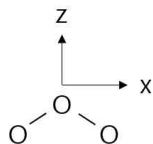


학번 _____ 이름 _____

- 시험시간 7:00 - 9:20pm
- 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: 5, 시험지: 4 쪽, 만점: 354점

1. 공기 중의 O_3 (ozone)은 산소(O_2)가 자외선과 반응하거나 번개와 만나 생성된다. O_3 는 옅은 파란색을 띠며 톡 쏘는, 독특한 냄새를 가지고 있다. O_3 에 대한 다음의 질문에 답하시오.



(a) (10점) O_3 는 위의 그림과 같이 굽은형의 구조를 하고 있다. O_3 의 Lewis 구조를 그리고, O_3 가 굽은형인 이유를 쓰시오.

Lewis 구조(공명 구조가 있으면, 모두 그릴 것)	$:\ddot{O} = \ddot{O} - \ddot{O}: \leftrightarrow :\ddot{O} - \ddot{O} = \ddot{O}:$
구조에 대한 이유 O_3 의 중앙에 위치한 O 원자는 1.5 결합 두 개 독립전자쌍 1개를 가지고 있다. VSEPR 이론에 따르면 어떤 원자에서 원자가전자의 전자쌍의 수가 3개이면 이들 사이의 반발력을 최소화하는 전자쌍들의 배열은 평면삼각형이다. 따라서 O_3 는 굽은형이다.	

(b) (5점) O_3 의 점군(point group)은 무엇인가?

C_{2v}

--- O_3 의 진동 운동 ---

(c) (5점) O_3 가 가지고 운동의 총 자유도(total degree of freedom)는 얼마인가?

9

다음 표는 O_3 가 속한 점군의 지표표(character table)이다.

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

(d) (5점) O_3 에 있는 각 원자의 x, y, z 축을 분석하여, O_3 가 가지고 있는 운동의 총 자유도에 대한 가약표현(reducible representation, Γ)을 구하시오.

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
Γ	9	-1	3	1

(e) (10점) (d)의 가약표현(Γ)을 기약표현(irreducible representation)의 합으로 나타내시오.(Little orthogonality theorem을 이용하여 구하는 과정을 보일 것)

$$n_{A_1} = \frac{1}{4}(1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 1) = 3$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{4}(1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 1) = 1$$

$$n_{B_1} = \frac{1}{4}(1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 1) = 3$$

$$n_{B_2} = \frac{1}{4}(1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 1) = 2$$

답 $\Gamma = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$

(f) (15점) O_3 의 병진운동(translational motion), 회전운동(rotational motion), 진동운동(vibrational motion)에 대한 각각의 가약표현은 어떤 기약표현의 합으로 나타낼 수 있는가?

Γ_{tran}	$A_1 + B_1 + B_2$
Γ_{rot}	$A_2 + B_1 + B_2$
Γ_{vib}	$2A_1 + B_1$

(g) (15점) (f)에서 구한 O_3 의 각 진동모드에 대해 symmetry type, IR-active, Raman active 한지 밝히고, 진동 운동을 그림으로 그리시오.(행의 수는 필요 이상으로 주어져 있다.) [1=symmetry type, 2 = IR-, Raman-active (IR, Raman, both 중 선택)]

1	2	진동 모드의 그림
A_1	both	
A_1	both	
B_1	both	

--- O₃의 분자오비탈(MO, Molecular orbital) ---

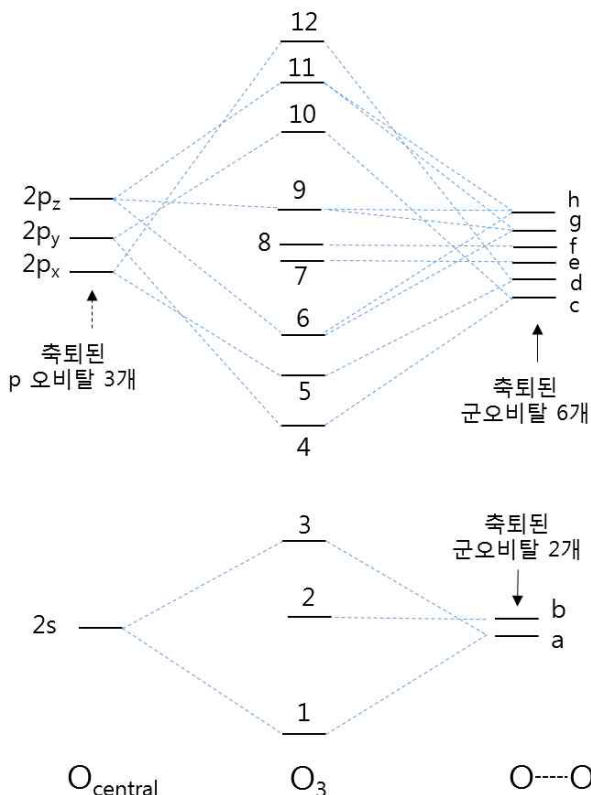
(h) (20점) 다음 그림은 O₃의 바깥에 있는 두 O 원자의 원자가오비탈 (valence orbital) 중 2s 오비탈 두 개, 2p_x 두 개, 2p_y 두 개, 2p_z 두 개로부터 유도되는 군오비탈의 모양이다. 비어있는 칸에 군오비탈의 모양을 각각 그리고, symmetry type을 밝히시오.

