

General Chemistry I

단원	Ch 8. Bonding in Transition Metal Compounds
학습 주제	CFT, LFT, SALC

1 Crystal Field Theory : Optical and Magnetic Properties

1. 군론(Group Theory)

(1) 군이 될 조건

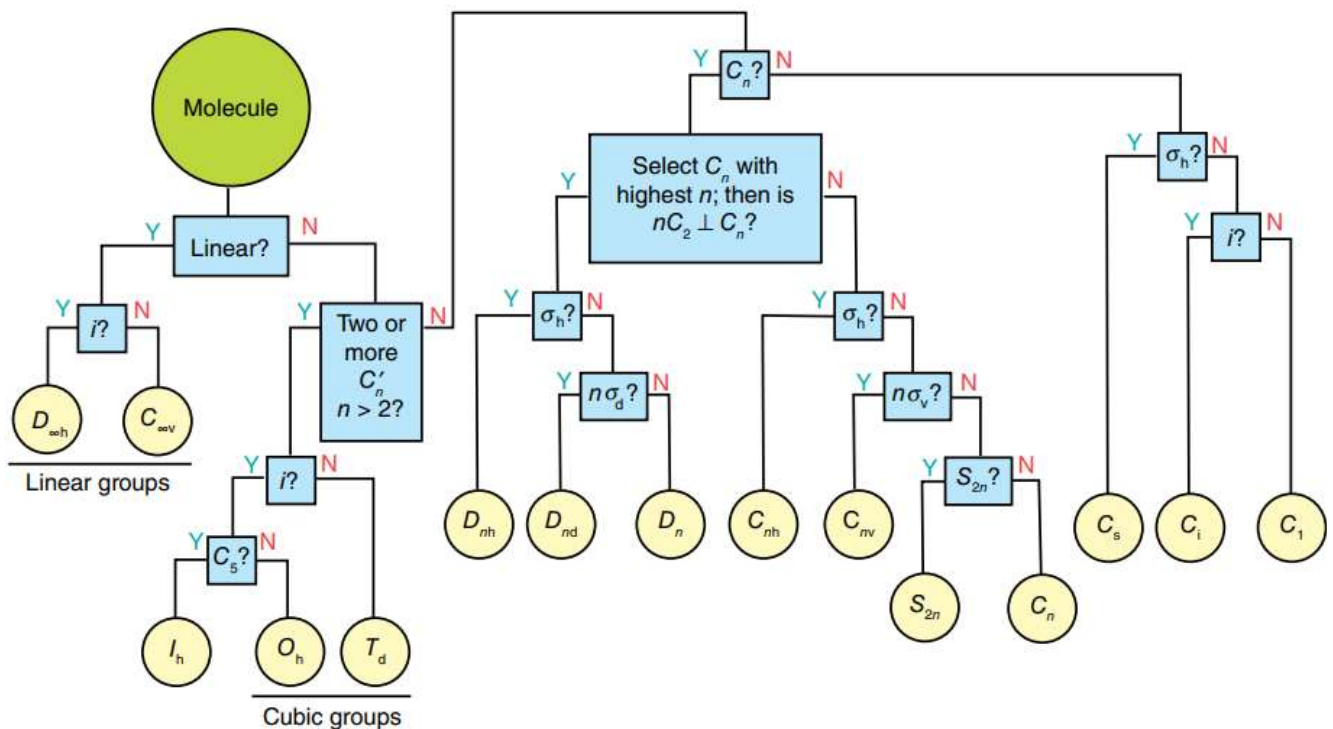
- ① 군에 포함된 원소들의 products는 다시 그 군에 포함되어야 한다. (=연산에 대해서 닫혀 있다 - closure)
- ② 항등원에 해당하는 identity element가 존재한다.
- ③ 결합 법칙이 성립한다.
- ④ 모든 원소에 대하여 역원(reciprocal element)을 가진다.

