

(448 만점)

부정행위시에는 가능한 수단을 모두 동원하여 학생에게 최대의 불이익이 (퇴학도 가능함) 내려지도록 하겠습니다.

1. (48점) 다음표의 빈칸을 채우시오. [답지에 다음의 표를 그리고 답을 써라. 주어진 정보에는 동그라미로 표시]

원자번호	원소기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
4				
	Co			
		Rhenium		
79				
	Sb			
		Bohrium		

2. (180점) 어떤 cobalt 착물을 합성하는 과정에서 A, B, C 세 가지 화합물을 얻었다. 그 화학식을 element analysis를 통하여 알아보니 A는 $\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$, B는 $[\text{CoF}_3(\text{NH}_3)_3]$, C는 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 였다. 또한 SQUID를 사용하여 각 착물의 자기적 성질을 알아보았더니 A는 paramagnetic하고 B와 C는 diamagnetic 하였다. [Tanabe-Sugano diagram 참조, (a) (b) 중 하나라도 틀리면 (c)~(k)는 무조건 0점. (a)는 5점, (b)는 10점을 주고 답을 살 수 있다.]

(a) 각각의 착물에 대하여 Co의 산화수와 d-orbital에 있는 전자의 개수를 써라. 5

(b) 각각의 착물에 대하여 high spin 상태에 있는지 low spin 상태에 있는지를 밝히고 spin quantum number (S)를 써라. 10

(c) 각각의 착물이 octahedral structure를 가진다고 할 때, CFSE를 구하여라. (단위: Δ_o) 15

(d) 각각의 착물에 대하여 effective magnetic moment (μ_{eff})를 구하여라. (단위: Bohr magneton, μ_B) 15

(e) 각각의 착물에 대하여 ground state term을 구하여라. 15

(f) 각각의 착물에 대하여 spin allowed transition (1 electron transition만)은 어떤 것인가? 15

(g) 위의 (f)에 쓴 모든 state들에 대한 electron configuration을 쓰고 ($t_{2g}^x e_g^y$ 의 형태) (f)에서 각 착물에 대하여 Δ_o 에 해당하는 transition을 밝혀라. 30

(h) 착물 C의 Δ_o 는 29000cm^{-1} 이다. (f)의 각 transition에 대하여 transition 에너지 (즉 state들 사이의 에너지 차이)가 29000cm^{-1} 보다 '크다', '작다', '같다', '알 수 없다' 중에서 선택하여라. 각 선택에 대하여 그 이유를 써라. (현재 시험지에 나와 있는 정보와 여러분의 지식을 바탕으로 하여) 30

(i) 착물 B와 C에서 흡광계수가 더 큰 것은 어느 것 인가? 그 이유는? 10

(j) free Co^{2+} ion (n은 위 착물들의 산화수)의 ground-state term은? 또한 이 term에서의 microstate의 수가 몇 개인가? 10

(k) (j)의 ground-state term은 착물 A에서 어떤 electronic state들로 갈라지는가? 또한 microstate의 수가 (h)와 일치함을 보여라.

(l) 각 착물의 nomenclature를 써라. 15

3. (85점) 문제 2의 착물 A와 착물 C에 대하여 A는 paramagnetic하고 C는 diamagnetic 한 이유를 ligand field theory를 이용하여 다음의 순서로 설명하여라. 즉, Δ_o 의 크기가 ligand에 따라 차이가 나는 것을 설명하여라. [SALC 참조. (a)가 틀리면 그 이후는 무조건 0점. (a)의 답을 5점으로 살 수 있다.]

(a) A의 ligand와 C의 ligand 중에서 하나는 σ -donor ligand (이 착물을 X라 하자) 이고 하나는 σ -donor 및 π -donor ligand (이 착물을 Y라 하자) 로 작용한다. 각각 어느 것인가? 5

(b) Co^{2+} 의 3d, 4s, 4p orbital들의 symmetry type은? 6

(c) 착물 X에서 ligand의 σ -donor orbital (6개)들의 symmetry type은? 6

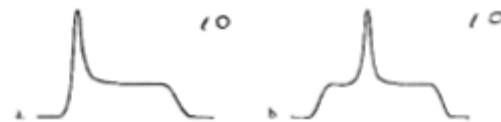
(d) 착물 X의 MO diagram을 (중앙) 그려라. ligand의 σ -donor orbital들과 (오른쪽)과 Co^{2+} 의 3d, 4s, 4p orbital들도 (왼쪽) 표시하라. orbital 이름을 정확히 써라. X의 MO와 ligand, Co^{2+} 의 orbital 사이의 correlation을 정확히 표시하라. X의 MO diagram에 Δ_o 를 표시하여라. 30

