

학번 _____ 이름 _____

- 시험시간 7:00 - 9:00pM
- 학생들 사이의 계산기 교환은 허락하지 않음.
- 휴대전화의 전원은 무조건 끌 것. 감독관의 눈에 전화기가 보이면 이유 여하를 막론하고 부정행위로 간주 함.
- 답은 주어진 네모 안에 적을 것. 빈 공간에는 풀이 과정을 적을 것.
- 문항수: 6, 쪽수: 4, 만점: 356

1. (48점) 다음표의 빈칸을 채우시오.

원자번호	원소기호	이름	족 (Family)	주기 (Period)
22	Ti	Titanium	4	4
29	Cu	Copper	11	4
46	Pd	Palladium	10	5
60	Nd	Neodymium	Lanthanide	6
64	Gd	Gadolinium	Lanthanide	6
91	Pa	Protactinium	Actinide	7

2. 어떤 Cobalt 착물을 합성하는 과정에서 A, B, C 세 가지 화합물을 얻었다. 각각에 대하여 원소분석을 하여 보니, A는 $\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$, B는 $[\text{CoF}_3(\text{NH}_3)_3]$, C는 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 의 화학식을 가지고 있었다. 또한 SQUID를 이용하여 각각의 자기적 성질을 알아보니, A는 상자성(paramagnetic)하고, B와 C는 반자성(diamagnetic)하였다. 다음 물음에 답하시오.

(a) (9점) 각 화합물의 이름(nomenclature)를 쓰시오.

	Nomenclature
$\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$	Sodium Hexafluorocobaltate(III)
$[\text{CoF}_3(\text{NH}_3)_3]$	Triamminetrifluorocobalt(III)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	Hexaamminecobalt(III) Chloride

(b) (6점) 각 화합물에 대하여 Co의 산화수와 d 전자의 개수를 쓰시오.

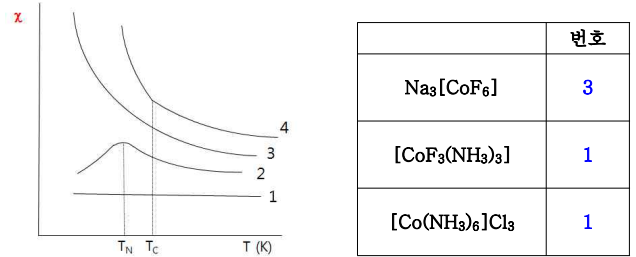
	$\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$	$[\text{CoF}_3(\text{NH}_3)_3]$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
산화수	3	3	3
d 전자의 개수	6	6	6

(c) (36점) Co의 배위구조가 팔면체(O_h)라고 할 때, 각 화합물의 LFSE, Coulombic 에너지(Π_c), 전자교환에너지(exchange energy, Π_e), 스핀상태(high spin, low-spin), 스핀양자수(S), effective magnetic moment (μ_{eff})를 밝히시오.

n	2	3	5	6	7	8	10
$\sqrt{n}$	1.41	1.73	2.24	2.45	2.65	2.83	3.16

	$\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$	$[\text{CoF}_3(\text{NH}_3)_3]$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
LFSE(Δ_o 단위)	-0.4	-2.4	-2.4
스핀상태 (high-, low-spin?)	high-spin	low-spin	low-spin
Coulombic energy (Π_c 단위)	1	3	3
Exchange energy (Π_e 단위)	4	6	6
스핀양자수(S)	2	0	0
effective magnetic moment (μ_{eff} , μ_B 단위)	4.90	0	0

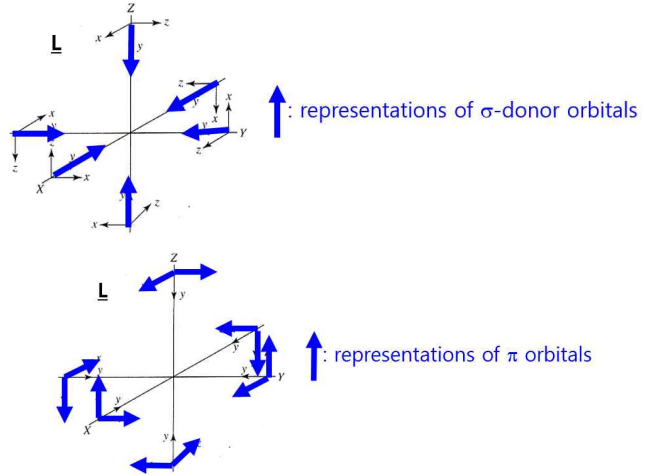
(d) (9점) 각 화합물에 대하여 SQUID 실험을 통해 온도에 따른 자화율(magnetic susceptibility, χ)의 변화를 측정하였더니 다음 그림과 같았다. 해당하는 그래프의 번호를 적으시오.



