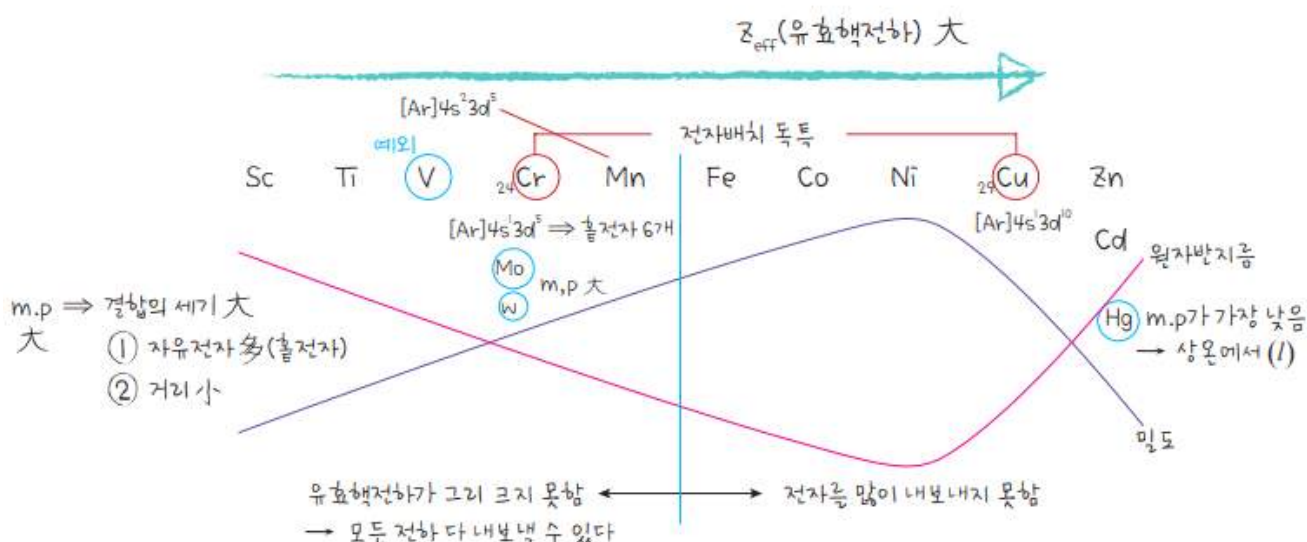


## 18장. 전이원소와 배위화학

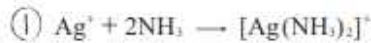
### 4주기 전이원소



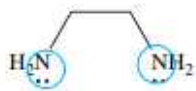
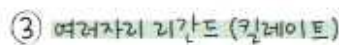
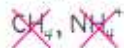
- ① 원자반지름은 유효핵전하가 커지며 작아지나 Cu, Zn은 d 오비탈이 전부 채워져 있으므로 짝진전자의 반발력으로 반지름이 약간은 커지며 밀도는 원자반지름과 반대의 경향성을 가진다.
- ② 금속의 녹는점은 자유전자가 많을수록 커지는데 전이원소에서 자유전자는 홀전자를 말한다. 따라서 홀전자가 가장 많은 Cr족이 가장 녹는점이 높고(예외적으로 V이 가장 녹는점이 높음) 홀전자가 가장 적은 Zn족이 녹는점이 가장 낮다. 따라서 Hg의 녹는점이 가장 낮으므로 상온에서 액체이다.
- ③ 산화수는 Mn까지는 유효핵전하가 크지 못하기 때문에 4s와 3d 오비탈의 모든 전자를 다 내놓을 수 있어서 최대 산화수는  $Mn^{7+}$ ,  $Cr^{6+}$ 이 가능하다. (ex :  $KMnO_4$ ,  $Na_2Cr_2O_7$ )
- ④ Fe나 Co는 주로 +2나 +3가를 가지고 있고 Ni과 Zn은 주로 +2가의 산화수를 가진다.
- ⑤ Fe와 같은 족인 Ru이나 Os는 최대 산화수는 +8까지 가능하다.

- 배위 화합물 : 착이온

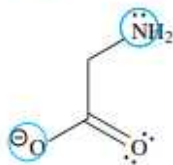
중심금속 양이온에 리간드의 전자쌍이 전자를 제공해주어 생성된 복잡한 화합물을 배위 화합물이라고 하며 생성된 복잡한 이온을 착이온이라고 한다. 이때 전자쌍을 제공받는 중심 금속 양이온은 루이스산이고 전자쌍을 제공하는 리간드는 루이스 염기이다.



$\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (비공유 전자쌍이 있으므로)



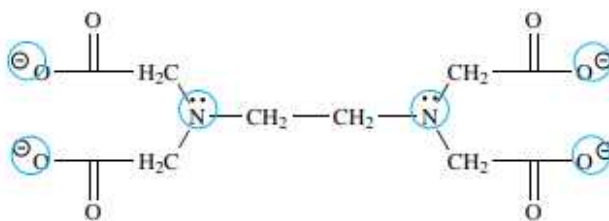
en(Ethylenediamine) : 2자리, 전하는 0



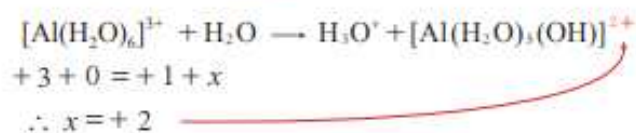
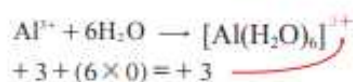
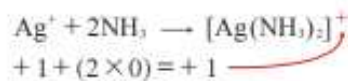
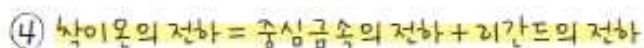
Glycinate ion : 2자리, 전하는 -1

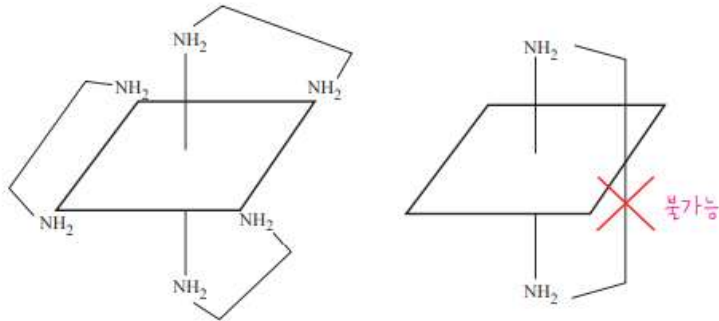
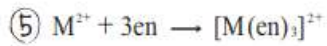


