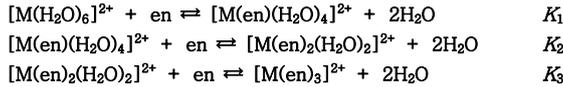


학번 _____ 이름 _____

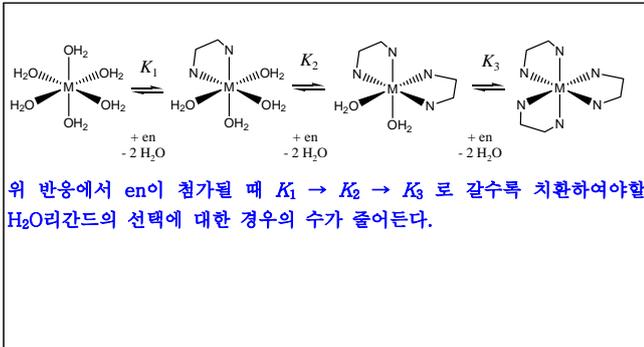
- 시험시간 7:00 - 9:30PM
- 학생들 사이의 계산기 교환은 허락하지 않음.
- 휴대전화의 전원은 무조건 끌 것. 감독관의 눈에 전화기가 보이면 이유 여부를 막론하고 부정행위로 간주 함.
- 답은 주어진 네모 안에 적을 것. 빈 공간에는 풀이 과정을 적을 것. 빈 공간의 크기와 풀이 과정의 길이는 상관 관계가 없음.
- 문항수: 10, 쪽수: 6 (문제지 5 + 별지 1), 만점: 262점

1. (10+3+10=23점) Ethylenediamine (en)과 Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 사이에서 일어나는 반응의 평형상수 값(K)은 다음과 같다. (M = Co, Ni, Cu)



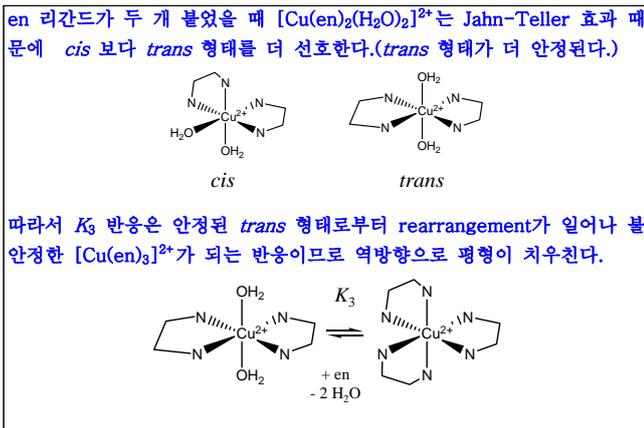
ion	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$
Co^{2+}	5.89	4.83	3.10
Ni^{2+}	7.52	6.28	4.26
Cu^{2+}	10.55	9.05	-1.0

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

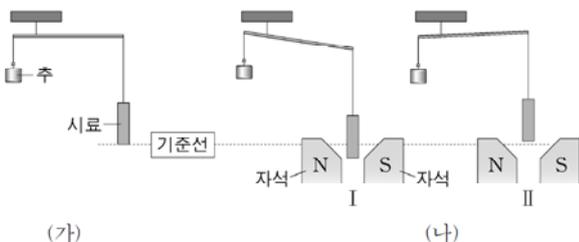


(b) Cu^{2+} 에서 K_3 반응은 평형이 정방향 또는 역방향 중 어느 쪽으로 치우쳐 있는가? 역방향

(c) (b)의 결과와 같이 관찰되는 이유를 설명하라.



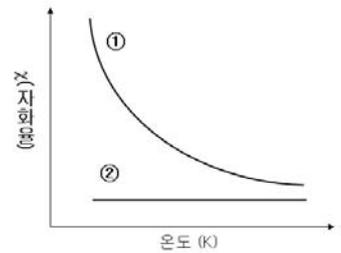
2. (5+4+8+10=27점) 아래 그림 (가)는 시료와 추로 저울의 균형을 맞춘 것을, (나)는 (가)의 시료 근처에 자기장을 걸었을 때, 관찰되는 현상 I 또는 II를 나타낸 것이다.



아래 표는 시료에 따른 (나)의 현상이다.