(e) (9점) $\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$ 와 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 가 서로 다른 자기적 성질을 나타내는 것은 F^- 와 NH_3 리간드의 성격이 다르기 때문이다. F^- 와 NH_3 리간드 중 분광화학적계열(spectrochemical series) 순서에서 앞에 위치하는 것을 고르고, 각각은 어떤 성격의 리간드인지 보기에서 고르시오

분광화학적계열 순서에서 앞에 위치하는 것	NH_3	
<보기>	F^-	NH_3
1. σ -주개 리간드(σ -donor ligand)	번호 2	1
2. π -주개 리간드(π -donor ligand)		
3. π -받개 리간드(π -acceptor ligand)		

(f) (20점) F^- 와 NH_3 의 분광화학적계열이 (e)와 같이 되는 것은 ligand field theory를 이용하여 알 수 있다. 다음은 팔면체 착물에서 리간드 σ -donor orbital과 π -orbital을 화살표로 표시한 것이다. σ -donor orbital 6개에 대한 가약표현(Γ_o , reducible representation)을 구하고 가약표현을 기약표현(irreducible representation)의 합으로 표시하시오. 또한 π -donor orbital 12개에 대한 가약표현(Γ_π)을 구하고 가약표현을 기약표현의 합으로 표시하시오.



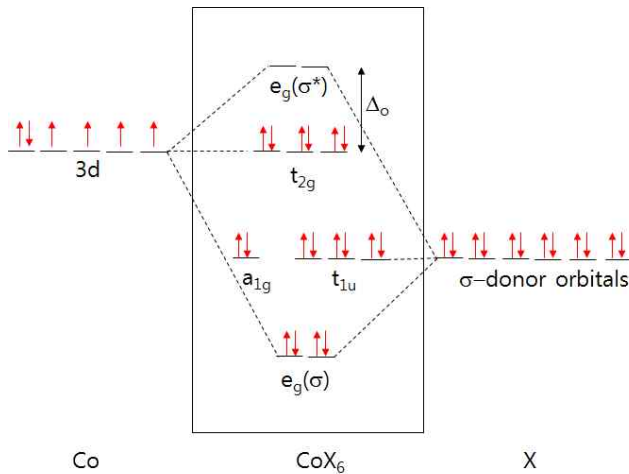
O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	(R_x, R_y, R_z)
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(xy, xz, yz)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1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

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_o	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2
Γ_π	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0
$\Gamma_o = T_{1u} + E_g + A_{1g}$						$\Gamma_\pi = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$				

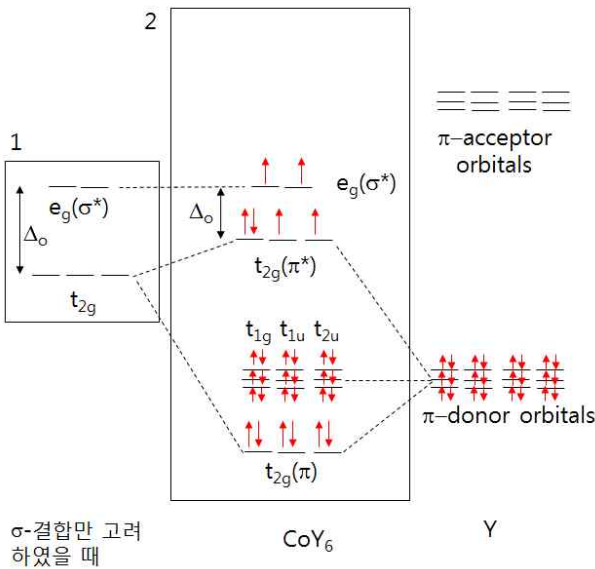
(g) (10점) Co에서 d-오비탈 각각의 symmetry type을 결정하시오.

