

2006년도 교육대학원 무기화학 및 실험 기말고사
(2006년 6월 1일)
(Coordination Chemistry)

이름 _____

1. 다음의 빈칸을 채워라.

	이름	구조
(예)	<i>mer</i> -triamminetrichlorochromium(III)	
(a)	bis(oxalato)platinate(II) or bis(oxalato)platinate(-2)	[Pt(ox) ₂] ²⁻
(b)	Δ-tris(acetylacetonato)iron(III)	
(c)	trans-diamminedichloroplatinum(II) or trans-diamminedichloroplatinum(0)	
(d)	dicyanoaurate(I)	분자식 [Au(CN) ₂] ⁻
(e)	Ewing-Basset system μ-amido-μ-hydroxobis(tetraamminecobalt)(4+)	

2. Cr(CO)₂(CN)₂Br₂ 착물에 대하여 가능한 모든 stereoisomer를 그리고 어느 것들이 거울상 쌍 (enantiomer pair) 인지를 적어라. 그리고 각 이성질체에 대하여 ¹³C NMR 실험을 하였을 때 나타나는 ¹³C NMR peak의 수를 적어라. (칸의 수는 실제 이성질체의 수보다 많다.)

	(a)	(b)
¹³ C NMR peak 수	2	2
	(c)	(d)
¹³ C NMR peak 수	2	2

	(e)	(f)
¹³ C NMR peak 수	4	4
	(g)	(h)
¹³ C NMR peak 수		
	(i)	(j)
¹³ C NMR peak 수		

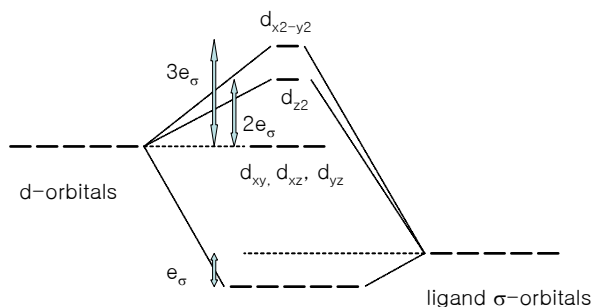
enantiomer pair: (e)-(f)

3. [Ni(CN)₅]⁻³는 square pyramidal (사각 피라미드) 구조를 가진다. CN⁻를 σ-donor only 리간드로 생각하고 다음을 풀어라.

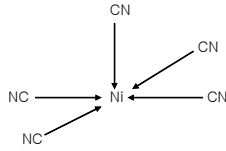
(a) 각접침모델 (angular overlap model)을 사용하여 d-orbital과 리간드의 σ-donor orbital의 에너지 준위가 착물에서 어떻게 되는지 그려라. (e_o로 표시)

$$\begin{aligned}
 d_{z^2} \text{ overlap interaction} &= 1 + 1/4 + 1/4 + 1/4 + 1/4 = 2e_o \\
 d_{x^2-y^2} \text{ overlap interaction} &= 0 + 3/4 + 3/4 + 3/4 + 3/4 = 3e_o \\
 d_{xy} \text{ overlap interaction} &= 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = 0 \\
 d_{xz} \text{ overlap interaction} &= 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = 0 \\
 d_{yz} \text{ overlap interaction} &= 0 + 0 + 0 + 0 + 0 = 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{ligand1 overlap interaction} &= 1 + 0 + 0 + 0 + 0 = 1e_o \\
 \text{ligand2 overlap interaction} &= 1/4 + 3/4 + 0 + 0 + 0 = 1e_o \\
 \text{ligand3 overlap interaction} &= 1/4 + 3/4 + 0 + 0 + 0 = 1e_o \\
 \text{ligand4 overlap interaction} &= 1/4 + 3/4 + 0 + 0 + 0 = 1e_o \\
 \text{ligand5 overlap interaction} &= 1/4 + 3/4 + 0 + 0 + 0 = 1e_o
 \end{aligned}$$



(b) $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{-3}$ 의 σ -donor orbital들을 다음의 다섯 개의 화살표로 표시하였을 때



이들 orbital에 대한 reducible representation은?

