 되어 축방향(axial)에 있는 리간드가 불안정하게 되고 이 중에서 NH₃ 리간드가 σ 주기 성질이 더 강하기 때문에 축방향의 NH₃가 용매 분자와 치환되게 된다. 그러나 π 주기 성질을 갖는 X=CN⁻인 경우는 이러한 계열의 일반적인 성질과는 매우 다르다.

Table 2 및 식 (8)~(12)의 공식에 Table 4의 분광학적 변수 값을 대입하여 얻은 결과는 다음과 같다.

$$E(xy) - E(xz, yz) = 290 \text{ cm}^{-1}$$

$$E(z^2) - E(x^2-y^2) = 1,306 \text{ cm}^{-1}$$

$$^4E^a(^4T_{2g}) - ^4B_2 = 1,265 \text{ cm}^{-1}$$

$$^4A_2 - ^4E^b(^4T_{1g}) = 685 \text{ cm}^{-1}$$

따라서 d -궤도 함수의 에너지 순서는 $xz, yz < xy < x^2-y^2 < z^2$ 이고 4중항 상태의 순서는 $^4B_2 < ^4E^a(^4T_{2g}) < ^4E^b(^4T_{1g}) < ^4A_2$ 였다.

광학 활성 상태는 4B_2 이며 반응에서 가장 낮은 스핀 허용전이 $^4B_1 \rightarrow ^4B_2$ 에 해당하는 파장의 빛을 쬐이면 xy 궤도 함수에 있는 전자가 x^2-y^2 궤도 함수로 물리게 된다. 이때 적도방향(equatorial)에 있는 NH₃는 원래 π 결합력이 없기 때문에 π 결합성 에너지는 영향이 없지만 x^2-y^2 궤도 함수의 전자 분포가 증가하기 때문에 σ 결합성 에너지가 약화되어 결국 적도 방향의 NH₃가 떨어져 나오게 된다. [Cr(NH₃)₅CN]²⁺ 이온의 광 반응에서 축방향 및 적도 방향에 있는 리간드가 떨어져 나오는 각각의 경우에 대하여 d -궤도 함수의 상호 변환에 대한 에너지 상관도표를 Fig. 1에 나타내었다.

6배위된 착물의 치환 반응은 7배위된 중간체를 거치는 회합 반응 기구와 5배위된 중간체를 거쳐 진행되는 해리반응 기구로 크게 분류²³할 수 있다. 그런데 [Cr(NH₃)₅CN]²⁺ 이온의 광

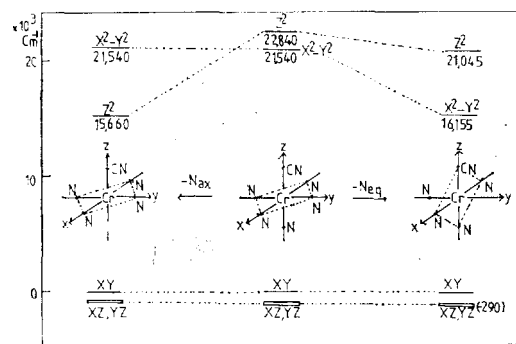
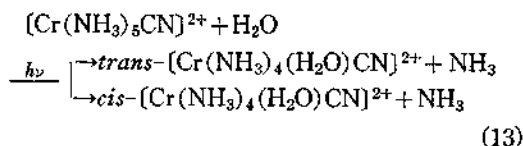


Fig. 1. Orbital energy correlation diagram between the [Cr(NH₃)₅CN]²⁺ ion and the two square pyramid, SP(CN_{ax}) and SP(CN_{eq}).

수화 반응에서는 식 (13)에 나타낸 바와 같이 *trans* 이성질체는 $34 \pm 3\%$, *cis* 이성질체는 $66 \pm 3\%$ 가 생성되는 것으로 알려져 있다²⁴.