시료	(나)의 현상	시료	(나)의 현상
$\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$	I	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	II

옆의 그림은 $\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$ 와 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 에 대하여 온도에 따른 자화율(magnetic susceptibility)을 측정 한 자료이다.



(a) 시료에 따른 자기적 성질, 자화율이 모두 맞는 것은?(객관식. 7~8 중 정답에 동그라미)

	$\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$		$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	
	자기적 성질	자화율	자기적 성질	자화율
<input checked="" type="checkbox"/>	상자기성	①	반자기성	②
<input type="checkbox"/>	상자기성	②	반자기성	①
<input type="checkbox"/>	반자기성	①	상자기성	②
<input type="checkbox"/>	반자기성	②	상자기성	①

(b) $\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$ 와 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 에서 Ni의 산화수(n)는 같다. 산화수와 d-전자의 개수는?

산화수	+2	d-전자 개수	8
-----	----	---------	---

(c) $\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$ 과 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 의 배위결합과 자기적 성질을 원자가결합이론 (Valence Bond Theory)으로 설명할 때, 각 화합물에서 Ni에 형성되는 혼성오비탈 이름은? 그리고 각 착이온의 배위구조는?

화합물	$\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$
혼성오비탈	sp^3	dsp^2
배위구조	사면체	사각평면

(d) $\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$ 과 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 의 자기적 성질을 결정장이론(Crystal Field Theory)으로 설명할 때, 각 화합물에서 Ni의 d-오비탈 갈라짐을 자세히 그리고(drawing) 전자배치를 화살표로 표시하라.

화합물	$\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$
d-오비탈 갈라짐과 전자배치		

3. (20+10=30점) NiO₂²⁻ (high-spin complex)의 흡수 스펙트럼은 d-d 전이와 관련된 두 개의 흡수선을 9,000 cm⁻¹ 와 16,000cm⁻¹ 에 가지고 있다.(Ni의 배위구조는 선형(linear)이다. O²⁻는 π-donor 리간드이다.)
 (a) 각 격침 모델(angular overlap model)을 이용하여 d-orbital의 갈라짐을 예측하라.(에너지 준위도를 그리고 그림 위에 전자 배치를 그려 넣어라)
 (b) 두 흡수선은 어디에서 어디로의 전이인지 (a)의 그림에 표시하라. (가능한 전이는 세 개이다. 그런데 가장 낮은 orbital에서 중간 orbital로의 전이는 관측되지 않는다.)

오른쪽 표에서 ligand position은 1, 6

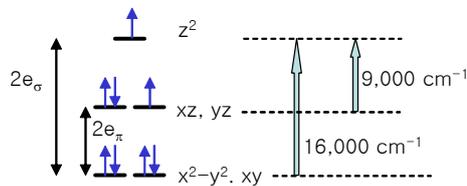
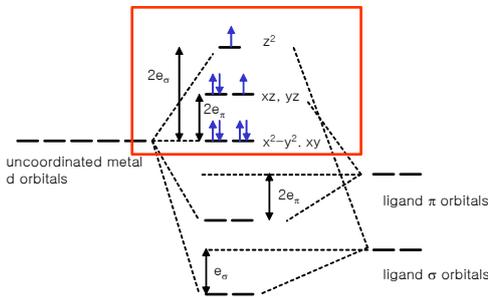
d orbital의 각 격침 상호작용

d orbital	e _o	e _π	total
z ²	2	0	2e _o
x ² -y ²	0	0	0
xy	0	0	0
xz	0	2	2e _π
yz	0	2	2e _π

ligand orbital의 각 격침 상호작용

ligand orbital	e _o	e _π	total
σ-donor 1	1	0	1e _o
σ-donor 6	1	0	1e _o
π-donor 1	0	2	2e _π
π-donor 6	0	2	2e _π

따라서 착물 orbital들의 에너지 준위도는



(c) e_o 와 e_π 를 계산하여라.

