

학번 _____ 이름 _____

- 시험시간 7:00 - 9:30 PM
- 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: 7, 쪽수: 4, 총점: 290점

1. (5+5+5+5+5+10+10+5+20+20+20+20 =150점) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 착이온에 대한 다음 물음에 답하라. ((a),(b),(c) 중 하나라도 틀릴 경우에는 1번 문항 전체를 0점 처리 함. (a),(b),(c)의 답을 모를 경우 각 물음에 대하여 5점을 주고 답을 살 수 있다.)

(a) Fe 이온의 산화수

+2

(b) Fe 이온의 3d 전자의 개수

6

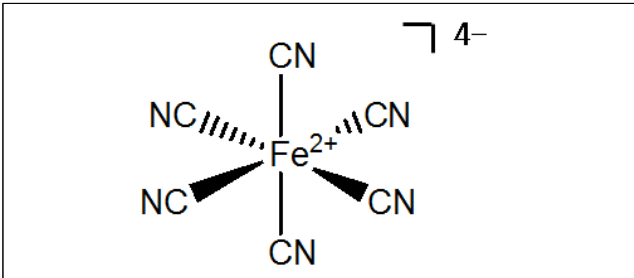
(c) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 에서 리간드는 센장 리간드인가, 약한장 리간드인가?

센장

(d) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 의 이름

hexacyanoferrate(II)
hexacyanoferrate(-4)

(e) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 의 배위구조를 그려라.



(f) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 의 구조와 결합을 원자가결합이론(Valence Bond Theory)으로 설명하여라.

다음 그림 1과 같이 Fe^{2+} 이온에서 3d 오비탈 2 개, 4s 오비탈 1 개, 3p 오비탈 3 개가 혼성하여 d^2sp^3 혼성오비탈 6개를 만든다. 이 6 개의 오비탈은 그림 2와 같이 Fe를 중심으로 정팔면체 배열을 한다. 비어 있는 각 d^2sp^3 혼성오비탈과 각 CN^- 리간드의 비공유(고립) 전자쌍이 들어 있는 오비탈이 overlap 하고, 이 overlap된 6개의 오비탈들에 리간드로부터 온 6 쌍의 비공유 전자쌍이 들어가게 되어 정팔면체 배위구조를 가지는 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 착이온을 형성한다.

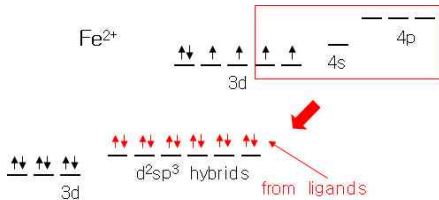


그림 1

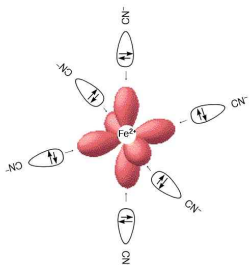
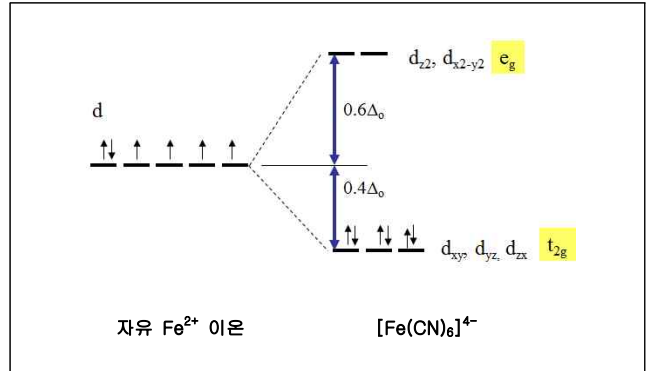