Oxalate ion : 2자리, 전하는 -2



Ethylenediaminetetraacetate ion ( $\text{EDTA}^{4-}$ )  
: 6자리, 전하는 -4





⑥ 단순 암기

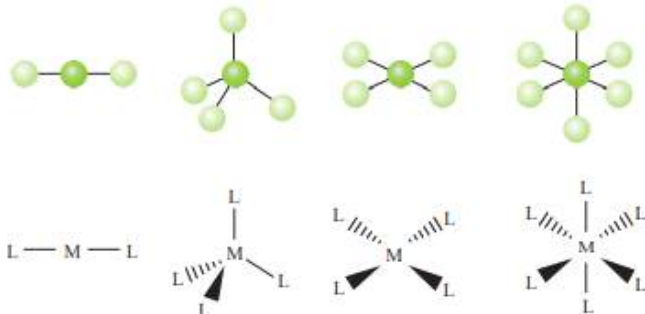
$Au^+, Ag^+$  : 2배위, 선형

$Zn^{2+}, Cd^{2+}$  : 4배위, 정사면체

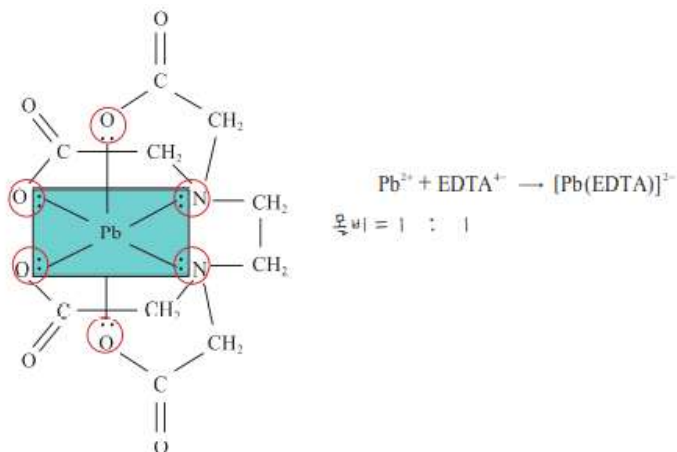
$Pt^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$  : 4배위, 평면사각형

나머지 : 6배위, 정팔면체

cf)  $Ni^{2+}$ 은 강한장 리간드와 결합하면 평면사각형 구조이고 약한장 리간드와 결합하면 정사면체 구조이다.

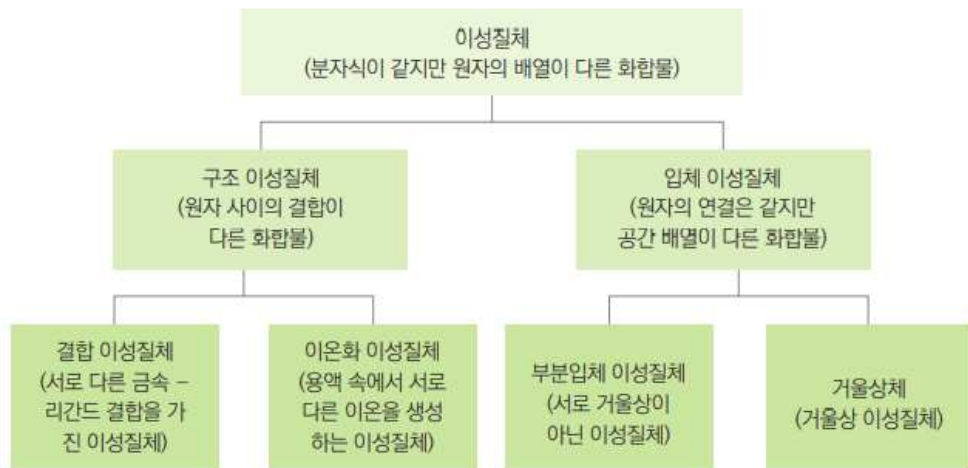


⑦ EDTA와 금속의 결합 : EDTA는 6자리 리간드(전하는 -4)이므로 중심금속과 6자리에서 결합하여 정팔면체 구조를 가진다. 이때 생성된 착이온은 분자 내부에 대칭면이 존재하지 않으므로 광학 이성질체가 존재한다.



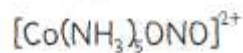
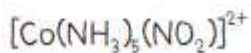
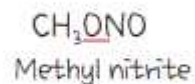
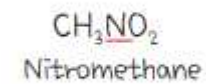
- 이성질체(isomer)

분자식은 같으나 구조가 다른 것을 이성질체라고 하며 이성질체는 크게 구조이성질체와 입체 이성질체로 구분할 수 있다.



### 1. 구조 이성질체

#### ① 결합 이성질체



왼쪽 구조는 중심금속 Co에 N이 결합되어 있으나 오른쪽은 O가 결합되어 있다. 이와 같은 리간드로는 SCN<sup>-</sup>도 있다.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ 에서 Co<sup>3+</sup>과 결합한 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>의 N의 혼성오비탈은 sp<sup>2</sup>이므로 Co-N-O가 이루는 각도는 120°이고  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$ 에서 Co<sup>3+</sup>과 결합한 ONO<sup>-</sup>의 N에는 비공유 전자쌍이 있으며 N의 혼성오비탈은 sp<sup>2</sup>이다.

#### ② 이온화 이성질체

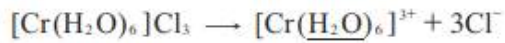


리간드



위 화합물에서 Br<sup>-</sup>은 리간드이므로 Ag<sup>+</sup>에 의해 침전이 일어나지 않으나 아래 화합물의 Br<sup>-</sup>은 착이온의 상대이온이므로 Ag<sup>+</sup>에 의해 침전이 일어난다.

③ 수화 이성질체



리간드 → 가열해도 날아가지 않음



리간드



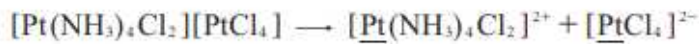
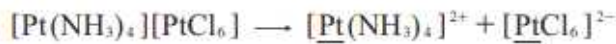
수화물 : 물분자를 끌고 다님

→ 가열하면 기체로 날아감

→ 온도 높이면 질량이 감소

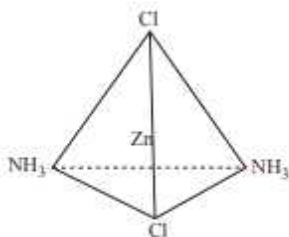
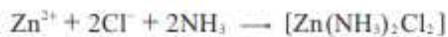
위 화합물에서  $\text{H}_2\text{O}$ 는 전부 리간드이므로 가열해도 제거되지 않으나 아래 화합물에서 착화합물에 붙어 있는  $\text{H}_2\text{O}$ 는 수화물이므로 가열하여 제거할 수 있다.

④ 배위 이성질체

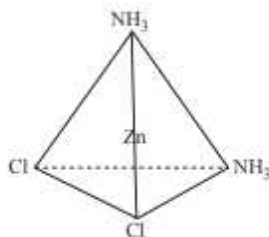


2. 입체 이성질체

원자들 사이의 연결이 같으나 공간 배열이 다른 이성질체로 거울상 이성질체(광학 이성질체)와 부분입체 이성질체(기하 이성질체)로 구분할 수 있다. 정사면체 구조에서는 cis, trans의 기하이성질체가 존재하지 않는다.



정사면체



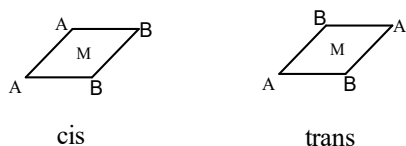
→ 정사면체는 cis, trans 없음, 모두 같은 위치

→ 기하이성질체 없음

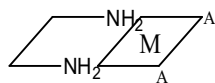
### 3. 구체적인 입체 이성질체

입체 이성질체는 거울에 비친 모습이 겹쳐지지 않는 거울상 이성질체(광학 이성질체)와 부분입체 이성질체(기하 이성질체)로 구분할 수 있다. 거울상 이성질체는 분자 내부에 대칭면이 없으며 광학활성을 가지고 있고 chiral이라고 한다.

