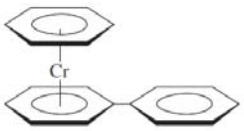
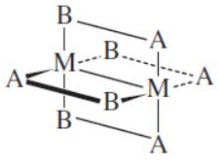
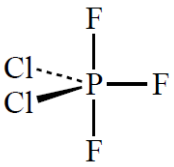
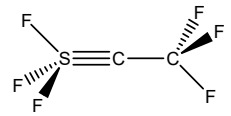
2020년도 무기화학2 기말고사 (2020년 12월 1일)

학번_____ 이름_____

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

1. (4점) 다음의 점군(point group)은?

화합물		
점군	C_s	C_s
화합물		 (staggered conformation)
점군	C_{2v}	C_{3v}

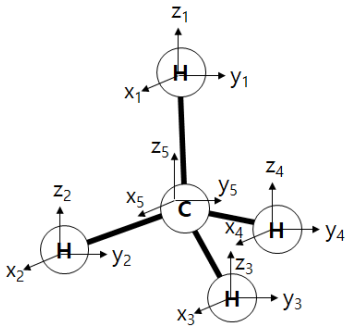
2. (1+ 1+ 3+ 3+ 3+ 2+ 2+ 4=19점) CH_4에 대한 다음 질문에 답하시오.

(a) CH_4의 점군은? T_d

(b) CH_4에는 모두 몇 개의 진동모드(vibrational mode)가 있는가?

9

(c) 아래 그림을 참고하여 CH_4의 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	0	-1	-1	3

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

Γ = 1 A_1 + 1 E + 1 T_1 + 3 T_2

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

Γ_{trans}	=	T_2
Γ_{rot}	=	T_1
Γ_{vib}	=	$A_1 + E + 2T_2$

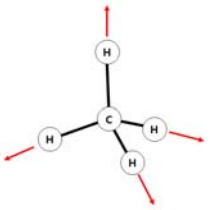
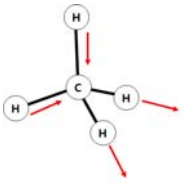
(f) (e)의 Γ_{vib}에서 IR-active한 진동모드와 Raman-active한 진동모드를 나타내는 표현을 각각 기약표현의 합으로 나타시오.

IR-active	Raman-active
$\Gamma_{vib(IR)} = 2T_2$	$\Gamma_{vib(Raman)} = A_1 + E + 2T_2$

(g) CH_4의 IR 스펙트럼과 Raman 스펙트럼에는 각각 몇 개의 peak가 보이겠는가? (fundamental vibrational mode만 고려)

스펙트럼	IR	Raman
peak의 개수	2	4

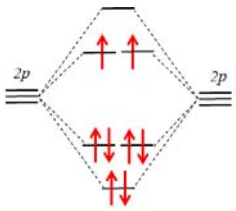
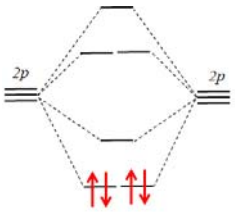
(h) 다음은 각각 C-H symmetric stretching과 asymmetric stretching 모드를 나타낸 것이다. 각각의 symmetry type은 무엇인가?(힌트: 축퇴도) 또 각각은 IR-active 인가?

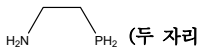
진동 모드	Symmetric stretching	Asymmetric stretching
모양		
symmetry type	A_1	T_2
IR active (yes, no)	no	yes

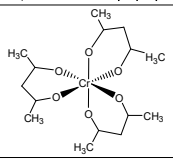
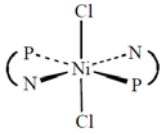
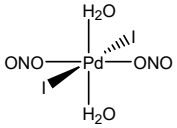
<참고: 지표표>

	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)	(xy, xz, yz)

3. 아래 그림은 2주기 동핵 2원자 분자(homonuclear diatomic molecule)에서 분자오비탈(MO)의 에너지 준위도의 일부분이다. O_2와 C_2 분자의 전자 배치를 맞는 준위도위에 화살표로 표시하고, 각각의 결합차수와 스핀양자수(S)를 쓰시오.