2s + 2s	
A ₁	B ₁
2p _x + 2p _x	
B ₁	A ₁
2p _y + 2p _y	
B ₂	A ₂
2p _z + 2p _z	
A ₁	B ₁

(i) (10점) 앞의 지표표를 참고하여 O₃의 가운데 있는 O 원자의 원자가오비탈(valence orbital)의 symmetry type을 결정하시오.

2s	2p _x	2p _y	2p _z
A ₁	B ₁	B ₂	A ₁

아래의 그림은 O₃의 분자오비탈 에너지 준위도를 나타낸 것이다.(아래 준위도는 엄밀한 의미에서 정확하지는 않으나 문제 출제를 위하여 단순화한 MO energy level diagram이다.)



(j) (44점) 다음 표는 O₃의 각 MO의 모양, bonding, nonbonding, antibonding 성격, σ, π 성격, 오비탈 이름이다. 빈칸을 채우시오.

[1 = bonding, nonbonding, antibonding 오비탈 ?, 셋 중 택 1]

[2 = σ, π 성격 ? 둘 중 택 1]

[3 = 오비탈 이름]

MO	모양	1	2	3
12		antibonding	σ	4b ₁
11		antibonding	σ	5a ₁
10		antibonding	π	2b ₂
9		nonbonding (nearly)	σ	4a ₁
8		nonbonding	π	3b ₁
7		nonbonding	π	a ₂
6		bonding	π	3a ₁
5		bonding	σ	2b ₁
4		bonding	π	1b ₂
3		antibonding	σ	2a ₁
2		nonbonding	σ	1b ₁
1		bonding	σ	1a ₁

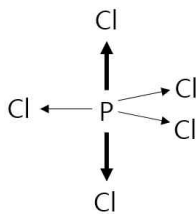
(k) (10점) 위의 MO에서 11, 9, 6 MO는 다음 세 오비탈의 linear combination으로 만들어 진다. ① 가운데 있는 O 원자의 2p_z 오비탈, ② 양쪽의 두 O 원자에 있는 2p_x 오비탈 두 개로부터 유도되는 두 군오비탈 중 하나, ③ 양쪽의 두 O 원자에 있는 2p_z 오비탈 두 개로부터 유도되는 두 군오비탈 중 하나.

위 표에 주어진 정보를 이용하여 MO 6과 MO 11의 모양을 그리시오.

MO	6	11
모양		

(l) (10점) O₃는 18 개의 원자가전자를 가지고 있으므로 MO 에너지 준위도에서 HOMO는 9 번 MO 이다.

2. PCl_5 는 삼각쌍뿔의 구조를 한다. PCl_5 에서 축방향의 P-Cl 결합길이는 219 pm 이고, 적도방향의 P-Cl 결합길이는 204 pm로 축방향이 더 길다. 이를 원자오비탈과 군론 그리고 원자가결합이론(VBT)을 이용하여 설명할 수 있다. 아래 그림은 PCl_5 이 속한 점군의 지표표와 PCl_5 에 있는 5개의 σ -결합을 화살표로 나타낸 것이다.



	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1		
E'	2	-1	0	2	-1	0		(x, y)
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	z	$(x^2 - y^2, xy)$
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1		
E''	2	-1	0	-2	1	0		(xz, yz)

(a) (5점) PCl_5 는 어느 점군에 속하는가?

D_{3h}

(b) (5점) 위 점군에서 화살표 다섯 개에 대한 가약표현(Γ)을 구하십시오.