	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{yz}	d_{xz}
symmetry type	E_g	E_g	T_{2g}	T_{2g}	T_{2g}

- (h) (15점) Co의 3d 오비탈과 리간드 X의 σ -donor 오비탈만을 고려하였을 때, 아래 CoX_6 의 molecular orbital(MO) 에너지준위도를 네모 안에 그리시오.(오비탈의 이름 정확히 쓸 것, Δ_o 는 어느 오비탈들 사이의 에너지 차이인지 표시. d-오비탈, 리간드 오비탈, MO 사이의 관계는 점선으로 연결)



- (i) (5점) (h)에서 리간드 X는 F^- 와 NH_3 중 NH_3 이다. 이때 CoX_6 의 MO 에너지준위도에 전자배치를 위 그림에 화살표로 표시하시오.
- (j) (15점) (g)와 (f)의 답을 참고로 하여 CoY_6 (Y는 F^- 와 NH_3 중 (i)의 X가 아닌 것)의 Δ_o 가 CoX_6 의 Δ_o 보다 커지는지 작아지는지 ligand field theory를 이용하여 알아보고자 한다. 아래 그림의 네모 1에는 (g)의 답 그림 중 CoX_6 의 frontier 오비탈을 그리고, 네모 2에는 CoY_6 의 MO 에너지준위도를 그리시오.(왼쪽에서 π -donor orbitals 또는 π -acceptor orbitals 중 맞는 것을 사용하여 MO를 완성할 것)(네모 2에 오비탈의 이름 정확히 쓸 것, Δ_o 표시. d-오비탈, 리간드 오비탈, MO 사이의 관계는 점선으로 연결. MO에 전자배치를 화살표로 표시)



- (k) (15점) F^- 와 NH_3 의 분광화학적서열이 (e)와 같이되는 것은 angular overlap model을 이용하여서도 알 수 있다. 다음 Table 10-10은 σ -상호작용에 대한 angular overlap parameter이다. Co의 d-오비탈과 리간드 σ -오비탈의 에너지준위가 CoX_6 에서는 어떻게 변하는지 그림을 그리고 그 변화의 정도를 e_σ 단위로 표시하여라.

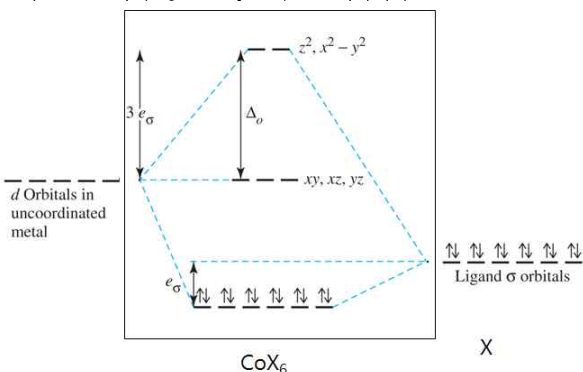


TABLE 10.10 Angular Overlap Parameters: Sigma Interactions

Octahedral Positions			Tetrahedral positions			Trigonal-Bipyramidal Positions		
CN	Shape	Positions	Ligand Position	Sigma Interactions (all in units of e_σ) Metal d Orbital				
				z^2	$x^2 - y^2$	xy	xz	yz
2	Linear	1, 6	1	1	0	0	0	0
3	Trigonal	2, 11, 12	2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
3	T shape	1, 3, 5	3	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	Tetrahedral	7, 8, 9, 10	4	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	Square planar	2, 3, 4, 5	5	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
5	Trigonal bipyramidal	1, 2, 6, 11, 12	6	1	0	0	0	0
5	Square pyramidal	1, 2, 3, 4, 5	7	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
6	Octahedral	1, 2, 3, 4, 5, 6	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

- (l) (15점) 다음 Table 10-11은 π -상호작용에 대한 angular overlap parameter이다. (k) 그림을 참고하여 CoY_6 에서의 에너지준위도를 그리고, Δ_o 는 얼마인지 e_σ 와 e_π 단위로 표시하시오.

