

팔면체형 Fe(II)와 Ni(II)착물의 실측 리간드화열에 관한 이론적 연구

金靖城* · 崔振泰 · 宋寧大[†] · 曹泰燮[†]

대구대학교 사범대학 화학교육과

[†]영남대학교 이과대학 화학과

(1998. 8. 14 접수)

Theoretical Study on Observed Heat of Ligation for Iron(II) and Nickel(II) Octahedral Complexes

Jung-Sung Kim*, Jin-Tae Choi, Young-Dae Song[†], and Tae-Sub Cho[†]

Department of Chemistry Education, Taegu University, Kyongsan 713-714, Korea

[†]Department of Chemistry, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

(Received August 14, 1998)

요약. Fe(II) 및 Ni(II) 이온에 NH₃ 리간드를 배위시켜 분자역학(MM2)법으로 최소에너지를 갖는 구조를 구한 후 확장분자궤도함수(EHMO)법 및 ZINDO/1법으로 양자화학적 양을 얻어 실험적 사실과 비교 검토하였다. 즉, 팔면체인 $[M(H_2O)_{6-x}(NH_3)_x]^{2+}$ (M=Fe(II), Ni(II)) (x=0, 1, ..., 6)에서 NH₃ 분자가 H₂O 분자와 단계적으로 치환될 때에 따른 실측리간드화열이 MO 이론으로 계산한 팔면체형인 Fe(II) 및 Ni(II)착물의 양자화학적 양인 중심금속의 알짜전하, 형성엔탈피, 총결합에너지로부터 실측 리간드화열(ΔH_{obs})을 이론적으로 예측할 수 있는 $\Delta H_{obs} = -0.2858q_{Fe} + 0.8813$ (r=0.97), $\Delta H_{obs} = -0.8981q_{Ni} + 1.7929$ (r=0.95), $\Delta H_{obs} = -0.0031H_{(Fe)} + 0.5725$ (r=0.97), $\Delta H_{obs} = -0.0095H_{(Ni)} + 0.9193$ (r=0.97), $\Delta H_{obs} = 0.0476E_{diss(Fe)} + 0.6434$ (r=0.94), $\Delta H_{obs} = 0.1401E_{diss(Ni)} + 1.1393$ (r=0.93)인 이론식을 각각 얻었다.

ABSTRACT. The correlation was investigated between the observed heat of ligation and calculated quantum chemical quantities for octahedral $[M(H_2O)_{6-x}(NH_3)_x]^{2+}$ (M=Fe(II), Ni(II)) complexes by EHMO(Extended Hückel Molecular Orbital) and ZINDO/1(Zerner's Intermediate Neglected of Differential Overlap) method. The net charge of Fe²⁺ and Ni²⁺ ion of octahedral $[M(H_2O)_{6-x}(NH_3)_x]^{2+}$ (M=Fe(II), Ni(II)) complexes (x=0, 1, ..., 6) decreased with substituting NH₃ for H₂O molecules. It has found that a good correlation exists between the observed heat of ligation and the calculated quantum chemical quantities such as net charge of central atom, enthalpy of formation, and total dissociation energy. From this finding, we have obtained the following semiempirical linear equation $\Delta H_{obs} = -0.2858q_{Fe} + 0.8813$ (r=0.97), $\Delta H_{obs} = -0.8981q_{Ni} + 1.7929$ (r=0.95), $\Delta H_{obs} = -0.0031H_{(Fe)} + 0.5725$ (r=0.97), $\Delta H_{obs} = -0.0095H_{(Ni)} + 0.9193$ (r=0.97), $\Delta H_{obs} = 0.0476E_{diss(Fe)} + 0.6434$ (r=0.94), $\Delta H_{obs} = 0.1401E_{diss(Ni)} + 1.1393$ (r=0.93).

서 론

전이금속착물에 대한 d-d 전이의 특성에 의한 스펙트라의 해석, 입체화학적 구조 등에 관한 연구 보고¹는 많으나 수화에너지, 격자에너지, 결정장안정화 에너지(C.F.S.E) 및 리간드화열 등을 이론적으로 취급한 연구 보고는 흔하지 않다.

먼저, George²와 Orgel³은 결정장안정화에너지와 수화엔탈피 및 격자에너지 그리고 결정장안정화에

너지와 리간드화열 사이의 상관성을 d 전자의 수에 따라 설명하였다. 즉, 중심금속의 d 전자수가 많을수록 금속의 이온반경이 줄어들어 중심금속과 리간드 사이의 결합이 강해져서 리간드화열이 증가한다고 보고하였다. 또한 Figgis⁴ 등은 $[M^II L_6]$ 형 착물에서 중심금속, M의 이온 반경이 작을수록 알짜전하는 줄어들고 리간드화열(ΔH)은 커져서 결정장안정화에너지가 음의 값으로 증가하여, 이들 값들과 리간드

화열과의 관계에서 직선식이 나타남을 보고하였다. 또한 일그러진 팔면체형 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ 착물과 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ 착물에 대해서는 Elliot와 Hathaway⁵에 의해서 연구되었는데 d 궤도함수의 에너지가 $d_{x^2-y^2} > d_{z^2} > d_{xy} > d_{xz}, d_{yz}$ 의 순서임을 보고하였다.

Roos⁶는 ZDO(Zero Differential Overlap) 근사를 가진 PPP(Pariser-Parr-Pople)의 방법으로 일그러진 팔면체인 Fe(II) 착물과 Ni(II) 착물에 대해 계산한 결과 d-d 전이에너지가 실험값과 잘 일치함을 밝혔다.