(e) 착물 Y에서 ligand의 π -donor orbital (12개)의 symmetry type은? 8

(f) 착물 X의 MO diagram을 (왼쪽) 바탕으로 하여 착물 Y의 MO diagram을 (중앙) 그려라. ligand의 π -donor orbital (오른쪽)을 표시하라. Y의 MO diagram은 X의 frontier orbital과 ligand의 orbital이 만나서 형성되는 MO만 그려라. Orbital들 사이의 correlation을 정확히 표시하라. Y의 MO diagram에 Δ_o 를 표시하여라. 20

(g) A는 paramagnetic하고 C는 diamagnetic 한 이유를 설명하여라. 10

4. (20점) Paramagnetic한 두 시료에 대하여 EPR 실험을 하여 spectrum (가로축은 자장의 세기)을 얻었다. 그런데 data조작의 실수로 자장에 대하여 적분을 하여 spectrum이 아래의 모양으로 바뀌었다. (absorption-mode lineshape). 처음 얻은 EPR spectrum의 모양 (derivative-mode lineshape)은?



5. (30점) $[\text{CH}_2\text{D}]^{\bullet}$ 의 derivative mode EPR spectrum을 다음의 각 경우에 대하여 그려라. (H: $I=1/2$, D: $I=1$) (Line들의 intensity의 비, A_H , A_D 를 표시할 것) (A는 hyperfine coupling constant를 의미한다.) 15

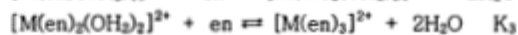
(a) $A_H \gg A_D$ (b) $A_D \gg A_H$

6. (30점) Tetrahedral 구조인 $[\text{MnO}_4]^-$ 착물의 수용액은 자주색이다. 색을 보이는 electronic transition의 성격에 대하여 $[\text{MnO}_4]^-$ 의 MO diagram을 그리고 설명하여라. 30

7. (20점) 다음의 전자배치에서 ground-state에서의 S, L 값 그리고 term symbol은 (J 불포함)?

(a) d^5 (b) $s^1 d^3$ (c) d^7 (d) d^1

8. (35점) Ethylenediamine (en)과 Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 사이에서 일어나는 반응의 평형상수 값은 다음과 같다. ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)



ion	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$
Co^{2+}	5.89	4.83	3.10
Ni^{2+}	7.52	6.28	4.26
Cu^{2+}	10.55	9.05	-1.0

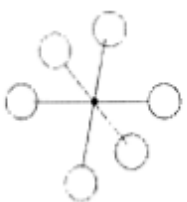
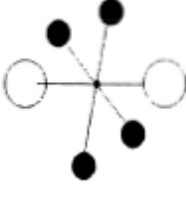
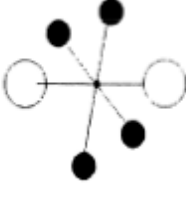
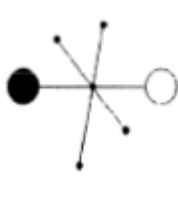
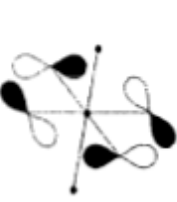
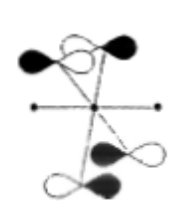
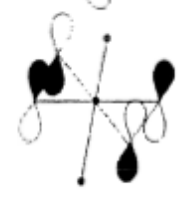
(a) Co^{2+} 와 Ni^{2+} 에서 $K_1 > K_2 > K_3$ 인 이유를 설명하여라. 10

(b) K_1 과 K_2 에서 $K(\text{Co}^{2+}) < K(\text{Ni}^{2+}) < K(\text{Cu}^{2+})$ 인 이유를 설명하여라. 15

(c) $K_3(\text{Cu}^{2+}) < K_3(\text{Co}^{2+}) < K_3(\text{Ni}^{2+})$ 인 이유를 설명하여라. 10

9. (30점) 지난 1년 (또는 1 학기) 동안의 무기화학 강의에서 좋은 점, 나쁜 점, 개선하여야 할 점 등 감상을 써라. [한 줄에 20자를 기본으로 하여 5점/줄, 최고 30점]

수고하셨습니다. 시험성적 및 공지 사항은 저의 web site인 <http://bh.knu.ac.kr/~leehi>에 되도록 빠른 기간 내에 공고하겠습니다.

