

15. 전이 원소와 배위 화학

1. 착이온의 기하학적 모양 : ①

$\text{CoCl}_2\text{Br}_2^-$ 착이온이 가질 수 있는 가능성은 사면체형이거나 사각 평면형인데, 다른 이성질체를 가지지 않으면 사면체형이다.

2. 코발트 이온의 d 오비탈 전자 수 : ⑤

코발트가 27번이고 $\text{CoCl}_2\text{Br}_2^-$ 에서 Co^{2+} 이온이므로 전자 배치는 $_{27}\text{Co}^{2+} : [\text{Ar}]3d^7$ 이다.

3. 착물의 기하 이성질체 : ③ [영남대]

$\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2^+$ 착물은 cis, trans 두 가지 기하 이성질체를 가질 수 있다. cis는 염화 이온 리간드가 같은 방향, trans는 염화 이온 리간드가 건너편에 있는 것이다.

4. 전이 원소의 성질 : ④

4주기 전이 원소의 경우 $4s$ 와 $3d$ 오비탈에서 $3d$ 오비탈 전자가 원자가 전자와 같은 작용을 하며 다양한 산화수를 가질 수 있다.

5. EDTA의 성질 : ② [중앙대]

EDTA와 금속의 착물 형성에서 pH가 낮으면 금속 이온과 수소 이온(H^+)이 EDTA를 놓고 경쟁하며, 높은 pH에서는 수산화 이온(OH^-)이 금속 이온을 두고 EDTA와 경쟁한다.

6. 킬레이트 리간드 : ⑤ [조선대]

킬레이트 리간드는 금속 이온과 결합할 때 적어도 5각형 이상의 안정한 결합을 이룰 수 있어야 하고, 금속과 결합하기 위한 비공유 전자쌍이 두 곳 이상 있어야 한다.

7. 배위 화합물 중심 원소의 산화수 : ① [덕성여대]

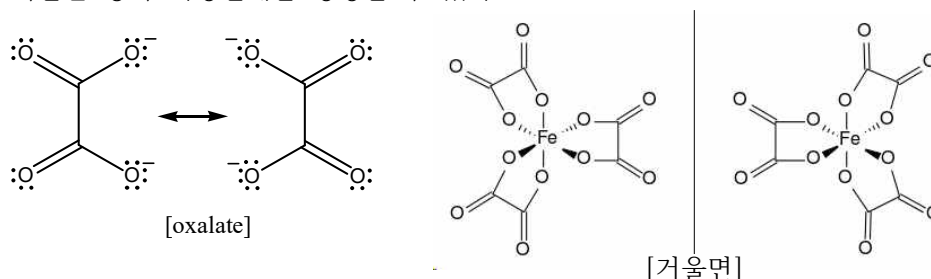
일반적으로 X_mY_n 에서 X의 산화수는 $+n$, Y의 산화수는 $-m$ 이다. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 에서 Pt의 산화수는 $+2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]_2^-$ 에서 Cl^- 이므로 Pt의 산화수는 $+2$ 이다.

8. 배위 화합물 : ③

중심 금속의 d 오비탈을 향하는 리간드의 비공유 전자쌍이 팔면체형을 형성한다. d^6 배열이 반자기성을 띠려면 강한 장 리간드여야 한다. 역결합은 중심 금속에서 리간드 중 에너지가 최저인 빈 오비탈(LUMO)을 향하는 결합이다.

9. 옥살산 이온과 철 이온 : ①

옥살산 이온($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)이 킬레이트 리간드로 철 이온(Fe^{3+}) 착물($[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$)을 형성할 때, 옥살산 이온이 비공유 전자쌍을 제공해 철 이온과 배위 결합을 형성한다. 옥살산 이온과 철 이온의 착물은 광학 이성질체를 형성할 수 있다.



