2008학년도 고급무기화학1 기말고사 (2008년 6월 10일)
[2008 Advanced Inorganic Chemistry 1 Final Exam]

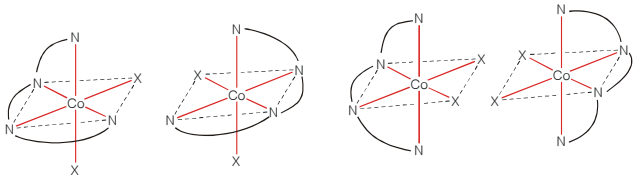
- Hours: 2:00PM-5:00 PM
- Answer the questions in the boxes given.
- Total Pages: 6
- Total Problems: 9

1. 빈칸을 채워라.
1. Fill the blanks. (5 x 4 =20)

	이름(Nomenclature)
(a) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	
(b) $[PtCl_4]^{2-}$	
(c) $Fe(S_2CNMe_2)_3$	
배위구조그림(Draw coordination structure)	
(d) Diaquadiiododinitritopalladium(IV) (all ligand *trans*)	

2. $[CoX_2(trien)_3]^+$ (trien= triethylenetetraamine)에 대한 이성질체는 다음이 있다. 각각에 대하여 absolute configuration (Δ 또는 Λ)을 결정하여라.
2. Followings are the stereo isomers of $[CoX_2(trien)_3]^+$ (trien= triethylenetetraamine). Determine the absolute configurations. (Δ or Λ) (2 x 4 = 8)

(A) (B) (C) (D)



	(A)	(B)	(C)	(D)
absolute configuration				

3. 다음 착물들에 대하여 d-전자 배치 (d), 외톨이 전자 (unpaired electron)의 수 (n), spin quantum number (S), ground-state molecular term symbol (Term), LFSE를 써라. (전부 O_h 배위구조로 생각하고 풀 것) (Fig 1 참조)
3. What are the d-electron configuration (d), the number of unpaired electrons (n), spin quantum number (S), ground-state molecular term symbol (Term), and LFSE of the following complexes? (Assume all complexes have the O_h coordination geometry.) (Consult Fig 1.) (1 x 30 = 30)

Complex	d	n	S	Term	LFSE ($\triangle_o$)
$[Co(CO)_4]^-$	d^{10}	0	0	^1S	0
$[Cr(CN)_6]^{4-}$					
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (hs)					
$[Co(NO_2)_6]^{4-}$ (hs)					
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (ls)					
MnO_4^-					
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$					

4. (a) 문제 3의 착물 중에서 Jahn-Teller effect를 보이는 착물이 3개 있다. 3개를 골라라.
4. (a) Among the complexes of problem #3, three complexes show Jahn-Teller effect. Select the complexes. (2 x 3 =6)

complexes			

(b) 위 세 착물이 Jahn-Teller effect를 보이는 이유를 설명하여라.
(b) Explain why the three complexes show Jahn-Teller effect. (15)

5. Crystal field theory 에 바탕하여 octahedral 구조에서의 d-오비탈 갈라짐과 octahedral 구조에서 tetragonal elongation이 일어날 때의 d-오비탈 갈라짐을 그려라.
5. Based on the crystal field theory, draw d-orbital splittings in the octahedral field and the d-orbital splittings when the tetragonal elongation occurs from the octahedral structure. (10)

6. 자유 Cr^{3+} 이온은 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$의 전자배치를 한다. 착이온 $Cr(NH_3)_x^{3+}$에 대하여 다음에 답하라. (NH_3는 σ-donor ligand 이다.)
6. Free Cr^{3+} ion has the electron configuration of $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$. Answer the following questions about $Cr(NH_3)_x^{3+}$. (NH_3 is a σ-donor ligand.)

(a) 각 겹침 모델 (angular overlap model)을 이용하여 Cr^{3+}의 d-orbital 과 NH_3 의 σ-donor orbital의 에너지 준위가 팔면체 구조인 $Cr(NH_3)_6^{3+}$ 착물을 이룰 때 어떻게 변화하는지를 에너지 준위도를 그리고 상대적인 에너지 준위를 e_σ 로 표시하여라. (구하는 과정도 쓸 것. Table 1 참조)
(a) Draw the energy level diagram of the d-orbitals of Cr^{3+} and the σ-donor orbitals of NH_3 in octahedral $Cr(NH_3)_6^{3+}$ complex, based on angular overlap model. Energy levels should be noted in e_σ unit. (Write the process to get the energy level diagram. Consult Table 1.) (15)