O_h  A_{1g}  E_g  T_{1u}  T_{1g}  T_{2g}  T_{2u}  T_{1u} 

1

2

2002 : 1월 - 유기화학 2 기말고사 풀이

1 (48)

원자번호	원소기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)	비고
4	Be	Beryllium	2	2	8족
27	Co	Cobalt	9	4	8족
75	Re	Rhenium	7	6	8족
79	Au	Gold	11	6	8족
106 51	Sb	Antimony Arsenic	15	5 7	8족
107	Bh	Bohrium	7	7	8족

2 (180) (a) 5 전자 Co^{3+} , d^6 5

(b) A. $[CoF_6]^{3-}$: high spin $S=2$ (3개의 2 max 10)
 B. $[CoF_3(NH_3)_3]$: low spin $S=0$
 C. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$: low spin $S=0$

← $\begin{pmatrix} + + e_g \\ \uparrow \uparrow \uparrow t_{2g} \end{pmatrix}$
 ← $\begin{pmatrix} - - e_g \\ \uparrow \uparrow \uparrow t_{2g} \end{pmatrix}$

(c) 15 A. $[CoF_6]^{3-}$

$\begin{pmatrix} + + e_g \\ \uparrow \uparrow \uparrow t_{2g} \end{pmatrix}$ $\begin{matrix} \uparrow 0.6\Delta_0 \\ \uparrow 0.4\Delta_0 \end{matrix}$ $CFSE = -0.4\Delta_0 \times 4 + 0.6\Delta_0 \times 2 = -0.4\Delta_0$ 5