2e_o = 16,000 cm⁻¹ ∴ e_o = 8,000 cm⁻¹
 2e_π = 7,000 cm⁻¹ ∴ e_π = 3,500 cm⁻¹

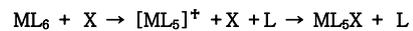
TABLE 10.10 Angular Overlap Parameters: Sigma Interactions

Octahedral Positions			Tetrahedral Positions			Trigonal Bipyramidal Positions		
Ligand Positions for Coordination Geometries			Sigma Interactions (in units of e _σ)					
CN	Shape	Positions	Ligand Position	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	1/4	3/4	0	0	0
3	T shape	1, 3, 5	3	1/4	3/4	0	0	0
4	Tetrahedral	7, 8, 9, 10	4	1/4	3/4	0	0	0
4	Square planar	2, 3, 4, 5	5	1/4	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	1/3	1/3	1/3
6	Octahedral	1, 2, 3, 4, 5, 6	8	0	0	1/3	1/3	1/3
			9	0	0	1/3	1/3	1/3
			10	0	0	1/3	1/3	1/3
			11	1/4	3/16	9/16	0	0
			12	1/4	3/16	9/16	0	0

TABLE 10.11 Angular Overlap Parameters: Pi Interactions

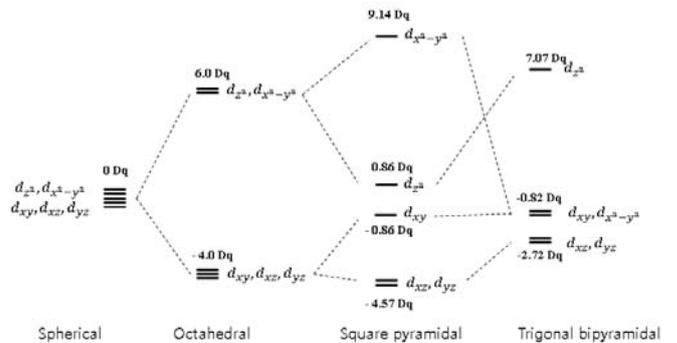
Octahedral Positions			Tetrahedral Positions			Trigonal Bipyramidal Positions		
Ligand Positions for Coordination Geometries			Pi Interactions (in units of e _π)					
CN	Shape	Positions	Ligand Position	z ²	x ² -y ²	xy	xz	yz
2	Linear	1, 6	1	0	0	0	1	1
3	Trigonal	2, 11, 12	2	0	0	1	1	0
3	T shape	1, 3, 5	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	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
6	Octahedral	1, 2, 3, 4, 5, 6	8	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
			9	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
			10	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
			11	0	3/4	1/4	1/4	3/4
			12	0	3/4	1/4	1/4	3/4

4. (5+8+5+9+6=33점) 많은 경우에 6배위 정팔면체 전이금속 착화합물의 리간드 치환반응(ligand substitution reaction)은 전이 상태에서 5배위 수가 되는 해리 메커니즘(dissociative mechanism)을 따른다.



그림은 각 결정장(crystal field)에서의 d-오비탈 에너지 준위를 Dq 단위로 표시한 것이다. (10 Dq = Δ_o)

(아래 그림이 잘 보이지 않을 경우, 별지 참조)



(a) 위의 ML₆ 착화합물에서 금속이 저스핀(low-spin) d⁶ 전자배치를 한다면 리간드장 안정화에너지(ligand field stabilization energy, LFSE)는 얼마인가?(Dq 단위)

LFSE = -4.0 Dq x 6 = -24 Dq

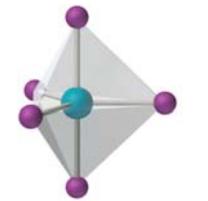
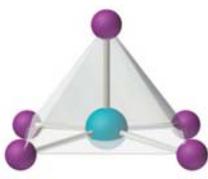
(b) 전이 상태([ML₆]⁺)에서 가질 수 있는 두 가지 가능한 구조를 그리고, 각 구조의 이름과 구조가 속한 점군(point group)을 쓰고 그 점군에 해당하는 지표표(character table)를 선택하라.