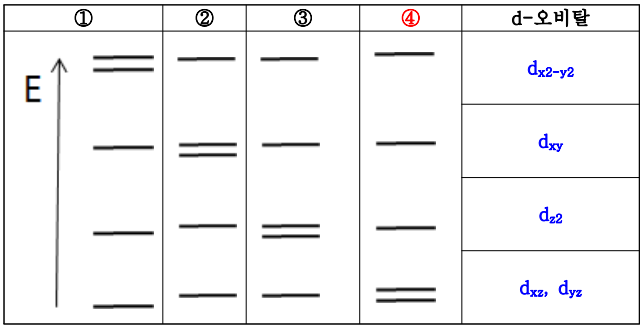
분자	O_2	C_2
준위도		
결합차수	2	2
스핀양자수(S)	1	0

4. (4점) 다음의 빈칸을 채우시오.[광학이성질현상을 보이는 것은 이름에서 Δ, Λ 표시, (2-aminoethyl)phosphine =  (두 자리 리간드)]

이름	구조 또는 화학식
Δ-tris(acetylacetonato) chromium(III)	
dichlorobis[(2-amino-ethyl)phosphine]nickel(II) (all ligand *trans*)	구조 그림 
tetrachloroplatinate(II) tetrachloroplatinate(2-)	$[PtCl_4]^{2-}$
diaquadiiodonitrito-palladium(IV) (all ligand *trans*)	구조 그림 

5. (4점) dichlorobis[(2-aminoethyl)phosphine]nickel(II)에는 입체이성질체가 모두 [8] 개 있다. 이 중 광학이성질체는 모두 [3] 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.



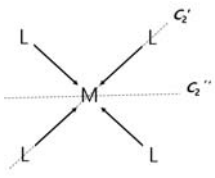
7. (1+3+4+3+4+4+4=23점) 배위(ML_4) 사각평면 금속 착화합물에 대하여 리간드장 이론(ligand field theory)를 이용하여 molecular orbital(MO)들의 에너지 준위도를 그리려 한다. (L은 σ-donor orbital)

(a) 4배위(ML_4) 사각평면 금속 착화합물의 점군은? [D_{4h}]

(b) ML_4의 중앙에 위치한 금속에서 3d, 4s, 4p orbital의 symmetry type은?

오비탈	$3d_{z2}$	$3d_{x2-y2}$	$3d_{xy}$	$3d_{yz}$	$3d_{xz}$
Symmetry Type	A_{1g}	B_{1g}	B_{2g}	E_g	E_g
오비탈	4s	$4p_x$	$4p_y$	$4p_z$	
Symmetry Type	A_{1g}	E_u	E_u	A_{2u}	

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



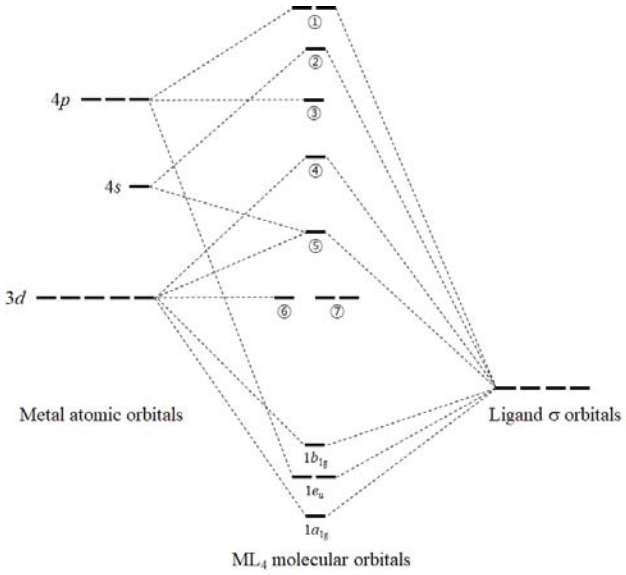
	E	C_4	C_2	C_2'	C_2''
Γ	4	0	0	2	0
	i	S_4	σ_h	σ_v	σ_d
Γ	0	0	4	2	0