(b) 각 겹침 모델 (angular overlap model)을 이용하여 Cr^{3+}의 d-orbital 과 NH_3 의 σ-donor orbital의 에너지 준위가 사면체 구조인 $Cr(NH_3)_4^{3+}$ 착물을 이룰 때 어떻게 변화하는지를 에너지 준위도를 그리고 상대적인 에너지 준위를 e_σ 로 표시하여라. (구하는 과정도 쓸 것. Table 1 참조)
(a) Draw the energy level diagram of the d-orbitals of Cr^{3+} and the σ-donor orbitals of NH_3 in tetrahedral $Cr(NH_3)_6^{3+}$ complex, based on angular overlap model. Energy levels should be noted in e_σ unit. (Write the process to get the energy level diagram. Consult Table 1.) (15)

(c) (a)와 (b)로부터 Δ_t/Δ_o 값은 얼마인지 계산하라. (Δ_o = octahedral orbital splitting parameter, Δ_t = tetrahedral orbital splitting parameter)
(c) From the results of (a) and (b), calculate the value of Δ_t/Δ_o. (Δ_o = octahedral orbital splitting parameter, Δ_t = tetrahedral orbital splitting parameter) (5)

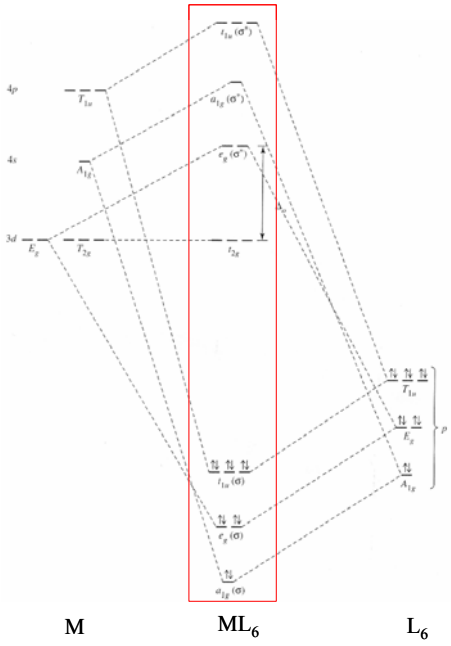
(d) Table 2를 참조하여 $Cr(NH_3)_6^{3+}$에서 Δ_o 는 얼마가 되는지 cm^{-1} 단위로 계산하여라.
(d) In octahedral $Cr(NH_3)_6^{3+}$, calculate Δ_o in cm^{-1} unit. (Consult Table 2.) (5)

(e) Table 2를 참조하여 $Cr(NH_3)_4^{3+}$에서 Δ_t 는 얼마가 되는지 cm^{-1} 단위로 계산하여라. (Table 2는 팔면체 구조에 대한 것이지만 그대로 적용하여라.)
(e) In tetrahedral $Cr(NH_3)_6^{3+}$, calculate Δ_o in cm^{-1} unit. (Though Table 2 is for octahedral complexes, use the table for this question.) (5)

(f) Crystal Field Theory 에 의한 Crystal Field Stabilization Energy (= Ligand Field Stabilization Energy) 가 $Cr(NH_3)_6^{3+}$와 $Cr(NH_3)_4^{3+}$에 대하여 각각 얼마인지 cm^{-1} 단위로 답하라.
(f) What are the Crystal Field Stabilization Energy (= Ligand Field Stabilization Energy) of the octahedral $Cr(NH_3)_6^{3+}$ and the tetrahedral $Cr(NH_3)_4^{3+}$, respectively, in cm^{-1} unit ? (10)

