

사각평면형 백금(II) 착물의 트랜스효과에 대한 분자궤도함수론적 해석

朴柄珪* · 李相協 · 呂煥鎮¹ · 趙二永

경북대학교 사범대학 화학교육과

*영남대학교 이과대학 화학과

(1987. 6. 4 접수)

MO Interpretation for the *trans* Effect of Square Planar Type Pt(II) Complexes

Byung-Kak Park*, Sang-Hyup Lee, Hwhan-Jin Yeo¹, and Iee-Yeung Cho

Department of Chemistry, Kyung pook University, Deagu 702-010, Korea

*Department of Chemistry, Yeungnam University, Kyongsan 713-800, Korea

(Received June 4, 1987)

요 약. *trans*-[PtNH₃Cl₂L] (L=H₂O, NH₃, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃ 및 PH₃) 형 백금(II) 착물계열의 트랜스효과를 설명하기 위해 필자들이 수정한 확장 Hückel MO 법을 사용했다. 계산에 의하면 L이 보다 좋은 트랜스배향리간드일수록 L의 트랜스자리에 있는 Pt-N의 결합의 reduced overlap population (ROP)은 감소했다. 즉 이 사실은 보다 좋은 트랜스배향리간드 일수록 트랜스효과가 증대되었다. 따라서 일반적인 *trans*-[PtTL₂X] 착물의 트랜스효과를 양자화학적으로 설명할수 있었다.

ABSTRACT. The *trans* effect has been interpreted for a series of *trans*-[Pt NH₃Cl₂L] (L=H₂O, NH₃, Cl, Br⁻, I⁻, CH₃ and PH₃) and PtCl₄²⁻ by means of our modified-EHMO method. The calculation Show that reduced overlap population(ROP) of Pt-N bond *trans* to L is decreased with a better *trans* director. That is, the *trans* effect has been found to be enhanced with a better *trans* director. Accordingly, It could be interpreted quantum chemically the *trans* effect for a general *trans*-PtTL₂X Complex.

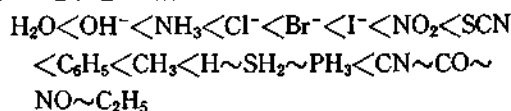
서 론

사각평면형 백금착물의 제법은 소련의 화학자들에 의하여 어느정도 체계화 되었다^{1,2}.

사각평면형 Pt(II) 착물의 치환반응 즉 *trans*-[PtTL₂X]+Y→*trans*-[PtTL₂Y]+X에서 트랜스효과는 트랜스배향 리간드의 트랜스 위치에 있는 리간드가 불안정해 진다는 것을 의미한다. 트랜스효과에 대한 속도론적 연구는 많이 행해졌으며^{3,4} 이를 합성에 이용하고 있는 실정이다.

Basolo^{1b}등은 트랜스효과에 대한 반응속도와 용매의 영향을 조사하였으며, 또 *trans*-Pt(PEt₃)₂Cl에 대한 치환속도에 관한 트랜스 리간드의

영향을 연구 한바있다. Chatt⁵등은 백금착물에서 리간드의 트랜스효과를 증대 시키는 순서가 다음과 같음을 알았다.



트랜스효과에 관한 수 많은 해석이 제안되었다 가장 좋은 설명은 리간드의 σ-주개능력과 π-받개능력을 고려한 것이다⁶. 즉 평면사각형 Pt(II) 착물에서 트랜스 리간드가 한 π궤도를 공유하고 있는 것이다. 가장 σ-주개인 리간드는 공유된 P궤도에 더 많은 전자밀도를 주기때문에 이 달기의 결합을 약화시킨다. σ-주개영향은 주로

와 이탈기의 결합의 바닥상태 불안정에 기여한다. π 결합능이 큰 리간드 CO, CN⁻ 등은 π -받게 리간드에 의한 전이상태 안전성에 기여한다.

Whittle⁶은 적외선분광법, ¹H, ³¹P 및 ¹⁹FNMR의 연구결과로 트란스 리간드의 결합길이를 설명하였다.