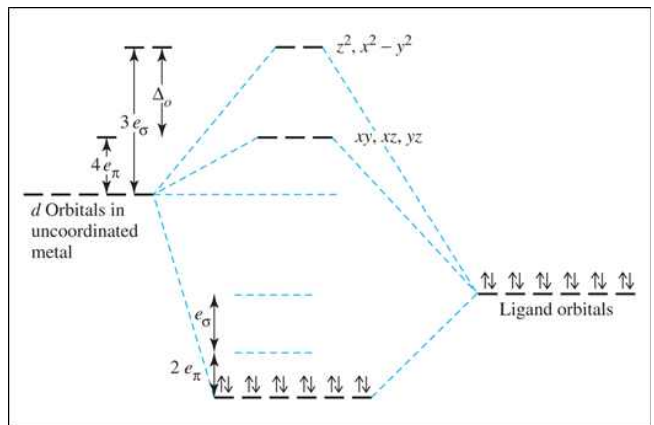


TABLE 10.11 Angular Overlap Parameters: Pi Interactions

Octahedral Positions

Tetrahedral Positions

Trigonal Bipyramidal Positions

Pi Interactions (all in units of e_π)
Metal d Orbital

CN	Shape	Positions	Ligand Position	z^2	$x^2 - y^2$	xy	xz	yz
2	Linear	1, 6	1	0	0	0	1	1
3	Trigonal	2, 11, 12	2	0	0	1	1	0
3	T shape	1, 3, 5	3	0	0	1	0	1
4	Tetrahedral	7, 8, 9, 10	4	0	0	1	1	0
4	Square planar	2, 3, 4, 5	5	0	0	1	0	1
5	Trigonal bipyramidal	1, 2, 6, 11, 12	6	0	0	0	1	1
5	Square pyramidal	1, 2, 3, 4, 5	7	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$
6	Octahedral	1, 2, 3, 4, 5, 6	8	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$
			9	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$
			10	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$
			11	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
			12	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$

3/4

correct

- (m) (18점) $\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$, $[\text{CoF}_3(\text{NH}_3)_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 에서 free Co ion의 ground state term symbol과 착물에서의 ground state term symbol을 각각 쓰고, d 전자배치를 화살표로 표시하시오.(TS diagram 참조)

	$\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$	$[\text{CoF}_3(\text{NH}_3)_3]$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
ground state term symbol (free Co ion)	${}^5\text{D}$	${}^5\text{D}$	${}^5\text{D}$
ground state term symbol (착물)	${}^5\text{T}_{2g}$	${}^1\text{A}_{1g}$	${}^1\text{A}_{1g}$
ground state 전자배치(착물)			

(n) (12점) $\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$, $[\text{CoF}_3(\text{NH}_3)_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 에서 spin-allowed first excited state의 term symbol과 d 전자배치를 화살표로 표시하시오.(TS diagram 참조)

	$\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$	$[\text{CoF}_3(\text{NH}_3)_3]$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
first excited state term symbol (착물)	${}^5\text{E}_g$	${}^1\text{T}_{1g}$	${}^1\text{T}_{1g}$
first excited state 전자배치(착물)	e_g $\uparrow\uparrow\uparrow$ t_{2g} $\uparrow\uparrow\uparrow$	e_g $\downarrow$ t_{2g} $\uparrow\uparrow\uparrow$	e_g $\downarrow$ t_{2g} $\uparrow\uparrow\uparrow$

(o) (28점) $\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 의 흡수스펙트럼에서 d-d 전이에 해당하는 전이(위 ground state에서 first excited state로의 전이)가 하나는 $13,000\text{ cm}^{-1}$, 다른 하나는 $29,000\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다. $\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 에서 Δ_o 값, 리간드의 e_g , e_x 값을 각각 구하고, $[\text{CoF}_3(\text{NH}_3)_3]$ 에서 Δ_o 값을 추정하시오.(단위 cm^{-1}) (F^- 와 NH_3 와 e_g 값은 같다고 가정하라)(칸이 큰 곳에는 구하는 과정을 간략히 보일 것)

	$\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	$[\text{CoF}_3(\text{NH}_3)_3]$
Δ_o	13,000	29,000	
NH_3 의 e_g		$\Delta_o=3\text{e}_g$ $\text{e}_g=9,700$	
NH_3 의 e_x		σ -주개 리간드 $\text{e}_x=0$	
F^- 의 e_g	NH_3 와 같음 $\text{e}_g=9,700$		
F^- 의 e_x	$\Delta_o=3\text{e}_g-4\text{e}_x$ $\text{e}_x=4,000$		
추정 Δ_o			$\Delta_o=3\text{e}_g-(1/2)*4\text{e}_x(\text{F})$ $\Delta_o=21,000$

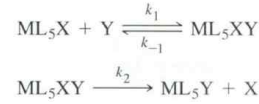
(p) (10점) $[\text{CoF}_3(\text{NH}_3)_3]$ 와 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 의 위 d-d 전이에서 흡광계수가 더 큰 것은 어느 착물인지 고르고 그 이유를 서술하시오.