그림 2

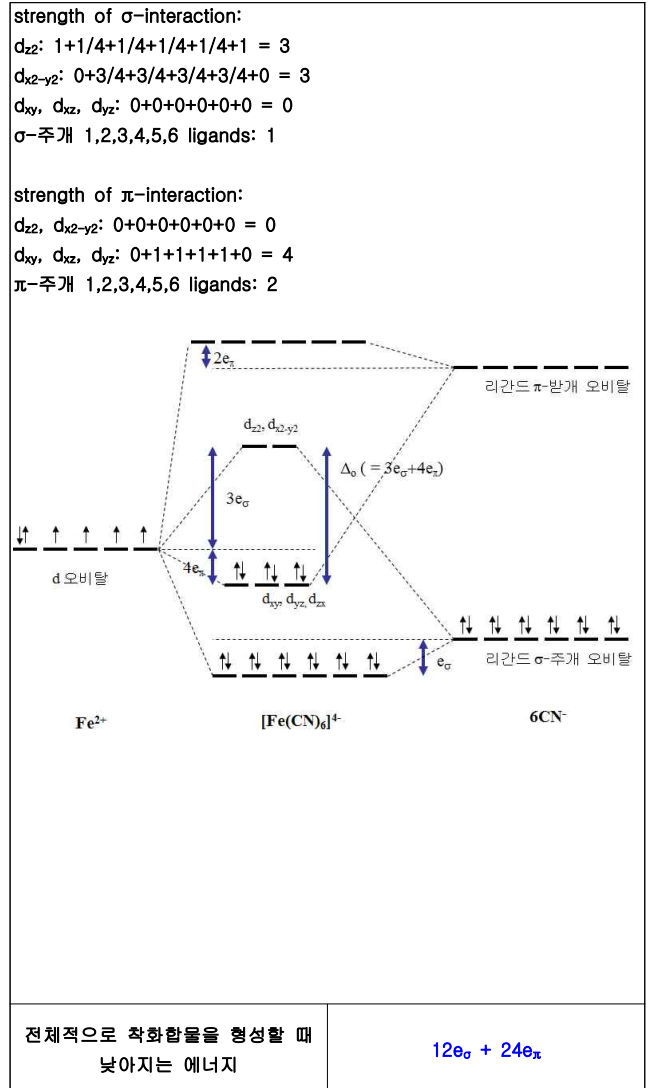
(g) Fe 이온이 자유이온 상태로 있을 때 d-오비탈들은 축퇴되어 있다. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 착이온에서는 d-오비탈들의 에너지 준위가 어떻게 갈라지는지 그려라. (갈라진 오비탈의 d-오비탈 이름, 정성 이름을 명확히 표시하라. 갈라진 오비탈의 에너지 준위가 축퇴된 d-오비탈의 에너지 준위에 비하여 얼마만큼 증가 또는 감소하는지 Δ_o 단위로 표시하라. 또한 기저상태 d 전자배치를 화살표로 그려 넣어라.)



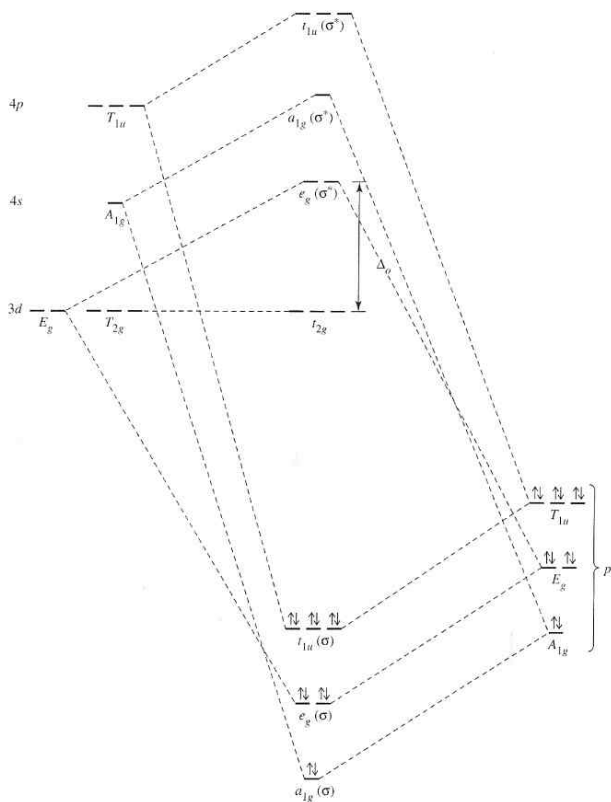
(h) (g)에 근거하여 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 의 LFSE는 얼마인지 Δ_o 단위로 표시하라.