(2) 자주 사용되는 대칭 조작

- ① E : 항등 조작
- ② C_n : 축을 중심으로 각도 $2\pi/n$ rad만큼 회전했을 때도 대칭을 유지하는 조작
- ③ $\sigma(h, d, v)$: 평면을 중심으로 대칭
(h : 주축에 수직, d : 주축을 포함하며 결합각 이등분, v : 주축을 포함하며 원소들을 지나가는 평면)
- ④ S_n : 축을 중심으로 $2\pi/n$ rad만큼 회전하고 축에 수직하는 평면에 대칭시켰을 때 대칭성 유지
▷ S_1 은 σ_h 이고, S_2 는 후술할 i 로 표시
- ⑤ i : 중심을 기준으로 반전 조작

2. 점군(point group)의 식별

: 분자의 점군은 여러 대칭 조작의 여부에 따라서 다양하게 분류된다.



3. 군계도함수

① 대칭성에 따른 표현

대칭성	의미
A	이중 회전 대칭 조작에 대해서 함수가 대칭성을 유지한다. (부호가 바뀌지 않는다.)
B	이중 회전 대칭 조작에 대해서 함수가 대칭이지 않다. (부호가 바뀐다.)
1	주축 수직 평면 반사 대칭 조작에 대해서 대칭성을 유지한다. (부호가 바뀌지 않는다.)
2	주축 수직 평면 반사 대칭 조작에 대해서 대칭이지 않다. (부호가 바뀐다.)

② 축퇴도에 따른 표현

축퇴도	표현	의미
1	A, B	앞서 언급한 표현의 대칭성과 동일
2	E	에너지가 같은 2개의 오비탈이 존재한다.
3	T	에너지가 같은 3개의 오비탈이 존재한다.

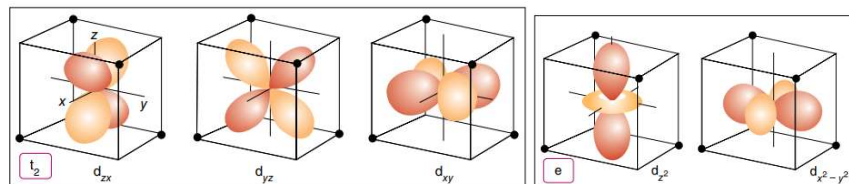
★ 축퇴도 2일 때의 표현 E와 항등 조작 E의 경우 로마체와 이탤릭체를 주의하라.

4. 결정장 이론

★ 가정 : 금속-리간드 결합(M-L 결합)은 이온성

▷ 금속의 d 전자들과 외부 전하들 사이의 coulomb 상호작용에 의해, d 궤도함수 내 전자들의 에너지가 서로 다른 양만큼 바뀐다.

(1) 팔면체 착물 : 전자는 x, y, z 축 방향으로 리간드한테서 donation받는다.

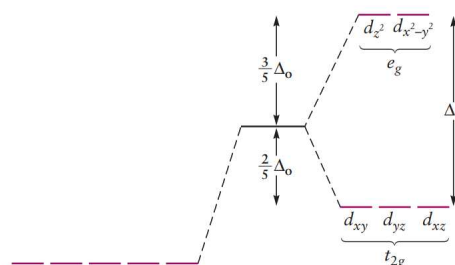


▷ 비교 : 전자를 제공받으면서 안정화되는 정도 vs 기존 오비탈과 Coulomb 상호작용에 의한 전자들의 반발

① $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ 은 축 방향으로 배향(orient)되어 있어 전자와의 반발로 에너지적으로 불안정해진다.

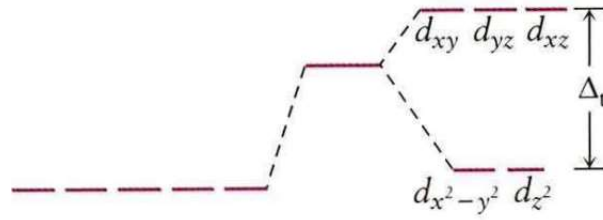
② d_{zx}, d_{yz}, d_{xy} 는 축에 수직으로 놓여 있어 안정화되는 효과가 더 크다.

