

General Chemistry I

단원	Ch 8. Bonding in Transition Metal Compounds
학습 주제	Understanding Ligands and Coordination

1 Chemistry of the Transition Metals

1. 물리적 성질(Physical Properties)

① 같은 주기에서 오른쪽으로 갈수록, 유효 핵전하(Z_{eff}) 값이 커지고, 이 결과로 전자와 핵 사이의 인력이 증가하여 원자 반지름은 감소하는 경향성을 갖는다.

- 각 주기의 끝에서는 전자-전자 반발력이 더 우세하기에 원자 반지름과 이온 반지름이 오히려 증가한다.

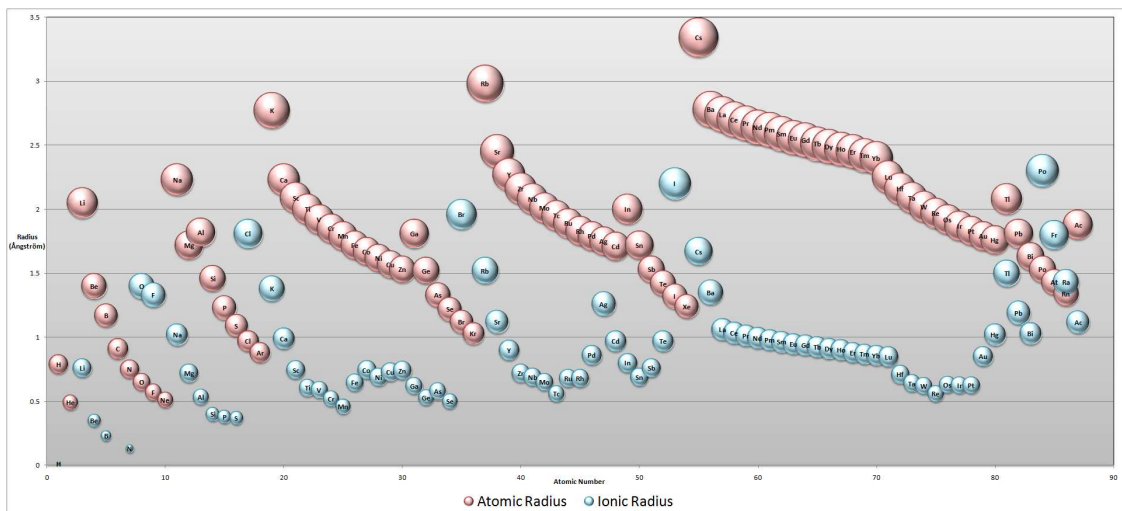
TABLE 8.1										
Properties of the Fourth-Period Transition Elements										
Element	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
IE_1 (kJ mol ⁻¹)	631	658	650	653	717	759	758	737	745	906
IE_2 (kJ mol ⁻¹)	1235	1310	1414	1592	1509	1562	1648	1753	1958	1733
Boiling point (°C)	2831	3287	3380	2672	1962	2750	2870	2732	2567	907
Melting point (°C)	1541	1660	1890	1857	1244	1535	1495	1453	1083	420
Atomic radius (Å)	1.61	1.45	1.31	1.25	1.37	1.24	1.25	1.25	1.28	1.34
M^{2+} ionic radius (Å)	0.81	0.68	0.88	0.89	0.80	0.72	0.72	0.69	0.72	0.74
M^{2+} configuration	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
$\Delta H_{\text{hyd}}(M^{2+})^{\dagger}$ (kJ mol ⁻¹)				-2799	-2740	-2839	-2902	-2985	-2989	-2937

[†]Defined as $\Delta H_f^{\circ}(M^{2+}(aq)) - \Delta H_f^{\circ}(M^{2+}(g))$.

② 란타넘족 수축(Lanthanide contraction) : 란타넘족의 원소들의 이온 반지름이 원자 번호가 커짐에 따라 심하게 수축하는 현상을 Lanthanide contraction이라 한다.