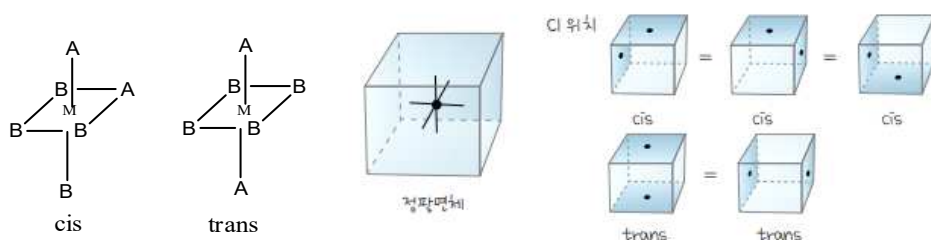
(1)  $MA_2B_2$  : 평면사각형일 때 cis, trans 기하이성질체 2개, 정사면체는 기하이성질체 없음



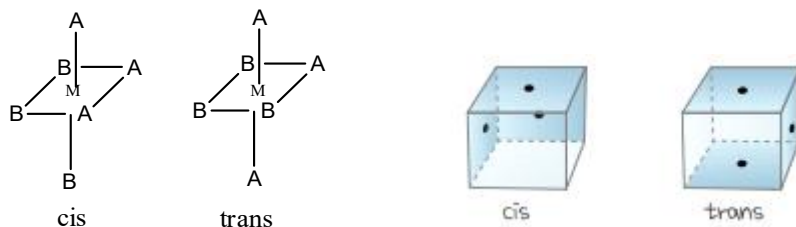
(2)  $M(en)A_2$  : 평면사각형일 때 cis, trans 기하이성질체 없음



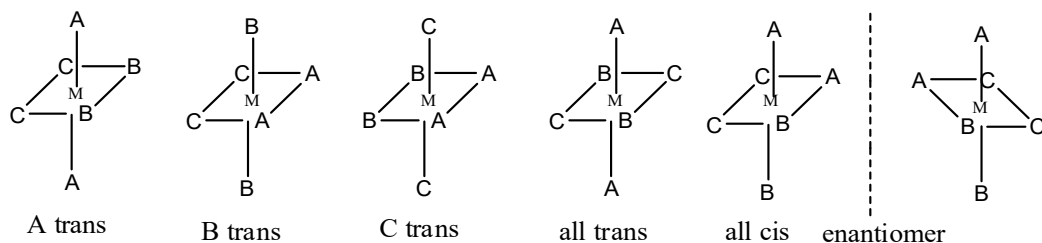
(3)  $MA_2B_4$  : 정팔면체, cis, trans 기하이성질체 2개, 광학 이성질체 없음



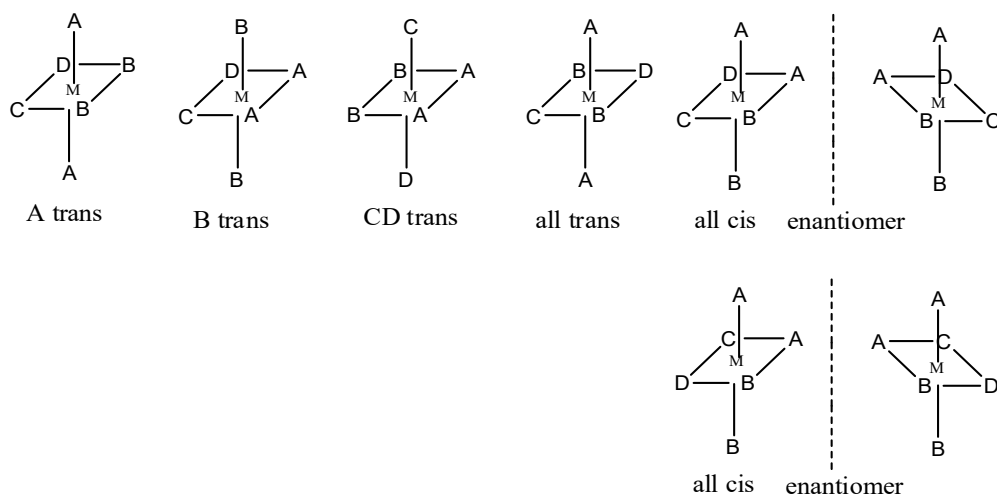
(4)  $MA_3B_3$  : 정팔면체, cis, trans 기하이성질체 2개, 광학 이성질체 없음



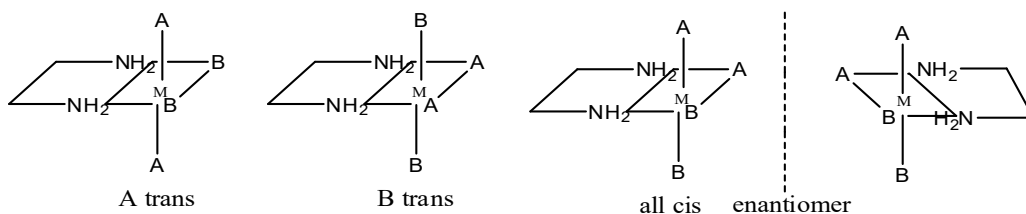
- (5)  $MA_2B_2C_2$  : 정팔면체, A만 trans, B만 trans, C만 trans, all trans, all cis로 기하이성질체 5개, all cis는 광학 이성질체 있음 전체 6개의 입체 이성질체 있음



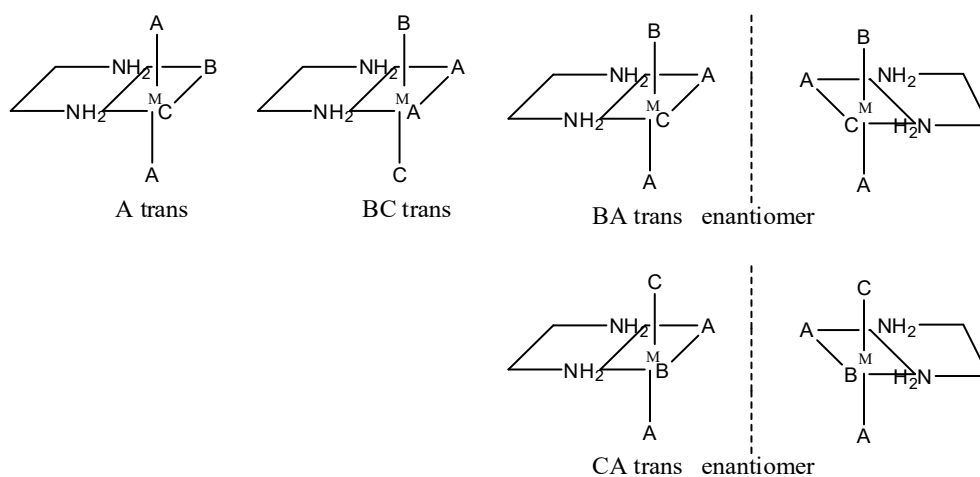
- (6)  $MA_2B_2CD$  : 정팔면체, A만 trans, B만 trans, C,D trans, all trans, all cis(2개) 기하이성질체 6개, all cis(2개)는 광학 이성질체 있음 전체 8개의 입체 이성질체 있음