- 2.4 Δ_o

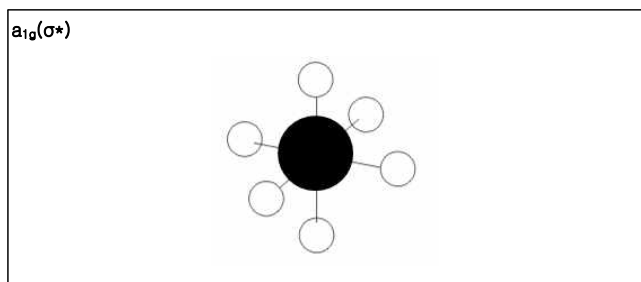
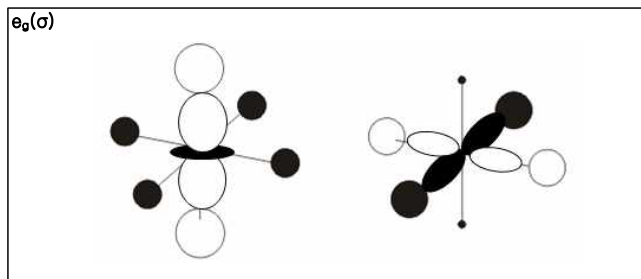
(i) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 의 리간드는 π -acceptor(π -받개) 리간드이다. 각결침모델(angular overlap model)을 사용하여, 착화합물에서의 d-오비탈과 리간드 오비탈의 에너지 준위를 그리고, 에너지 준위가 얼마인지 e_g 와 e_π 단위로 표시하라. 또 금속이온과 리간드로 서로 분리되어 있을 때에 비하여 착화합물을 형성할 때 낮아지는 에너지는 얼마인가? (관련된 오비탈들의 에너지 준위를 모두 그리고 상관관계도 표시하라.) (리간드의 σ -donor(σ -주개) 오비탈과 π -acceptor 오비탈을 모두 고려해야 함)



(j) 다음 그림은 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 의 결합을 Ligand Field Theory로 설명할 때 사용하는 분자궤도함수의 에너지 준위도이다.



$e_g(\sigma)$, $a_{1g}(\sigma^*)$ 오비탈의 모양을 각각 그려라.



(k) 자유 Fe 이온($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 착이온에 있는 Fe 이온과 같은 산화수의 자유 Fe 이온)에 대하여 답하라.

모든 항 기호 중에서 L (total angular momentum) 값이 가장 큰 항의 항 기호는? (J 포함하지 말고 기호를 표시할 것)	^1I
L 값이 가장 큰 항의 항 기호에 포함된 microstate의 개수	13
바닥 상태 항 기호 (J 불포함)	^5D
바닥 상태 항 기호에 포함된 microstate의 수	25

(l) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 착이온에 대하여 답하라.

바닥 상태 항 기호	$^1\text{A}_{1g}$
바닥 상태의 d 전자 배치를 그려라.	
바닥 상태 항 기호에 포함된 microstate의 수	1
바닥 상태와 스핀 다중도가 같은 들뜬 상태 항을 모두 써라.	정답: $^1\text{T}_{1g}$, $^1\text{T}_{2g}$, $^1\text{E}_g$, $^1\text{A}_{2g}(\text{I})$, $^1\text{A}_{2g}(\text{F})$ 주어진 TB도표로는 $^1\text{T}_{1g}$, $^1\text{T}_{2g}$, $^1\text{T}_{2g}$, $^1\text{E}_g$, $^1\text{A}_{2g}$ 로 파악될 수 밖에 없으므로 $[^1\text{T}_{1g}$, $^1\text{T}_{2g}$, $^1\text{T}_{2g}$, $^1\text{E}_g$, $^1\text{A}_{2g}]$ 와 $[^1\text{T}_{1g}$, $^1\text{T}_{2g}$, $^1\text{E}_g$, $^1\text{A}_{2g}]$ 도 정답 처리함

(m) 바닥 상태와 첫 번째 들뜬 상태의 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 착이온에서는 Jahn-Teller Effect 가 일어나겠는지 각각 답을 하고 그 이유를 설명하라.

답	바닥 상태	Jahn-Teller 효과 없음	들뜬 상태	Jahn-Teller 효과 있음
	바닥 상태와 첫 번째 들뜬 상태의 전자 배치는 아래 그림과 같다.			
	바닥 상태에서는, 세 t_{2g} 오비탈에 전자가 모두 두 개씩 같은 배치를 하고 있고, 두 e_g 오비탈에는 모두 전자가 배치되어 있지 않다. 따라서 Jahn-Teller 효과가 일어나지 않는다.			
	그러나 첫 번째 들뜬 상태에서는, 세 t_{2g} 오비탈에서의 전자 배치가 모두 같지는 않으며, 또한 두 e_g 오비탈에서도 서로 전자 배치가 다르다. 따라서 Jahn-Teller 효과가 일어난다.			

2. (20점) First-row transition metal(M) 중 다음을 만족하는 금속(M)은? (하나 이상의 M이 있을 수 있다.)