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ	5	2	1	3	0	3

(c) (5점) (b)의 가약표현(Γ)을 기약표현의 합으로 나타내시오.(답만 쓸 것)

$$\Gamma = 2A_1' + E' + A_2''$$

(d) (5점) 지표표와 (c)의 답을 참고로 하여 PCl_5 에 있는 5개의 σ -결합을 형성하기 위해, P에 형성되는 혼성오비탈(hybrid)을 만드는 데 참여하는 오비탈을 쓰시오.

$s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2} (sp^3d \text{ hybrid})$

(e) (10점) 위 그림에서 **축방향**에 있는 σ -결합을 나타내는 화살표 2개(굵은 화살표)에 대한 가약표현(Γ_{ax})과 **적도방향**에 있는 σ -결합을 나타내는 화살표 3개(가는 화살표)에 대한 가약표현(Γ_{eq})을 구하십시오.

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_{ax}	2	2	0	0	0	2
Γ_{eq}	3	0	1	3	0	1

(f) (10점) (e)의 가약표현(Γ_{ax}, Γ_{eq})을 각각 기약표현의 합으로 나타내시오.(답만 쓸 것)

$$\Gamma_{ax} = A_1' + A_2''$$

$$\Gamma_{eq} = A_1' + E'$$

(g) (10점) 지표표와 (f)의 답을 참고로 하여 PCl_5 의 **축방향**에 있는 2개의 σ -결합을 형성하기 위해, P에 형성되는 혼성오비탈(hybrid)을 만드는 데 참여하는 오비탈과 **적도방향**에 있는 3개의 σ -결합을 형성하기 위해, P에 형성되는 혼성오비탈(hybrid)을 만드는 데 참여하는 오비탈을 각각 쓰시오.

축방향	적도방향
p_z, d_{z^2}	s, p_x, p_y

(h) (15점) 축방향의 P-Cl 결합길이가 적도방향보다 더 긴 이유를 설명하십시오.

축방향의 P-Cl 결합에 참여하는 P의 혼성오비탈 두 개는 $3p_z$ 와 $3d_{z^2}$ 오비탈이 혼성되어 만들어지고, 적도방향의 P-Cl 결합에 참여하는 P의 혼성오비탈 세 개는 $3s, 3p_x, 3p_y$ 오비탈이 혼성되어 만들어진다. 각 오비탈에서 핵으로부터 전자가 퍼져나가는 거리는 약간 차이가 나서 $s < 3p_x = 3p_y = 3p_z < 3d_{z^2}$ 의 순서를 가진다. 따라서 $3p_z$ 와 $3d_{z^2}$ 오비탈이 혼성되어 만들어진 혼성오비탈이 $3s, 3p_x, 3p_y$ 오비탈이 혼성되어 만들어진 오비탈보다 핵으로부터 더 멀리까지 전자가 펼쳐진다. 결국 축방향의 P-Cl 결합길이가 더 길다.

3. (65점) 다음의 빈칸을 채우시오. (만일 입체이성질현상(stereoisomerism)이 일어나는 화합물이면 그 부분을 정확히 이름에 표시할 것) (착물이 음이온이거나 양이온인 경우, 구조에 전하량을 정확하게 표시할 것) (점군을 결정할 때 킬레이트가 있으면 킬레이트링은 하나의 평면으로 놓고 생각할 것)