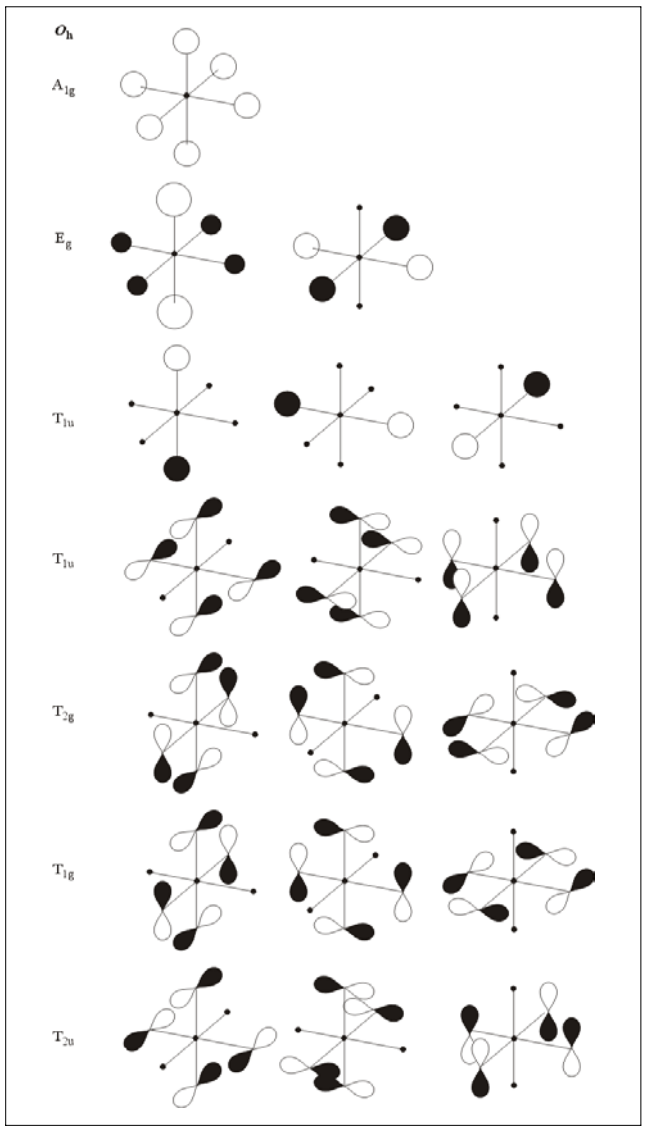
(g) (f)의 결과로 보아 Cr^{3+} 와 NH_3가 배위결합 할 때 선호하는 것은 팔면체 $Cr(NH_3)_6^{3+}$ 이겠는가 사면체 $Cr(NH_3)_4^{3+}$ 이겠는가?
(g) When Cr^{3+} and NH_3 form a coordination complex, will it be an octahedral $Cr(NH_3)_6^{3+}$ or a tetrahedral $Cr(NH_3)_4^{3+}$)? Predict the answer, based on the answer of (f). (5)

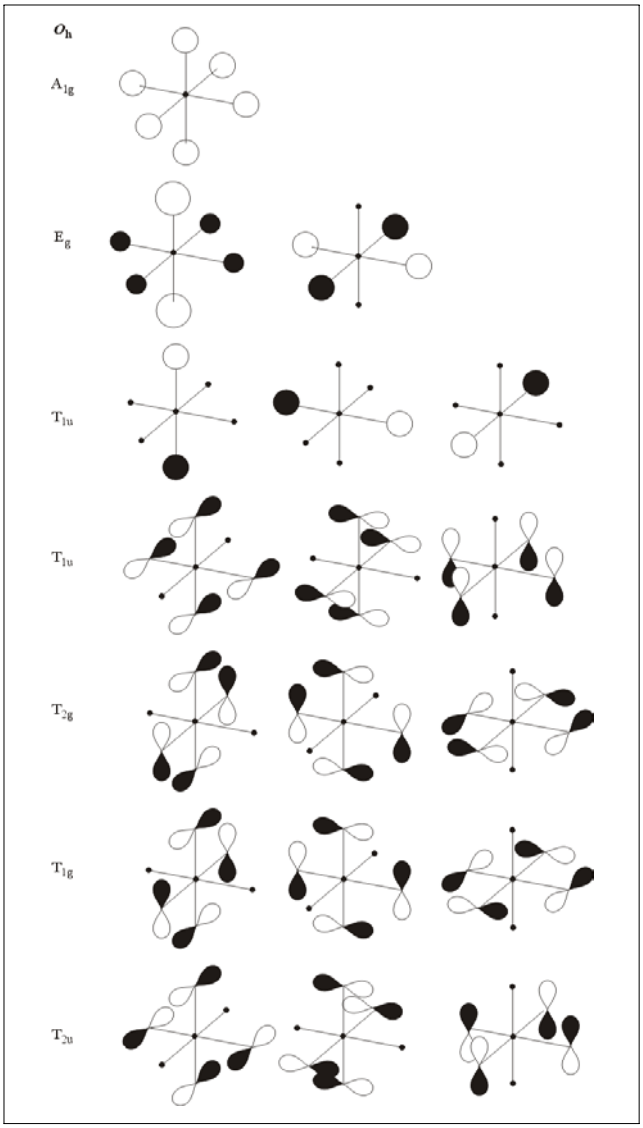
7. $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$와 같이 octahedral 구조를 가지는 착물의 MO의 에너지 준위 그림은 다음과 같다.
7. Following is the energy level diagram of MOs of an octahedral complex like $[Fe(H_2O)_6]^3$. (2 x 15 =30)



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

Draw the all MOs on the given symmetry adapted orbitals. If there is(are) non-bonding MO(s), draw the non-bonding tobital(s) in the empty box.)