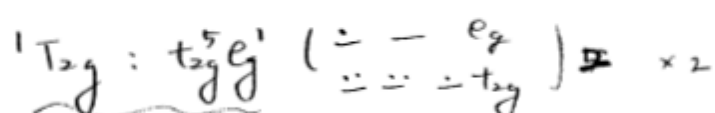
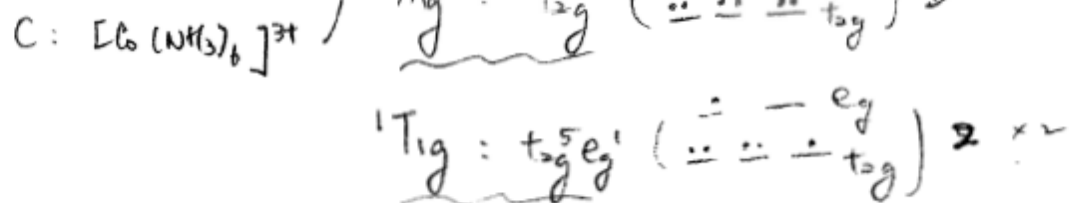
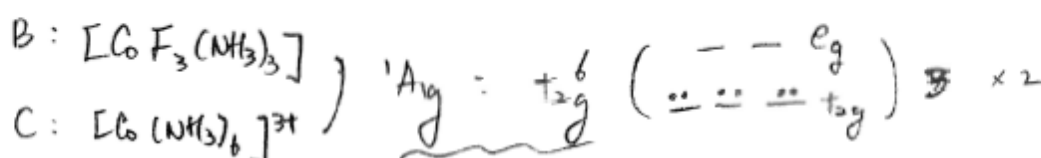
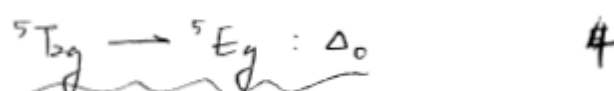
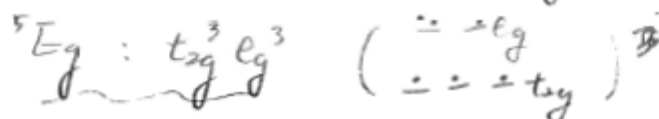
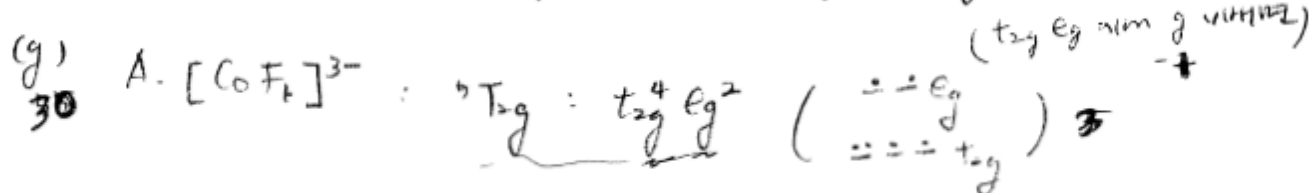
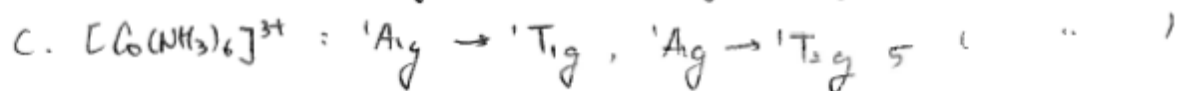
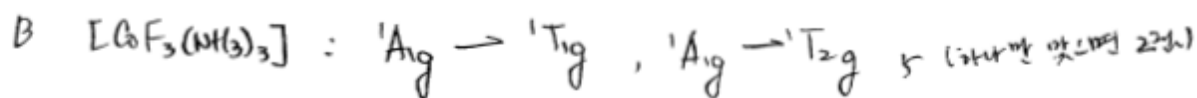
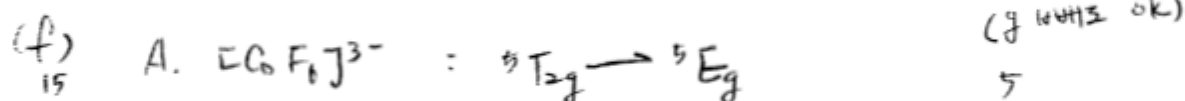
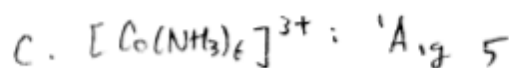
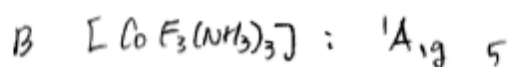
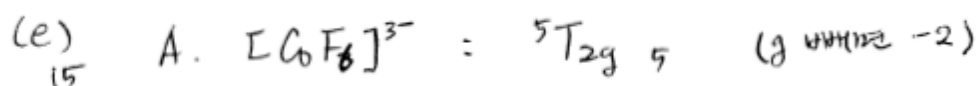
B. $[CoF_3(NH_3)_3]$ C. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $\begin{pmatrix} - - e_g \\ \uparrow \uparrow \uparrow t_{2g} \end{pmatrix}$ $CFSE = -0.4\Delta_0 \times 6 = -2.4\Delta_0$ 5
 5.4. 5

(d) $\mu_{eff} = 2\sqrt{S(S+1)} \mu_B$ 15

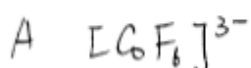
A. $[CoF_6]^{3-}$: $\mu_{eff} = 2\sqrt{2(2+1)} \mu_B = 4.90 \mu_B$ 5
 B. $[CoF_3(NH_3)_3]$: $\mu_{eff} = 0$ ($S=0$) 5
 C. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$: $\mu_{eff} = 0$ ($S=0$) 5

(2)

2. (cont'd)

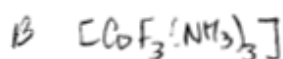


(h)
30



$${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g : 29000 \text{ cm}^{-1} \text{ 보다 작다}$$

$\therefore$ Weak field, high spin compound 이므로
 $\Delta_o(A) < \Delta_o(C)$ (강한 field가 약한 field보다 작다)

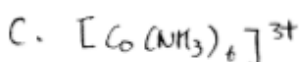


$$\Delta_o(B) < \Delta_o(C)$$

$${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g} : 29000 \text{ cm}^{-1} \text{ 보다 작다. } \odot$$

