

학번 _____ 이름 _____

- 시험시간 6:00 - 8:30PM
- 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.
- 문항수: 15, 쪽수: 4
- 만점: 140점

1. (4점) 다음의 점군(point group)은?

화합물		
점군		
화합물		
점군		

2. (1+ 1+ 3+ 3+ 3+ 2+ 2+ 4=19점) CH₄에 대한 다음 질문에 답하시오.

(a) CH₄의 점군은?

(b) CH₄에는 모두 몇 개의 진동모드(vibrational mode)가 있는가?

(c) 아래 그림을 참고하여 CH₄의 전체 운동(15개의 축)에 대한 가약표현(reducible representation, Γ)을 구하시오.(각 원자의 축에서 원점은 원자의 중심에 있다.)

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
Γ	15					

(d) 위의 가약표현을 기약표현(irreducible representation)의 합으로 나타내시오.(밑줄에 숫자(계수)를 넣을 것)

$\Gamma = \underline{\quad} A_1 + \underline{\quad} E + \underline{\quad} T_1 + \underline{\quad} T_2$

(e) (d)에 있는 Γ에서 병진운동(translation)과 회전운동(rotation), 진동운동(vibration)에 대한 표현을 각각 기약표현의 합으로 나타내시오.

$\Gamma_{trans} =$	
$\Gamma_{rot} =$	
$\Gamma_{vib} =$	

(f) (e)의 Γ_{vib} 에서 IR-active한 진동모드와 Raman-active한 진동모드를 나타내는 표현을 각각 기약표현의 합으로 나타시오.

IR-active	Raman-active
$\Gamma_{vib(IR)} =$	$\Gamma_{vib(Raman)} =$

(g) CH₄의 IR 스펙트럼과 Raman 스펙트럼에는 각각 몇 개의 peak가 보이겠는가? (fundamental vibrational mode만 고려)

스펙트럼	IR	Raman
peak의 개수		

(h) 다음은 각각 C-H symmetric stretching과 asymmetric stretching 모드를 나타낸 것이다. 각각의 symmetry type은 무엇인가?(힌트: 축퇴도) 또 각각은 IR-active 인가?

진동 모드	Symmetric stretching	Asymmetric stretching
모양		
symmetry type		
IR active (yes, no)		

<참고: 지표표>

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)

3. (6점) 아래 그림은 2주기 동핵 2원자 분자(homonuclear diatomic molecule)에서 분자오비탈(MO)의 에너지 준위도의 일부분이다. O₂와 C₂ 분자의 전자 배치를 맞는 준위도에 화살표로 표시하고, 각각의 결합차수와 스핀양자수(S)를 쓰시오.

분자		
준위도		
결합차수		
스핀양자수(S)		

4. (4점) 다음의 빈칸을 채우시오. [광학이성질현상을 보이는 것은 이름에서

Δ , Λ 표시, (2-aminoethyl)phosphine = NCCPH2 (두 자리 리간드)]

이름	구조 또는 화학식
dichlorobis[(2-aminoethyl)phosphine]nickel(II) (all ligand <i>trans</i>)	구조 그림
	[PtCl ₄] ²⁻
diaquadiiododinitro-palladium(IV) (all ligand <i>trans</i>)	구조 그림

5. (4점) dichlorobis[(2-aminoethyl)phosphine]nickel(II)에는 입체이성질

체가 모두 개 있다. 이 중 광학이성질체는 모두 쌍 있다.

6. (4점) 아래는 d-오비탈이 사각평면장(square planar field)에서 갈라지는 형태를 결정장 이론(crystal field theory)에 바탕하여 그린 것이다. 맞는 것의 번호에 동그라미로 표시하고, 해당하는 d-오비탈 이름(atomic orbital 이름)을 순서대로 쓰시오.

	①	②	③	④	d-오비탈
E ↑					

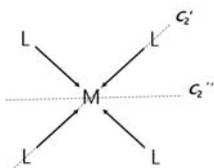
7. (1+3+4+3+4+4+4=23점) 배위(ML₄) 사각평면 금속 착화합물에 대하여 리간드장 이론(ligand field theory)을 이용하여 molecular orbital(MO)들의 에너지 준위도를 그리려 한다. (L은 σ -donor orbital)

(a) 4배위(ML₄) 사각평면 금속 착화합물의 점군은?