③ 각 묶음의 오비탈의 에너지는 동일하며, t 궤도함수의 경우 부호가 바뀌기에 2 대칭성을 가지며, 원점 대칭 이기에 g(gerade) 대칭성을 갖는다. e 궤도함수의 경우 1, 2 대칭성을 표기하지 않는다. ($D_{\infty h}$)



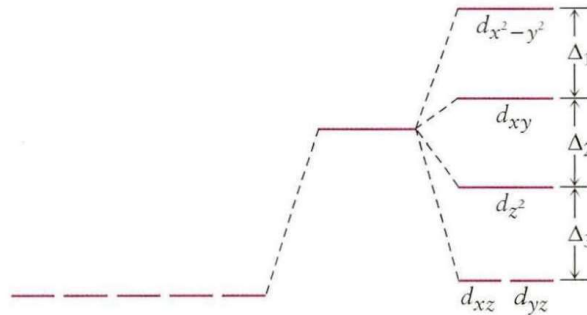
(2) 사면체 착물 : 전자가 정육면체의 네 꼭짓점에서 들어온다.

▷ 팔면체 착물에서의 경우와 반대가 되나, 반발되는 정도가 상대적으로 줄어든다.



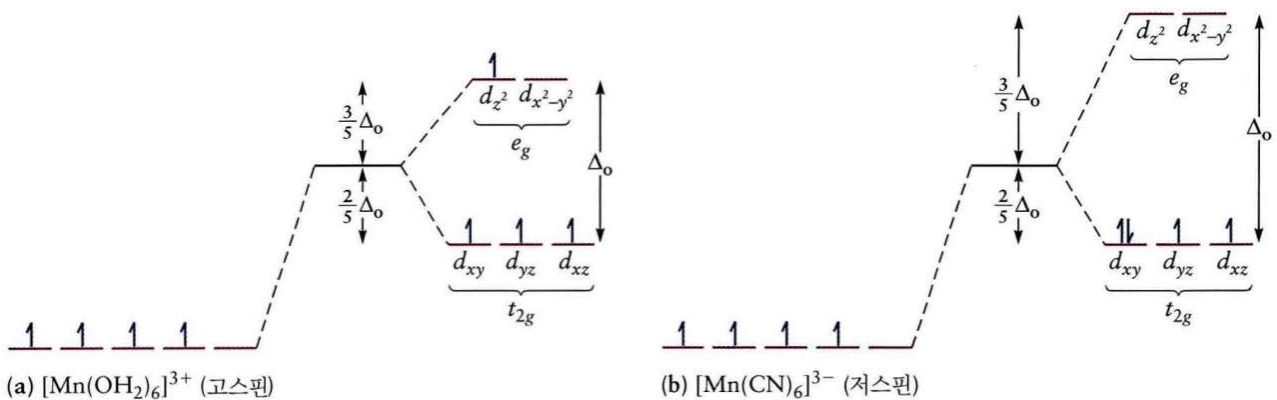
(3) 사각 평면 착물 : 전자가 x 축, y 축에서 들어온다.

▷ 동일한 원리에 의해 $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} 는 들뜨고, d_{z^2} , d_{xz} , d_{yz} 는 안정화된다.

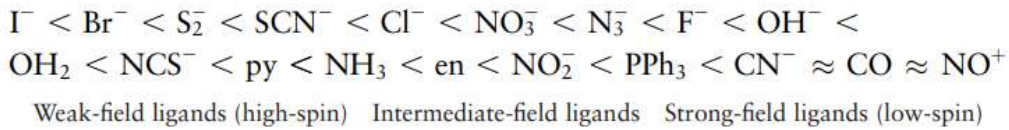


5. 결정장 형성의 특성

- ① 사면체 착물, 팔면체 착물에서 Δ_o 와 Δ_t 를 각각 결정장 갈라짐 에너지(crystal field splitting energy)라 한다.
- ② 결정장 에너지를 고려하여 안정화시킬 때 Crystal Field Stabilization Energy(CFSE)가 도입된다.
- ③ 전자의 배치는 꼭 바닥상태 전자 배치를 모두 따르지는 않는다. 전자쌍 형성에 필요한 에너지(pairing energy)와 전자 하나를 높은 에너지의 궤도함수로 promotion시키는 데 필요한 에너지(결정장 갈라짐 에너지)를 비교하여, 에너지가 적게 요구되는 것을 선호한다. 전자의 값이 더 작으면, 그러한 전자 배치를 고스핀 전자 배치라고 하며, 후자의 경우 저스핀 전자 배치를 이룬다.