- 원인 : 란타넘족 원자에서 전자는 f 궤도함수를 점유하는데, f 궤도함수는 d 궤도함수보다 더 확산(diffused)되어 있어 핵전하를 효과적으로 가리지 못한다.

- 아래 그림에서 Lanthanide에 주목하라. 이전 주기에 비해서(1~5주기) atomic radius와 ionic radii가 매우 서서히 감소하는 것을 확인할 수 있다.



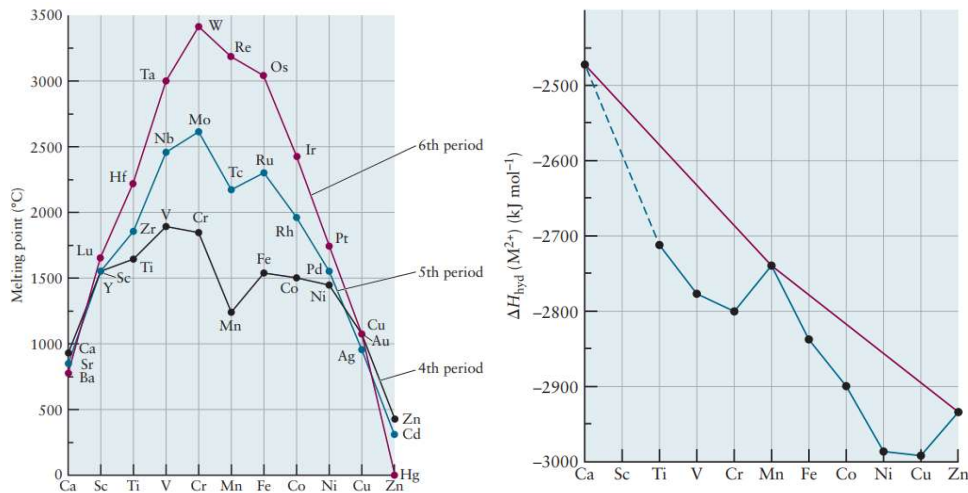
※ Irving Williams 계열

- 첫 번째 전이금속 이온의 안정도 순서 : $Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II)$
- 여러 무기화학적 효과와 ionic radii의 감소 등을 모두 반영하여 해당 이온의 안정도를 설명
- 수화 엔탈피(hydration enthalpy) 분석 등 여러 무기화학적 현상을 설명하는 중요한 계열
- 이온 전하가 같으면, 이온 크기가 작을수록 안정도가 증가한다.
- (Zn은 d 궤도함수가 모두 채워져 있어 불안정)

③ 4~6주기 원소의 녹는점(melting point) : 전이 계열의 초반부에서는 Aufbau principle에 의해 낮은 에너지의 궤도함수부터 전자가 차례대로 점유하면서 금속의 binding energy는 증가한다. 하지만, 후반부에서는 높은 에너지의 반결합성 궤도함수가 전자들로 채워져서 결합 세기가 감소한다.

④ 수화 엔탈피(hydration enthalpy) : 이온 반지름이 작아질수록 상호작용의 세기가 증가해 수화(hydration)이 잘 일어나는 경향성을 갖는다.

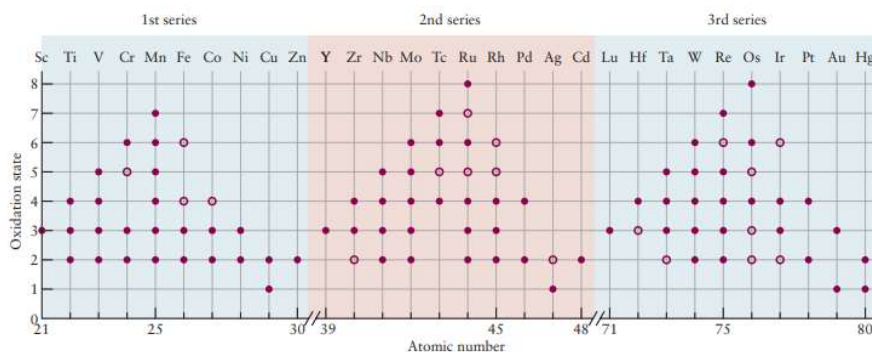
- 안정된 전자 배치를 갖는 이온들(d^0 , d^5 , d^{10})의 경우 일차함수적인 경향성을 갖는다. (half-filled, filled)