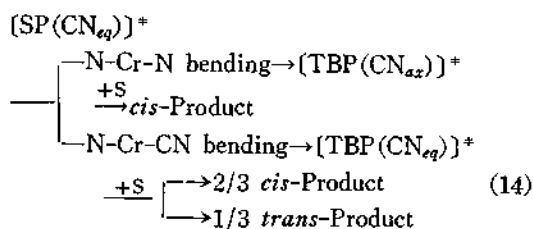
만약 이 반응이 7배위된 중간체를 거쳐 진행된다면 배위되는 물 분자가 CN^- 리간드에 대해 *cis*- 위치로 공격할 경우 100% *cis*-이성질체가 생기는 반면 *trans*- 위치로 접근할 경우에는 *trans*- 이성질체가 25% 생기고 *cis*- 이성질체가 75% 생기기 때문에 실험 결과를 설명할 수 없으므로 본 연구에서는 해리반응 mechanism을 채택하였다.

들뜬 상태에서 결합 에너지가 가장 작은 적도 방향의 NH_3 가 떨어져 나오면 Square Pyramid (SP) 중간체가 된다. 이렇게 되면 CN^- 리간드가 적도 방향에 위치하는 SP(CN_{eq})가 된다. 이 SP 중간체에 물 분자가 바로 회합하면 역시 100% *cis*-이성질체만 생기게 될 것이다.

그래서 이 중간체가 다시 Trigonal Bipyramid (TBP) 중간체로 이성질화 반응을 일으킨다고 생각한다.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]^{2+}$ 이온의 반응물에서 적도 방향의 NH_3 가 떨어져서 5배위된 SP 형태의 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{CN}]^{2+}$ 가 TBP 형태로 이성질화 반응을 일으키는데는 N-Cr-N bending과 N-Cr-CN bending에 의한 두가지 형태가 가능하다. 만일 N-Cr-N bending을 하면 CN^- 리간드가 축방향에 위치하는 C_{3v} 대칭을 가진 TBP(CN_{ax}) 중간체가 되고 N-Cr-CN bending 과정을 거치면 C_{2v} 대칭의 CN^- 리간드가 적도 방향에 위치하는 TBP(CN_{eq}) 중간체가 생성된다. 두 중간체의 이성질화 반응에 대한 *d*-궤도 함수의 에너지 상관도표와 기하학적 모양의 변환에 따른 좌표계를 Fig. 2에 나타내었다. 두 가지 가능한 TBP 중간체에 대해 생길수 있는 생성물은 식 (14)와 같다.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]^{2+}$ 이온의 광학활성 상태는 4B_2



(xx, yz, x^2-y^2)이며 xy 궤도함수에 있는 전자가 x^2-y^2 궤도함수로 들뜬 상태에 해당한다. SP(CN_{eq}) 중간체에서는 결국 z 축상에 전자가 물리개 되며 축상에 있는 CN^- 리간드는 π 받기 성질을 가지고 있기 때문에 π 결합을 형성하는 것이 가능하지만 NH_3 리간드는 π 결합력이 없기 때문에 N-Cr-N bending 보다는 N-Cr-CN bending이 허용된 과정이다.

N-Cr-CN bending 과정에서 NH_3 와 CN^- 리간드의 굽힘 운동 정도가 같다고 가정하면 CN^- 이 z 축상에서 x 축을 중심으로 30° 벗어난 위치에 있는 TBP(CN_{eq}) 중간체가 된다. 이러한 TBP(CN_{eq}) 중간체에 물분자가 공격할 수 있는 위치는 삼각면(face)과 모서리(edge)가 있는데 모서리에 공격하는 것으로 보는 것이 타당하다. 왜냐하면 물분자가 회합된 후 다시 팔면체 형태로 재 배열될 때 최소의 운동으로써 가능하며 전자운의 분포 상태를 고려해 보더라도 삼각면에 공격하기 보다는 모서리에 공격하는 것이 용이