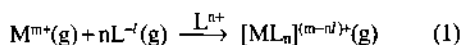
그 후 Shupack 등⁷은 반경험적(Semi-empirical) 분자궤도함수 SCCC(Self Consistent Charge and Configuration)방법으로 계산한 결과 d-d 전이에너지가 실험값과 잘 일치함을 보고하였다. Cotton 등⁸은 Fe(II)와 Ni(II) 이온에 비스(β -케토엔올산)을 배위시켜 확장분자궤도함수법으로 상대적인 일전자에너지가 $d_{xy} > d_{z^2} > d_{xz} > d_{x^2-y^2} > d_{yz}$ 순으로 됨을 밝혔다. Gomezgarica 등⁹은 $[\text{Fe}(\text{bis}(\text{ethylenedithio})\text{tetrathiafulvalence})]$ 착물의 반도체 성질을 알아보기 위하여 확장분자궤도함수(EHMO)법¹⁰으로 계산한 구조띠 이론과 전도도 측정으로 얻은 실험한 값과 잘 일치함을 보였다. Dibella 등¹¹은 $[\text{Ni}(\text{N},\text{N}'\text{-disalicylidene-1,2-phenylene diaminato})]$ 착물의 균일 계열에 대해 광학 반응을 결정하는데 있어서 Ni(II) 이온의 전자배치의 효과를 알아보기 위하여 ZINDO/1법¹²으로 조사하였다. 그러나 리간드화열을 이론적으로 취급한 보고는 거의없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Fe(II) 이온과 Ni(II) 이온에 여러 가지 리간드를 배위시켜 확장분자궤도함수(EHMO)법¹⁰ 및 ZINDO/1(Zerner's Intermediate Neglected of differential Overlap)법¹²으로 양자화학적 양을 얻어 실험적 사실과 비교 검토하고자 한다. 즉, 팔면체인 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ 와 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ ($x=0, 1, 2, \dots, 6$) 착물에서 H_2O 분자 대신 NH_3 분자가 단계적으로 치환될 때 따른 실측리간드화열(ΔH_{obs})과 MO 이론으로 계산한 중심금속의 알짜전하, 형성엔탈피, 결합에너지와의 상관성 여부를 조사하였다. 그리고 팔면체형인 $\text{trans-}[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^{n+}$ ($\text{M}=\text{Fe}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$)($\text{X}=\text{CN}^-, \text{NO}_2^-, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}^-$, $\text{X}=\text{중성이온}; n=2, \text{X}=\text{음이온}; n=0$) 착물을 X-선 자료¹³를 이용하여 확장분자궤도함수법 및 ZINDO/1법에 의해 계산된 총결합에너지 및 형성엔탈피로부터 실험적인 리간드화열(ΔH_{obs})을 이론적으로 예측하고자

한다.

이론 및 계산

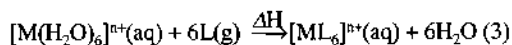
리간드화열. 여러가지 리간드가 배워된 전하를 띤 금속이온에 대한 반응의 일반 예는 다음과 같이 표현된다.¹⁴



여기서 L^{nl} 은 리간드화열이고, m, n, l 은 상수이다. 금속 2가 이온에 6개의 H_2O 분자가 배워될 때의 수화열에 대한 정의는

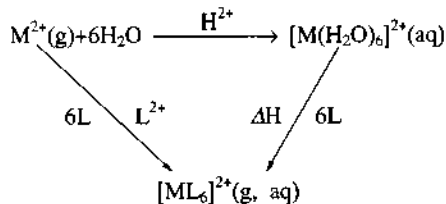


로 표현된다. 여기서 H^{2+} 는 금속 2가 이온에 대한 수화열이다. 반응열에 대한 정의는



이다. 여기서 ΔH 는 반응열이다.

따라서 금속 2가 이온에 대한 수화열(H^{2+}), 반응열(ΔH), 리간드화열(L^{2+})은 다음과 같이 정의된다.



그러므로 리간드화열, L^{2+} 은 Hess의 법칙에서

$$\text{L}^{2+} = \text{H}^{2+} + \Delta\text{H} \quad (4)$$

로 주어진다.

계산. H_2O 와 NH_3 리간드를 포함하는 Fe(II) 및 Ni(II) 착물들을 분자역학법¹⁵으로 최적화시키고, X-선 자료를 이용하여 MMX 프로그램¹⁶에 의한 MOPAC으로 다시 최적화시켰다. 최적화된 착물에 대해서는 수정된 Wolfsberg-Helmholtz식¹⁷을 이용한 확장분자궤도함수법(EHMO)¹⁰인 ICON8 프로그램¹⁸을 이용하여 계산하였고, ZINDO/1계산¹²은 Hyperchem package(V 4.0)¹⁹를 이용하여 RHF법으로 하였고, 최적화 조건의 연산은 Polak-Ribiere법을 이용하여 RMS gradient를 0.01 kcal/ $\text{\AA} \cdot \text{mol}$ 로 하여 계산하였다. ZINDO/1¹²(Zerner's INDO/1)은 INDO(Intermediate

Neglected of differential Overlap)의 변형으로 전이금속 속에 대해 EHMO(Extended Hückel Molecular Orbital) 법 보다 훨씬 더 정확한 계산법으로 일정한 궤도함수 지수를 사용함으로써 INDO와 INDO/1의 가장 최근 버전과 동일하다. 특히, ZINDO/1 계산법은 전이금속을 포함하는 분자착물에 대해 그 에너지 상태와 기하학적 구조를 최적화하는 계산을 한다.