2. 전이 금속 원소의 산화수

① 최대 산화수(maximum oxidation number) : 모든 외곽 s 전자와 d 전자들이 이온 결합이나 공유 결합에 참여할 때의 산화수

- 최대 산화수는 +3부터 +7까지 증가한 후, 감소한다. (Z_{eff} 의 증가로 전자를 제거하기가 어려워진다.)



- 높은 산화수의 금속은 공유 결합성이 강한 결합을 형성하고, 낮은 산화수의 금속은 이온 결합성이 강한 결합을 형성한다. ▷ 중간 산화수의 경우 양쪽성(amphoteric)을 가지는 화합물을 형성할 수도 있다.

② Pauling의 전기중성 원리(Pauling's Principle of electroneutrality)

: 안정한 물질의 각각의 원자는 중성에 가까운 전자를 갖는 것을 선호한다.

- 리간드의 전기음성도가 금속의 알짜 전하를 0이 되게 할 때, 그 착물이 가장 안정해진다.

즉, 원자는 0 근처의 전하를 갖고자 한다.

- 금속-리간드에서 전자 쏠림의 해결 : **backbonding**

전기 음성도가 낮은 금속에 배위 결합 과정에서 여분의 **음전하가 부여**

▷ **리간드의 반결합성 궤도함수와 d-오비탈의 overlap으로 형성된 π -결합**이 금속의 전하 밀도를 리간드로 공여한다. (리간드장 이론 참고)

[Example 8.1] 다음 화합물들에 있는 전이 금속 이온에게 산화수를 부여하라. TiO_2 , ZrCl_4 , VCl_3 , CrF_6 , MO_2S_3 , FeO , AuCl_3 . 어떤 리간드들이 높은 산화 상태를 안정화시키는가?

3. HSAB 이론(hard soft acids and bases theory, Pearson)

(1) Irving-Williams 계열

① 정의 : 특정 리간드가 2가 금속 이온과 형성한 착물의 안정도

② 실제 계열 : $\text{Mn(II)} < \text{Fe(II)} < \text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$

- 계열을 따라 **이온의 크기가 감소하며 안정도가 증가**한다.

- 실제 리간드장의 **안정화 효과를 함께 고려**해야 한다.

(2) 산과 염기 세기의 굳기(hard) 또는 무르기(soft) 성질 : Lewis의 산-염기 정의를 확장

→ 여기서 논하는 내용은 **강산(strong)과 약산(weak)의 내용이 아님에 유의하라.**

① 굳은 화학종(hard) : 크기가 작고 편극되지 않는다. 전기음성도가 크다.

② 무른 화학종(soft) : 크기가 크고 잘 편극된다. 전기음성도가 작다.

③ **Pearson의 원리 : 굳은 산은 굳은 염기와, 무른 산은 무른 염기와 잘 반응한다.** (화합된다.)

(3) 공생(symbiosis - Jorgensen)

- 분자 중의 산과 염기 자리에 굳은 성질과 무른 성질은 그 자리에 있는 원자의 고유 성질이 아니고,

치환기 원자의 영향을 받을 수 있다.

(ex) $\text{BF}_3\text{H}^- + \text{BH}_3\text{F}^- \rightarrow \text{BF}_4^- + \text{BH}_4^-$ ($\Delta G < 0$, exergonic)

(ex) $\text{CH}_3\text{F} + \text{CF}_3\text{H} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CF}_4$ ($\Delta G < 0$, exergonic)

[Example 8.2] HSAB theory에 의거하여 다음 반응의 자발성을 예측하라.