- ④ 결정장의 갈라짐 정도가 크면 전자가 극복해야 하는 결정장 갈라짐 에너지는 증가한다. 따라서, 강한 장 리간드가 결합하여 만들어진 착물의 경우 저스핀 전자 배치를 갖는다. 반대의 경우 전자는 결정장 갈라짐 에너지를 쉽게 극복할 수 있다. 따라서, 약한 장 리간드가 결합하여 만들어진 착물의 경우 고스핀 전자 배치를 갖는다.



※ 착물의 안정성

- 결합 수가 증가할수록 안정성이 증가하므로, 정팔면체 착물이 가장 안정하다.
- 강한 장 리간드를 갖는 d^8 착물의 경우, 정팔면체 착물보다 사각 평면이 더 안정하다. (\because 전자 배치)
 - * 사각 평면 착물의 최고 점유 궤도함수의 에너지가 정팔면체 착물의 것보다 낮다.
- 정사면체 착물은 비교적 불안정하다.
 - 결정장 갈라짐 에너지가 작아서 낮은 에너지의 궤도함수가 덜 안정화된다.
 - 에너지 준위의 낮은 궤도함수가 이중으로 중첩되어 있어(e_g) 전자들이 초기부터 높은 에너지 준위를 차지한다.
- 중심 금속이 작고 리간드들의 크기가 큰 경우 낮은 배위수가 선호되어 정사면체 배위가 유리하다. (\because 리간드들 사이의 반발력이 M-L 인력을 능가한다.)

2 Optical Properties and the Spectrochemical Series

- 배위 착물의 색은 전자가 채워진 d 궤도함수로부터 전자가 없는 d 궤도함수로 전자가 들뜰 때 발생한다.
 - ▷ 이때 필요한 에너지는 결정장 갈라짐 에너지(Δ)와 동일하다.

따라서 $\Delta = \Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{h\nu}{\lambda}$ 이므로, 여기에 해당하는 파장을 착물이 가장 잘 흡수한다.

- ▷ 따라서 가장 뚜렷하게 보이는 색은, 가장 잘 흡수하는 색상의 보색이다. 문제 풀면서 이를 유의하라.

- 에너지적으로 들뜰 이유가 없는 화학종의 경우 색상이 무색이거나 옅다 : d^{10} 착물, d^8 착물

TABLE 8.6

Crystal Field Splitting Energies and Wavelengths of Maximum Absorption for Selected Octahedral Transition Metal Complexes

Complex	λ_{\max} (nm)	CFSE (cm^{-1})	Complex	λ_{\max} (nm)	CFSE (cm^{-1})
$[\text{TiF}_6]^{3-}$	588	17,006	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	437	22,883
$[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	492	20,325	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	290	34,483
$[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	560	17,857	$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	1075	9,302
$[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	806	12,407	$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	1176	8,503
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	575	17,452	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	926	10,799
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	463	21,598	$[\text{RhBr}_6]^{3-}$	463	21,519
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	376	26,596	$[\text{RhCl}_6]^{3-}$	439	22,780
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	311	32,154	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	293	34,130
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	310	32,258	$[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$	227	44,053
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	296	33,784	$[\text{IrCl}_6]^{3-}$	362	26,724
$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	549	18,215	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	250	40,000



▷ 이상의 결론을 토대로 몇 개의 리간드의 서열을 매긴다면?

[Example 8.8] 다음 octahedral coordinated complex 중에서 어느 것이 가장 짧은 λ_{\max} 를 갖는지 예측하시오. $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$