8. $[VF_6]^{3-}$는 14800 cm^{-1}와 23250 cm^{-1}에서 두 개의 흡수선을 갖는다. (세번째 흡수선은 자외선 영역) Fig 1 의 여러 Tanabe-Sugano diagram 중에서 해당하는 diagram을 찾아 diagram 위에 두 흡수선이 어느 상태에서 어느 상태로의 전이에 해당하는지 화살표로 표시하여라.

8. $[VF_6]^{3-}$ has the electronic absorption bands at 14800 cm^{-1} and 23250 cm^{-1}. (The third absorption band is in ultraviolet range.) Select the appropriate Tanabe-Sugano diagram for $[VF_6]^{3-}$ in Fig 1 and mark arrows the corresponding transitions to the above two bands on the diagram in Fig 1. (10)

9. Ni^{2+} 착물에 대한 다음의 데이터가 있다. (Fig 1 참조)

9. Following data are obtained from the experiments of Ni^{2+} complexes. (Consult Fig 1.)

착물 (Complexes)	흡수선(Absorption bands) (cm^{-1})		
	A	B	C
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	8,500	15,400	26,000
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	10,750	17,500	28,200
$[Ni(OS(CH_3)_2)_6]^{2+}$	7,728	12,970	24,038
$[Ni(dma)_6]^{2+}$	7,576	12,738	23,809

(a) 흡수선 A, B, C는 각각 어느 상태에서 어느 상태로의 전이에 해당하는가?

(a) Which transitions do the absorption bands, A, B, and C correspond to, respectively? (5 x 3 = 15)

	Ground state term symbol -> Excited state term symbol
A	
B	
C	

(b) 팔면체 Ni^{2+} 착물에 대하여 $\triangle_o$ 값은 ground state 와 first excited state 사이의 에너지 차이에 해당한다. 각 착물에 대하여 $\triangle_o$ 값이 어떻게 되는지 적어라.

(b) For the octahedral Ni^{2+} complexes, $\triangle_o$ corresponds to the energy difference between the ground state and the first excited state. What are the $\triangle_o$ of each complex? (2 x 4 = 8)

$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	cm^{-1}
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	cm^{-1}
$[Ni(OS(CH_3)_2)_6]^{2+}$	cm^{-1}
$[Ni(dma)_6]^{2+}$	cm^{-1}

(c) (b)의 결과를 바탕으로 위 Ni^{2+} 착물에 있는 리간드들 사이의 spectrochemical series 의 순서를 써라.

(c) Based on the answers of (b), write the spectrochemical series of the ligands in the above Ni^{2+} complexes. (10)