결과 및 고찰

전술한 이론과 계산에 의해 팔면체형 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $(\text{NH}_3)_x$ 와 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ 착물에 대해 확장분자궤도함수(EHMO)법과 ZINDO/1법에 의한 전체 에너지와 중심금속인 Fe(II)와 Ni(II) 및 N, O의 알짜전하 값을 Table 1에 나타내었다.

Table 1을 살펴보면 팔면체형 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ (M=Fe(II), Ni(II))착물에서 H₂O 분자 대신 NH₃ 분자가 치환됨에 따라 Fe(II) 및 Ni(II)이온의 알짜전하가 감소하였다. 이것은 H₂O 분자보다 더 강한 리간드장

인 NH₃ 분자가 치환됨에 따라 중심금속 쪽으로 더 강하게 전자를 밀어주기 때문일 것이다. 이 사실은 같은 중심금속 이온에 강한 리간드가 배위될수록 중심금속 이온의 알짜전하가 감소하여 리간드화열이 증가한다는 Figgis의 이론⁴과도 일치하였다. 또한 NH₃ 분자수에 따른 Fe(II)과 Ni(II)이온의 알짜전하와의 관계를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 Fe(II)와 Ni(II)착물 모두에서 질소수의 증가에 따라 중심금속의 알짜전하는 감소하였다. 그 관계는 상관계수 값이 0.99인 좋은 직선식이 나타났다.

또한 ZINDO/1 방법에 의한 질소원자수에 따른 결합에너지, 중심금속인 Fe²⁺와 Ni²⁺의 알짜전하, 형성엔탈피, van der Waals 부피와 실측 리간드화열에 대한 값들을 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서는 질소원자수에 따른 결합에너지, 중심금속의 알짜전하, 형성열(H_f), van der Waals 부피, 실측 리간드화열(ΔH_{obs})의 값을 나타내었다. 먼저, 질소원자수와 실측 리간드화열과의 관계에서는 질소원자수의 증가에 따라 리간드화열이 증가하는 경향

Table 1. EHT, ZINDO/1 net charge of Fe, Ni, N, O-atom and total energy for Fe(II) and Ni(II) complexes

Complexes	Values	EHT			ZINDO/1			
		Total E (eV)	net charge		Total E (eV)	net charge		
		q _{Fe,Ni}	q _N	q _O		q _{Fe,Ni}	q _N	q _O
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-1048.61	1.05	-0.65	-0.65	-3583.02	0.50	-0.34	-0.34
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-1080.96	1.43	-0.67	-0.67	-4091.74	0.37	-0.34	-0.34
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+}$	-1037.33	0.97	-0.32	-0.68	-3431.94	0.42	-0.30	-0.34
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+}$	-1069.56	1.32	-0.21	-0.74	-3940.61	0.28	-0.28	-0.34
<i>cis</i> - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	-1026.06	0.89	-0.33	-0.69	-3280.83	0.34	-0.30	-0.34
<i>cis</i> - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	-1058.13	1.26	-0.29	-0.84	-3789.32	0.20	-0.28	-0.34
<i>trans</i> - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	-1026.03	0.94	-0.39	-0.65	-3280.82	0.34	-0.30	-0.34
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	-1058.55	1.25	-0.28	-0.77	-3789.42	0.21	-0.27	-0.33
<i>fac</i> - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	-1014.80	0.80	-0.33	-0.69	-3129.69	0.26	-0.30	-0.34
<i>fac</i> - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	-1046.13	1.27	-0.30	-0.84	-3637.77	0.14	-0.30	-0.34
<i>mer</i> - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	-1014.76	0.86	-0.33	-0.69	-3129.68	0.26	-0.30	-0.34
<i>mer</i> - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	-1047.04	1.21	-0.31	-0.81	-3638.08	0.13	-0.28	-0.35
<i>cis</i> - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-1003.51	0.77	-0.33	-0.69	-2978.50	0.18	-0.30	-0.34
<i>cis</i> - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-1034.93	1.21	-0.29	-0.78	-3486.56	0.06	-0.30	-0.34
<i>trans</i> - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-1003.47	0.83	-0.39	-0.65	-2978.48	0.18	-0.30	-0.34
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-1035.53	1.17	-0.37	-0.84	-3486.76	0.05	-0.28	-0.34
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	-992.21	0.74	-0.33	-0.69	-2827.28	0.11	-0.30	-0.34
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	-1023.08	1.15	-0.36	-0.84	-3335.13	-0.01	-0.27	-0.36
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	-980.92	0.71	-0.40	-0.40	-2676.01	0.04	-0.30	-0.30
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	-1010.57	1.12	-0.47	-0.47	-3183.39	-0.05	-0.27	-0.27

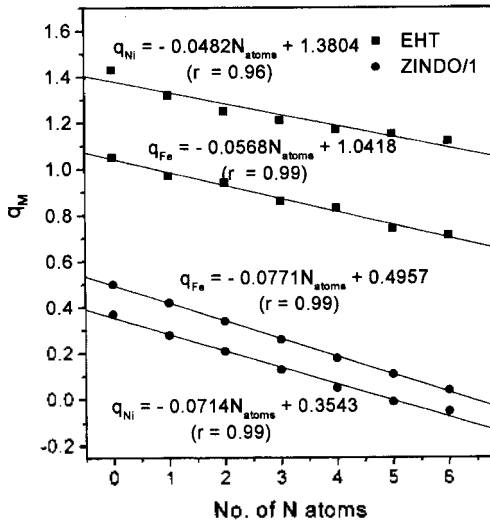


Fig. 1. Relation between net charge of Fe^{2+} and Ni^{2+} ion and number of N atoms for $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ and $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ complexes.