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

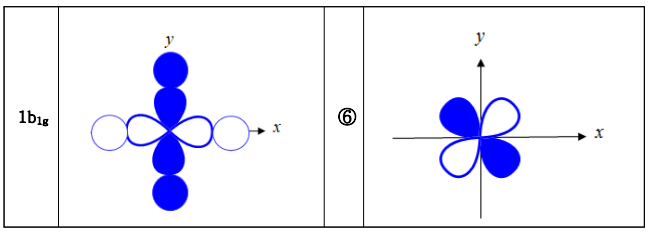
Γ	$A_{1g}+B_{1g}+E_u$

(e) (2점) 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.

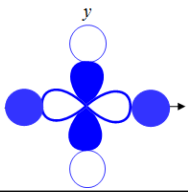
	④	⑤	⑥	⑦
오비탈 이름	$2b_{1g}$	$2a_{1g}$	b_{2g} ($1b_{2g}$)	e_g ($1e_g$)



(f) 다음 오비탈의 모양을 그리시오.



(g) d^8 전자를 가지고 있는 ML_4 착화합물에서의 LUMO 에 해당하는 번호를 적고 오비탈 모양을 그리시오.

번호	오비탈
④	

	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
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	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)	(xz, yz)
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)	

8. (10점) 아래 그림은 π-acceptor ligand를 가진 4배위(ML_4) 사각평면 금속 착화합물에 대하여 각격침모델(angular overlap model)을 이용하여 도출한 ML_4 오비탈의 에너지 준위도이다. ①~⑥의 에너지 차이와 ⓐ~ⓓ의 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
	$2e_\pi$	$3e_\sigma$	e_σ	$2e_\pi$	$4e_\pi$	e_σ
d-오비탈 이름	ⓐ	ⓑ	ⓒ	ⓓ		
	d_{x2-y2}	d_{z2}	d_{xz}, d_{yz}	d_{xy}		

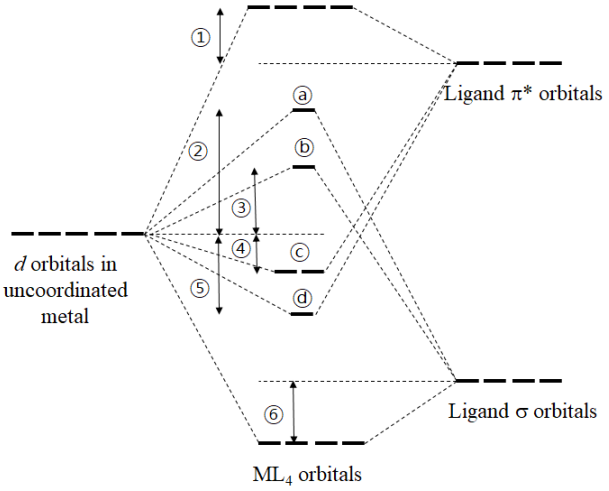
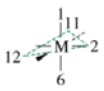


TABLE 10.10 Angular Overlap Parameters: Sigma Interactions

Octahedral Positions	Tetrahedral Positions	Trigonal Bipyramidal Positions

Ligand Positions for Coordination Geometries



Sigma Interactions (in units of e_σ) Metal *d* Orbital

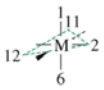
CN	Shape	Positions
2	Linear	1, 6
3	Trigonal	2, 11, 12
3	T shape	1, 3, 5
4	Tetrahedral	7, 8, 9, 10
4	Square planar	2, 3, 4, 5
5	Trigonal bipyramidal	1, 2, 6, 11, 12
5	Square pyramidal	1, 2, 3, 4, 5
6	Octahedral	1, 2, 3, 4, 5, 6

Ligand Position	z^2	x^2-y^2	xy	xz	yz
1	1	0	0	0	0
2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
3	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
5	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
6	1	0	0	0	0
7	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
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