조건	금속(M)
하나의 홀전자(unpaired electron)를 가지고 있는 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Ti [Zn(H ₂ O) ₆] ³⁺ 의 Zn ³⁺ 는 d ⁹ 전자를 가지고 있어 하나의 홀전자를 가지고 있는 것으로 생각될 수 있으나, [Zn(H ₂ O) ₆] ³⁺ 는 그 존재가 알려진 바가 없음
$[\text{MBr}_4]^-$ 중 가장 많은 홀전자(unpaired electron)를 가지고 있는 것	Fe
반 자 기 성 (diamagnetic) $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$	Co
$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 중 LFSE = $-0.6\Delta_o$ 인 것	Mn

3. (10+20+10=40점) Ti(II) 화합물은 그리 많이 합성되지도 않았고 UV/VIS 흡수 분광법 (optical spectroscopy)을 사용하여 많이 연구되지도 않았다. 그러나 TiCl_2 를 molten aluminum chloride에 녹이면 6배위 octahedral의 TiCl_6^{4-} 가 형성되는 것으로 생각되고 있다. 이때 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 얻으면 $\nu_1 = 7600 \text{ cm}^{-1}$ 와 $\nu_2 = 14500 \text{ cm}^{-1}$ 에서 두 개의 흡수선이 보인다.

(a) 주어진 Tanabe-Sugano diagram을 보고 ν_1 , ν_2 는 어떤 전이에 대한 것인지 써라.

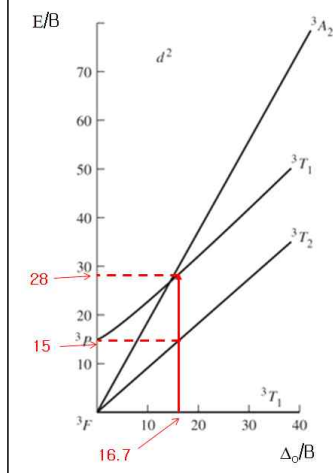
ν_1	$(d^2) \quad {}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$
ν_2	${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ 그림에서 Δ_o/B 위치를 정확히 알기 어려우므로 ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ 도 정답 처리함

(b) TiCl_6^{4-} 에 대하여 Δ_o 와 B 값을 구하라.

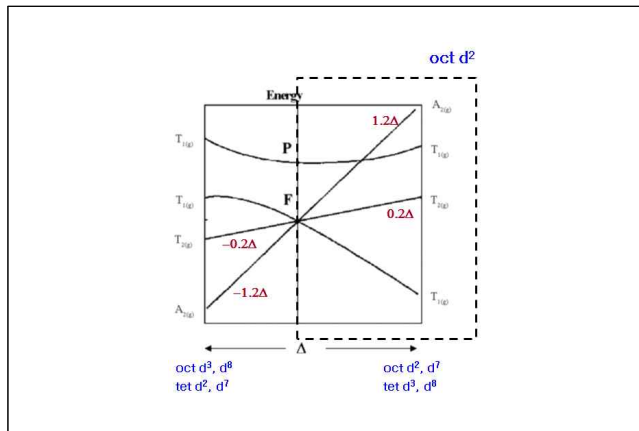
$\nu_2/\nu_1 = 14500/7600 = 1.91$
TB 도표에서 $\Delta_o/B = 16.7$ 일 때 $\nu_2/\nu_1 = 1.91$.
 $\Delta_o/B = 16.7$ 에서
 $\nu_1 = 7600 \text{ cm}^{-1} = E_{\nu_1} \Rightarrow E_{\nu_1}/B = 15$
 $\Rightarrow B = E_{\nu_1}/15 = 7600 \text{ cm}^{-1}/15 = 507 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_2 = 14500 \text{ cm}^{-1} = E_{\nu_2} \Rightarrow E_{\nu_2}/B = 28$
 $\Rightarrow B = E_{\nu_2}/28 = 14500 \text{ cm}^{-1}/28 = 518 \text{ cm}^{-1}$
따라서 $B \approx 510 \text{ cm}^{-1}$
 $\Delta_o/B = 16.7 \Rightarrow \Delta_o = 16.7 B \approx 8520 \text{ cm}^{-1}$

만일 ν_2 에 대한 전이를 ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ 로 하였을 경우
 $\Delta_o = \nu_2 - \nu_1 = 14500 - 7600 \text{ cm}^{-1} = 6900 \text{ cm}^{-1}$
 $\Delta_o/B = 16.7 \Rightarrow B = \Delta_o/16.7 \approx 410 \text{ cm}^{-1}$