10. cis-trans 이성질체 : ②

착물에서 cis-trans 이성질체는 평면 사각형이거나 팔면체형에서 리간드가 같은 방향이면 cis, 서로 반대 방향에 배열되면 trans가 되며 겹치지 않아야 한다. ㄱ과 ㄴ은 cis-trans 이성질체 관계가 성립하고, ㄷ은 거울상 이성질체, ㄹ은 결합 이성질체이다.

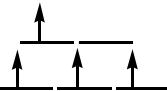
11. 착물의 이성질체 : ①

팔면체 착물에서도 거울상이 다른 광학 이성질체를 형성할 수 있다. 팔면체 착물의 cis 이성질체는 광학 이성질체를 형성한다.

12. 저스핀과 고스핀 : ②

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 착물에서 Fe^{3+} 에는 d 오비탈 전자가 5개 존재하고, 리간드(CN^-)는 강한 장

리간드이므로 d 오비탈 전자 배열은  이므로 홀전자가 1개이고,

$[\text{MnCl}_6]^{3-}$ 에서 Mn^{3+} 의 d 오비탈 전자가 4개, Cl^- 는 약한 장 리간드이므로  와 같이 배열된다. 이 착물의 홀전자는 4개이다. 자유 전자 이온의 홀전자는 Fe^{3+} 5개, Mn^{3+} 4개이다.

13. 반자기성과 상자기성 : ②

코발트 착물 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 에서 코발트는 +3 산화수이고, 리간드(CN^-)는 강한 장이며, d 오비탈 전자는 d^6 로 저스핀이다. 팔면체이므로 혼성 오비탈은 d^2sp^3 이고, 코발트의 $4d$ 오비탈을 사용해 혼성한다면 상자기성을 띠어야 한다.

14. 결정장 이론 : ⑤

d^6 배열에서 강한 장 리간드와 결합하면 오른쪽 그림과 같이 홀전자가 없어 반자 기성을 띤다. 팔면체 착물은 $d^2sp^3(=sp^3d^2)$, 삼각 쌍뿔형 착물은 $dsp^3(sp^3d)$ 혼성 오비탈을 가진다. 리간드 중 NH_3 , CO 는 전기적으로 중성, CN^- 이다.



15. 시스와 트랜스 이성질체 : ③

cis-trans 이성질체를 가질 수 있는 착물은 기하 구조가 평면 사각형, 팔면체형이다. (d)의 경우 리간드 중 Br^- , Cl^- 의 배열이 같은 방향이면 cis, 마주 보면 trans를 이룬다.

16. 착화합물의 색깔 : ④

사람이 색깔을 보는 것은 반사색과 투과색(보색)이 있다. 리간드가 중심 금속에 접근할 때 중심 금속이 가진 d 오비탈의 에너지가 갈라진다. 팔면체장의 경우 중심 금속의 d 오비탈이 접근하는 리간드의 비공유 전자쌍에 의해 3개의 t_{2g} 와 2개의 e_g 로 갈라지고 $t_{2g} \rightarrow e_g$ 전이가 일어나며 빛 에너지를 흡수하고 투과색을 관찰하게 된다. $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ 의 경우 중심에 있는 Zn^{2+} 이온이 d^{10} 구조를 가지고 있어 전이할 d 오비탈 전자가 없고, 센장 리간드가 결합하면 중심 금속의 d 오비탈이 더 많이 분리되므로 빛 에너지가 큰(파장이 더 짧은) 빛을 흡수해야 한다.

17. 킬레이트 리간드 : ④

킬레이트 화합물을 형성하려면 중심 금속과 리간드 사이에 기하학적으로 5각형(내각 108°) 이상이어야 한다. 산소가 비공유 전자쌍이 킬레이트를 형성한다.

18. 4주기 전이 원소의 전자 배치 : ②

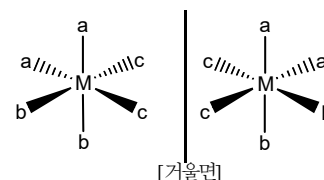
일반적으로 4주기 전이 원소는 $[Ar]3d^x4s^2$ 를 가지지만, $_{24}Cr: [Ar]3d^44s^2$, $_{29}Cu: [Ar]3d^{10}4s^1$ 같은 예외가 있다.