$\therefore$ F⁻ ligand가 weak하므로 (F⁻: π -donor ligand)

$${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g : \text{약속 없다} \odot$$

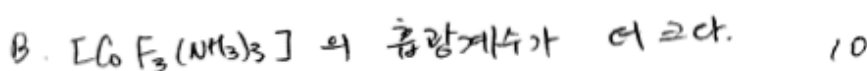


$${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g} : 29000 \text{ cm}^{-1} = \Delta_o \odot$$

$${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g : 29000 \text{ cm}^{-1} \text{ 보다 크다 } \odot$$

$\therefore$ 1E_g 가 ${}^1T_{1g}$ 보다 높은 에너지 state

(i)



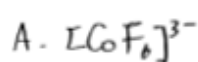
10

$\therefore$ 두 종류가 다른 ligand가 존재하여 Laporte selection rule이 느슨해진다. ($g \leftrightarrow g$, $u \leftrightarrow u$, $g \leftrightarrow u$) (강한 field보다 약한 field)

(j)
10

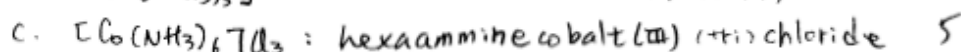
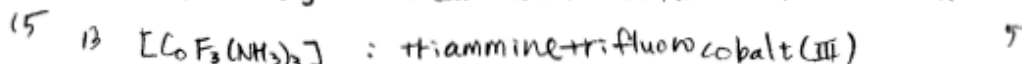
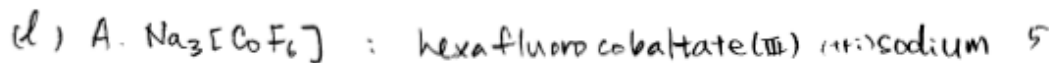
$${}^5D \quad (2S+1)(2L+1) = 5 \times (2 \times 2 + 1) = 25 \text{ microstates } 10$$

(k)
10



$${}^5D \begin{cases} \rightarrow {}^5E_g \sim 5 \times 2 = 10 \text{ microstates } 10 \\ \rightarrow {}^5T_{2g} \sim 5 \times 3 = 15 \quad '' \end{cases}$$

$\therefore$ total 25 microstates



3.

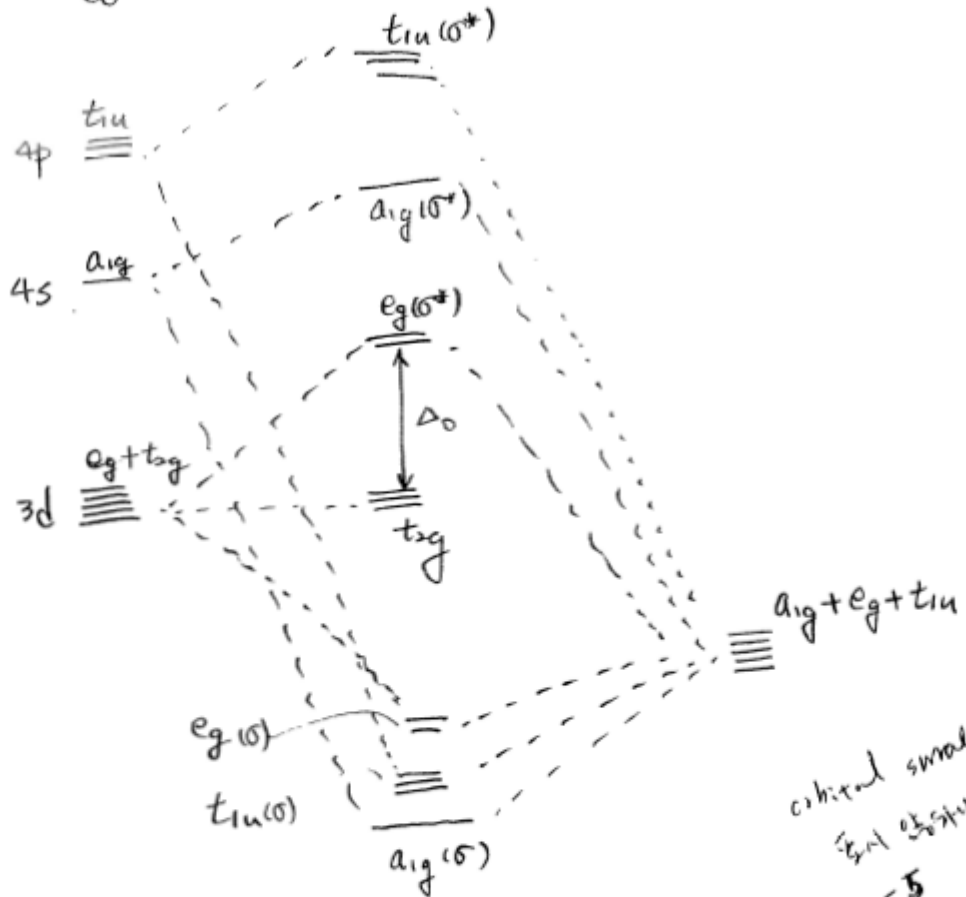
(a) A. $[\text{CoF}_6]^{3-}$: F^- : σ -donor, π -donor ligand