본 연구에서는 트란스효과를 양자화학적 견지에서 필자들이 수정, 개발한 프로그램으로 백금착물의 속도론적 계 실험결과와 Nakamoto⁷ 등의 적외선분광법 연구결과와 비교 설명 하였고 *trans*-[PtNH₃Cl₂L] (L=NH₃, H₂O, CH₃⁻, PH₃, Cl⁻, Br⁻, I⁻)의 Pt와 이탈기 사이의 결합강도와 반응속도와의 관계를 조사하였다.

이론 및 계산

사각평면형 백금착물의 분자궤함수는 분자 구성원자의 원자가 궤함수 (Valence Atomic Orbital)의 일차 선형결합으로 표시되는 함수를 택한다.

$$\psi_a = \sum C_{ia} \phi_i (\phi_i: \text{Valence Atomic Orbital}) \quad (1)$$

이들 궤함수로 나타내는 결합에서 중심금속이온과 배위자와의 궤도 중첩을 고려한 분자궤함수 이론 즉, 배위자장 이론을 취급함에 있어서 우선 착물에 알맞는 대칭의 비편재화를 공식화 해야한다.

따라서, 대칭성을 이용해서 LCAO 방법에 알맞는 결합을 고려 해야 한다. 사각평면형 백금착물의 대칭함수를 구하기 위하여 PtL₄형 착물의 결합궤도함수의 방향을 Fig. 1과 같이 정한다 중심금속인 Pt(II)의 원자가 궤함수 즉 6s, 6p_x, 6p_y, 6p_z, 5d_{x²-y²}, 5d_{x²}, 5d_{xy}, 5d_{xz}, 5d_{yz}와 리간드 사이의 σ -결합과 π -결합에 관하여 대칭함수는 대칭조각 및 기약표현으로 분해하여 얻어진다.

그 결과는 Table 1에 나타내었다. 사각평면형 백금착물의 분자궤도함수의 근사에너지는 다음의 영년방정식

$$\det |H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad (2)$$

을 풀어 얻을 수 있다.

Extended Hückel Molecular Orbital theory⁸⁻¹¹에 의하면 (2)식에서 S_{ij}는 STO(Slater type

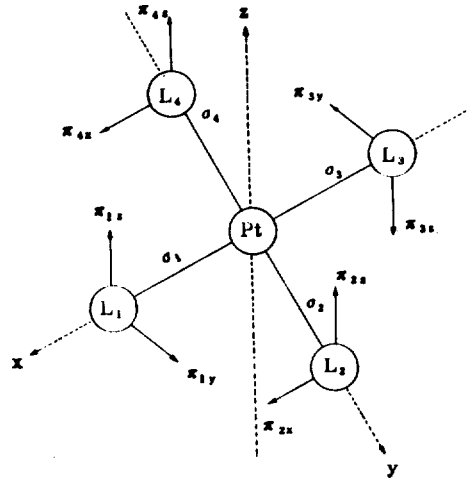


Fig. 1. MO coordinate system for D_{4h} Pt-complexes.

Table 1. Group orbital of PtL₄ complexes in D_{4h} group

Representation	Group orbital		
	Metal orbital	Ligand	
		σ -orbital	π -orbital
A _{1g}	s, d _{z²}	$\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$	
A _{2g}			$\frac{1}{2}(\pi_{1y} - \pi_{2x} - \pi_{3y} - \pi_{4x})$
A _{2u}	p _z		$\frac{1}{2}(\pi_{1x} + \pi_{2x} - \pi_{3x} - \pi_{4x})$
B _{1g}	d _{x²-y²}	$\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$	
B _{2g}	d _{xy}		$\frac{1}{2}(\pi_{1y} + \pi_{2x} + \pi_{3y} + \pi_{4x})$
B _{2u}			$\frac{1}{2}(\pi_{1x} - \pi_{2x} - \pi_{3x} + \pi_{4x})$
E _g	d _{xz}		$1/\sqrt{2}(\pi_{1x} + \pi_{3x})$
	d _{yz}		$1/\sqrt{2}(\pi_{2x} + \pi_{4x})$
E _u	p _x	$1/\sqrt{2}(\sigma_1 - \sigma_3)$	$1/\sqrt{2}(\pi_{2x} - \pi_{4x})$
	p _y	$1/\sqrt{2}(\sigma_2 - \sigma_4)$	$1/\sqrt{2}(\pi_{1y} - \pi_{3y})$

Orbital)를 사용하여 계산되면 STO의 지수값은 Slater에 의해 총괄적으로 계산된 값¹²을 사용한다.