(b) ML₄의 중앙에 위치한 금속에서 3d, 4s, 4p orbital의 symmetry type은?

오비탈	3d _{z²}	3d _{x²-y²}	3d _{xy}	3d _{yz}	3d _{xz}
Symmetry Type					
오비탈	4s	4p _x	4p _y	4p _z	
Symmetry Type					

(c) 4개의 σ -donor orbital들을 아래와 같이 화살표로 표시하였다. 4개의 σ -donor orbital에 대한 가약 표현(Γ , reducible representation)은?



	E	2C ₄	C ₂	2C ₂ '	2C ₂ ''	i	2S ₄	σ_h	2 σ_v	2 σ_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	R _z
B _{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy
E _g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R _x , R _y)
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A _{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B _{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B _{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E _u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

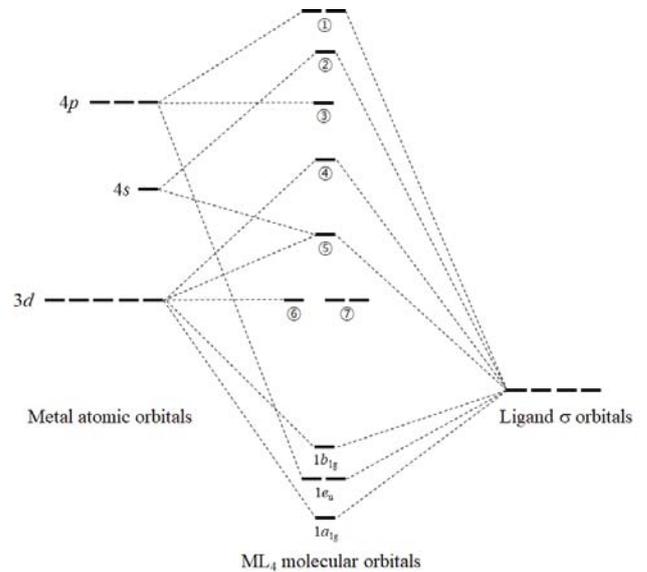
	E	C ₄	C ₂	C ₂ '	C ₂ ''
Γ	4				
	i	S ₄	σ_h	σ_v	σ_d
Γ					

(d) (c)의 가약표현을 기약표현(irreducible representation)의 합으로 나타시오.

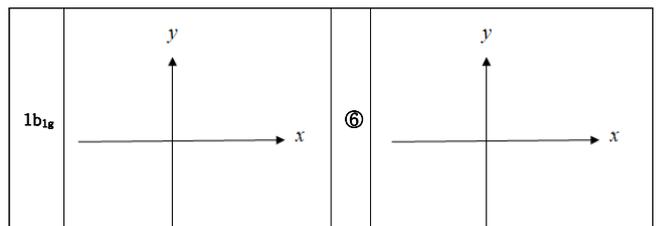
Γ	

(e) 아래 그림은 위 착화합물의 MO들의 에너지 준위도이다. 그림에서 ④, ⑤, ⑥, ⑦ 오비탈은, d-오비탈이 4배위 사각평면 리간드장(ligand field)에서 갈라지는 형태를 타나낸 것에 해당한다. 위 (b)~(d)의 결과와 그림의 상관관계(점선)을 바탕으로 ④, ⑤, ⑥, ⑦ 오비탈의 이름(MO 이름)이 무엇인지 쓰시오.

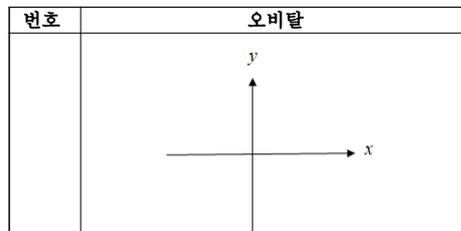
오비탈 이름	④	⑤	⑥	⑦



(f) 다음 오비탈의 모양을 그리시오.



(g) d⁸ 전자를 가지고 있는 ML₄ 착화합물에서의 LUMO에 해당하는 번호를 적고 오비탈 모양을 그리시오.