5 C. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: NH_3 : σ -donor ligand 5

(b) Co^{3+} : 3d : E_g, T_{2g} 2 $\text{Co}^{3+} \text{ } 3d^6$
 4s : A_{1g} 2 ~~4s orbitals~~
 4p : T_{1u} 2

(c) A_{1g}, E_g, T_{1u} ~~3 orbitals~~ 2

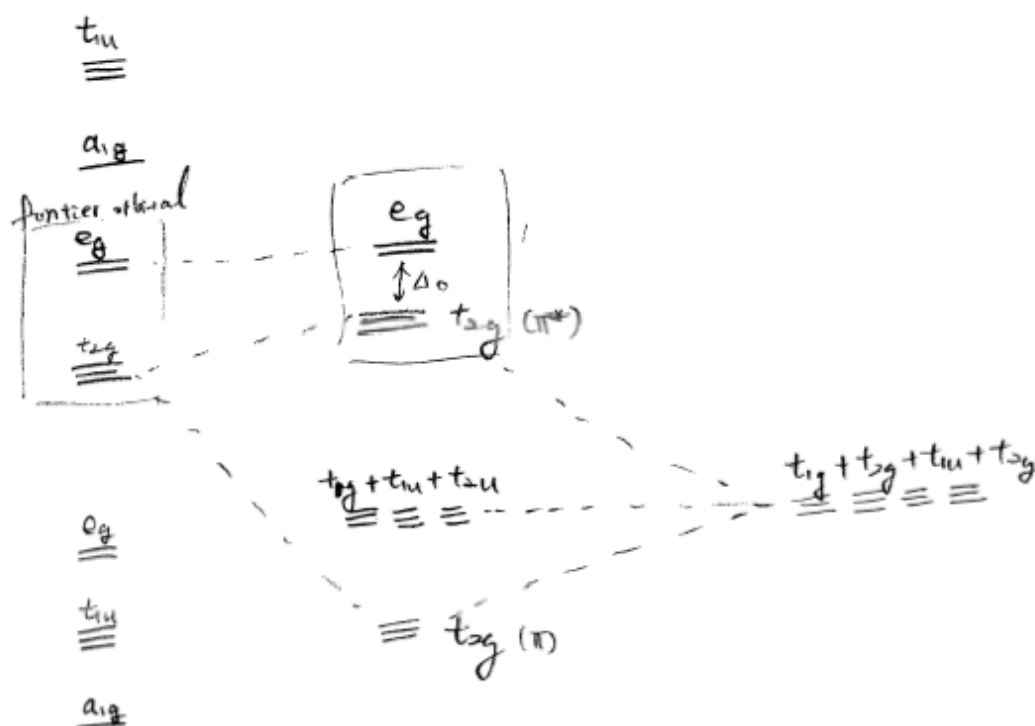
(d) Co^{3+} X. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 6 NH_3 (σ -donor orbitals)



orbital small in
 field strength
 -5

(c) $T_{1u}, T_{2g}, T_{1g}, T_{2u}$ ~~4 or 6 states~~ 2

(f) X. C. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ A. Y. $[\text{CoF}_6]^{3-}$ F^- (π -donor orbitals)
 (σ-donor only complex)