쿨롱적분(H_{ii})은 원자가 상태의 이온화에너지의 음의값을^{13,14} 취하며, 이때 원자가 상태의 이온화에너지는 원자전체의 전하와 전자배치의 변화에 따라서 달라지므로, Gray¹³등은 SCCO(Self

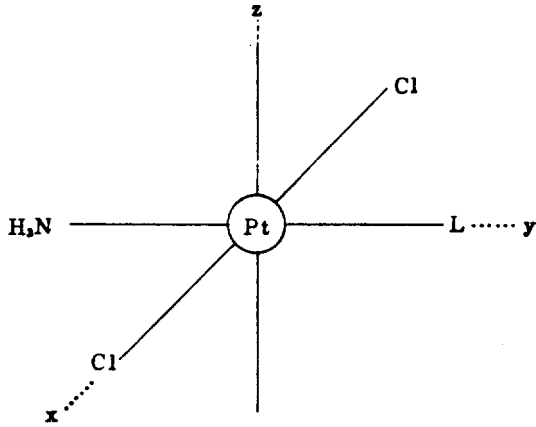


Fig. 2. The coordinate system used for the MO calculation on the *trans*-[PtCl₂(NH₃)(L)].

Table 2. Extended Hückel parameters

Atom	Orbital	Exponent	H _{ii} (eV)
H	1s	1.3	-13.6
C	2s	1.625	-21.4
	2p	1.625	-11.4
N	2s	1.95	-26.0
	2p	1.95	-13.4
O	2s	2.275	-32.3
	2p	2.275	-14.8
P	3s	1.6	-18.6
	3p	1.6	-14.0
	3d	1.4	-7.0
Cl	3s	2.033	-30.0
	3p	2.033	-15.0
	3d	2.033	-9.0
Br	4s	2.640	-22.1
	4p	2.260	-13.1
I	5s	2.679	-18.0
	5p	2.322	-12.1
Pt	6s	2.55	-9.007
	6p	2.55	-5.475
	5d	6.01(0.63372*) 2.69(0.55158)	-12.60

* double Zeta coefficient.

Consistent Charge and Configuration) 방법에 의하여 다음과 같이 보완 하였다.

$$H_{ii} = AQ^2 + BQ + C \quad (3)$$

여기서 A, B, C는 원자궤도함수의 종류에 따라

결정되는 파라미터이며 Q는 i번째 원자궤도함수가 속해있는 원자의 형식전하이다.

그리고 공명적분 (H_{ij})은 다음과 같이 평가된다.

$$H_{ij} = KS_{ij} \cdot (H_{ii} + H_{jj}) / 2 \text{ (original Wolfsberg-Helmholz expression)}^5 \quad (4)$$

$$H_{ij} = (2 - |S_{ij}|) \cdot S_{ij} \cdot (H_{ii} + H_{jj}) / 2 \text{ (Casachhs expression)}^{16} \quad (5)$$

$$H_{ij} = K' \cdot S_{ij} (H_{ii} \cdot H_{jj})^{1/2} \text{ (Ballhausen-Gray expression)}^{17} \quad (6)$$

여기서 식(4)의 K는 1.75이고 식(6)의 K'는 -2.0을 취한다.

영년방정식 (2)식을 풀어 Mulliken Population Analysis¹⁸에 의하면 여러가지 양자화학적 양을 얻을 수 있다.

계산에 사용된 프로그램은 Hoffmann 등이 개발한 ICON8을 수정, 보완한 프로그램 (MEHMO)인데 ICON8은 식(4)만 사용할수 있는데 비해 필자들이 개발한 프로그램은 식(4), (5), (6)들을 모두 사용할수 있다. 계산에 사용된 각종 파라미터는 Table 2에 나타냈다.

PtCl₄²⁻ 착물과 *trans*-[PtNH₃Cl₂L] 착물에 대한 MEHMO 계산에 사용된 좌표계를 Fig. 2에 나타내었다. 먼저 PtCl₄²⁻ 착물에서는 Pt와 Cl의 결합길이는 2.33Å을, 결합각은 90°를 사용하였다.