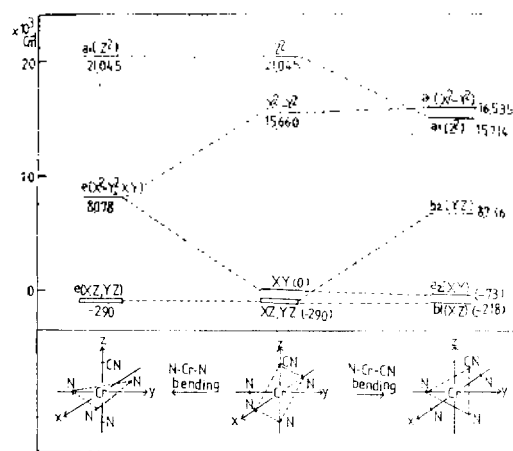


Fig. 2. Orbital energy correlation diagram between the square pyramid SP(CN_{eq}) and the trigonal bipyramids, TBP(CN_{ax}) and TBP(CN_{eq}).

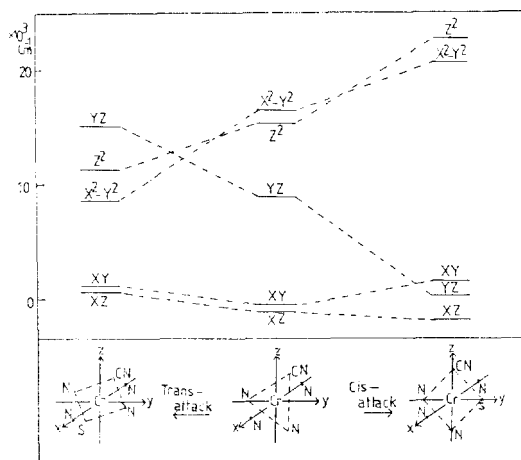


Fig. 3. Orbital energy correlation diagram for the association reaction by *cis*- and *trans*-attack of a solvent H₂O molecule.

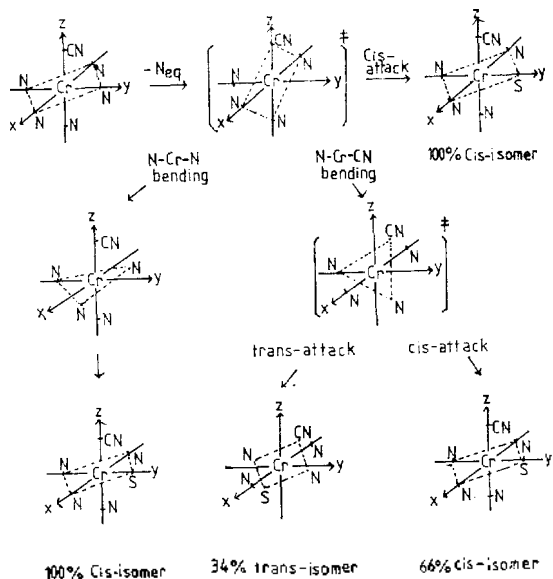


Fig. 4. Predicted reaction paths on the photostitution of the cyano-pentaamminechromium (III) ion.

하다. 리간드 CN⁻이 적도 방향에 배위된 TBP 중간체의 수평면에 있는 삼각형의 모서리에 물 분자를 임의로 공격할때 확률상 *trans*-[Cr(NH₃)₄(H₂O)CN]²⁺ 이온이 34% 생기고 *cis*-[Cr(NH₃)₄

(H₂O)CN]²⁺ 이온이 66% 생기게 되며 물분자가 *y* 축상으로 *cis* 위치가 되게 공격했을 때와 리간드 CN⁻에 대해 *trans* 위치가 되게 공격했을 경우 *d*-궤도 함수의 에너지 상관도표를 Fig. 3에 나타내었다. 이러한 입체화학적 특이성에 따른 반응 경로의 추정은 관측된 실험 결과를 합리적으로 설명할 수 있다. 전체 반응 경로를 Fig. 4에 나타내었으며 팔호안의 중간체를 거쳐 진행될 것으로 짐작된다.