<참고>

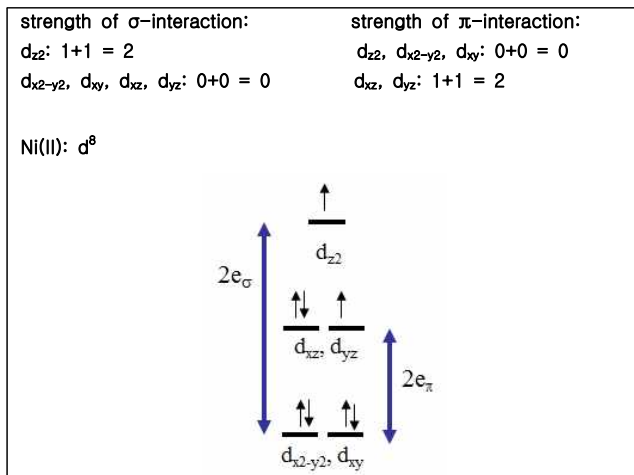


(c) 위에서 사용한 Tanabe-Sugano diagram에 나와 있는 ${}^3T_{1g}(F)$, ${}^3T_{2g}$, ${}^3A_{2g}$, ${}^3T_{1g}(P)$ 는 electron configuration (전자 배치) 이 각각 $t_{2g}^2 e_g^1$, $e_g^2 t_{2g}^1$ 이다. 이를 바탕으로 full Orgel Diagram을 가능한 정확히, 자세히 그려라.

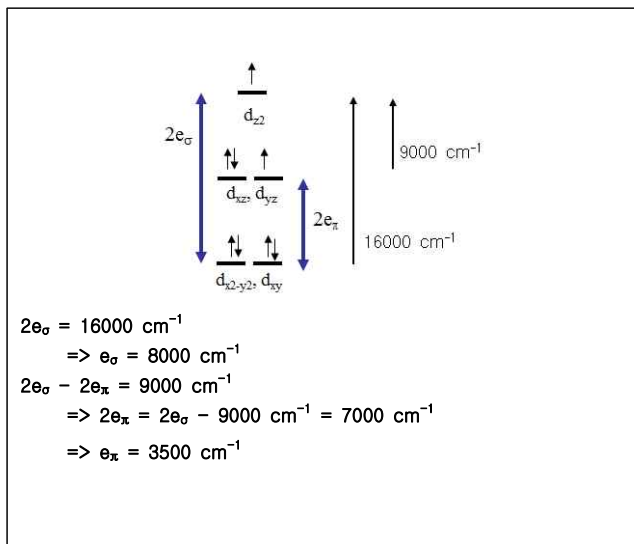


4. (10+10=20점) Linear NiO_2^{2-} 착이온의 흡수 스펙트럼을 보면 d-d 전이의 흡수선이 9000 cm^{-1} , 16000 cm^{-1} 에서 보인다.

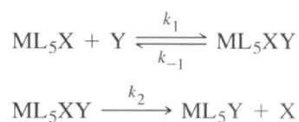
(a) 각 결합 모델을 이용하여 위 착이온에서 d-오비탈 갈라짐이 어떻게 되는지 그려라.(d-오비탈 만) (O^{2-} 는 파이-주개 리간드)



(b) e_σ , e_π 값을 계산하여라.(cm^{-1} 단위)



5. (20점) 팔면체 배위화합물의 리간드 치환반응 중 associative mechanism은 다음과 같다. steady-state approximation을 이용하여 associative mechanism의 반응 속도를 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

6. (20점) 다음 표는 $[\text{Ru(III)(EDTA)(H}_2\text{O)}]^-$ 와 $[\text{Ru(II)(EDTA)(H}_2\text{O)}]^{2-}$ 의 리간드 치환 반응(물을 리간드로 치환)에 대한 여러 데이터이다. 아래의 반응들에서 반응 중간체는 검출되지 않는다.

TABLE 12.6 Rate Constants for $[\text{Ru(III)(EDTA)(H}_2\text{O)}]^-$ Substitution

Ligand	$k_1 (M^{-1} s^{-1})$	$\Delta H^\ddagger (kJ mol^{-1})$	$\Delta S^\ddagger (J mol^{-1} K^{-1})$
Pyrazine	$20,000 \pm 1,000$	5.7 ± 0.5	-20 ± 3
Isonicotinamide	$8,300 \pm 600$	6.6 ± 0.5	-19 ± 3
Pyridine	$6,300 \pm 500$		
Imidazole	$1,860 \pm 100$		
SCN^-	270 ± 20	8.9 ± 0.5	-18 ± 3
CH_3CN	30 ± 7	8.3 ± 0.5	-24 ± 4

TABLE 12.7 Rate Constants for $[\text{Ru(II)(EDTA)(H}_2\text{O)}]^{2-}$ Substitution

Ligand	$k_1 (M^{-1} s^{-1})$
Isonicotinamide	30 ± 15
CH_3CN	13 ± 1
SCN^-	2.7 ± 0.2

