

학번 _____ 이름 _____

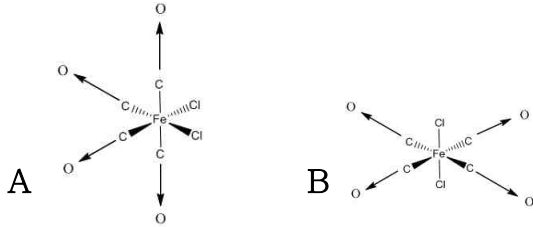
- 시험시간 7:00 - 9:00PM
- 학생들 사이의 계산기 교환은 허락하지 않음.
- 휴대전화의 전원은 무조건 끌 것. 감독관의 눈에 전화기가 보이면 이유 여하를 막론하고 부정행위로 간주 함.
- 답은 주어진 네모 안에 적을 것. 빈 공간에는 풀이 과정을 적을 것.
- 문항수: 6, 시험지: 3 쪽, 만점: 303점

1. (67점) 다음은 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ 의 두 기하 이성질체이다. 둘 중 하나의 Raman 스펙트럼을 분석하니 C-O 신축진동(C-O stretching vibration)이 두 곳에서 관측되었다. 이 Raman 스펙트럼은 두 이성질체 중 어느 것의 Raman 스펙트럼인지 알아보려고 한다.

(a), (b) (15) 아래의 빈칸을 채우시오.

구조		
(a) 이름	<i>cis</i> - tetracarbonyldichloroiron(II)	<i>trans</i> - tetracarbonyldichloroiron(II)
(b) 점군	C_{2v}	D_{4h}

아래의 두 그림은 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ 의 C-O 신축진동운동을 분석하기 위하여 각 C-O 신축진동을 vector(화살표)로 표시한 것이다.



(c) (5) A 분자에 대하여 4개의 C-O 신축진동에 대한 가약표현(reducible representation, Γ_A)을 구하시오.

	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

Γ_A	4	0	2	2
------------	---	---	---	---

(d) (15) Γ_A 를 기약 표현(irreducible representation)의 합으로 나타내시오. (Little orthogonality theorem을 이용하여 구하는 과정을 보일 것)

$n_{A1} = \frac{1}{4}(1 \cdot 1 \cdot 4 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 2) = 2$ $n_{A2} = \frac{1}{4}(1 \cdot 1 \cdot 4 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot (-1) \cdot 2) = 0$ $n_{B1} = \frac{1}{4}(1 \cdot 1 \cdot 4 + 1 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 2 + 1 \cdot (-1) \cdot 2) = 1$ $n_{B2} = \frac{1}{4}(1 \cdot 1 \cdot 4 + 1 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot (-1) \cdot 2 + 1 \cdot 1 \cdot 2) = 1$	$\Gamma_A = 2A_1 + B_1 + B_2$
---	-------------------------------

(e) (5) B 분자에 대하여 4개의 C-O 신축진동에 대한 가약표현(reducible representation, Γ_B)을 구하시오.

	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	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
B_{1g}	1	-1	1	1	1	1	-1	1	1	1		xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1		(xz, yz)
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0		
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)

Γ_B	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0
------------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

따라서 Γ_B 를 기약 표현(irreducible representation)의 합으로 나타내면 $\Gamma_B = A_{1g} + B_{1g} + E_u$ 이다.

(f) (12) A 분자와 B분자에서 IR-active, Raman-active한 C-O 신축진동 모드의 symmetry type을 각각 결정하시오,

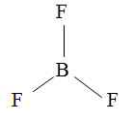
분자	A	B
IR-active	$2A_1 + B_1 + B_2$	E_u
Raman-active	$2A_1 + B_1 + B_2$	$A_{1g} + B_{1g}$

따라서 앞의 Raman 스펙트럼은 A, B 두 분자 중 X로부터 얻은 스펙트럼이다.

(g) (15) 다음 A 또는 B 중 X에 해당하는 분자를 선택하여, 해당 그림 위에 Raman 스펙트럼에서 관측된 두 C-O 신축진동을 화살표를 이용하여 표시시오.(symmetry type도 결정할 것)

Symmetry Type	A	B
A_{1g}		
B_{1g}		

2. (96점) BF_3 의 화학결합에 대하여 알아보려고 한다.



(a) (20) 원자가결합이론(Valece Bond Theory)에 따르면 B에 형성되는 혼성오비탈은 sp^2 이고, 이 혼성오비탈은 BF_3 에 모두 3 개 있다. 또한 BF_3 에는 σ -결합이 3 개, π -결합이 0 개 있다. 그리고 F-B-F 결합각은 120° (degree) 이다.