(1) $\text{CaF}_2(\text{s}) + \text{CdI}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaI}_2(\text{s}) + \text{CdF}_2(\text{s})$

(2) $\text{Cr}(\text{CN})_2(\text{s}) + \text{Cd}(\text{OH})_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cd}(\text{CN})_2(\text{s}) + \text{Cr}(\text{OH})_2(\text{s})$

TABLE 5.4 The classification of Lewis acids and bases

Hard	Borderline	Soft
Acids		
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Cu^+ , Au^+ , Ag^+ , Tl^+ , Hg_2^{2+}
Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}	Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+}
Cr^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+}	SO_2 , BBR_3	BH_3
SO_3 , BF_3		
Bases		
F^- , OH^- , H_2O , NH_3	NO_2^- , SO_3^{2-} , Br^-	H^- , R^- , CN^- , CO , I^-
CO_3^{2-} , NO_3^- , O^{2-}	N_3^- , N_2	SCN^- , R_3P , C_6H_5
SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, SCN^-*	R_2S

(4) 굳기 성질과 무르기 성질의 이론적 기초

- ① hard-hard 상호작용 : 이온쌍의 정전기적 에너지나 **Madelung 에너지**(ΔU)는 원자 간 거리에 반비례하므로 이온이 작을수록 굳은 산-굳은 염기 사이의 인력이 더 크다.
- ② Soft-soft 상호작용 : 무른-무른 상호작용의 경우 **이온 간의 편극**을 토대로 무른 산-무른 염기 간에 인력이 발생한다. (**Fajan's Rule과 완전히 동일한 것은 아님.**)

(5) 전기음성도와 굳기 성질 및 무르기 성질 : Mulliken-Jaffe의 정의

- **Mulliken-Jaffe의 정의**는 Mulliken의 정의($\chi = \frac{1}{2}(IE + EA)$)를 변형
 - ① $\chi = \frac{dE}{d\delta} = a + b\delta$ 로 정의한다.
 - a : 절대 전기음성도(absolute electronegativity)
 - b : 절대 굳기도(absolute hardness) ▷ **굳기도가 증가하면 전기 음성도도 증가**한다.
 - ② 굳은 화학종들은 큰 HOMO-LUMO gap을 갖고, 무른 화학종은 그렇지 아니하다.

2 Introduction to Coordination Chemistry

[도입] 배위 착물의 형성 - 분광학적 성질과 배위 화학의 도입

① CoCl_3 의 NH_3 complex의 성질 변화

[Problem 8.1] 스위스 화학자 Werner가 19세기 후반에 배위 화학 분야를 개척하였다. 그 당시에, 많은 CoCl_3 와 NH_3 화합물이 알려져 있다. 이것들의 화학식과 색은 다음과 같았다.

화합물	화학식	색깔
화합물1	$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	치자색
화합물2	$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	보라색
화합물3	$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	녹색
화합물4	$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	녹색

화합물 1에서 4를 0°C 에서 AgNO_3 수용액으로 처리한 결과, 1에서는 모든 Cl^- 가 침전되었고, 2에서는 $2/3$ 이, 3에서는 $1/3$ 이 침전되었다. 4에서는 침전이 전혀 일어나지 않았다. 배위 화학의 언어로 해당 현상을 설명하라.

TABLE 9.1 Comparison of Blomstrand's Chain Theory and Werner's Coordination Theory

Werner Formula (Modern Form)	Number of Ions Predicted	Blomstrand Chain Formula	Number of Ions Predicted
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	4	$\begin{array}{c} \text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_3-\text{Cl} \end{array}$	4
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	3	$\begin{array}{c} \text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	3
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	2	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	0	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Co}-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	2