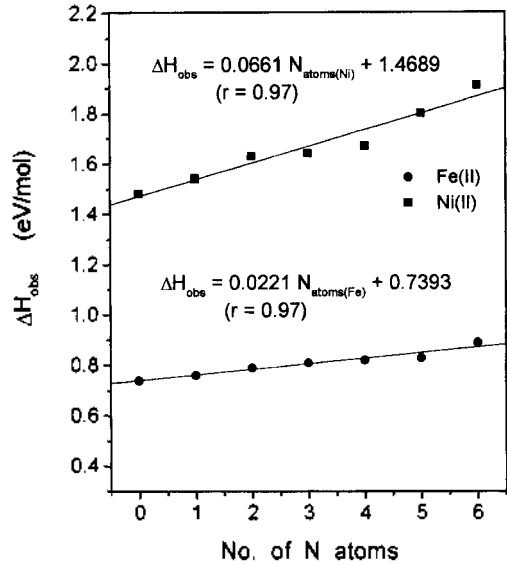


Fig. 2. ΔH_{obs} for the reaction $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 6\text{L}^m \rightleftharpoons [\text{M}(\text{L})_6]^{m+2-6m} + 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$).

성을 보였다. 이를 명확히하기 위하여 Fig. 2에 도시하였다. 즉, 최소자승법에 의해서 얻은 일차방정식은

$\text{Fe}(\text{II})$ 및 $\text{Ni}(\text{II})$ 착물에서 상관계수가 모두 0.97인 $\Delta H_{\text{obs}} = 0.0221 N_{\text{atoms}(\text{Fe})} + 0.7393$ ($r = 0.97$), $\Delta H_{\text{obs}} =$

Table 2. ZINDO/1 binding energy (E_{bind}), net charge of Fe, Ni ($q_{\text{Fe,Ni}}$), enthalpy of formation (H_f), van der Waals volume (V_{vdw}), and observed heat of ligation (ΔH_{obs}) for $\text{Fe}(\text{II})$ and $\text{Ni}(\text{II})$ complexes

Complexes	Values	E_{binding} (eV/mol)	$q_{\text{Fe,Ni}}$	H_f (eV/mol)	V_{vdw} (\AA^3)	ΔH_{obs}^a (eV/mol)
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		-100.95	0.50	-54.01	484.98	0.74
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		-104.99	0.37	-57.91	456.88	1.48
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+}$		-112.79	0.42	-61.28	488.48	0.76
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+}$		-116.79	0.28	-65.13	460.92	1.54
<i>cis</i> - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$		-124.61	0.34	-68.52	492.93	-
<i>cis</i> - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$		-128.43	0.20	-72.19	460.04	-
<i>trans</i> - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$		-124.61	0.34	-68.50	492.85	0.79
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$		-128.53	0.21	-72.28	465.19	1.63
<i>fac</i> - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+}$		-136.40	0.26	-75.72	498.52	-
<i>fac</i> - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+}$		-139.80	0.14	-78.98	468.38	-
<i>mer</i> - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+}$		-136.38	0.26	-75.71	496.86	0.81
<i>mer</i> - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+}$		-140.11	0.13	-79.29	470.71	1.64
<i>cis</i> - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$		-148.13	0.18	-82.88	500.32	-
<i>cis</i> - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$		-151.52	0.06	-86.12	474.84	-
<i>trans</i> - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$		-148.11	0.18	-82.86	502.22	0.82
<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$		-151.72	0.05	-86.31	476.96	1.67
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$		-159.83	0.11	-90.00	505.53	0.83
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$		-163.02	-0.01	-93.04	479.88	1.80
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$		-171.49	0.04	-97.08	508.92	0.89
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$		-174.21	-0.05	-99.65	484.94	1.91

^aref. 14.

0.0661N_{atoms(Ni)}+1.4689(r=0.97)인 식을 얻었다. 또한 중심금속 Fe²⁺ 및 Ni²⁺의 알짜전하와 실측 리간드화열과의 관계에서는 중심금속의 알짜전하가 감소함에 따라 리간드화열은 증가하는 경향을 보였다. 이는 더 강한 리간드가 배위됨에 따라 리간드로부터 전자를 더 강하게 받아서 중심금속의 알짜전하는 감소하고 결합에너지는 증가하여 리간드화열이 증가할 것으로 생각된다. 이들의 상관성을 알아보기 위하여 Fig. 3에 도시한 바, Fe(II) 및 Ni(II)착물 각각에서 ΔH_{obs}=-0.2858q_{Fe}+0.8831(r=0.97)와 ΔH_{obs}=-0.8981q_{Ni}+1.7929(r=0.95)인 일차식을 얻었다. 다음은 이론적으로 계산된 형성엔탈피와 리간드화열 관계에서는 형성엔탈피 값이 음의 값으로 증가함에 따라 실측 리간드화열이 증가하였고, 이에 대한 경향성을 알아보기 위하여 Fig. 4에 나타내었다. 이때 얻은 일차식은 Fe(II) 및 Ni(II)착물에서 각각 ΔH_{obs}=-0.0031H_{f(Fe)}+0.5725(r=0.97), ΔH_{obs}=-0.0095H_{f(Ni)}+0.9193(r=0.97)이었다. 한편 van der Waals 부피와 실측 리간드화열 관계에서도 van der Waals 부피가 커질수록 실측 리간드화열도 증가하였다. 그 경향성을 알아보기 위하여 Fig. 5에 도시한 바, van der Waals 부피에 따른 실측 리간드화열 사이의 관계에서 Fe(II) 및 Ni(II)착물에 대해 상관계수 값이 각각 0.96과 0.95인 일차