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ	5	1	1	3	1

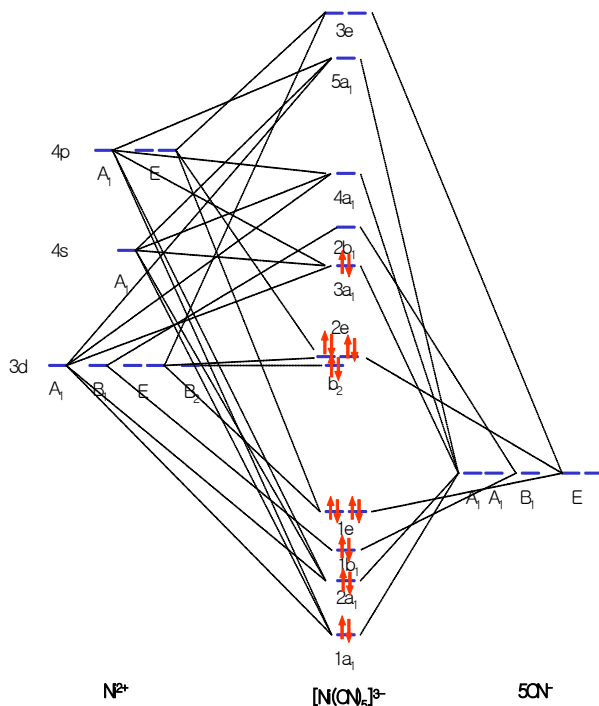
Γ 를 irreducible representation들의 합으로 표현하라.

$$\Gamma = 2A_1 + B_1 + E$$

Ni의 4s, 4p, 3d orbital의 symmetry type은? degenerate 되어 있는 orbital 정확히 표시할 것)

orbital	symmetry type
4p _x	E (4p _y 와 degenerate)
4p _y	E (4p _x 와 degenerate)
4p _z	A ₁
4s	A ₁
3d _{z²}	A ₁
3d _{x²-y²}	B ₁
3d _{xy}	B ₂
3d _{yz}	E (3d _{xz} 와 degenerate)
3d _{zx}	E (3d _{yz} 와 degenerate)

위를 바탕으로 Ligand Field Theory에 의한 $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{-3}$ 의 MO들의 에너지 준위를 그리고 전자배치를 에너지준위 그림에 화살표로 표시하라. Orbital의 이름을 정확히 표시하라. [MO의 에너지 준위를 그릴 때 (a)의 결과 참조. (CN)⁻는 strong field ligand 이다.]



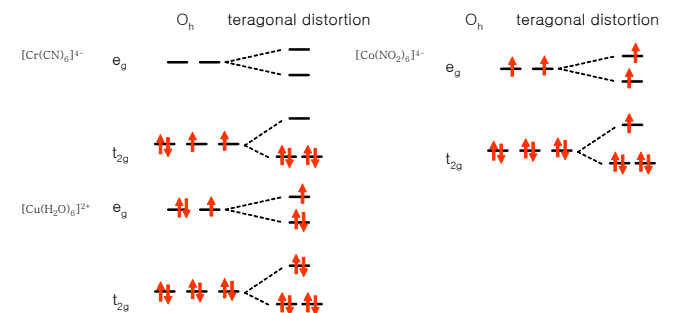
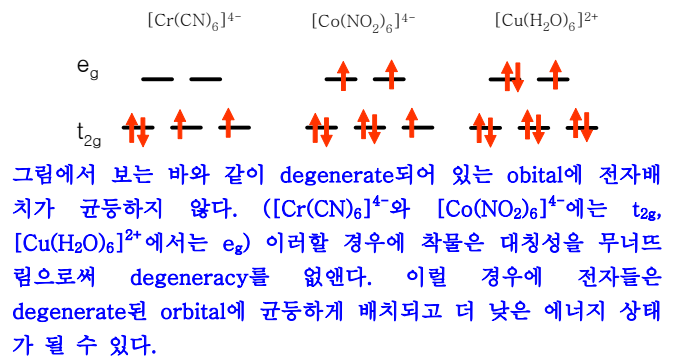
4. 다음의 착물들은 모두 octahedral 구조를 가진다.

(a) 다음 표의 빈칸을 채워라.

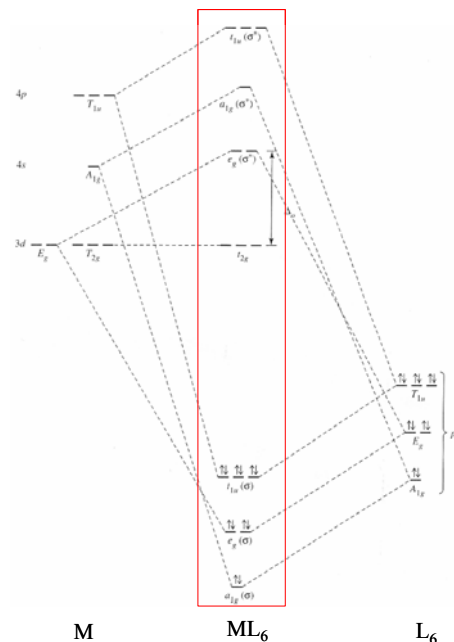
착물	외톨이 전자의 수	LFSE(Δ_o)	Jahn-Teller Effect (yes or no)
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$	2	-1.6	yes
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	5	0	no
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$	3	-0.8	yes
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	0	-2.4	no
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1	-0.6	yes

(b) 위의 표에서 Jahn-Teller Effect를 보이는 착물들의 공통점은 무엇인지 쓰고 Jahn-Teller Effect가 일어나는 이유에 대하여 써라.