1. 배위 화학의 언어

- ① 착물(complex) : 한 묶음의 리간드로 이루어진 중심 금속 원자 또는 이온을 배위 화합물(coordinated complex)
 - ② 리간드(ligand) : 독립적으로 존재할 수 있는 이온 또는 분자
 - ③ 착물 형성 과정에서 ligand의 전자가 중심 금속의 원자에게 전자를 공여(donation)한다.
 - ④ 내부권 착물과 외부권 착물
 - 내부권 착물(inner-sphere complex) : 리간드가 중심 금속 원자 또는 이온에 직접 부착, primary coordination sphere(2nd valence) 형성에 기여
 - 외부권 착물(outer-sphere complex) : 리간드가 중심 금속 이온과 정전기적으로 회합하여 외부 배위권 형성(secondary/outer coordination sphere, 1st valence)
- ▷ 착물의 표기 : d -orbital의 전자 수만큼의 착물을 형성한다고 표현(d^{10} 착물, d^8 착물)

2. 대표적인 리간드

- ① 분류(classification)
 - 결합 자리의 수에 따라 : 한 개의 경우(monodentate), 여러 개의 경우(polydentate - bidentate, tridentate)
 - 여러 자리 리간드는 킬레이트(chelate) 착물을 형성할 수 있다 : 금속 원자를 포함하는 고리를 형성

TABLE 9.2 Classic Monodentate Ligands (cont.)

Common Name	IUPAC Name	Formula
hydroxo	hydroxo	OH^-
aqua	aqua	H_2O
carbonyl	carbonyl	CO
thiocarbonyl	thiocarbonyl	CS
nitrosyl	nitrosyl	NO^+
nitro	nitrito- <i>N</i> (N-bonded)	NO_2^-
nitrito	nitrito- <i>O</i> (O-bonded)	ONO^-
methyl isocyanide	methylisocyanide	CH_3NC
phosphine	phosphane	PR_3
pyridine	pyridine (abbrev. py)	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
ammine	ammine	NH_3
methylamine	methylamine	MeNH_2
amido	azanido	NH_2^-
imido	azanedido	NH^{2-}

3. 배위 화합물의 명명법

- ① 리간드 이름들, 리간드의 개수와 종류를 나타내는 리간드 앞의 접두사, 그리고 중심 금속 이름을 써서 배위 착물의 이름을 단 1개의 단어로 적는다.
- ② 배위 착물을 함유한 화합물은 단순한 이온성 화합물에 대한 규칙들을 따라서 명명한다. 즉, 양이온이 먼저 명명되고, 빈칸 다음에 음이온이 명명된다.
- ③ 음이온성 리간드는 단어의 어미를 접미사 $-o$ 로 바꾸어 명명된다. 중성 리간드 이름은 바뀌지 않는다. 두 번째 규칙의 예외로 aqua, ammine, carbonyl 등이 있다.
- ④ $di-$, $tri-$, $tetra-$ 등의 그리스 접두사로 중심 이온에 결합된 유형의 리간드 개수를 구체적으로 표시한다. 리간드 이름이 다음 접미사를 갖고 있다면 $bis-$, $tris-$, $tetrakis-$ 등의 접두사를 사용한다.
- ⑤ 리간드는 알파벳 순서로 나열한다.
- ⑥ 금속 이름 바로 뒤 소괄호 안에 있는 로마 숫자는 중심 금속 원자의 산화수를 의미한다.

[Example 8.4] 다음 배위 화합물의 이름을 해석하고 화학식을 쓰시오.

- (1) sodium tricarbonatocobaltate(III) (2) diammineaquadichloroplatinum(IV) bromide
 (3) sodium tetranitratobrate(III)

3. 리간드 치환 반응

금속의 리간드 L_1 을 다른 리간드 L_2 로 치환(substitution)하는 반응을 생각해 보자.

- ① 치환성(labile) 착물 : 리간드-치환 반응의 속도가 빠르다
- ② 비활성(inert) 착물 : 리간드-치환 반응의 속도가 느리다

[3] Structures of Coordination Complexes

shape	octahedral	square-planar	tetrahedral	linear
coordination number(CN)	6	4	4	2
structural isomerism	○	X	○	X
geometrical isomerism	- MA_4B_2 (cis/trans) - MA_3B_3 (mer, fac)	cis/trans	X	X
optical isomerism	○	X	○	X
picture	