다음으로 *trans*-[Pt NH₃Cl₂L] 착물에서는 Pt와 L의 결합길이는 X-ray data 값²²을 사용했으며 Pt와 N의 결합길이는 2.00Å으로 고정시켰으며 Pt와 Cl의 결합길어도 2.33Å으로 고정시켜 계산했다²³.

결과 및 고찰

PtCl₄²⁻ 착물에 대한 MEHMO 계산은 식(4)를 이용했으며 그 결과에 의하면 자유금속 이온의 5중 중첩된 d궤도함수는 4개의 다른 에너지 준위로 분리되는데 d궤도함수의 배치는 (dz²)²(dxy, dyz)⁴(dxy)²(dx²-y²)⁰으로 나타낼수 있다²⁴⁻²⁶.

일전자 분자궤도함수의 상대적인 에너지 준위는 Fig. 3에 나타냈으며 이착물에 대한 계산결과

Table 3. Comparative results of M.O energy level for PtCl_4^{2-} (in eV unit)

C. H ^a		B. G ^b		I. M ^c		C. B ^d		This work	
A_{2u}	-4.70	A_{2u}	-3.56	A_{2u}	-4.74	A_{2u}	-1.65	A_{2u}	-4.62
$\uparrow B_{1g}$	-6.76	B_{1g}	-8.02	B_{1g}	-6.91	B_{1g}	-2.71	B_{1g}	-8.93
$\uparrow B_{2g}$	-10.49	B_{2g}	-11.59	B_{2g}	-10.53	B_{2g}	-8.71	B_{2g}	-12.00
E_g	-10.68	E_g	-12.27	E_g	-10.71	E_g	-9.05	E_g	-12.19
A_{1g}	-10.98	A_{1g}	-13.24	A_{1g}	-10.99	A_{1g}	-10.06	A_{1g}	-12.34
B_{1g}	-13.49	B_{2u}	-13.68	A_{2g}	-13.59	E_u	-10.91	B_{1g}	-14.20
E_u	-13.83	A_{2g}	-13.69	E_u	-13.92	E_u	-11.61	E_u	-14.50

Table 4. Comparative results of Δ_1 for PtCl_4^{2-}

	$B_{2g} \rightarrow B_{1g}$ transition
C. H ^a	3.73
B. G ^b	3.57
I. M ^c	3.62
C. B ^d	6.00
This work	3.07
Experiment	2.93

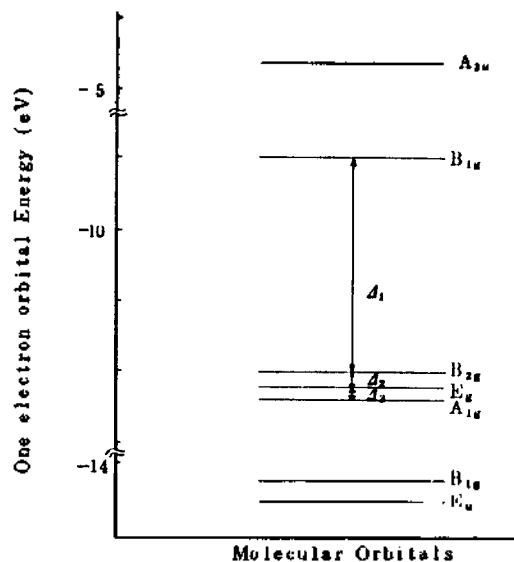
\uparrow : highest occupied (HOMO), \uparrow : lowest unoccupied (LUMO). ^a Cotton and Harris-EH calculation (ref. 26). ^b Basch and Gray-EH calculation (ref. 27). ^c Interrante and Messmer-EH calculation (ref. 28). ^d Carsey and Boudreaux-SC-MEH calculation (ref. 29).

와 선행연구의 결과²⁶⁻²⁹를 Table 3과 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 알 수 있듯이 선행연구의 결과에 비해 본연구의 계산값($B_{2g} \rightarrow B_{1g}$ 전이 에너지값(Δ_1))이 실험치¹³와 더 잘 맞았다.