8. (10점) 아래 그림은 π -acceptor ligand를 가진 4배위(ML_4) 사각평면 금속 착화합물에 대하여 각적침모델(angular overlap model)을 이용하여 도출한 ML_4 오비탈의 에너지 준위도이다. ①~⑥의 에너지 차이와 ①~④의 d-오비탈 이름(atomic orbital 이름)을 쓰시오.(주의: 에너지는 단위(e_σ, e_π)도 함께 적을 것)

에너지 차이	①	②	③	④	⑤	⑥
d-오비탈 이름	①	②	③	④	⑤	⑥

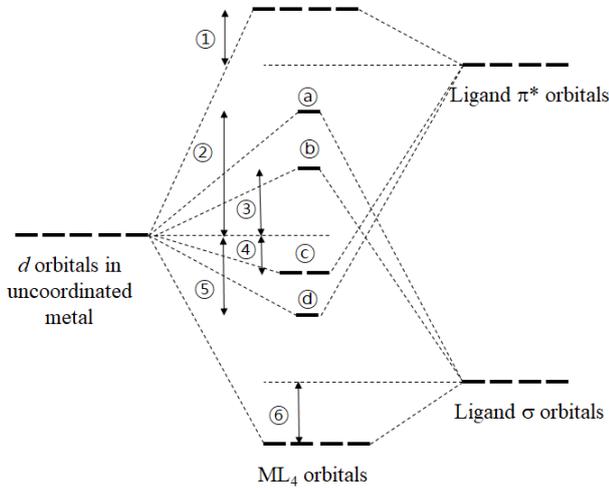


TABLE 10.10 Angular Overlap Parameters: Sigma Interactions

Octahedral Positions			Tetrahedral Positions			Trigonal Bipyramidal Positions		
Ligand Positions for Coordination Geometries			Sigma Interactions (in units of e_σ) Metal d Orbital					
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	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	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	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
6	Octahedral	1, 2, 3, 4, 5, 6	8	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
			9	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
			10	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
			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 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) 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	$\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$
6	Octahedral	1, 2, 3, 4, 5, 6	8	$\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$
			9	$\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$
			10	$\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$
			11	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$
			12	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$

9. (12점) 다음의 착화합물은 모두 octahedral 구조를 가진다. 다음 표의 빈칸을 채우시오

착화합물	홀전자의 개수	LFSE(Δ_o)	Jahn-Teller Effect (yes or no)
$[Fe(CN)_6]^{4-}$			
$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$			
$[Co(H_2O)_6]^{3+}$			
$[Cu(en)_2(H_2O)_6]^{2+}$			

10. (4점) 전이 금속(M)을 포함하는 아래 착화합물은 제시된 성질을 갖는다.

- ① $[M(H_2O)_6]^{3+}$: 3개의 홀전자를 갖는다.
 ② $[M(CN)_6]^{3-}$: 1개의 홀전자를 갖는다.

First-row 전이 금속(Sc~Zn) 중 ①, ②를 동시에 만족시키는 M을 있는 대로 모두 쓰시오.

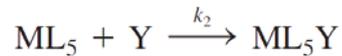
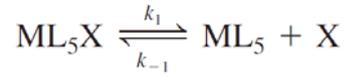
11. (6점) 다음 항의 S 값, L 값, 포함되어 있는 microstate의 개수는?

항 기호	S	L	microstate의 개수
3P			
4F			

12. (4점) 다음 이온의 바닥상태 자유이온 항 기호(ground-state free-ion term symbol)은?

이온	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}
항 기호				

13. (8점) 팔면체 배위화합물의 리간드 치환반응 중 해리 메커니즘(dissociative mechanism)은 다음과 같다.



steady-state approximation을 이용하여 dissociative mechanism의 반응 속도식을 유도하고, $k_{-1} \ll k_2$ 경우와 $k_{-1} \gg k_2$ 경우에 각각 반응 속도식을 구하시오.

$$\frac{d[ML_5Y]}{dt} =$$

$k_{-1} \ll k_2$

$$\frac{d[ML_5Y]}{dt} =$$

$k_{-1} \gg k_2$

$$\frac{d[ML_5Y]}{dt} =$$

14. (3+4+3+4+2+10=26점) 팔면체 Ni^{2+} 착화합물에 대한 다음의 데이터가 있다.