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
2	Linear	1, 6
3	Trigonal	2, 11, 12
3	T shape	1, 3, 5
4	Tetrahedral	7, 8, 9, 10
4	Square planar	2, 3, 4, 5
5	Trigonal bipyramidal	1, 2, 6, 11, 12
5	Square pyramidal	1, 2, 3, 4, 5
6	Octahedral	1, 2, 3, 4, 5, 6

Ligand Position	z^2	x^2-y^2	xy	xz	yz
1	0	0	0	1	1
2	0	0	1	1	0
3	0	0	1	0	1
4	0	0	1	1	0
5	0	0	1	0	1
6	0	0	0	1	1
7	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{2}{9}$
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	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$

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

착화합물	홀전자의 개수	LFSE(Δ_o)	Jahn-Teller Effect (yes or no)
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	0	-2.4	no
$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$	4	-0.6	yes
$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	0	-2.4	no
$[Cu(en)_2(H_2O)_6]^{2+}$	1	-0.6	yes

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.

Ni

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

항 기호	S	L	microstate의 개수
^3P	1	1	9
^4F	3/2	3	28

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	^4F	^6S	^4F	^2D

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

$$ML_5X \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ML_5 + X$$

$$ML_5 + Y \xrightarrow{k_2} ML_5Y$$

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.

Steady-state approximation

$$\frac{d[ML_5]}{dt} = k_1[ML_5X] - k_{-1}[ML_5][X] - k_2[ML_5][Y] = 0$$

$$[ML_5] = \frac{k_1[ML_5X]}{k_{-1}[X] + k_2[Y]}$$

Rate law

$$\frac{d[ML_5Y]}{dt} = k_2[ML_5][Y] = \frac{k_2k_1[ML_5X][Y]}{k_{-1}[X]+k_2[Y]}$$

$k_{-1} \ll k_2$

$$\frac{d[ML_5Y]}{dt} = k_1[ML_5X]$$

$k_{-1} \gg k_2$

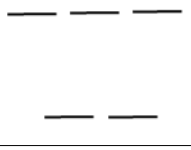
$$\frac{d[ML_5Y]}{dt} = \frac{k_2k_1[ML_5X][Y]}{k_{-1}[X]} = \frac{K_1k_2[ML_5X][Y]}{[X]}$$

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

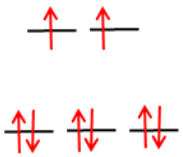
착화합물	흡수선(cm^{-1})		
	A	B	C
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	8,500	15,400	26,000
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	10,750	17,500	28,200
$[Ni(OS(CH_3)_2)_6]^{2+}$	7,728	12,970	24,038
$[Ni(dma)_6]^{2+}$	7,576	12,738	23,809

(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.(①, ② 중 하나 만 선택하여 답할 것)

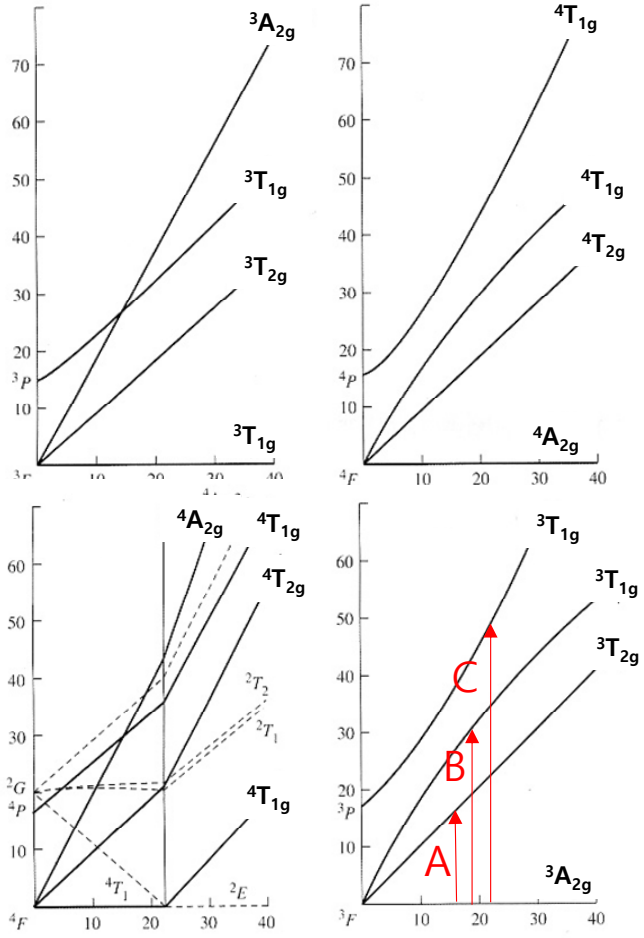
①

전자 배치	MO 이름
	

②

전자 배치	MO 이름
	e_g / t_{2g}

(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)