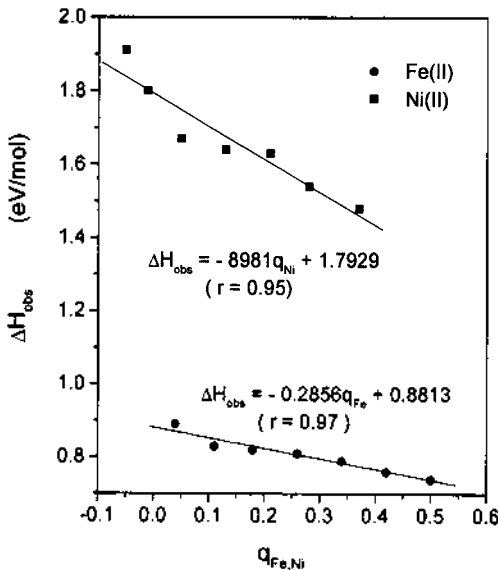


Fig. 3. Plot of ΔH_{obs} vs. net charge of Fe²⁺ and Ni²⁺ ion for [Fe(H₂O)_{6-x}(NH₃)_x]²⁺ and [Ni(H₂O)_{6-x}(NH₃)_x]²⁺ complexes.

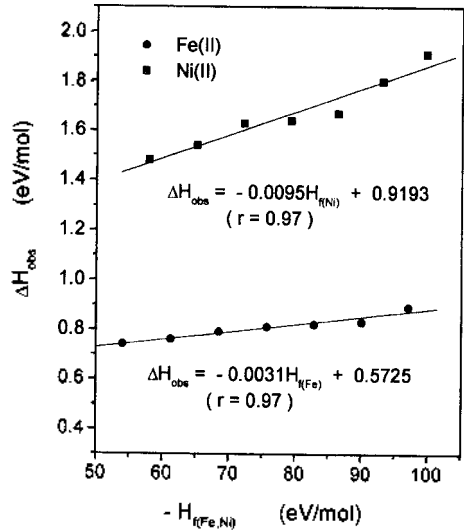


Fig. 4. Relation between ΔH_{obs} and enthalpy of formation (H_f) for [Fe(H₂O)_{6-x}(NH₃)_x]²⁺ and [Ni(H₂O)_{6-x}(NH₃)_x]²⁺ complexes.

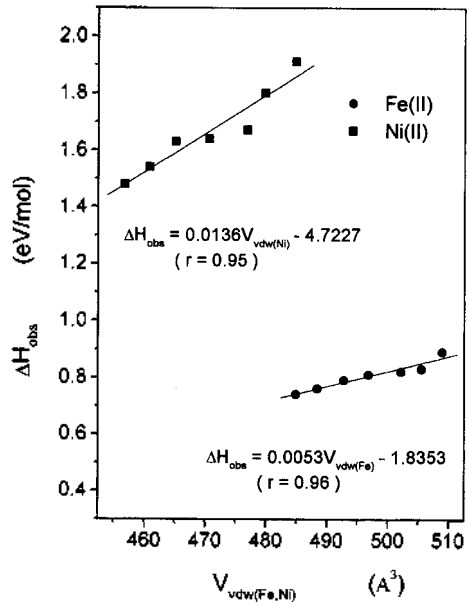


Fig. 5. Relation between ΔH_{obs} and van der Waals volume (V_{vdw}) for [Fe(H₂O)_{6-x}(NH₃)_x]²⁺ and [Ni(H₂O)_{6-x}(NH₃)_x]²⁺ complexes.

방정식 ΔH_{obs}=0.0053V_{vdw(Fe)}-1.8355(r=0.96), ΔH_{obs}=0.0136V_{vdw(Ni)}-4.7227(r=0.95)인 식을 얻었다.

한편 H₂O 분자보다 더 강한장 리간드인 NH₃ 분자 수가 증가함에 따라 최고점유분자궤도함수(HOMO)

에너지와 최저비점유분자궤도함수(LUMO) 에너지 차이 값은 크게 변함이 없이 EHT법에 의한 Fe(II) 및 Ni(II)착물에서는 각각 2.50, 2.20 eV이고, ZINDO/1법에서는 각각 16.50, 16.00 eV 정도로 거의 일정하였다. 이는 NH₃ 분자는 H₂O 분자보다 궤도함수는 한 개 더 많으나 등전자구조를 갖기 때문일 것으로 추측된다.

다음은 EHMO법에 의해 중심금속과 리간드 사이의 결합정도를 알아보기 위하여 Fe, Ni-O, Fe, Ni-N 사이의 결합에너지 값인 reduced bond energy partitioning과 실측 리간드화열과의 관계를 알아보기 위하여 이들 값을 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보면 중심금속 Fe²⁺ 및 Ni²⁺ 이온과 H₂O 분자 사이의 결합에너지는 [M(H₂O)₆]²⁺ > [M(H₂O)₅(NH₃)₁]²⁺ > *trans*-[M(H₂O)₄(NH₃)₂]²⁺ > *mer*-[M(H₂O)₃(NH₃)₃]²⁺ > *trans*-[M(H₂O)₂(NH₃)₄]²⁺ > [M(H₂O)(NH₃)₅]²⁺ > [M(NH₃)₆]²⁺ (M=Fe²⁺, Ni²⁺) 순으로 나타나서, H₂O 분자보다 더 강한 리간드인 NH₃ 분자가 배위됨에 따라 남아있는 H₂O 리간드는 상대적

으로 더 약한 결합을 하는 것으로 나타났다. 또한 팔면체형 [M(H₂O)_{6-x}(NH₃)_x]²⁺ (M=Fe²⁺, Ni²⁺) 착물에서 질소 원자수와 총해리에너지, 총해리에너지와 실측 리간드화열과의 관계를 Fig. 6과 7에 각각 나타내었다. 여기서 총결합에너지(E_{M-L})는 총해리에너지(E_{diss})와는 절대치는 같고 부호만 다르다.