$[\text{Ru(III)(EDTA)(H}_2\text{O)}]^-$ 와 $[\text{Ru(II)(EDTA)(H}_2\text{O)}]^{2-}$ 의 치환 반응은 각각 associative, dissociative, associative interchange, dissociative interchange mechanism 중 어느 쪽에 더 가깝겠는지 선택하고 그 이유를 자세히 설명하시오,

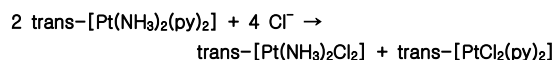
$[\text{Ru(III)(EDTA)(H}_2\text{O)}]^-$

반응 중간체가 검출되지 않았으므로 위 착물의 치환 반응은 interchange mechanism을 따를 것으로 예상된다. 또한 치환 반응의 속도 상수 k_1 값이 치환하는 리간드에 따라 크게 다르고, 치환하는 리간드의 종류에 상관없이 entropy of activation(활성 엔트로피)가 모두 음의 값을 가지는 것으로 보아 associative 쪽에 가까운 mechanism일 것으로 예상된다. 따라서 종합적으로 $[\text{Ru(III)(EDTA)(H}_2\text{O)}]^-$ 의 물 분자 치환 반응은 associative interchange mechanism을 따를 것으로 예상된다.

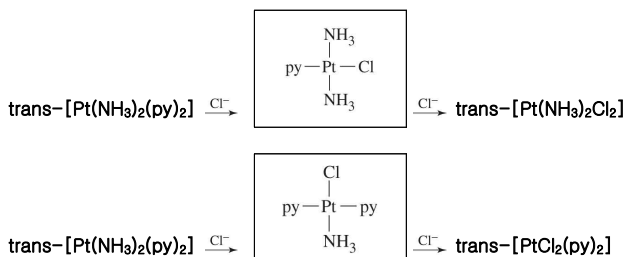
$[\text{Ru(II)(EDTA)(H}_2\text{O)}]^{2-}$

반응 중간체가 검출되지 않았으므로 위 착물의 치환 반응은 interchange mechanism을 따를 것으로 예상된다. 또한 치환 반응의 속도 상수 k_1 값이 치환하는 리간드에 상관없이 거의 같은 것으로 보아 dissociative 쪽에 가까운 mechanism일 것으로 예상된다. 따라서 종합적으로 $[\text{Ru(II)(EDTA)(H}_2\text{O)}]^{2-}$ 의 물 분자 치환 반응은 dissociative interchange mechanism을 따를 것으로 예상된다.

7. (10+10=20점) $\text{trans-}[\text{Pt(NH}_3)_2(\text{py})_2]$ 에 Cl^- 를 첨가하였더니 $\text{trans-}[\text{Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 와 $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{py})_2]$ 가 비슷한 정도로 만들어졌다.



(a) $\text{trans-}[\text{Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 와 $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{py})_2]$ 가 만들어지는 단계를 그리시오.