한편 *trans*- $[\text{PtX}_2(\text{NH}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) 착물에 대한 Nakamoto 등의 실험결과와 본 연구에서 계산한 값을 Table 5에 나타내었다.

Table 5의 적외선연구결과를 보면 N-H 간의 진동수가 Cl^- 에서 I^- 로 감에 따라 감소하는 경향을 보여주고, Pt-N 간의 진동수 또한 감소하는 경향을 보여준다. 이는 보다 트란스배향리간드인 I^- 가 배위했을 때 보다 Cl^- 이 배위했을 때 Pt와 N 사이의 결합이 강하다는 사실을 말해준다. 따라서 반응속도론적 트란스효과 순서와 일치함을 보여준다.

MEHMO 계산에서 Reduced Overlap Population (ROP)은 결합차수에 해당하는 값인데 그 순서는 $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 이다. 즉 Cl^- 이 배위했을 때

Fig. 3. partial one electron M.O diagram of PtCl_4^{2-} .Table 5. Comparison of I.R Study with MEHMO calculation in *trans*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$ [$\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$]

I. R Study		Cl^-	Br^-	I^-
	$\nu(\text{NH})$		3300	3284
$\nu(\text{Pt-N})$		509	502	498
MEHMO Calculation by W. H approximation	Reduced Overlap Population (Pt-N)	0.3125	0.3111	0.3102
	Reduced Energy Partitioning (Pt-N)	-2.6653	-2.6595	-2.6555

가 Pt와 N의 ROP 값이 가장 큰데 이는 Cl^- 이 배위되었을 때가 Pt와 N의 결합강도가 가장 강

Table 6. Reduced overlap population for the *trans*-[PtCl₂NH₃(L)] complexes

Complexes	Method	Reduced overlap population					
		Wolfsberg-Helmholz		Cusachs		Ballhausen-Gray	
		Pt-N	Pt-L	Pt-N	Pt-L	Pt-N	Pt-L
(PtCl ₄ (NH ₃)(OH ₂))		0.3205	0.1935	0.3929	0.2434	0.3123	0.2083
[PtCl ₄ (NH ₃)]		0.3125	0.3125	0.3184	0.3184	0.2906	0.2906
[PtCl ₃ (NH ₃) ⁻]		0.3011	0.3447	0.3031	0.3217	0.2479	0.3128
[PtCl ₂ (NH ₃)(Br)] ⁻		0.2373	0.3523	0.3029	0.3515	0.2475	0.3472
[PtCl ₂ (NH ₃)(I)] ⁻		0.2339	0.3735	0.2990	0.3618	0.2471	0.3801
[PtCl ₂ (NH ₃)(CH ₃) ⁻]		0.2830	0.4031	0.2960	0.4497	0.2435	0.4336
[PtCl ₂ (NH ₃)(PH ₃) ⁻]		0.2820	0.6971	0.2800	0.6857	0.2409	0.6674

함을 뜻한다.

Reduced Energy partitioning 값 또한 ROP 값의 경향과 같은데 이 계산 결과도 적외선 분광법으로 조사한 결과와 경향이 일치함을 보여주며 속도론적 트란스효과 순서와 일치함을 알 수 있다. Table 5의 결과를 바탕으로 하여 *trans*-[PtNH₃Cl₂L](L=H₂O, NH₃, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃⁻, PH₃) 착물에 대한 양자화학적 양을 계산하여 그 결과를 Table 6에 나타내었다.

Table 6에서는 표 아래로 내려 갈수록 L의 트란스 배향리간드가 증가하는 순서로 착물을 배열 하였다. 여기서 약한 트란스 배향리간드인 H₂O 일때가 Pt-N의 R.O.P. 값이 가장 컸고 보다 강한 배향리간드인 PH₃ 일때가 가장 작은 ROP 값을 가진다.

또 Pt와 Cl⁻ 사이의 ROP값은 Pt와 N사이의 ROP값들이 나타내는 경향성과는 반대였다. 이러한 사실은 약한 트란스 배향리간드인 H₂O가 보다 강한 트란스 배향리간드인 PH₃ 보다 강한 결합을 하고 있다는 것을 뜻한다. 즉 PH₃ 일때가 H₂O 때 보다 빨리 치환될수 있음을 뜻하는데 이는 속도론적 트란스효과 순서와 일치한다.