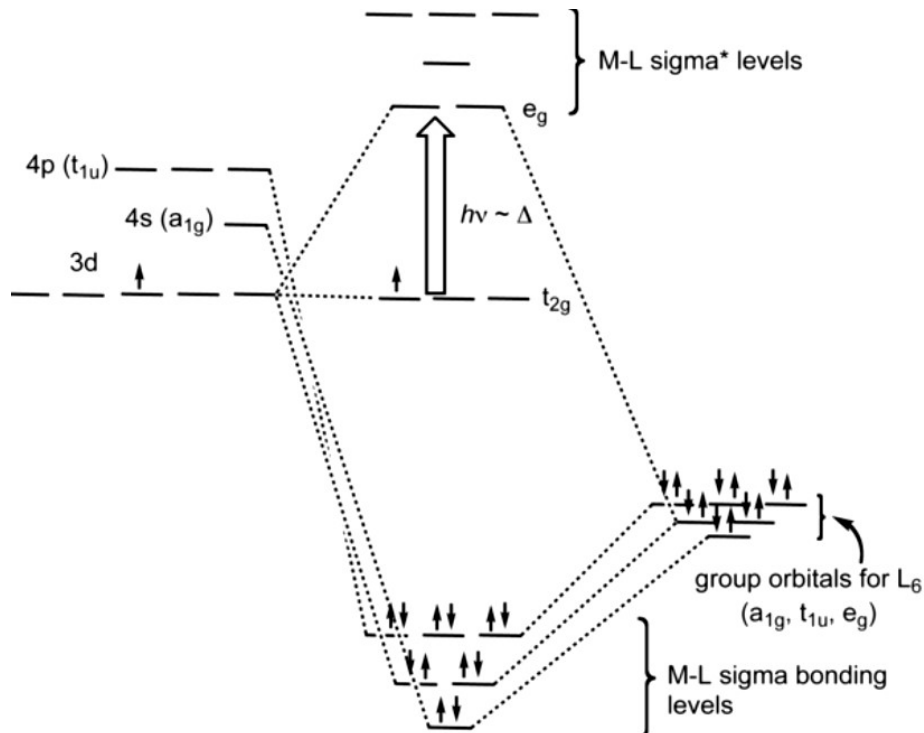
⑥ Bonding in Coordination Complexes

1. 결정장 이론과 VB 이론의 문제점 : 분광화학적 계열을 설명할 수 없다.

2. 리간드장 이론(Ligand-Field Theory)

① 전제 : 금속-리간드 결합(M-L 결합)을 공유 결합으로 가정 ▷ 분자궤도함수 이론(MOT)을 사용할 수 있다.

② MO로 형성된 궤도함수에서 t_{2g} 와 t_{2g}^* 의 에너지 차이가 결정장 갈라짐 에너지이다.



※ 리간드의 궤도함수는 전기음성도 차이에 의해 금속의 궤도함수보다 에너지가 낮다.

▷ 결합성 궤도함수는 금속보다 리간드의 성질을 더 많이 갖는다.

▷ 리간드가 M-L 결합을 안정화(stabilization)시킨다.