(b) NH_3 , py, Cl^- 사이에 trans effect 크기의 정도를 비교하시오,



표 10.10 각 겹침 변수: σ 상호작용

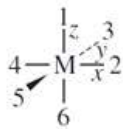
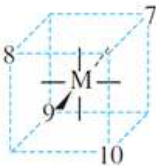
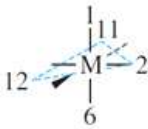
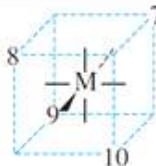
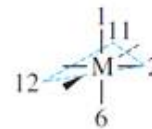
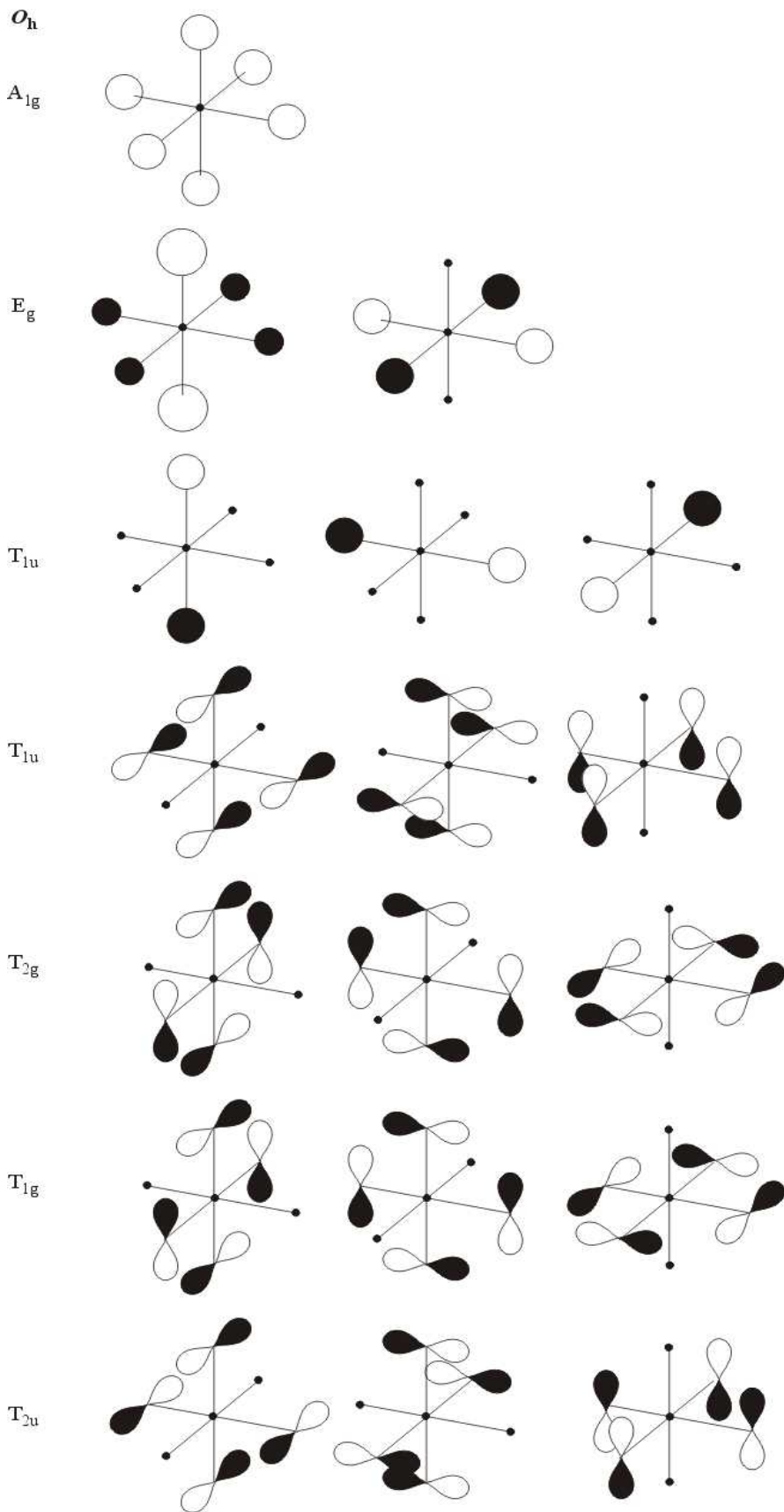
정팔면체 위치	정사면체 위치	삼각쌍뿔 위치						
								
기하학적 구조의 리간드 위치			금속 d 궤도함수의 σ 상호작용(e_σ 단위로 표시)					
배위수(CN)	모양	위치	리간드 위치	z^2	x^2-y^2	xy	xz	yz
2	선형(linear)	1, 6	1	1	0	0	0	0
3	삼각형(trigonal)	2, 11, 12	2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
3	T 모양	1, 3, 5	3	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	정사면체(tetrahedral)	7, 8, 9, 10	4	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	평면사각형(square planar)	2, 3, 4, 5	5	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
5	삼각쌍뿔(trigonal bipyramidal)	1, 2, 6, 11, 12	6	1	0	0	0	0
5	사각 피라미드(square pyramidal)	1, 2, 3, 4, 5	7	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
6	정팔면체(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

표 10.11 각 겹침 변수: π 상호작용

정팔면체 위치			정사면체 위치			삼각쌍뿔 위치		
								
기하학적 구조의 리간드 위치			금속 d 궤도함수의 π 상호작용(e_σ 단위로 표시)					
배위수(CN)	모양	위치	리간드 위치	z^2	x^2-y^2	xy	xz	yz
2	선형(linear)	1, 6	1	0	0	0	1	1
3	삼각형(trigonal)	2, 11, 12	2	0	0	1	1	0
3	T 모양	1, 3, 5	3	0	0	1	0	1
4	정사면체(tetrahedral)	7, 8, 9, 10	4	0	0	1	1	0
4	평면사각형(square planar)	2, 3, 4, 5	5	0	0	1	0	1
5	삼각쌍뿔(trigonal bipyramidal)	1, 2, 6, 11, 12	6	0	0	0	1	1
5	사각 피라미드(square pyramidal)	1, 2, 3, 4, 5	7	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
6	정팔면체(octahedral)	1, 2, 3, 4, 5, 6	8	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
			9	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
			10	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
			11	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$
12	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$			