①

	E	2C ₃	3C ₂	σ _h	2S ₃	3σ _v		
A ₁ '	1	1	1	1	1	1		x ² + y ² , z ²
A ₂ '	1	1	-1	1	1	-1	R _z	(x, y)
E'	2	-1	0	2	-1	0		(x ² - y ² , xy)
A ₁ "	1	1	1	-1	-1	-1		z
A ₂ "	1	1	-1	-1	-1	1	(R _x , R _y)	(xz, yz)
E"	2	-1	0	-2	1	0		

②

	E	2C ₄	C ₂	2σ _v	2σ _d		
A ₁	1	1	1	1	1	z	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)

구조의 그림	구조의 이름	점군	지표표 (①, ② 중 선택)
	삼각쌍뿔 (trigonal bipyramid)	D _{3h}	①
	사각뿔 (square pyramid)	C _{4v}	②

(c) (b)의 두 가지 구조에 대하여 각 결정장(crystal field)에서 d-오비탈의 에너지 준위도를 그리고, 주어진 지표표와 에너지준위도를 참조하여 그림에 각 오비탈의 정확한(공식) 이름을 쓰시오.

구조의 이름	삼각쌍뿔 (trigonal bipyramid)	사각뿔 (square pyramid)
d-오비탈 에너지 준위도	$a_1' (d_{z^2})$ $e' (d_{xy}, d_{x^2-y^2})$ $e'' (d_{xz}, d_{yz})$	$b_1 (d_{x^2-y^2})$ $a_1 (d_{z^2})$ $b_2 (d_{xy})$ $e (d_{xz}, d_{yz})$

(d) (b)의 두 구조에 대하여 각각 LFSE는 얼마인가 계산하시오. 이로부터 팔면체 ML₆에서 해리 메커니즘을 따라 (b)의 두 전이 상태로 될 때 각각 ligand field activation energy (LFAE)는 얼마인지 구하시오. LFAE 만을 고려하였을 때, 해리 메커니즘에서는 (b)의 두 구조 중 어느 것을 선호하겠는지 답하고 설명하시오.

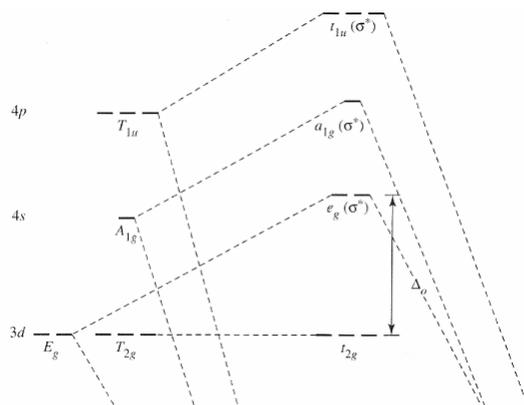
구조의 이름	삼각쌍뿔 (trigonal bipyramid)	사각뿔 (square pyramid)
LFSE (Dq)	-2.72 Dq x 4 - 0.82 Dq x 2 = -12.52 Dq	-4.57 Dq x 4 - 0.86 Dq x 2 = -20 Dq

LFAE (Dq)	-12.52 Dq - (-24 Dq) = 11.48 Dq	-20 Dq - (-24 Dq) = 4 Dq
전이상태에서 선호하는 구조와 그 이유	팔면체 ML ₆ 에서 삼각쌍뿔 ML ₆ 로 활성화(activation)되는 데는 11.48 Dq의 에너지가 필요하고, 사각뿔 ML ₆ 로 활성화되는 데는 4 Dq의 에너지가 필요하다. 따라서 활성화 에너지가 작은 사각뿔 을 선호할 것이다	

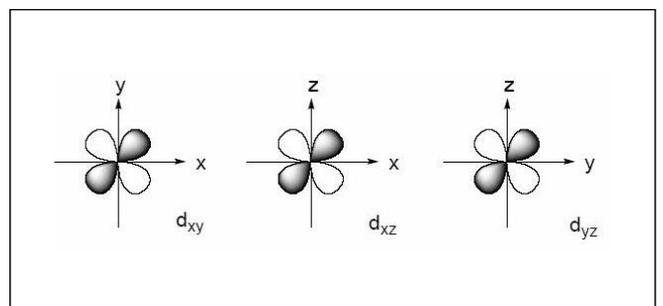
(e) (b)의 각 구조 대하여 magnetic moment를 구하여라. (μ_B 단위로, μ = 2√S(S+1) μ_B, μ_B는 Bohr magneton)

구조의 이름	삼각쌍뿔 (trigonal bipyramid)	사각뿔 (square pyramid)
magnetic moment (μ _B)	S = 1 μ = 2√2 μ _B	S = 0 μ = 0