Fig. 6에서는 질소 원자수와 총해리에너지(E_{diss})의 관계를 도시하였으며, 이때 질소 원자수의 증가에 따라 총해리에너지(E_{diss})가 증가하는 양상을 보였다. 이들의 상관성은 Fe(II) 및 Ni(II)착물에서 각각 E_{diss} = 0.4436N_{atoms(Fe)} + 2.0779 (r=0.98), E_{diss} = 0.4436N_{atoms(Ni)} + 2.4397 (r=0.98)인 좋은 일차식을 얻었다. 그리고 이론적인 총해리에너지와 실측 리간드화열 사이에서도 총해리에너지가 증가함에 따라 실측 리간드화열이 증가하는 경향이 나타났다. 이들의 상관성을 알아보기 위하여 Fig. 7에 도시하였다. Fig. 7에서는 Fe(II) 및 Ni(II)착물에 대해 각각 ΔH_{obs} = 0.0476E_{diss(Fe)} + 0.6434 (r=0.94), ΔH_{obs} = 0.1401E_{diss(Ni)} + 1.1393 (r=0.93) 을 얻었다.

Table 3. EHT reduced bond energy partitioning (E_{M-O}, E_{M-N}, E_{M-L}), total dissociation energy (E_{diss}), and ΔH_{obs} for Fe(II) and Ni(II) complexes

Complexes	Values	E _{Fe,Ni-O} (eV)	E _{Fe,Ni-N} (eV)	E _{Fe,Ni-L} (eV)	E _{diss} (eV)	ΔH _{obs} ^a (eV/mol)
[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺		-0.31		-1.86	1.86	0.74
[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺		-0.37		-2.22	2.22	1.48
[Fe(H ₂ O) ₅ (NH ₃) ₁] ²⁺		-0.29	-1.08	-2.53	2.53	0.76
[Ni(H ₂ O) ₅ (NH ₃) ₁] ²⁺		-0.35	-1.14	-2.89	2.89	1.54
<i>cis</i> -[Fe(H ₂ O) ₄ (NH ₃) ₂] ²⁺		-0.26	-1.03	-3.10	3.10	-
<i>cis</i> -[Ni(H ₂ O) ₄ (NH ₃) ₂] ²⁺		-0.32	-1.09	-3.46	3.46	-
<i>trans</i> -[Fe(H ₂ O) ₄ (NH ₃) ₂] ²⁺		-0.26	-1.01	-3.06	3.06	0.79
<i>trans</i> -[Ni(H ₂ O) ₄ (NH ₃) ₂] ²⁺		-0.32	-1.07	-3.42	3.42	1.63
<i>fac</i> -[Fe(H ₂ O) ₃ (NH ₃) ₃] ²⁺		-0.24	-0.94	-3.54	3.54	-
<i>fac</i> -[Ni(H ₂ O) ₃ (NH ₃) ₃] ²⁺		-0.30	-1.00	-3.90	3.90	-
<i>mer</i> -[Fe(H ₂ O) ₃ (NH ₃) ₃] ²⁺		-0.24	-0.96	-3.60	3.60	0.81
<i>mer</i> -[Ni(H ₂ O) ₃ (NH ₃) ₃] ²⁺		-0.30	-1.02	-3.96	3.96	1.64
<i>cis</i> -[Fe(H ₂ O) ₂ (NH ₃) ₄] ²⁺		-0.23	-0.89	-4.02	4.02	-
<i>cis</i> -[Ni(H ₂ O) ₂ (NH ₃) ₄] ²⁺		-0.29	-0.95	-4.38	4.38	-
<i>trans</i> -[Fe(H ₂ O) ₂ (NH ₃) ₄] ²⁺		-0.24	-0.88	-4.00	4.00	0.82
<i>trans</i> -[Ni(H ₂ O) ₂ (NH ₃) ₄] ²⁺		-0.30	-0.94	-4.36	4.36	1.67
[Fe(H ₂ O)(NH ₃) ₅] ²⁺		-0.21	-0.82	-4.31	4.31	0.83
[Ni(H ₂ O)(NH ₃) ₅] ²⁺		-0.27	-0.88	-4.67	4.67	1.80
[Fe(NH ₃) ₆] ²⁺			-0.75	-4.50	4.50	0.89
[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺			-0.81	-4.86	4.86	1.91

^aref. 14.

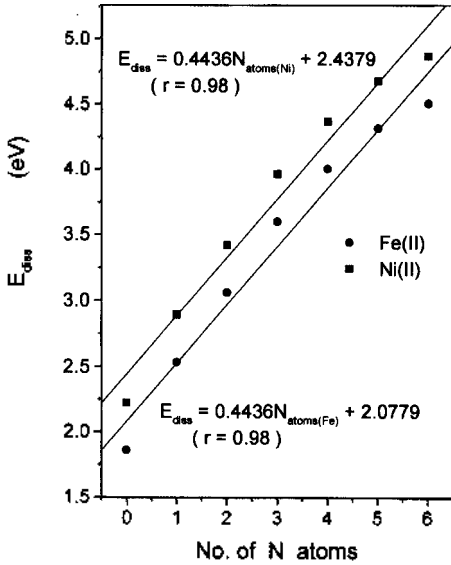


Fig. 6. Plot of dissociation energy (E_{diss}) vs. number of N atoms for $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ and $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ complexes.