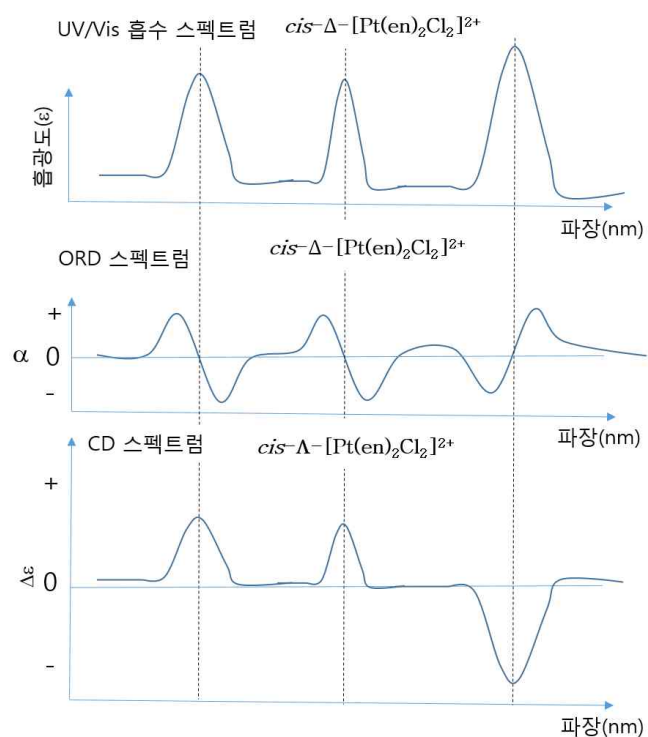
	이름 (Stock system) (nomenclature)	구조	점군
(a)	Δ -tris(acetylacetonato)-iron(III)		D_3
(b)	[Cr(NH ₃) ₃ Cl ₃] 이름을 쓰고 구조를 그릴 것 mer -triamminetrichloro-chromium(III)		C_{2v}
(c)	[Cr(NH ₃) ₃ Cl ₃] 이름을 쓰고 구조를 그릴 것 fac -triamminetrichloro-chromium(III)		C_{3v}
(d)	cis -diamminetetrabromocobaltate(III)		C_{2v}
(e)	β - Δ -tris(ethylenetetraamine)-difluorocobalt(III)		C_1
(f)	$trans$ -tris(ethylenetetraamine)-difluorocobalt(III)		C_{2v}
(g)	cis -diamminebromochloroplatinum(II)	[Pt(NH ₃) ₂ BrCl]	C_s

4. (15점) $cis-[Pt(en)_2Cl_2]^{2+}$ 에는 킬레이드 링의 배열로 보았을 때 두 개의 광학이성질체가 있다. (en = N $\wedge$ N 으로 그릴 것)

(a) 다음 빈칸을 채우시오.

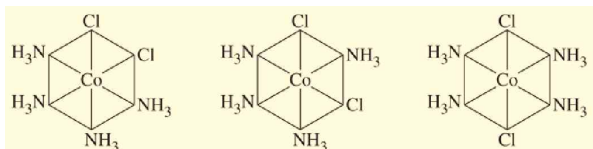
이름 (Stock system)	<i>cis</i> - Δ -dichloro-bis(ethylenediamine)-platinum(IV)	<i>cis</i> - Λ -dichloro-bis(ethylenediamine)-platinum(IV)
구조 (그림)		

(b) (15점) 위의 $cis-\Delta-[Pt(en)_2Cl_2]^{2+}$ 에 대하여 UV/Vis 흡수 스펙트럼과 ORD(Optical rotatory dispersion)을 얻었더니 아래 그림과 같았다고 가정하자. $cis-\Lambda-[Pt(en)_2Cl_2]^{2+}$ 의 예상되는 CD(Circular dichroism) 스펙트럼을 아래에 대략적으로 그리시오.

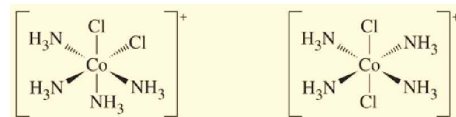


5. (a) (20점) **A**는 $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ 에 대하여 연구하던 중 $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ 의 두 가지 이성질체를 발견하였다. 이를 근거로 **A**는 $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ 가 팔면체 배위구조를 한다고 주장하였다. **A**가 착물에 대하여 연구하던 시절에는 아직 착물의 구조에 대한 이해가 많이 부족했던 시절로 다른 6배위 구조도 제안되었다. 6각형 배위 구조와 팔면체 배위 구조를 비교하여 **A**가 팔면체 배위 구조를 주장하게 된 이유를 설명하시오.

만일 $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ 가 육각형 배위 구조를 한다면 다음과 같이 세 가지의 이성질체가 존재하게 된다.



그러나 팔면체 배위 구조를 한다면 다음과 같이 두 가지의 이성질체만이 존재하게 된다.



그런데 Werner는 $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ 에서 두 가지 이성질체를 발견하였으므로 팔면체 배위 구조를 주장하였다.

(b) (10점) **A**의 주장은 결국 올바른 것으로 증명되었지만 과학적 사유의 관점에서 보았을 때 **A**의 주장은 오류를 가지고 있다. 그것은 무엇인지 간략히 서술하시오.

Werner는 $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ 에서 두 가지 이성질체를 발견하여서 팔면체 배위 구조를 주장하였다. 그러나 다른 이성질체는 더 이상 존재하지 않는다는 것을 증명하기 전에는 팔면체 배위 구조를 주장할 수 있는 근거는 없다.

Alfred Werner

(c) (5점) **A**는 누구인가?