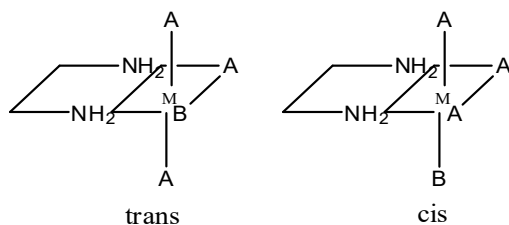
- (7)  $M(en)A_2B_2$  : 정팔면체, A만 trans, B만 trans, all cis로 기하이성질체 3개, all cis는 광학 이성질체 있음 전체 4개의 입체 이성질체 있음



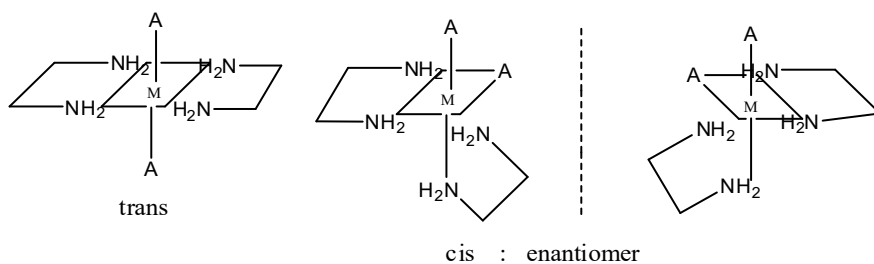
- (8)  $M(en)A_2BC$  : 정팔면체, A만 trans, B,C trans, B,A trans, C,A trans 기하이성질체 4개, B,A trans, C,A trans는 광학 이성질체 있음 전체 6개의 입체 이성질체 있음



- (9)  $M(en)A_3B$  : 정팔면체, cis, trans 기하이성질체 2개, 광학 이성질체는 없음

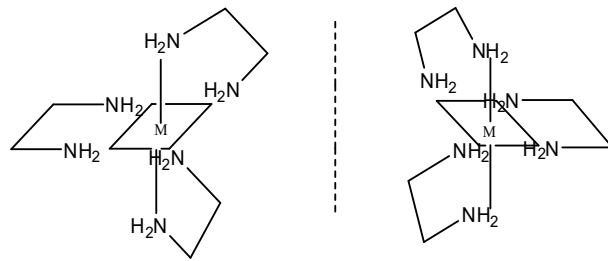


- (10)  $M(en)_2A_2 = M(en)_2AB$  : 정팔면체, cis, trans 기하이성질체 2개, cis는 광학 이성질체 있음 전체 3개의 입체 이성질체 있음



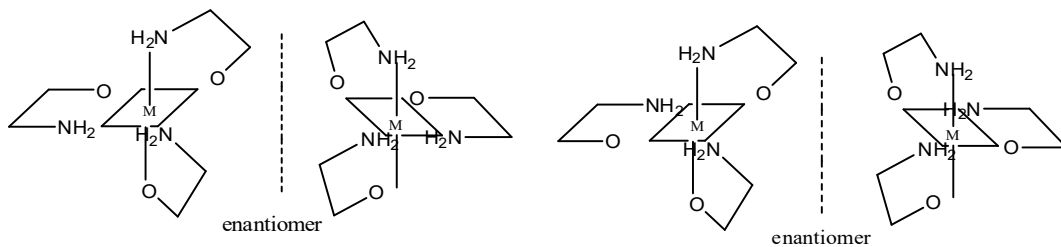


(11)  $[M(en)_3]^{3+}$  : 기하이성질체는 없으며 광학 이성질체가 2개 있음



enantiomer

(12) glycolate ligand처럼 2자리 리간드에서 결합 원자가 다른 경우 : 정팔면체, 기하이성질체 2개, 각 광학 이성질체 있으므로 전체 4개의 입체 이성질체 있음



※ 착물의 결합이론 원자가결합이론 : 공유결합으로 봄

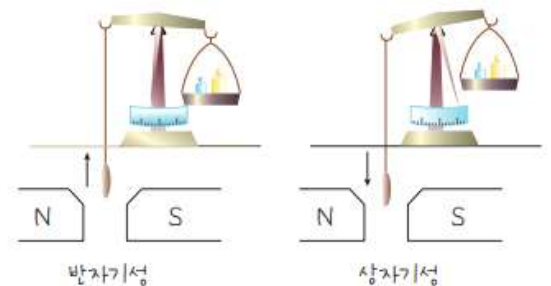
→ 리간드의 전자쌍이 금속의 비어있는 혼성오비탈에 배위공유결합한다

① 전자배치

② 모양

③ 자기적 성질 [ 상자성 : 홀전자, 자기장에 끌려감

[ 반자성 : 전자가 짝을 이룸, 자기장에 영향을 받지 않거나 밀린다



④ 혼성오비탈

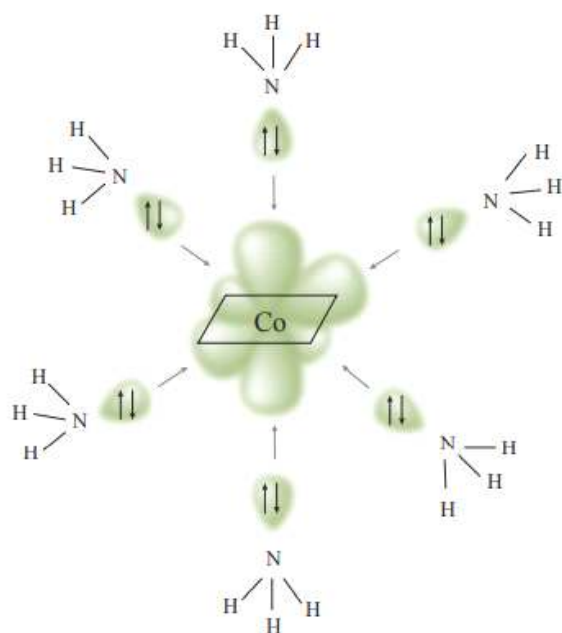
결정장 이론(CFT) : 이온결합으로 봄

● 착물의 결합 : 원자가 결합 이론

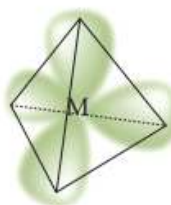
원자가 결합이론은 전자배치, 모양, 자기적 성질, 혼성오비탈 중 1개의 정보만 알려줘도 나머지 3개를 해결할 수 있으며 착물의 색을 설명하지 못하는 단점이 있다.

○ 혼한 배위 기하 구조에 대한 혼성궤도함수

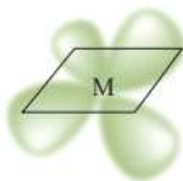
배위수	입체 모양	혼성궤도함수	보기
2	Linear	sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	Tetrahedral	$\text{sp}^3$	$[\text{FeCl}_4]^-$
4	Square planar	$\text{dsp}^2$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
6	Octahedral	$\text{d}^2\text{sp}^3$ or $\text{sp}^3\text{d}^2$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



$\text{Co}^{3+}$ 의 혼성궤도함수  $\text{d}^2\text{sp}^3$  여섯 개가  $\text{NH}_3$  분자 여섯 개 각각으로부터 고립 전자쌍을 하나씩 받아  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  이온을 이룬다.