한편 팔면체인 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ 와 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ ($x=0, 1, 2, \dots, 6$) 착물을 비교해보면, $3d^8$ 의 전자배치를 갖는 Ni(II)착물의 경우 t_{2g}^6, e_g^2 의 전자배치로서는 약한장, 강한장의 구별이 어렵지만, $3d^6$ 의 전자배치를 갖는 Fe(II)착물은 약한장 리간드일 경우 t_{2g}^4, e_g^2 의 전자배치를 갖는다. 이러한 d전자배치로는 Ni(II)착물의 안정성을 구별하기 힘들므로, 중심금속의 이온반경으로 비교하면 Ni(II)의 이온반경이 Fe(II)의 이온반경보다 적으므로 리간드를 보다 강하게

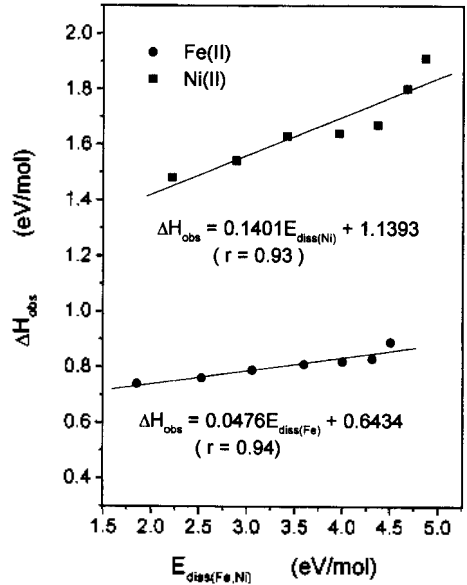


Fig. 7. Relation between ΔH_{obs} and calculated dissociation energy (E_{diss}) for $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ and $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ complexes.

끌어당기기 때문에 더 안정한 착물을 형성할 수 있을 것으로 생각된다.

또한 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ ($x=1, 2, \dots, 6$) 및 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ 착물에서 형성엔탈피는 Ni(II)착물이 Fe(II) 착물보다 더 큰 값을 나타내었고, 중심금속의 알짜 전하는 Ni(II)가 Fe(II)보다 더 작은 값을 나타내었다. 이것은 Ni(II)의 이온반경이 Fe(II)의 이온반경보다 적으므로 리간드를 보다 강하게 끌어당기기 때문에

Table 4. The predicted ligation enthalpy (ΔH_{pred}) of $trans\text{-}[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4(\text{X})_2]$ and $trans\text{-}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{X})_2]$ complexes by ZINDO/1 methods

Complexes	Values	ΔH_{pred} ($\times 10^2 \cdot \text{eV/mol}$)	H_f (eV/mol)	$q_{\text{Fe,Ni}}$	V_{vdw} (\AA^3)
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4(\text{CN})_2]$		88.06	-99.37	-0.27	531.49
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{CN})_2]$		189.35	-102.55	-0.25	492.79
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$		87.73	-98.31	-0.07	514.70
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$		188.20	-101.34	-0.17	507.00
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$		87.35	-97.08	0.04	509.42
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$		186.60	-99.65	-0.05	484.33
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$		82.94	-82.86	0.18	502.54
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$		173.92	-86.31	0.05	477.02
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$		81.72	-78.94	0.22	502.43
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$		169.11	-81.24	0.15	469.50

더 안정한 착물을 형성할 수 있을 것으로 추측된다.

결론적으로 말하면 실측 리간드화열(ΔH_{obs})은 리간드장의 강도에 관계되는 중심금속의 알짜전하와 치환되는 NH_3 분자의 수, 형성엔탈피, 중심금속과 리간드 사이의 총결합에너지인 총해리에너지와 좋은 상관성이 있음을 알았다.

따라서 $\text{trans-}[M(\text{NH}_3)_4(\text{X})_2](\text{X}=\text{CN}^-, \text{NO}_2^-, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}^-)$ 착물에 대해서 ZINDO/1 계산에서 상관계수값이 가장 좋은 형성엔탈피로부터 실측 리간드화열을 예측하였다. 예측된 값들을 Table 4에 나타내었다. Table 4를 살펴보면 형성엔탈피값도 $\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{Cl}^-$ 순으로 나타나서 리간드장 이론과도 잘 일치하였고, d궤도함수의 에너지가 $d_{x^2-y^2} > d_{z^2} > d_{xy} > d_{xz} > d_{yz}$ 순으로 나타나서 Elliott와 Hathaway²⁰의 실험적 사실과 잘 일치하였다. 따라서 여러 가지 Fe(II) 및 Ni(II) 착물들의 MO 이론에서 얻은 양자화학적 양인 중심금속의 알짜전하, 착물의 형성엔탈피, 해리에너지로부터 실측 리간드화열을 예측할 수 있을 것으로 기대된다.