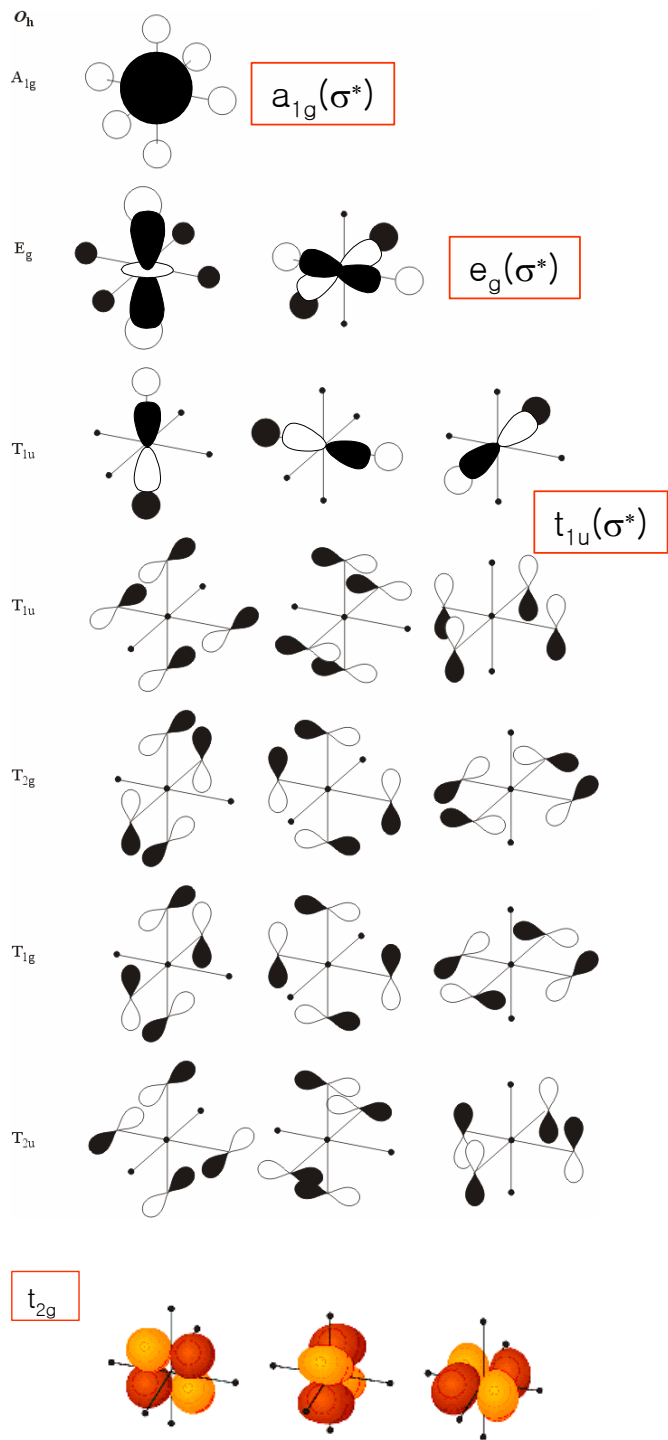
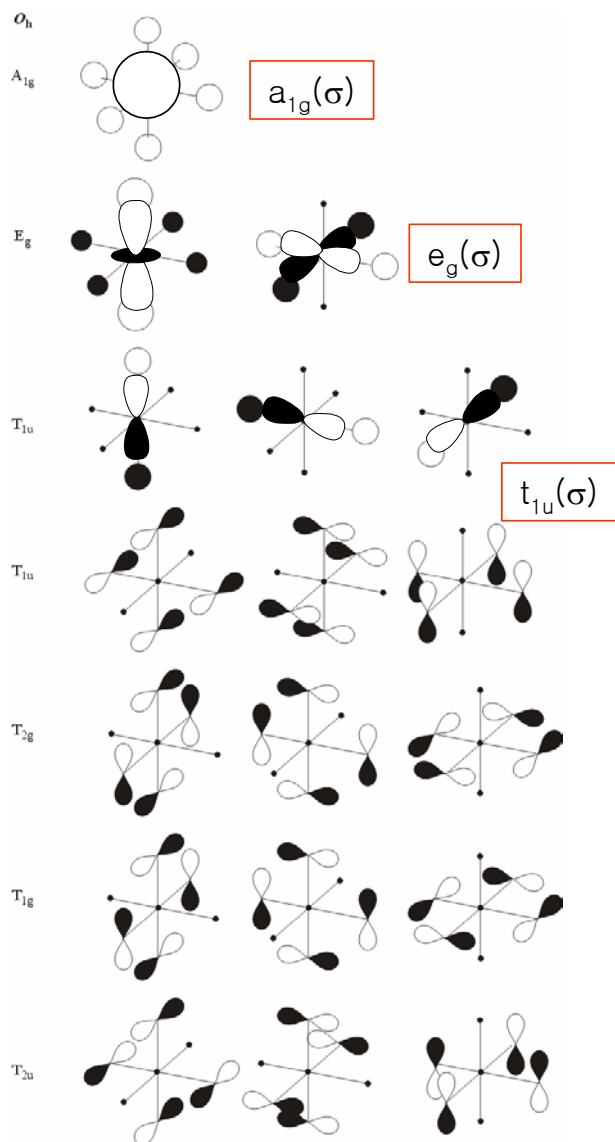
위에서 Jahn-Teller Effect가 일어난다고 표시한 착물들의 전자 배치는 다음과 같다.



5. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 와 같이 octahedral 구조를 가지는 착물의 MO의 에너지 준위 그림은 다음과 같다.



다음에 주어진 symmetry adapted orbital 그림 위에 모든 MO들의 그림을 그려라. 만일 non-bonding orbital이 있다면 빈 공간을 이용하여 그려라.



참고자료

Character Tables

C_{4v} (4mm)	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h=8$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y) (xz, yz)$

C_{3v}	E	$2C_3$	$2C_2$	$3\sigma_v$	$h=10, \alpha=72^\circ$
A_1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	R_z
E_1	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	$(x, y) (R_x, R_y) (xz, yz)$
E_2	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0	$(x^2 - y^2, xy)$

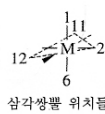
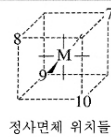
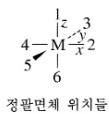
D_{6h} (6mm2)	E	$2C_3$	$2C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$	$h=12$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E_g	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y) (x^2 - y^2, xy)$
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z
E_u	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y) (xz, yz)$

D_{4h} (4mm)	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h=16$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y) (xz, yz)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

D_{3h}	E	$2C_3$	$2C_2$	$3C_2'$	σ_h	$2S_6$	$2S_6^5$	$3\sigma_v$	$h=24, \alpha=72^\circ$
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	R_z
E_1'	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	(x, y)
E_2'	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
A_2''	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	z
E_1''	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	-2	$-2\cos\alpha$	$-2\cos 2\alpha$	0	$(R_x, R_y) (xz, yz)$
E_2''	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0	-2	$-2\cos 2\alpha$	$-2\cos\alpha$	0	

O_h (m3m)	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$ ($=C_4^2$)	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h=48$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	$(2z^2 - x^2 - y^2)$
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$x^2 - y^2$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

각겹침 변수들: 시그마 상호 작용



금속 d 궤도함수의 시그마 상호 작용 (e_g 단위로 표시)

배위수(CN)	모양	위치들
2	선형	1, 6
3	삼각형	2, 11, 12
3	T 모양	1, 3, 5
4	정사면체	7, 8, 9, 10
4	평면사각형	2, 3, 4, 5
5	삼각쌍뿔	1, 2, 6, 11, 12
5	사각 피라미드	1, 2, 3, 4, 5
6	정팔면체	1, 2, 3, 4, 5, 6

리간드 위치	z^2	$x^2 - y^2$	xy	xz	yz
1	1	0	0	0	0
2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
3	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
5	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
6	1	0	0	0	0
7	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
8	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
9	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
10	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
11	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{9}{16}$	0	0
12	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{9}{16}$	0	0

Spectrochemical Series for Ligands

$CO > CN^- > PPh_3 > NO_2^- > phen > bipy > en > NH_3$
 $> py > CH_3CN > NCS^- > H_2O > C_2O_4^{2-} > OH^-$
 $> RCO_2^- > F^- > N_3^- > NO_3^- > Cl^- > SCN^- > S^{2-} > Br^-$
 $> I^-$

π acceptor
 (strong field ligand)

π donor
 (weak field ligand)