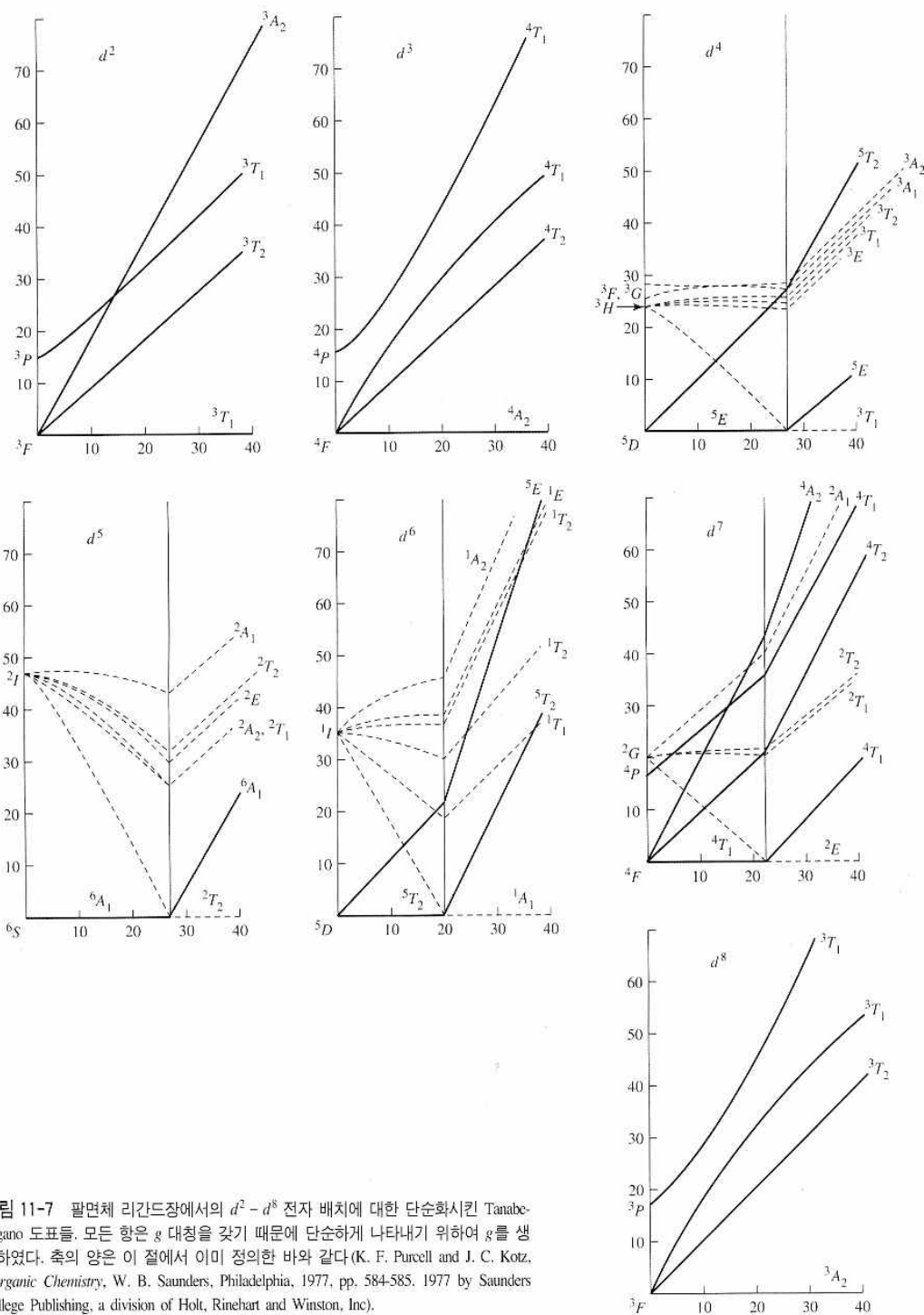


그림 11-7 팔면체 리간드장에서의 $d^2 - d^8$ 전자 배치에 대한 단순화시킨 Tanabe-Sugano 도표들. 모든 항은 g 대칭을 갖기 때문에 단순히 나타내기 위하여 g 를 생략하였다. 축의 양은 이 절에서 이미 정의한 바와 같다(K. F. Purcell and J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, W. B. Saunders, Philadelphia, 1977, pp. 584-585, 1977 by Saunders College Publishing, a division of Holt, Rinehart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

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)	(xy, xz, yz)
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1		
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		