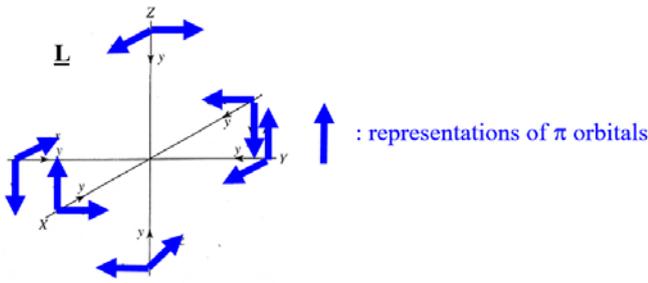
5. (10+10+15=35점) 아래 그림은 6배위 정팔면체 배위구조의 착화합물(ML₆)에서 σ- interaction 만 고려하였을 때 분자궤도함수의 에너지 준위를 나타낸 것이다.(일부분만 보여주고 있다.)



(a) t_{2g} 오비탈의 모양을 그려라.(3개)



(b) ML₆에서 금속과 리간드 사이의 π-interaction을 알아보려고 한다. 리간드의 π-오비탈 12개를 아래와 같이 화살표로 표시하였을 때, 이에 대한 가약표현(Γ_π)은 Γ_π = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u} 이다. Γ_π의 지표값을 아래 표에 적어라.



O _h	E	8C ₃	6C ₂	6C ₄	3C ₂ (= C ₄ ²)	i	6S ₄	8S ₆	3σ _h	6σ _d
Γ _π	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0

(c) 리간드 L이 π-donor 또는 π-acceptor 리간드 일 때 각각 Δ_o 가 위 그림과 비교하여 어떻게 변하는지 설명하라.

π-donor 일 경우,
 리간드의 π-donor orbital 12개는 group orbital t_{1g}, t_{2g}, t_{1u}, t_{2u}가 된다. 이들 중 group orbital t_{2g}는 σ-interaction만 있을 때 형성된 nonbonding MO t_{2g}와 상호작용하여 최종적으로 bonding t_{2g}와 antibonding t_{2g}* MO를 형성한다. π-donor orbital은 에너지 준위가 nonbonding MO t_{2g}보다 낮기 때문에, π-donor orbital에 차있던 전자는 최종적으로 bonding t_{2g} 그리고 nonbonding t_{1g}, t_{1u}, t_{2u}에 들어가고 d-전자는 t_{2g}*와 e_g(σ*)에 들어간다. 따라서 Δ_o는 σ- interaction만 있을 때보다 작아진다.

π-acceptor 일 경우,
 리간드의 π-acceptor orbital 12개는 group orbital t_{1g}, t_{2g}, t_{1u}, t_{2u}가 된다. 이들 중 group orbital t_{2g}는 σ-interaction만 있을 때 형성된 nonbonding MO t_{2g}와 상호작용하여 최종적으로 bonding t_{2g}와 antibonding t_{2g}* MO를 형성한다. π-acceptor orbital은 에너지 준위가 nonbonding MO t_{2g}보다 높기 때문에, d-전자는 최종적으로 형성된 bonding t_{2g}와 e_g(σ*) 오비탈에 들어간다. 따라서 Δ_o는 σ- interaction만 있을 때보다 커진다.

6. (34점) 다음에 대하여 바닥상태 항기호를 써라.(별지 Tanabe-Sugano 도표 참조)

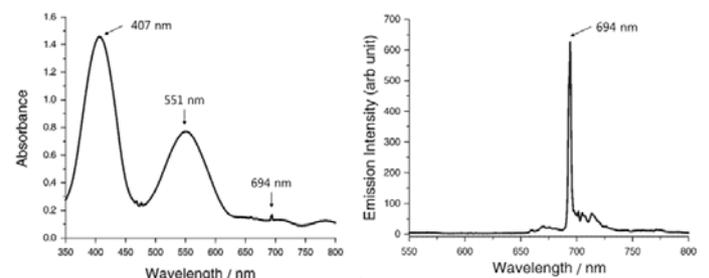
	Free Ions	Octahedral Complexes	Tetrahedral Complexes
Cu ²⁺	² D	² E _g	² T ₂
V ³⁺	³ F	³ T _{1g}	³ A ₂
Cr ³⁺	⁴ F	⁴ A _{2g}	⁴ T ₁
Mn ²⁺	⁶ S	high-spin ⁶ A _{1g} low-spin ² T _{2g}	⁶ A ₁
Fe ²⁺	⁵ D	⁵ T _{2g} ¹ A _{1g}	⁵ E
Ni ²⁺	³ F	³ A _{2g}	³ T ₁