(g) A. Y. $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 의 경우에 π -donor orbital의 t_{2g} orbital이
 σ-donor only complex의 t_{2g} orbital 보다 energy state가 낮다
 두 orbital 사이에서 새로운 orbital이 생기는데 π -bonding orbital
 은 energy state가 낮아지고 π -antibonding orbital은 올라간다
 이 때 π -donor ligand의 전자가 A. Y.의 $t_{2g}(\pi)$ 와 non-bonding
 orbital인 t_{1g}, t_{1u}, t_{2u} 로 들어감 $t_{2g}(\pi^*)$ 와 e_g orbital이
 frontier orbital이 되고 Δ_o 가 σ-donor ligand의 경우보다
 작아진다. 따라서

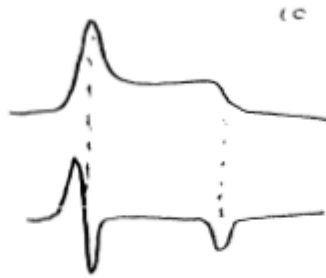
$$\Delta_o(\text{X.C.}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) > \Delta_o(\text{A.Y.}[\text{CoF}_6]^{3-}) \text{ 이므로}$$

(d)

strong field $\downarrow$ weak field
 diamagnetic $\leftarrow$ low spin $\downarrow$ high spin $\rightarrow$ paramagnetic

4. (20)

(a)



(b)



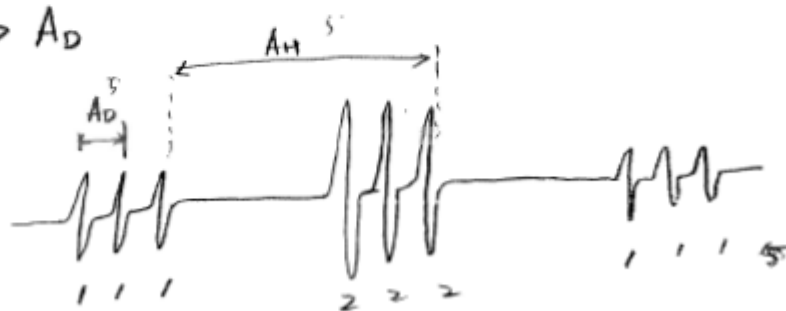
5.

$[CH_2D]^+$

(30)

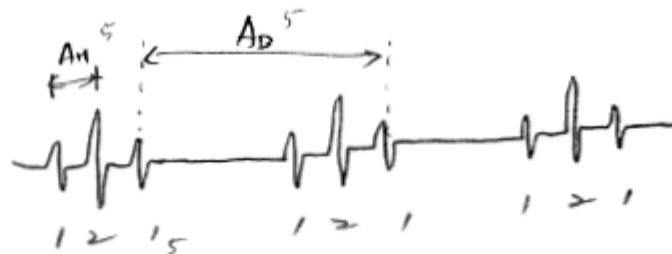
(a) $A_H \gg A_D$

15



(b) $A_D \gg A_H$

15

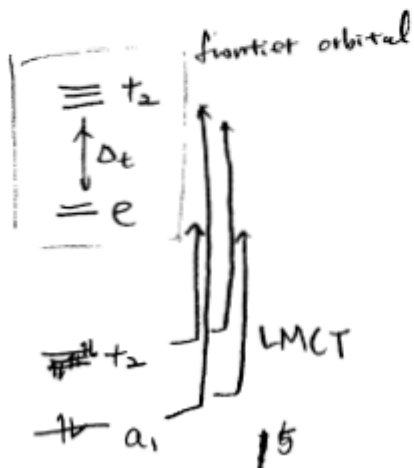


6

(30)

$[MnO_4]^-$ MO

$-a_1$



Mn^{VII} 은 d^0 의 전자 배치를 갖는다. 따라서 d orbital은 고립되어 있지 않다. frontier orbital (t_2, e)의 전자가 하나도 없다. 따라서 $[MnO_4]^-$ 착물의 LMCT (ligand to metal charge transfer)이 나타나