리간드의 사면체 배열  
:  $\text{sp}^3$  혼성



리간드의 사각평면체 배열  
:  $\text{dsp}^2$  혼성



리간드의 선형배열  
: sp 혼성

〈 사면체, 사각평면체, 선형 착이온에 있어서 요구되는 금속 이온의 혼성궤도함수 〉

금속 이온의 혼성궤도함수는 비어 있어서 금속이 리간드로부터 전자쌍을 받음으로써 리간드와 결합한다.

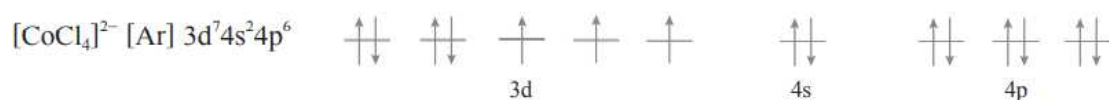
- 원자가 결합이론의 구체적인 화합물

## $[\text{CoCl}_4]^{2-}$

$\text{Co}^{2+}$ 의 바닥상태의 전자배치는 다음과 같다.



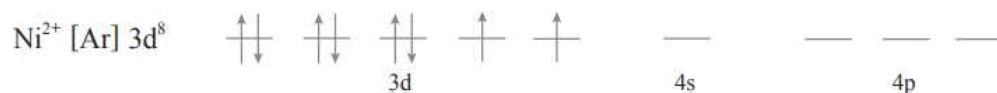
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 의 기하 구조는 사면체이기 때문에,  $\text{Co}^{2+}$ 이 4쌍의 리간드 전자를 공유하기 위하여는 비어 있는 4s와 4p 궤도함수로부터 만들어진  $sp^3$  혼성궤도함수를 이용한다. 4쌍의 전자는 금속과 리간드의 결합에 공유된다.



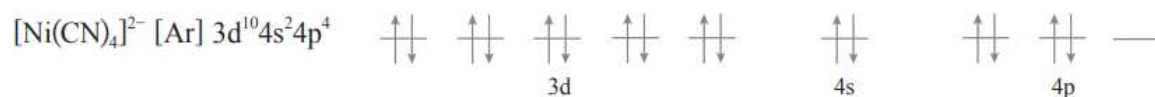
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 는 상자기성이고 3개의 비공유 홀전자를 갖고 있다.

## $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

사각 평면 착물의 예로,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 를 살펴보면 바닥상태의 전자배치는 다음과 같다.



사각 평면 착물에서, 금속은 사각형의 꼭지점을 향하고 있는 4개의  $dsp^2$  혼성궤도함수를 이용한다. d 궤도함수에 있는 짝짓지 않은 두 개의 전자를 하나의 d 궤도함수에 몰아넣은 후에, 비어 있는 3d 궤도함수와 4s 궤도함수, 두 개의 4p 궤도함수를 혼성함으로써 사각 평면  $dsp^2$  혼성을 얻는다. 이 혼성은 4쌍의 리간드 전자와 공유함으로써 리간드와 결합하게 되고 반자기성이다.



## $[\text{CoF}_6]^{3-}$

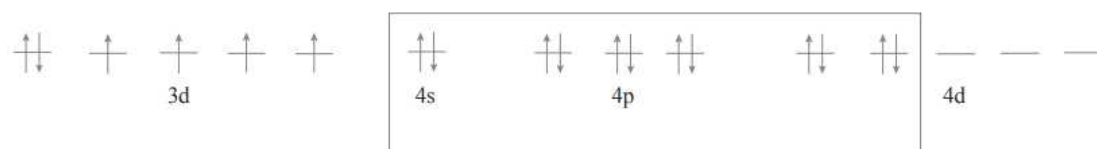
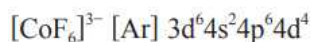
팔면체 착물에서 금속 이온은  $sp^3d^2$ 나  $d^2sp^3$  혼성궤도함수를 사용한다.

$\text{Co}^{3+}$ 의 바닥상태의 전자배치는 다음과 같다.



$[\text{CoF}_6]^{3-}$  : 상자성, 4s, 4p, 4d 궤도함수를 사용하여 리간드의 6개의 전자쌍을 공유한다.

$sp^3d^2$ , d 전자가 훈트의 규칙에 따라 홀전자 수가 최대가 되도록 배열하는 착물로서 높은 스핀 착물 (high-spin complex) 또는 outer-orbital 착물(바깥궤도함수착물)이라고 한다.



6개의  $sp^3d^2$  는 리간드와 결합한다.

## $[\text{Co(CN)}_6]^{3-}$

$[\text{Co(CN)}_6]^{3-}$  : 반자기성, 3d, 4s, 4p 궤도함수를 사용하여 리간드의 6개의 전자쌍을 공유한다.

$d^2sp^3$ , d 전자가 짝지어져서 채워진 d 궤도함수의 수가 최대가 되며, 홀전자의 수가 최소로 되는 착물로서 낮은 스핀 착물(low spin complex) 또는 inner-orbital 착물(속궤도함수착물)이라고 한다.

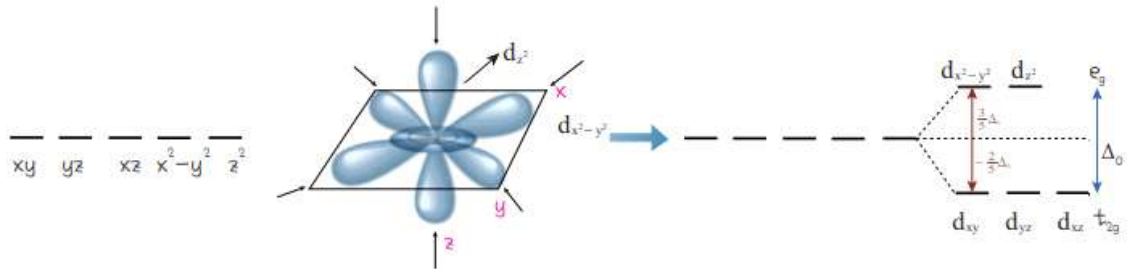


6개의  $d^2sp^3$  는 리간드와 결합한다.

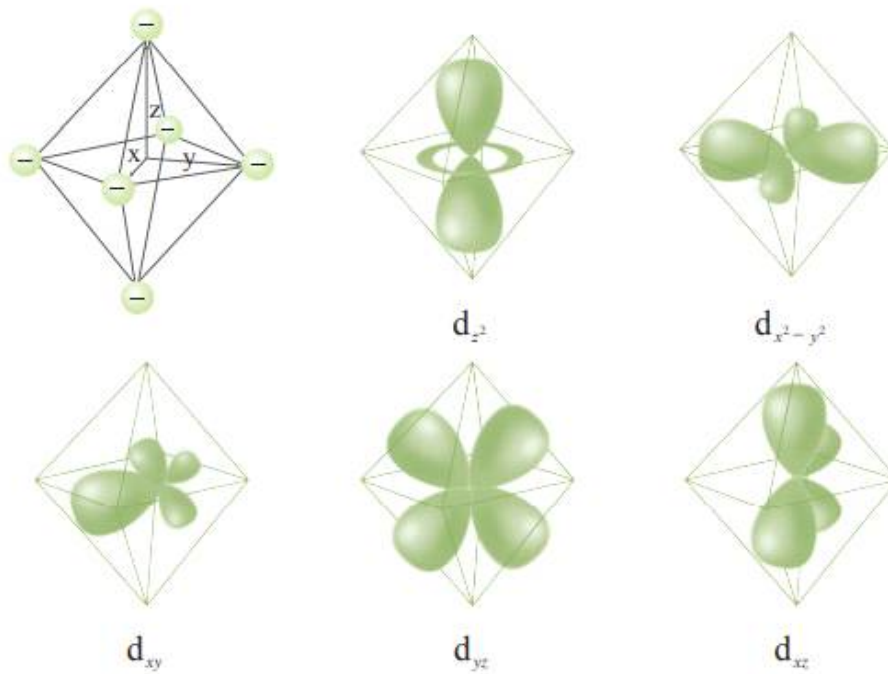
원자가 결합 이론은 착물의 자기적 성질에 대해서는 잘 설명할 수 있다. 그러나 어느 경우에 바깥 궤도함수착물을 형성하고 어느 경우에 속궤도함수착물을 형성하는지 그 이유를 설명할 수 없다.