$-0.2\ \Delta_o$

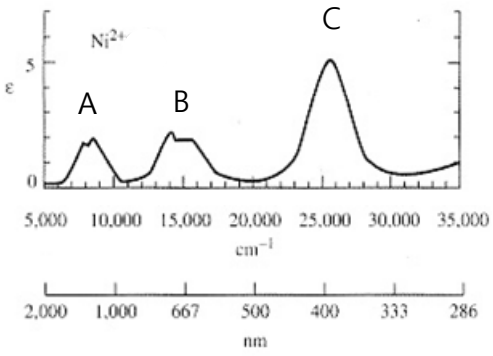
(d) 각 착화합물의 Δ_o 값은 얼마인가?

착화합물	Δ_o
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	8,500 cm^{-1}
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	10,750 cm^{-1}
$[Ni(OS(CH_3)_2)_6]^{2+}$	7,728 cm^{-1}
$[Ni(dma)_6]^{2+}$	7,576 cm^{-1}

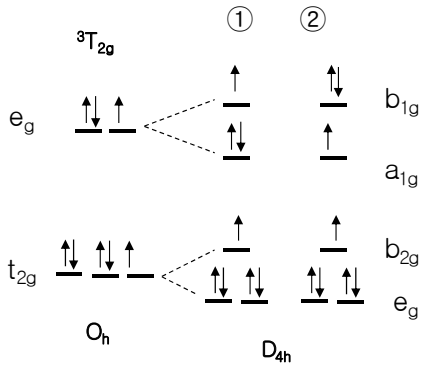
(e) 위 Ni^{2+} 착물에 있는 리간드들 사이의 spectrochemical series의 순서를 쓰시오.

$NH_3 > H_2O > OS(CH_3)_2 > dma$

(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)



A 전이의 excited state $^3T_{2g}$는 Jahn-Teller effect에 의해 axial elongation이 일어난다. 따라서 두 개의 전이 $^3A_{2g}(O_h) \rightarrow$ ① (D_{4h})와 $^3A_{2g}(O_h) \rightarrow$ ② (D_{4h}) 가 가능하여 A 흡수선은 두 개로 갈라진다.



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

$[PtCl_4]^{2-} + NO_2^- \rightarrow [PtCl_3(NO_2)]^{2-} + Cl^-$
$[PtCl_3(NO_2)]^{2-} + NH_3 \rightarrow$ *trans*-$[PtCl_2(NO_2)(NH_3)]^{1-} + Cl^-$
$[PtCl(NH_3)_3]^{1+} + NO_2^- \rightarrow$ *trans*-$[PtCl(NO_2)(NH_3)_2] + NH_3$
$[PtCl_4]^{2-} + I^- \rightarrow [PtCl_3I]^{2-} + Cl^-$
$[PtCl_3I]^{2-} + I^- \rightarrow$ *trans*-$[PtCl_2I_2]^{2-} + Cl^-$

다음 반응의 생성물은?

(a) *trans*-$[PtCl(NO_2)(NH_3)_2] + NO_2^- \rightarrow$

trans-$[Pt(NO_2)_2(NH_3)_2] + Cl^-$
위 반응으로부터 trans effect $NO_2^- > Cl^- > NH_3$

(b) $[Pt\,Cl\,I_3] + Cl^- \rightarrow$

cis-$[PtCl_2I_2] + Cl^-$
위 반응으로부터 trans effect $I^- > Cl^-$. Cl^-가 치환될 경우 no net effect 즉 새로운 생성물이 없음.