결 론

본 연구는 PtCl₄²⁻ 착물의 MO 및 *trans*-[PtNH₃Cl₂L](L=H₂O, NH₃, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃⁻, PH₃)형 착물의 반응성, 리간드 L의 치환 용이성과 그들의 트란스효과 경향성과의 관계를 양자화학적 양으로 고찰한 결과 다음과 같은 결론

을 얻었다.

trans-[PtNH₃Cl₂L](L=H₂O, NH₃, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃⁻, PH₃)형 착물의 MEHMO 계산 결과에 의하면 리간드의 불안정도 순서는 다음과 같다.



위 순서는 속도론적 트란스효과 순서와 일치 하였다.

본 연구는 영남대학교 기초과학연구소의 지원으로 이루어졌으며 이에 대해 사의를 표하며 본 계산에 사용한 computer는 경북대학교 전자계산소의 CYBER 170-815이며 계산에 편의를 제공한 관계직원에게 감사드린다.

인 용 문 헌

1. (a) F. Basolo and R. G. Pearson, *Prog. Inorg. Chem.*, 4, 381 (1962); (b) F. Basolo and R. G. Pearson, *Prog. Inorg. Chem.*, 18, 2555 (1979).
2. A. Pidcock, R. E. Richards and L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A*, 1707 (1966).
3. T. G. Appleton, H. C. Clark and L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*, 10 (1973) 335.
4. R. R. Whittle, Ph. D. Dissertation, Univ. of Cincinnati, 1981.
5. J. Chatt, L. A. Duncanson and L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 455 (1955).
6. C. H. Langford and H. B. Gray. *Ligand substitution processes*, Benjamin/Cummings, Reading, Mass., pp. 24-29.
7. K. Nakamoto, D. J. Mc Carthy, J. Fujita, R. A. Condrate and G. T. Behnke, *Inorg. Chem.*

4. 36 (1965).
8. R. Hoffmann, J. Howell, A. Rossi, D. Wallace, and K. Haraki, *QCPE*, **11**, 344 (1977).
9. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963).
10. R. Hoffmann, W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2170 (1962).
11. R. Hoffmann, W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2872 (1966).
12. J.C. Slater, *phys. Rev.*, **36**, 57 (1930).
13. C.J. Ballhausen and Gray: Molecular orbital theory, Benjamin, N.Y (1964), pp.92-104; *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 260-256 (1963).
14. H. Basch, A. Viste and H.B. Gray. *Theoret. Chim. Acta*, **3**, 458 (1965).
15. M. Wolfsberg and L. Helmholz, *J. Chem. Phys.*, **20**, 837 (1952).
16. L.C. Cusachs and B.B. Cusachs, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1060 (1967).
17. C.J. Ballhausen and H.B. Gray. *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962).
18. R. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833, 1841, 2339, 2343 (1955).
19. D.A. Brown. *Inorg. Chim. Acta*, **5**, 675 (1971).
20. J.W. Richardson, *J. chem. Phys.*, **36**, 1057 (1962).
21. R.G. Dickinson. *J. Am. Chem. Soc.*, **44** (1922) 2404.
22. H. Hisao, *J. Japan. Chem.*, **15**, 95 1(1961).
23. G.H.W. Miburn and M.R. Truter, *J. Chem. Soc. (A)*, (1966) 1969.
24. D.S. Martin, M.A. Tucker and A. Kassman, *Inorg. Chem.*, **4**, 1682 (1965).
25. D.S. Martin ana and C.A. Lenhardt, *Inorg. Chem.*, **3**, 1368 (1964).
26. F.A. Cotton and C.B. Harris, *Inorg. Chem.*, **6**, 369 (1967).
27. Basch and H. Gray. H.B., *Inory Chem.*, **6**, 369 (1967).
28. Interrante, L.V., Messmer, R.D., *Inorg. Chem.*, **19**, 1174 (1971).
29. T.B. Carsey and Boudreaux, E.A., *Theoret. Chim. Acta(Berl)*, **56**, 21 (1980).