$[\text{CoF}_3(\text{NH}_3)_3]$ 의 흡광계수가 더 크다. 두 종류의 ligand가 존재하여 Laporte selection rule이 더 많이 느슨해 진다.

(q) (9점) $\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$ 에 대하여 (m)에서 구한 free Co ion의 ground state term의 L, S 값을 구하고, 이 term에 속한 microstate의 개수를 구하시오.

L	S	microstate의 개수
2	2	25

3. (15점) 팔면체 배위화합물의 리간드 치환반응 중 associative mechanism은 다음과 같다. steady-state approximation을 이용하여 associative mechanism의 반응 속도식을 유도하여라.



Steady-state approximation

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{XY}]}{dt} = k_1[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}] - k_{-1}[\text{ML}_5\text{XY}] - k_2[\text{ML}_5\text{XY}] = 0$$

$$[\text{ML}_5\text{XY}] = \frac{k_1[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]}{k_{-1} + k_2}$$

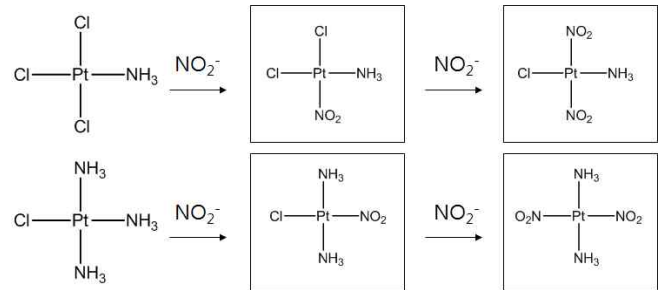
Rate law

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = k_2[\text{ML}_5\text{XY}] = \frac{k_1 k_2 [\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]}{k_{-1} + k_2} = k[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]$$

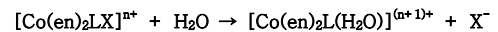
2nd order

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = k_2[\text{ML}_5\text{XY}] = \frac{k_1 k_2 [\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]}{k_{-1} + k_2} = k[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]$$

4. (12점) 다음 사각평면 Pt(II) 착물의 리간드 치환반응의 생성물(Pt(II) 착물)을 그려라.

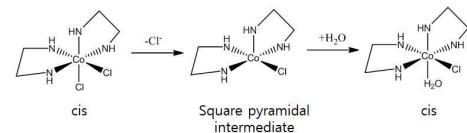


5. (20점) 팔면체 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{LX}]^{n+}$ 착물의 리간드 치환반응에서

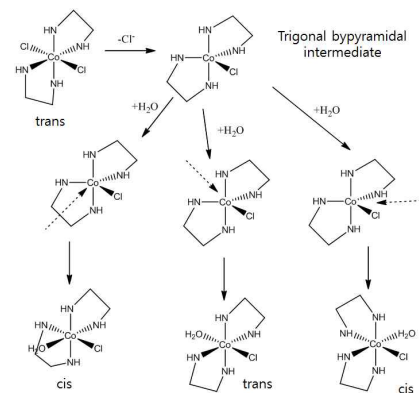


$\text{L}=\text{Cl}^-$, $\text{X}=\text{Cl}^-$ 이고 둘 사이의 위치 관계가 cis일 경우에는 L과 (H_2O) 사이의 위치 관계가 cis인 생성물이 100% 생겼고, $\text{L}=\text{Cl}^-$, $\text{X}=\text{Cl}^-$ 이고 둘 사이의 위치 관계가 trans일 경우에는 L과 (H_2O) 사이의 위치 관계가 cis인 생성물이 35% 생겼다. 각각의 경우에 반응 mechanism을 그림으로 그려라.

cis



trans



- $v_1 = 9,000 \text{ cm}^{-1} : {}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$
 $v_2 = 21,000 \text{ cm}^{-1} : {}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
- $v_2/v_1 = 7/3 = 2.3$
- TS diagram에서 보면 대략 $\Delta_o/B \approx 11$ 에서 $v_2/v_1 = 7/3 = 2.3$
- 이때
- $E = 21,000 \text{ cm}^{-1} : E/B \approx 21 \Rightarrow B \approx 1,000 \text{ cm}^{-1}$
 $E = 9,000 \text{ cm}^{-1} : E/B \approx 9 \Rightarrow B \approx 1,000 \text{ cm}^{-1}$
- $B \approx 1,000 \text{ cm}^{-1}$
- $\Delta_o/B \approx 11$ 이므로 $\Delta_o \approx 11,000 \text{ cm}^{-1}$