7. (10점) O_h symmetry를 가지고 있는 착화합물이 다음의 전자 배치를 할 때 A, E, T 중 어느 state에 해당하는지 써라.

t _{2g} ⁴ e _g ²	T	t _{2g} ⁶	A
t _{2g} ³ e _g ³	E	t _{2g} ⁵	T
e _g	E		

8. (5+10+10+10=35점) 루비(Ruby)는 알루미늄(Al₂O₃)의 Al³⁺ 자리에 Cr³⁺가 결점으로 들어가 있는 보석이다. 루비는 빨간색으로 보이는데 보통

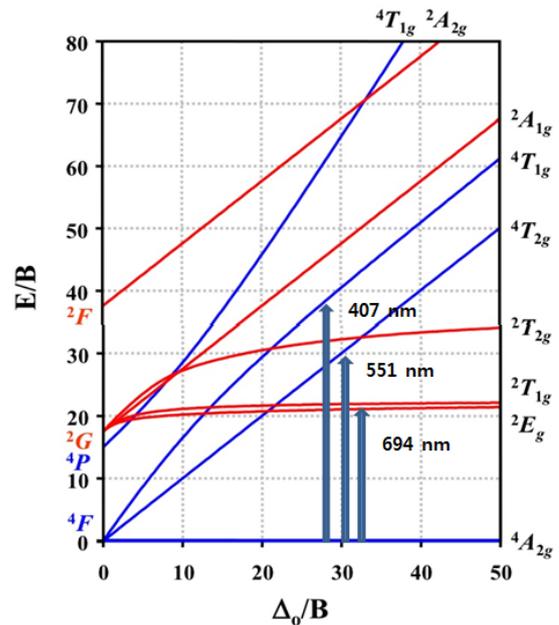
물감처럼 빨간색으로 보이는 것뿐만 아니라, 자세히 보면 Ruby에서 빨간색의 빛이 방출되어 나오는 것을 볼 수 있어서 아름답게 보인다. 또한 루비는 루비 레이저의 소재로도 쓰인다. 다음 그림은 루비의 흡수스펙트럼과 방출스펙트럼으로 스펙트럼은 Cr³⁺ 때문에 발생한다.



루비(Ruby)의 흡수(absorption)스펙트럼

루비(Ruby)의 방출(emission)스펙트럼 (pump = 407 nm)

(a) 흡수스펙트럼에 있는 407, 551, 694 nm 흡수선은 각각 어느 항에서 어느 항으로의 전이에 해당하는지 아래 Tanabe-Sugano diagram에 화살표로 표시하라.



407 nm (⁴A_{2g} → ⁴T_{1g})
 551 nm (⁴A_{2g} → ⁴T_{2g})
 694 nm (⁴A_{2g} → ²E_g)

(b) 694 nm 흡수선은 407, 551 nm 흡수선에 비해 신호세기가 매우 약하다. 그 이유는 무엇인가?

694 nm 흡수선은 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ 전이에 해당한다. 이 전이는 spin-forbidden 전이이기 때문에 흡광계수가 매우 작다.

(${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ 전이로 써도 정답 처리. 이 경우 아래 (d) 문항은 이에 따라 2E_g 대신 ${}^2T_{1g}$ 로 일관성 있게 작성해야 함)

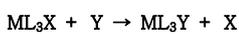
(c) 루비에서 Cr^{3+} 의 리간드장갈라짐에너지(Δ_o)는 cm^{-1} 단위로 얼마인가?

$\Delta_o = 551 \text{ nm}$
 $\Delta_o = 1/\lambda = 1/(551 \times 10^{-9} \text{ m}) = 1.81 \times 10^6 \text{ m}^{-1} = 1.81 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$

(d) 위의 오른쪽그림에서 407 nm의 빛으로 루비를 여기(excited)시켰을 때 694 nm의 빛이 방출되는 mechanism을 에너지 준위도를 이용하여 설명하시오.