## ● 식물의 결합: 결정장 이론

### ① splitting



- 축방향으로 리간드가 들어옴
- “결정장에 놓인다”
- 전자간 반발 때문에 에너지가 상승
- splitting 일어남



〈 팔면체 배열을 하고 있는 점전하 리간드들과 3d 궤도함수들과의 배향 〉

② 착물의 특징 : 색깔을 띠

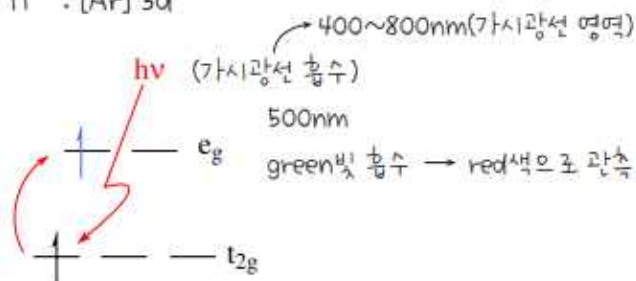
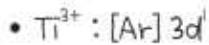
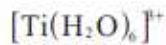
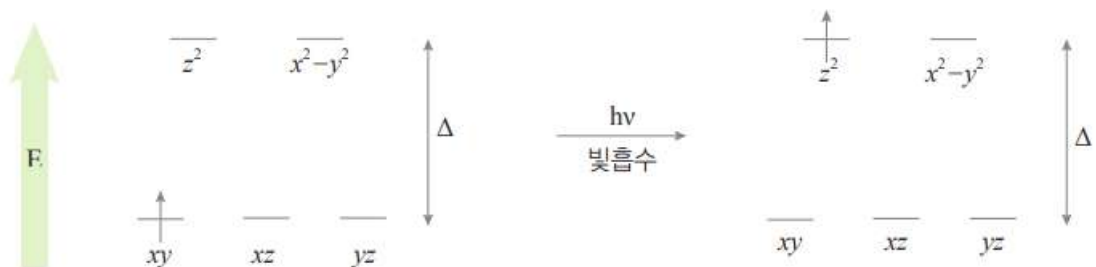
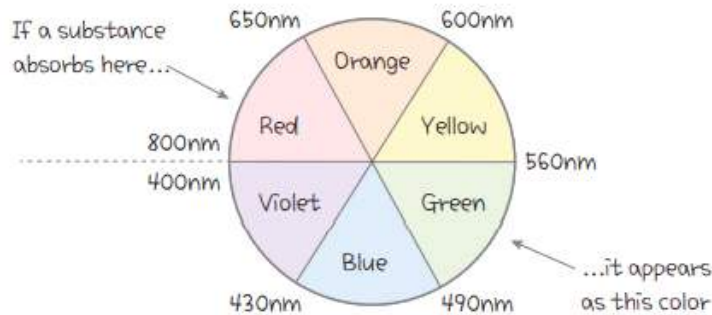
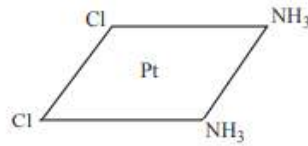
→  $t_{2g}$ 에서  $e_g$ 로 전자가 들뜰 때 가시광선 영역의 특정 파장의 빛을 흡수하므로

※ 원자가 결합 이론은 착물이 색을 띠는 현상을 설명할 수 없으나 결정장 이론은 가능



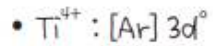
색깔을 띠 ; 파랑색 → “청수현상”

cf)  $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$  : 시스플라틴 → 항암제

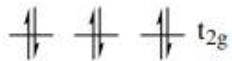
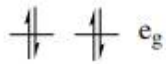
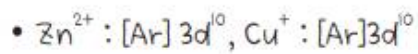




- 색을 띠지 않는 착이온 : d오비탈에 전자전이를 일으킬 수 없는 경우로서  $d^0$ ,  $d^{10}$ ,  $d^5$  high spin이 있다.



→ 들뜬 수 있는 전자가 없으므로 무색

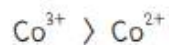


→ 전자가 들뜬 공간이 없으므로 무색

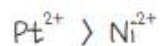
- $d^5$  high spin은 pauli 배타원리 위배로 색이 없다.