시행한다

15

⑦

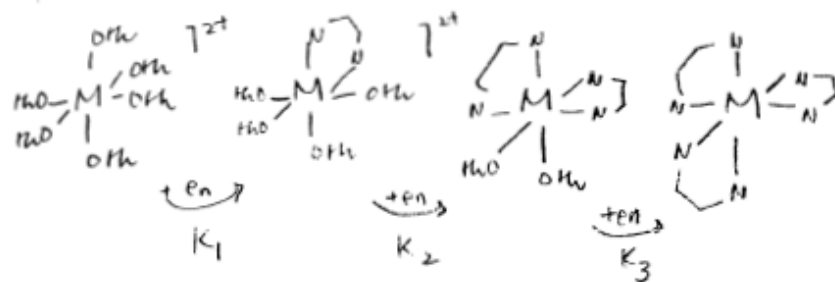
7. (a) d^5 $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ $\therefore S = \frac{5}{2}$ $L = 0$ $>$ 6S_5 다 맞지 않음

(b) $s^1 d^3$ $\uparrow$ $\uparrow \uparrow \uparrow$ $\therefore S = 2$ $L = 3$ $>$ 5F_5

(c) d^7 $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ $\therefore S = \frac{3}{2}$ $L = 3$ $>$ 4F_5

(d) d^1 $\uparrow$ $\therefore S = \frac{1}{2}$ $L = 2$ $>$ 2D_5

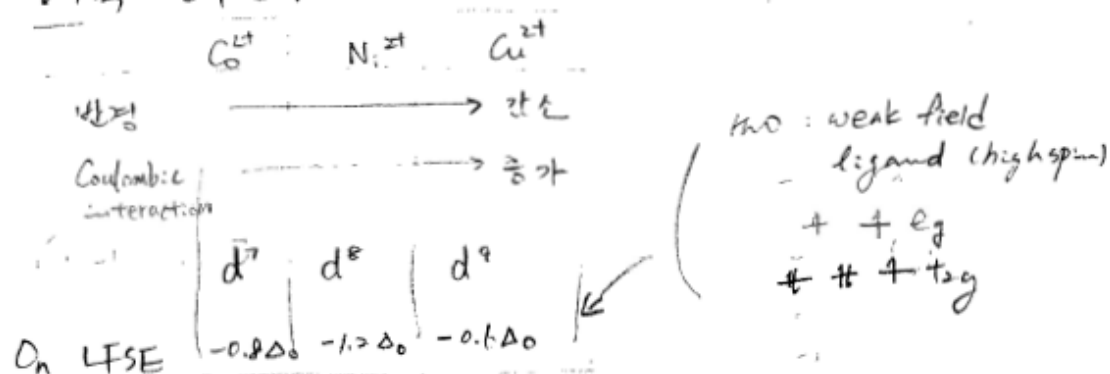
8. (a) 10
(35)



$K_1 \rightarrow K_2 \rightarrow K_3$ 로 클수록 치환하여야 함 H₂O ligand =

선택에 대한 경우의 수가 줄어든다 $\therefore K_1 > K_2 > K_3$

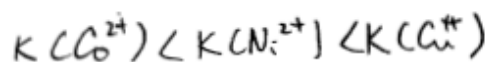
(b) 15
전이 금속 착물의 안정도는 Coulombic interaction과 LFSE가 클수록 증가한다



그런데 Cu^{2+} 착물의 경우 Jahn-Teller distortion이 일어나서 O_h 의

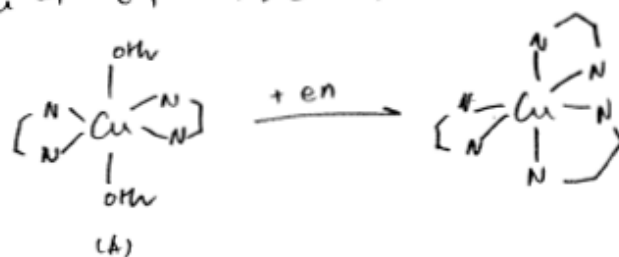
LFSE 인 $-0.6\Delta_0$ 보다 더 많이 안정화 될 수 있다.

따라서



(c) . (b)의 이유로 $K_3(Co^{2+}) < K_3(Ni^{2+})$

10 Cu^{2+} 의 경우 K_3 는 다른 반응의 평형 상수이다.



Jahn-Teller effect 때문
 $\checkmark$ 매우 안정한 A_{1g} 평행선 부근 중의 불안정한 평행선 가까워하므로

$K_3(Cu^{2+})$ 는 매우 작다