결론

팔면체인 $[M(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}(M=\text{Fe(II)}, \text{Ni(II)})$ 착물에서 강한 리간드가 배위될수록 Fe^{2+} 와 Ni^{2+} 이온의 알짜전하 값이 감소하였고, 형성엔탈피와 총결합에너지 값은 증가함을 알 수 있었다. 이것은 강한 리간드가 배위될수록 중심금속인 Fe^{2+} 와 Ni^{2+} 이온이 리간드로부터 더 강하게 전자쌍을 받으므로 중심금속의 알짜전하 값은 감소하고 형성엔탈피와 총결합에너지는 증가하는 것으로 나타났다. 팔면체 Fe(II)와 Ni(II) 착물에서 MO 계산에서 얻은 중심금속의 알짜전하, 착물의 형성엔탈피, 총결합에너지와 실측 리간드화열과의 관계에서 좋은 병행성이 나타남을 볼 수 있었다. 즉, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}(x=1, 2, \dots, 6)$ 및 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ 착물에서 중심금속의 알짜전하와 실측 리간드화열(ΔH_{obs})과의 관계는 각각 $\Delta H_{\text{obs}} = -0.2858q_{\text{Fe}} + 0.8813(r=0.97)$, $\Delta H_{\text{obs}} = -0.8981q_{\text{Ni}} + 1.7929(r=0.95)$ 이고, 형성엔탈피와 실측 리간드화열과의 관계에서는 각각 $\Delta H_{\text{obs}} = -0.0031H_{\text{Fe}} + 0.5725(r=0.97)$ 와 $\Delta H_{\text{obs}} = -0.00951H_{\text{Ni}} + 0.9193(r=0.97)$ 이고, 총결합에너지와 실측 리간드화열과의 관계에서는 $\Delta H_{\text{obs}} = 0.0476E_{\text{diss(Fe)}} + 0.6434(r=0.94)$ 와 $\Delta H_{\text{obs}} = 0.1401E_{\text{diss(Ni)}} + 1.1393(r=0.93)$ 이

관식을 각각 얻었다. 즉, 이들 양자화학적 양으로부터 팔면체형인 Fe(II)와 Ni(II) 착물에 대한 리간드화열을 예측할 것으로 기대된다.

본 연구는 1997년도 대구대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행된 바 이에 감사를 드립니다.

인용문헌

- (a) Smith, D. W. *Structure and Bonding*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Germany, 1972; Vol. 12, p 49. (b) Hathaway, B. J. *ibid*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Germany, 1985; Vol. 57, p 55. (c) Hathaway, B. J.; Wilkison, G.; Gillard, R. G.; McCleverty, J. A. Eds.; *Comprehensive Coordination Chemistry*; Pergamon: Oxford, England, 1987; Vol. 5, p 533.
- George, P.; McClure, D. S. *Prog. Inorg. Chem.* **1959**, *1*, 381.
- Orgel, L. E. *Introduction to Transition Metal Chemistry*, Methuen: U.S.A., **1960**, 84.
- Figgis, B. N. *Introduction to Ligand Field*; 2nd ed., Interscience Publishers: U.S.A., **1986**, 74.
- Elliott, H.; Hathaway, B. J. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 885.
- (a) Roos, B. *Acta. Chem. Scand.* **1966**, *20*, 1673. (b) Smith, D. W. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2236. (c) Smide, D. W. *J. Chem. Soc.(A)*. **1970**, *6*, 2900, *ibid*, **1971**, *3*, 1209.
- (a) Shupack, S. I. *Inorg. Chem. Acta*, **1967**, *1*, 436. (b) Gray, H. B.; Ballhausen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 260.
- Cotton, F. A.; Harris, C. B.; Wise, J. J. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 909.
- Gomezgarcia, C. J.; Gimenezsaiz, C.; Triki, S.; Coronado, E.; Lemaguères, P.; Ouahab, L.; Ducasse, L.; Sourisseau, C.; Delhaes, P. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4139.
- (a) Wolfsberg, M.; Helmholtz, L. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 837. (b) Hoffmann, R.; Lipscomb, W. N. *ibid*, **1962**, *36*, 2179. (c) Hoffmann, R.; Lipscomb, W. N. *ibid*, **1962**, *37*, 2872. (b) Hoffmann, R. *ibid*, **1963**, *39*, 1397.
- Dibella, S.; Fragala, I.; Ledoux, I.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9481.
- (a) Zerner, M. C.; Bacom, A. D. *Theor. Chem. Acta.* **1979**, *53*, 21. (b) Angerson, W. P.; Edwards, W. D.; Zerner, M. C. *Inorg. Chem.* **1986**, *28*, 2728. (c) Angerson, W. P.; Cundar, T. R.; Zerner, M. C. *Int. J. Quantum. Chem.* **1991**, *39*, 31.

13. (a) Deeth, R. J.; Gerloch, M. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3853; *ibid.* **1985**, *24*, 4490; (b) Orpen, A. G.; Brammer, L.; Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1. (c) Sutton, L. E. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publ., The Chemical Society, London, 1958, No. 11, *ibid.*, 1965. (d) Kennard, O. International Tables for X-ray Crystallography, Birmingham, 1962; Vol. 3, pp 275-276.
 14. Figgis, B. N. *Introduction to Ligand Field*; Interscience Publishers: U.S.A., **1986**, 87.
 15. Burket, U.; Allinger, N. L. Molecular Mechanics, ACS Monography, *Am. Chem. Soc.* Washington D. C. **1981**, 177.
 16. MMX program (a variant of MM2); Serena Software; Bloomington, IN. Used for MMX molecular mechanics calculations.
 17. Ammeter, J. H.; Burg, H. B.; Thibwault, J. C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686.
 18. Hoffmann, R. *QCPE.* **1977**, *11*, 344.
 19. Hyperchem Package, Copyright HyperCube, Inc: 419 Phillip Street, Waterloo, Ontario N2L 3X2, Canada, 1994.
 20. Elliott, H.; Hathaway, B. J.; Slade, R. C. *Inorg. Chem.* **1986**, *5*, 669.
-