③  $\Delta_0$  (정팔면체의 결정장 갈라짐 에너지)에 영향을 주는 요인

i) 전하량 大  $\rightarrow \Delta_0$  大



ii) 원자량 大  $\rightarrow \Delta_0$  大



iii) 리간드의 종류 : 분광학적 계열

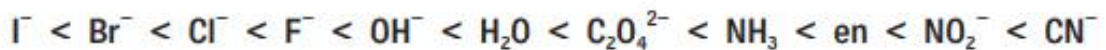


weak field ligand

strong field ligand

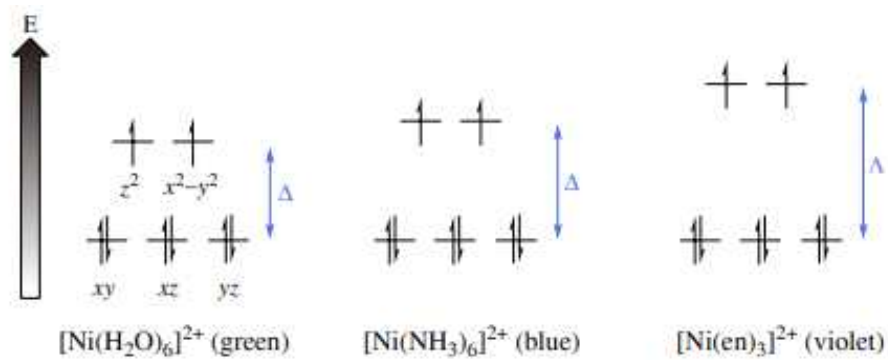
간격을 좁게 해줌

간격을 넓게 해줌



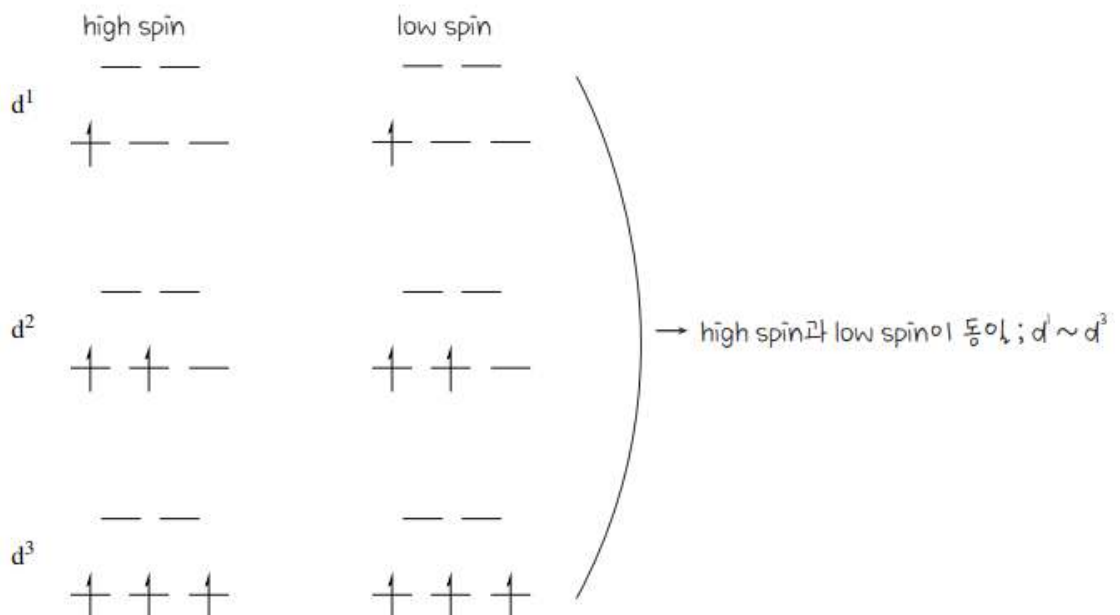
weak field ligand

strong field ligand

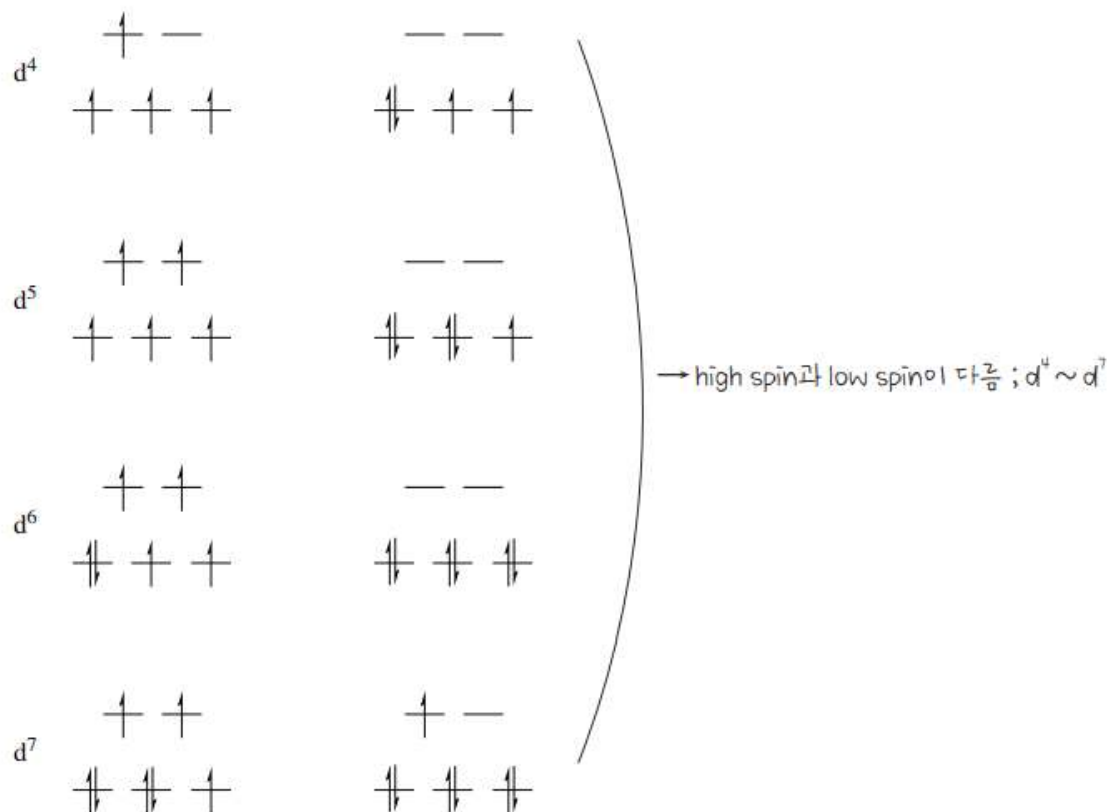


- ① 리간드의 분광학적 계열의 순서는 17족 < 16족 < 15족 < 14족 순서이다.
- ② strong field ligand는 결정장 갈라짐 에너지( $\Delta_o$ )를 크게 해주는 리간드이며 중심금속과 강한 결합을 형성하므로  $\Delta H^\circ < 0$ 이라고 말할 수 있으며 중심이온에 대한 배위 능력이 큰 리간드이다. 즉 중심금속과의 착이온의 형성상수  $K_f$ 값이 크다.
- ③ 착이온의 형성상수  $K_f$ 값을 크게 해주는 원인으로는 strong field ligand와의 결합과 착이온이 형성될 때 엔트로피 효과가 있다. 엔트로피 효과상 착이온이 형성될 때 엔트로피의 감소가 덜 일어나면 착이온의 형성상수  $K_f$ 값이 크다.

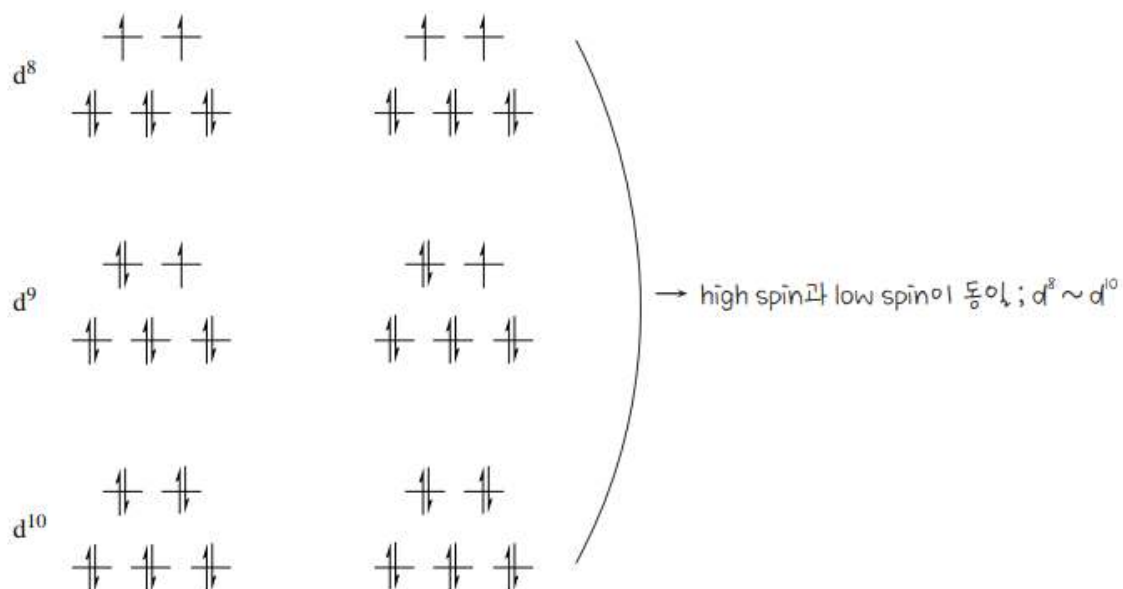
④ high spin & low spin  
 홀전자 많음    홀전자 적음







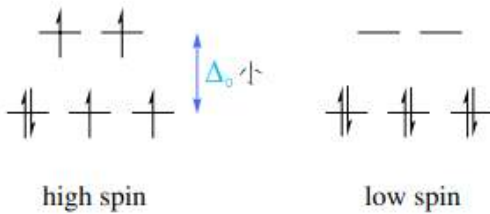
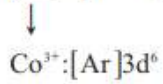
cf)  $d^6$ 는 high spin일 때에는 상자성 low spin일 때에는 반자성이다.



cf) high spin과 low spin의 구분은  $d^4$ - $d^7$ 이며 나머지는 high spin과 low spin을 구분할 수 없다.