Fig 1. Simplified Tanabe-Sugano diagrams for d^2-d^8 electron configuration

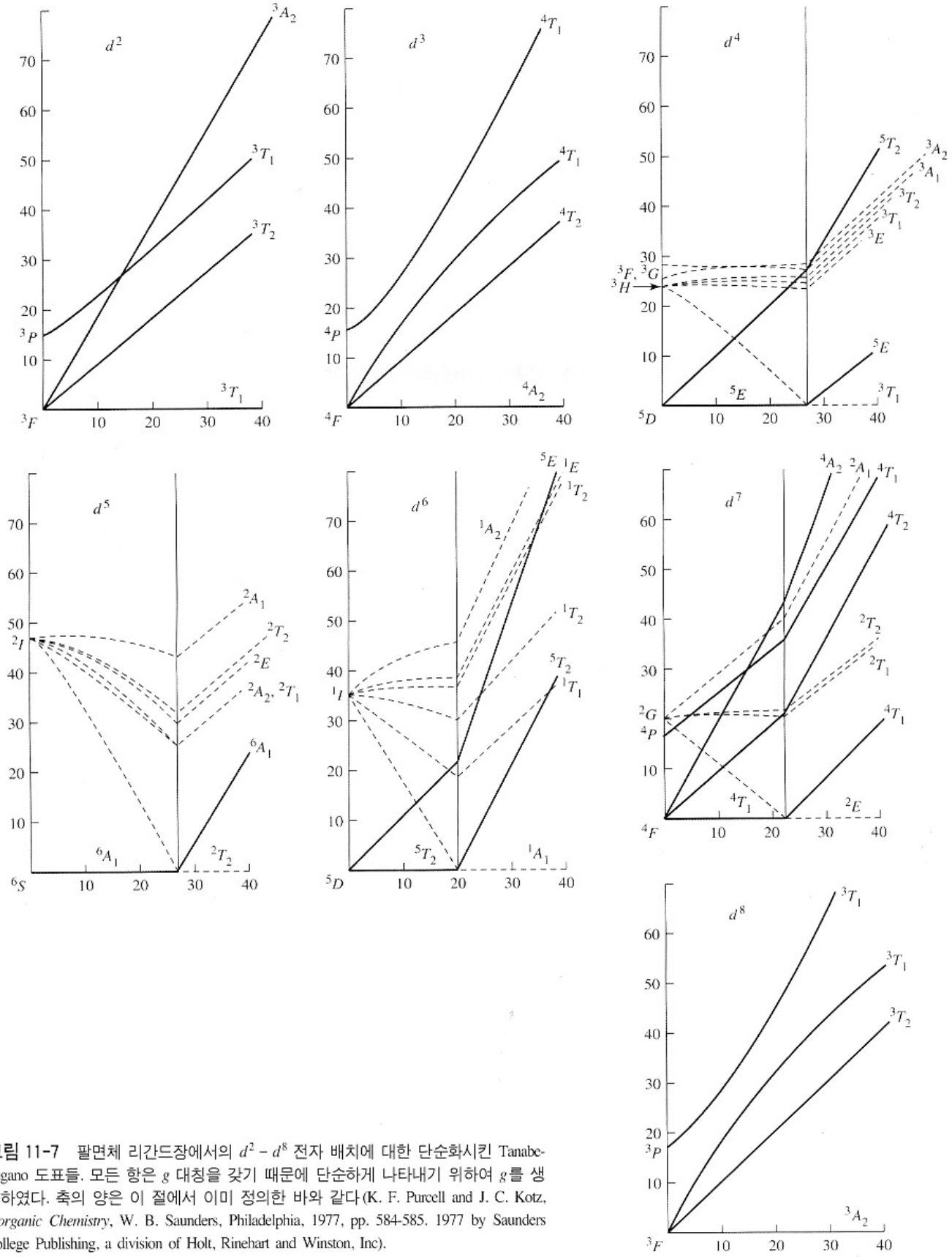
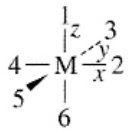


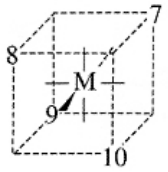
그림 11-7 팔면체 리간드장에서의 $d^2 - d^8$ 전자 배치에 대한 단순화시킨 Tanabe-Sugano 도표들. 모든 항은 g 대칭을 갖기 때문에 단순하게 나타내기 위하여 g를 생략하였다. 축의 양은 이 절에서 이미 정의한 바와 같다(K. F. Purcell and J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, W. B. Saunders, Philadelphia, 1977, pp. 584-585. 1977 by Saunders College Publishing, a division of Holt, Rinehart and Winston, Inc).

Table 1. Angular Overlap Parameters: Sigma interactions

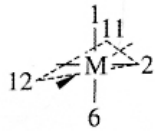
표 10-11
각겹침 변수들: 시그마 상호 작용



정팔면체 위치들



정사면체 위치들



삼각쌍뿔 위치들

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

금속 d 궤도함수의 시그마 상호 작용
(e_σ 단위로 표시)

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

Table 2. Angular Overlap Parameters

표 10-13
각겹침 변수들

금속	*X*	$e_\sigma\ (cm^{-1})$	$e_\pi\ (cm^{-1})$
정팔면체 MX_6 착화합물들			
Cr^{3+}	CN^-	7530	−930
	en	7260	
	NH_3	7180	
	H_2O	7550	1850
	F^-	8200	2000
	Cl^-	5700	980
	Br^-	5380	950
	I^-	4100	670
Ni^{2+}	en	4000	
	NH_3	3600	