결론

[Cr(NH₃)₅CN]²⁺ 이온의 광반응에서 적도 방향의 NH₃ 리간드가 들뜬 상태에서 상호 작용 에너지가 가장 약하여 용매분자에 의해 치환되는 해리반응 기구가 채택되었다. 이 착이온의 *d*-궤도함수 및 4중항 상태에 대한 에너지 순서는 *xx*, *yz* < *xy* < *x²-y²* < *z²* 과 ⁴B₂ < ⁴E^a (<sup>4T_{2g}) < ⁴E^b (<sup>4T_{1g}) < ⁴A₂ 이고 광학 활성 상태는 ⁴B₂였다. 적도방향의 NH₃ 리간드가 떨어져서 5배위된 SP(CN_{eq}) 중간체가 되고 이것이 N-Cr-CN bending 과정을 거쳐 CN⁻이 적도 방향에 위치하는 TBP(CN_{eq}) 중간체가 된다. 여기에 물분자가 임의로 공격하면 통계학상 *cis*와 *trans*에 대한 이성질체의 생성비가 2:1이되어 실험결과를 합리적으로 설명할 수 있으므로 위와 같은 반응 경로를 추정하는 것이 가능하다. 그러나 실제 반응에서는 이러한 중간체가 연속적으로 진행된다기보다 다소 각 단계가 서로 협동적으로 동시성을 띠면서 진행될 것으로 예상된다.

인용문헌

1. E. Zinato, "Concepts of Inorganic Photochemistry", A. W. Adamson and P. D. Fleischauer, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1975.
2. V. Balzani and V. Carassiti, "Photochemistry of Coordination Compound," Academic Press, New York, 1970.
3. Z. I. Zink, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 4464 (1974).
4. A. D. Kirk, *Mol. Photochem.*, **5**, 127 (1973).
5. C. Fulani, *Theor. Chim. Acta.*, **34**, 233 (1974).
6. J. K. Burdett, *Chem. Phys. Lett.*, **47**, 43

- (1977).
7. M. S. Wrighton, *Top. Curr. Chem.*, **65**, 37 (1976).
8. C. R. Bock and E. A. Koerner, *Advan. Photochem.*, **10**, 221 (1977).
9. C. E. Schäffer, *Pure Appl. Chem.*, **24**, 361 (1970).
10. C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", McGraw-Hill, New York, 1962.
11. D. S. McClure, "Advances in the Chemistry of Coordination Compounds," P. 498-508, S. Kirschner, Ed., Macmillan, New York, 1962.
12. M. Gerloch and R. G. Woolley, *Prog. Inorg. Chem.*, **31**, 371 (1984).
13. C. E. Schäffer, *Struct. Bonding*, **5**, 68 (1968).
14. L. G. Vanquickenborne and J. Vranckx, *J. Amer. Chem. Soc.*, **196**, 4121 (1974).
15. R. L. Dekock and H. B. Gray, "Chemical Structure and Bonding," P. 393, Benjamin/Cumming., London, 1980.
16. J. R. Perumareddi, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3144 (1967).
17. G. Klopman and R. C. Evans, "Modern Theoretical Chemistry," Vol. 7, P. 36 G. A. Segal, Ed., Plenum Publishing Corp., New York, 1977.
18. J. Glerup, O. Mønsted and C. E. Schäffer, *Inorg. Chem.*, **15**, 1399 (1976).
19. W. W. Fee and J. N. Mac B. Harrowfield, *Aust. J. Chem.*, **23**, 1049 (1970).
20. J. R. Perumareddi, *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 73 (1969).
21. J. H. Choi, M. S. Thesis, Kyungpook National Univ., 1983.
22. K. Angerman, V. R. Eldk and H. Kelm, *Inorg. Chem.*, **20**, 955 (1981).
23. C. H. Langford and H. B. Gray, "Ligand Substitution Reactions," W. A. Benjamin, New York, 1966.
24. P. Riccieri and E. Zinato, *Inorg. Chem.*, **19**, 3279 (1980).