19. Cr의 산화수 : ①

전이 원소는 d 오비탈 전자도 원자가 전자와 같이 작용할 수 있어 다양한 산화수를 가진다.

20. 배위 화합물의 구조 : ④

리간드가 중심 원자에 배위 결합하는 형태는 선형(sp 혼성), 사면체형(sp^3 혼성), 평면 사각형(sp^2d)과 팔면체형(sp^3d^2)으로 구분할 수 있다.



21. 광학 이성질체 : ③

시스 이성질체를 거울면에 비추어 거울상 이성질체가 광학 이성질체와 같다.

22. 팔면체 착물의 기하 이성질체 : ②

팔면체형 중 같은 리간드가 건너편에 있으면 트랜스 이성질체가 형성되고, 시스-트랜스 이성질체가 기하 이성질체를 만든다.

23. 착물의 혼성 오비탈 : ⑤

리간드가 2개인 착물은 sp 혼성 오비탈, 리간드 6개인 팔면체 착물의 혼성 오비탈은 d^2sp^3 이다.

24. d^5 착물의 배열 : ③

팔면체 착물의 전자 배치는 $d^4 \sim d^7$ 에서 리간드가 강한 장인지 약한 장인지에 따라 홀전자 수가 달라지는데, $d^1 \sim d^3$ 또는 $d^8 \sim d^{10}$ 전자 배치는 리간드에 따라 홀전자 수가 달라지지 않는다.

25. d^7 착물의 배열 : ③

d^7 착물에서 리간드가 약한 장이므로 고스핀으로 배열되어 홀전자가 3개이다. 코발트 이온의 산화수가 +3이면 NH_3 가 강한 장 리간드로 작용한다.

26. 사면체 착물의 d 오비탈 에너지 분리 : ②

사면체 착물의 결정장 분리 에너지는 팔면체장의 $\frac{4}{9}$ 정도인데, 리간드가 축 방향에서 벗어나 접근하기 때문에 축 방향 d 오비탈($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2})이 낮은 축퇴 오비탈이 되고, 세 개의 d 오비탈(d_{xy} , d_{yz} , d_{xz})이 높은 에너지 준위를 차지한다. 사면체 착물의 혼성 오비탈이 sp^3 에서 팔면체 착물의 혼성 오비탈은 sp^3d^2 로 변한다.

27. 강한 장 리간드와 약한 장 리간드 : ①

리간드의 비공유 전자쌍이 탄소나, 인과 같은 원자에 있으면 대체로 강한 장 리간드이고, 전기 음성도가 매우 큰 원자(F, O)에 리간드의 비공유 전자쌍이 있으면 일반적으로 약한 장이다. N의 경우 상태에 따라 강한 장 리간드가 될 수도 있고, 약한 장 리간드가 될 수도 있다.

28. 킬레이트 리간드 : ③

킬레이트 리간드는 두 자리 이상 배위 결합하는 리간드를 뜻한다. 각 리간드의 배위수는 en 2, phen 2, EDTA 4^- 6, ox 2, acac 2이다.

29. 킬레이트 착물의 안정성 : ④

킬레이트 화합물 $PtCl_2(en)$ 에서 $H_2NCH_2CH_2NH_2(en)$ 의 한 배위 결합이 떨어져도 다른 배위 결합이 있어 다시 결합하기 쉽지만, $PtCl_2(NH_3)_2$ 에서 NH_3 하나가 떨어지면 다시 결합하기 어렵다.

30. 결정장 안정화 에너지 : ①

팔면체 착물의 결정장 에너지 분리 Δ_o 에 대하여 NH_3 가 강한 장 리간드로 작용하고, t_{2g} 에 6개의 전자가 배열된다. 배열되는 전자 수에 대하여 e_g 는 $+\frac{3}{5}\Delta_o$, t_{2g} 는 $-\frac{2}{5}\Delta_o$ 를 곱하여 $-\frac{12}{5}\Delta_o$ 이다.