407 nm 빛으로 여기시키면 바닥상태(${}^4A_{2g}$) Cr^{3+} 는 들뜬상태 ${}^4T_{1g}$ 로 전이한다. ${}^4T_{1g}$ 상태에서 internal conversion(내부전환)에 의해 낮은 에너지 상태인 ${}^4T_{2g}$ 상태를 거친 후, internal crossing(계간전이)에 의해 2E_g 상태로 전이한다. 또는 ${}^4T_{1g}$ 상태에서 바로 internal crossing에 의해 2E_g 상태로 전이할 수도 있다. 2E_g 상태에서 바닥상태 ${}^4A_{2g}$ 로 돌아가면서 빛을 내어 놓는다.(인광, luminescence) 흡수스펙트럼에서 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ 전이에 해당하는 빛의 파장이 694 nm이므로, ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ 전이 때는 694 nm의 빛을 내놓는다.

9. (20점) 어떤 4배위 사각평면 착화합물에서 리간드 치환반응의 반응속도가 아래와 같았다. 이에 대하여 적당한 반응 mechanism을 제안하라.



$$rate = k_1[ML_3X] + k_2[ML_3X][Y]$$

반응속도가 $rate = k_1[ML_3X] + k_2[ML_3X][Y]$ 로 주어지므로 두 가지 mechanism이 동시에 작용할 것으로 예상된다.

$rate_1 = k_1[ML_3X]$ 에서 반응속도가 착화합물의 농도에 일차이므로 아래와 같이 solvent가 associative 하게 먼저 leaving group을 치환(느린 반응)하고 두 번째로 incoming ligand가 solvent를 치환(빠른 반응)하는 것을 예상할 수 있다. 이 경우 반응속도는 착화합물의 농도에 일차이다.

(b) Solvent-assisted substitution (k_1)

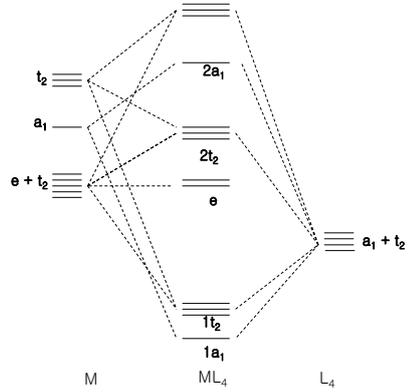
slow (and $[S] \gg [M]$) \rightarrow 1st order \rightarrow fast

$rate_2 = k_2[ML_3X][Y]$ 에서는 반응속도가 착화합물의 농도와 incoming ligand의 농도에 비례한다. 이 경우는 아래와 같이 incoming ligand가 associative 하게 leaving group을 치환하는 것을 예상할 수 있다.

(a) Direct substitution (k_2)

10. (15점) MnO_4^- 는 사면체 배위 구조를 가진다. MnO_4^- 의 흡수 스펙트럼을 관찰하면 $18,500 \text{ cm}^{-1}$ 와 $32,200 \text{ cm}^{-1}$ 에서 두 개의 강한 흡수선이 보인다.

다음은 4면체 착화합물에서의 MO 에너지 준위도이다.



MnO_4^- 의 두 흡수선으로부터 Δ_t 를 구하고, 그 근거를 설명하라

MnO_4^- 에서 Mn은 산화수가 7+ 이므로 d-전자가 없으므로 MnO_4^- 의 전자 배치는 아래와 같이 $(1a_1)^2(1t_2)^6$ 이다. 따라서 강한 흡수선 $18,500 \text{ cm}^{-1}$ 와 $32,200 \text{ cm}^{-1}$ 는 각각 $1t_2 \rightarrow e$ 와 $1t_2 \rightarrow 2t_2$ 의 LMCT(ligand to metal charge transfer)에 해당한다.

$\Delta_t = 32,200 \text{ cm}^{-1} - 18,500 \text{ cm}^{-1} = 13,700 \text{ cm}^{-1}$

(원 문제지에는 $1a_1$ 과 $1t_2$ 의 에너지 준위가 반대로 되어 있음. 두 흡수선이 LMCT에 해당하고 이로부터 Δ_t 를 구하는 과정을 보여주면 됨)