착화합물	흡수선(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) 위 착화합물의 바닥 상태(ground state) d-전자 배치를 아래 둘 중 해당하는 d-오비탈 갈라짐 위에 화살표를 이용하여 그리시오. 그리고 각 MO의 이름도 쓰시오. (㉠, ㉡ 중 하나 만 선택하여 답할 것)

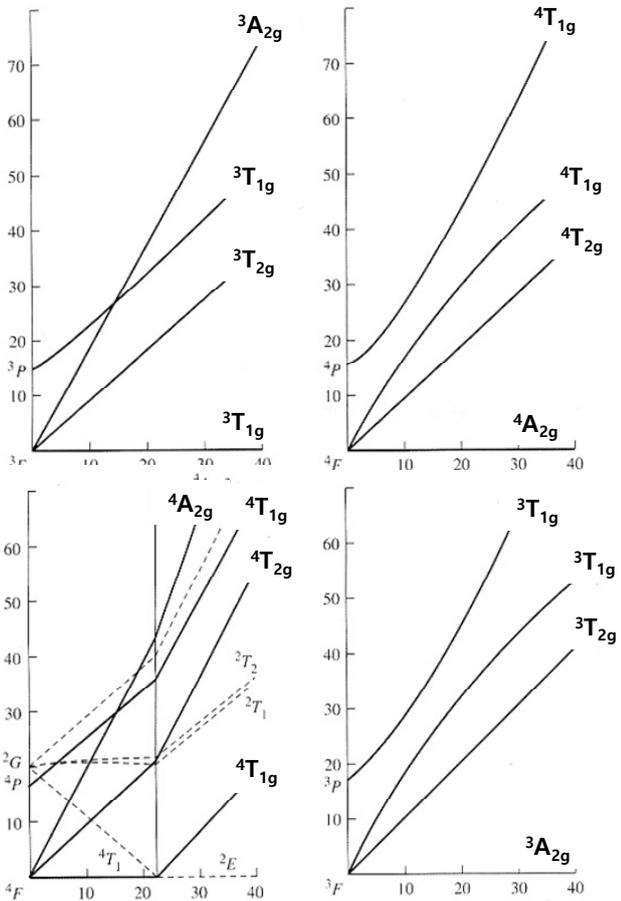
㉠

전자 배치	MO 이름

㉡

전자 배치	MO 이름

(b) 흡수선 A, B, C는 각각 어느 상태에서 어느 상태로의 전이에 해당하는지 아래 Tanabe-Sugano diagram 중 해당하는 diagram 위에 화살표로 표시하시오.



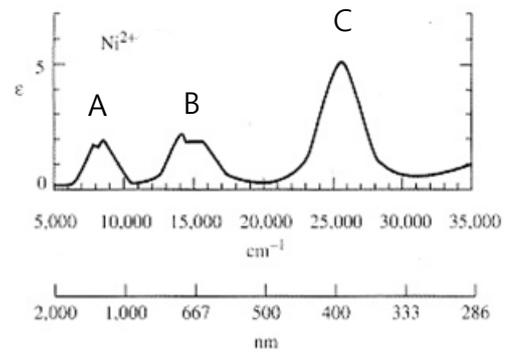
(c) A 흡수선의 전이에서 들뜬 상태의 ligand field stabilization energy (LFSE)는 얼마인가? (Δ_o 단위)

(d) 각 착화합물의 Δ_o 값은 얼마인가?

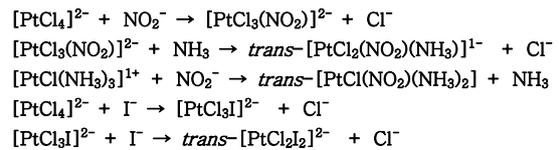
착화합물	Δ_o
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	cm^{-1}
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	cm^{-1}
$[Ni(OS(CH_3)_2)_6]^{2+}$	cm^{-1}
$[Ni(dma)_6]^{2+}$	cm^{-1}

(e) 위 Ni^{2+} 착물에 있는 리간드들 사이의 spectrochemical series의 순서를 쓰시오.

(f) 아래는 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 의 흡수 스펙트럼이다. A와 B의 흡수선은 자세히 보면 두 개의 흡수선이 합쳐져서 있는 것임을 알 수 있다. A의 흡수선에 대하여 그 이유를 자세히 설명하시오. (힌트: excited state의 전자배치)



15. (3+3= 6점) 사각 평면 Pt(II) 착화합물에서 아래와 같은 리간드 치환 반응이 일어났다.



다음 반응의 생성물은?