▷ 형성되는 궤도함수는 SALC에 의해서 형성

1) a_{1g} 와 a_{1g} 의 상호작용으로 a_{1g} 궤도함수 형성

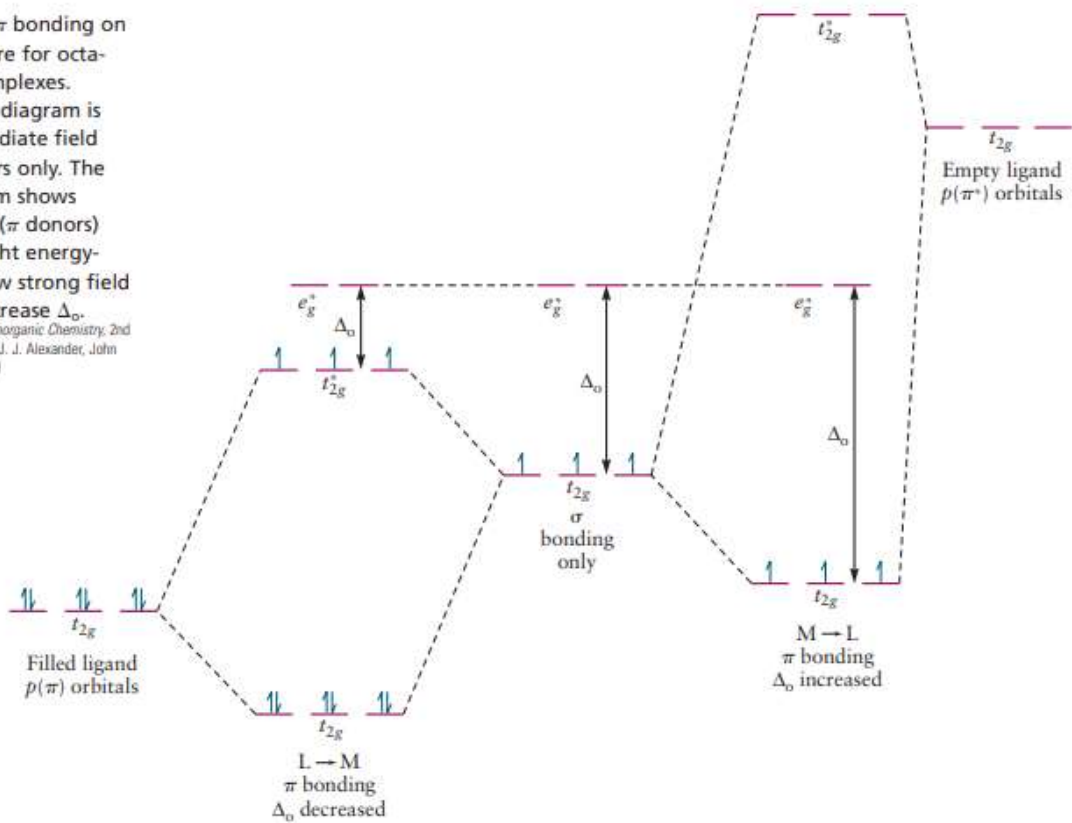
2) e_g 와 e_g 의 상호작용으로 e_g 궤도함수 형성

3) t_{2g} 와 t_{2g} 의 상호작용으로 t_{2g} 궤도함수 형성

2. backbonding, π -donors, π -acceptors, σ -donors

FIGURE 8.32 Effect of π bonding on the energy-level structure for octahedral coordination complexes.

The center energy-level diagram is appropriate for intermediate field ligands that are σ donors only. The left energy-level diagram shows how weak field ligands (π donors) decrease Δ_o , and the right energy-level diagram shows how strong field ligands (π acceptors) increase Δ_o .
(Adapted from *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, 2nd edition, B. Douglas, D. H. McDaniel, and J. J. Alexander, John Wiley and Sons, New York, 1983, p. 293.)



- ① σ -donation : bonding orbital이 ligand의 전자들로 채워진다.
 - SALC에 의해 t_{2g} orbital의 경우 nonbonding orbital(δ^{nb}) 형성
 - 이러한 결합 방식을 $L \rightarrow M$ σ donation이라고 한다.
- ② π -donation($M \rightarrow L$): 리간드 궤도함수는 금속 궤도함수보다 훨씬 낮아 결합 형성에 참여하지 않음(π^{nb})
 - 전자가 없는 π^* 궤도함수가 d 궤도함수와 상호작용하여 결합 MO와 반결합 MO 생성
 - d 궤도함수와 π^* 궤도함수의 에너지가 비슷할 때 형성
 - 결정장을 덜 갈라지게 한다. (약한 장 형성 - 약한 장 리간드)
- ③ π -donation($L \rightarrow M$): 리간드 궤도함수의 전자를 결합 분자 궤도함수의 전자에 채워넣는다.
 - 결정장을 더 갈라지게 한다. (강한 장 형성 - 강한 장 리간드)

[Example 8.9] 착이온 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 에 대한 MO 상관 도표를 구성하고, 궤도함수들을 전자로 채우시오. π -donation이 이 착물에서 중요할 것으로 예상되는가? 이 도표의 특징들이 결정장 이론으로 예측된 특징과 동일한가? VB 이론은 d^8 금속 착물에 대하여 어떤 종류의 결합을 예상하며, 비록 정성적이지만, MO 이론이 더 정확하게 설명하는가?

[Problem 8.2] 다음은 4주기 전이 금속 M을 중심으로 하는 착이온에 대한 자료이다. 각 화합물은 모두 바닥 상태이다.

화합물	MA_6^{2+}	MB_6^{2+}	MB_6^{3+}
금속 이온의 $3d$ 오비탈 홀전자수	4	(가)	1
색	보라	초록	—

이에 대한 설명으로 옳은 것만을 <보기>에서 있는 대로 고른 것은?

- ㄱ. 리간드의 세기는 $A < B$ 이다.
 ㄴ. (가)는 0이다.
 ㄷ. 중성 원자 M의 바닥 상태 전자 배치는 $[\text{Ar}]4s^23d^6$ 이다.

[Problem 8.3] 다음 그림은 $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ 의 광전자 스펙트럼을 나타낸 것이다. 스펙트럼을 사용하여 착물의 분자 오비탈의 에너지를 추론하시오. [Weller 20.4]