◦ high spin과 low spin의 이유

- $[\text{CoF}_6]^-$  : high spin, 상자기성, outer orbital

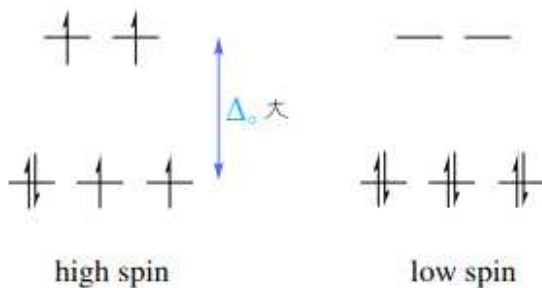
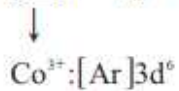


$\text{F}^-$  : weak field ligand

$\Delta_o$  小

- save하는 에너지가 작음 & 짝지은 전자끼리의 반발력 有 (pairing energy; P.E)
- save되는 에너지가 P.E 극복 못함
- 위에 전자가 그대로 존재 ; high spin state 선호
- 상자기성

- $[\text{Co}(\text{CN})_6]^-$  : low spin, 반자기성, inner orbital

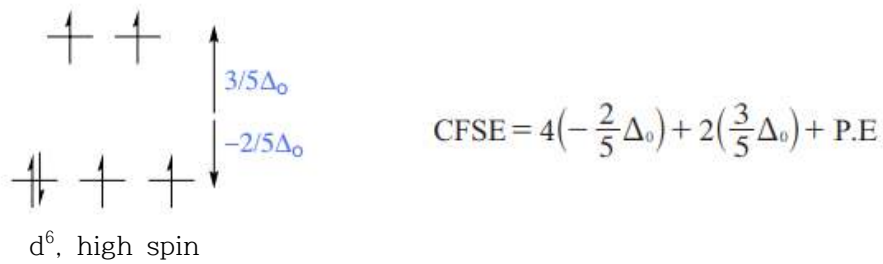
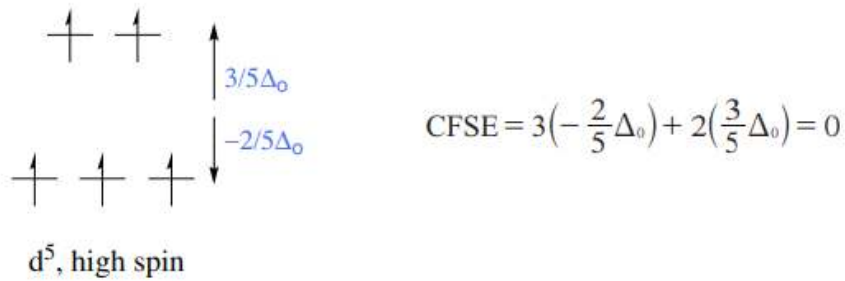


$\text{CN}^-$  : strong field ligand

$\Delta_o$  大

- save하는 에너지가 큼
- save되는 에너지가 P.E 극복
- low spin state 선호
- 반자기성

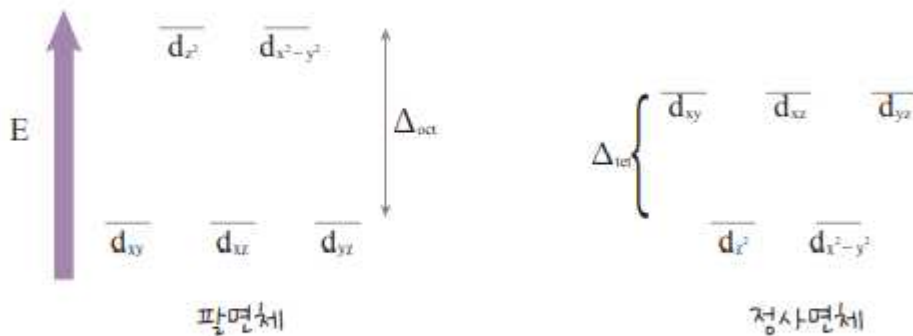
## ⑤ CFSE (Crystal Field Stabilization Energy)



cf) 결정장 갈라짐 에너지( $\Delta_o$ ) 값을 제시해 줄 때 에너지 단위이므로 보통은 J이나 kJ 단위로 제시해 주나 어떤 경우에는 파수(파장의 역수  $m^{-1}$  혹은  $cm^{-1}$  단위)로 주는 경우가 있다. 파수로 그 값을 제시해 주어도 파수는 파장의 역수이므로 파수가 크면 에너지도 크다.

## ⑥ 정사면체와 사각 평면 착물 및 선형 착물

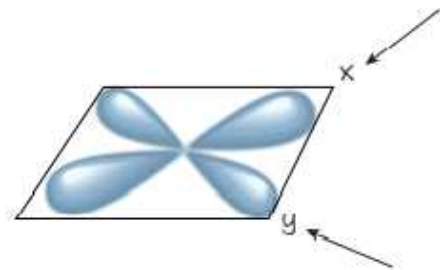
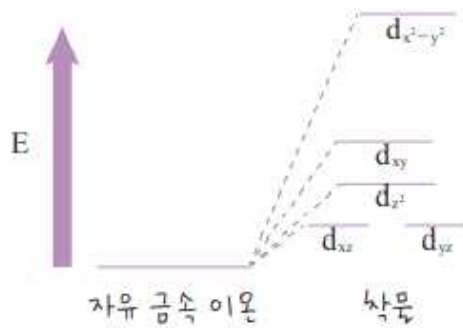
i) 사면체



→  $t_{2g}$ 와  $e_g$ 가 바뀜 & 간격이 좁음 ;  $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$

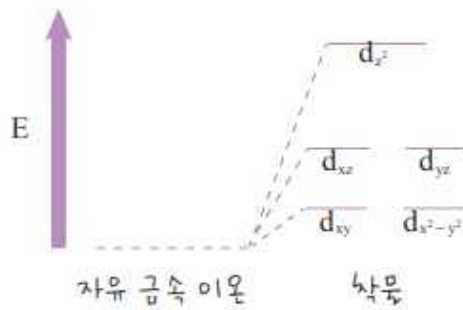
→ high spin state 선호

ii) 평면사각형



→ xy틀어간 것이 에너지 높음

iii) 선형



→ z틀어간 것이 에너지 높음