BF_3 의 화학결합을 분자오비탈이론(Molecular Orbital Theory)으로 설명하고자 한다.

(b) (5) BF_3 의 점군은? D_{3h}

BF_3 에서 3개 F 원자의 원자오비탈로부터 군오비탈(Group Orbital)을 건설하고자 한다.

(c) (20) F의 2s 오비탈 3개, $2p_x$ 오비탈 3개, $2p_y$ 오비탈 3개, $2p_z$ 오비탈 3개에 대한 기약표현을 각각 구하고, 각 기약표현을 기약표현의 합으로 나타내시오.

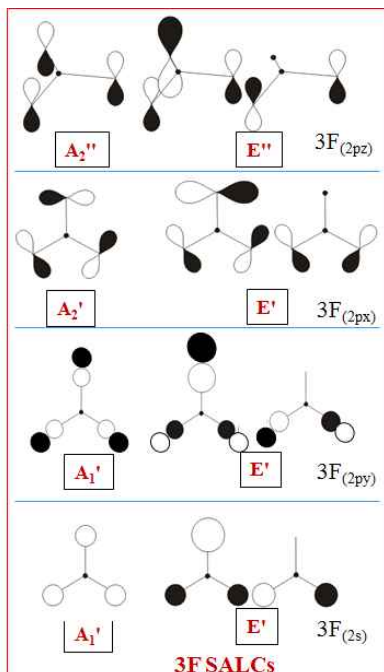
	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

Γ	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	기약표현의 합
$3F(2s)$	3	0	1	3	0	1	$A_1' + E'$
$3F(2p_x)$	3	0	-1	3	0	-1	$A_2' + E'$
$3F(2p_y)$	3	0	1	3	0	1	$A_1' + E'$
$3F(2p_z)$	3	0	-1	-3	0	1	$A_2'' + E''$

(참고) $3F(2s)$ $3F(2p_x)$ $3F(2p_y)$ $3F(2p_z)$



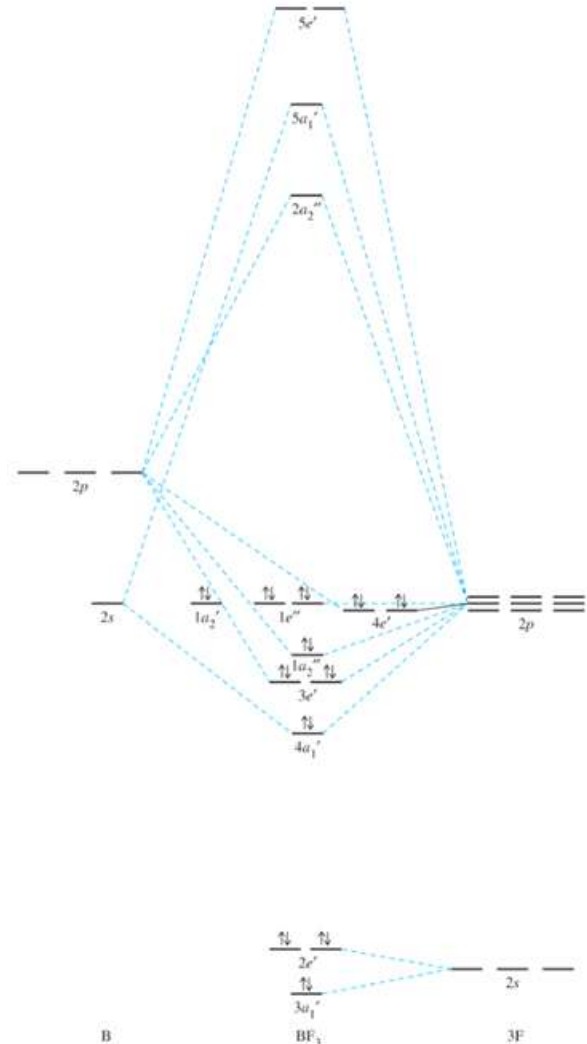
(d) (12) 다음은 3개 F의 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 오비탈들로부터 만들어지는 군오비탈들이다. 빈 칸에 각의 오비탈의 symmetry type을 넣으시오,



(e) (9) B의 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 오비탈의 symmetry type을 결정하시오,

오비탈	Symmetry Type	오비탈	Symmetry Type
2s	A_1'	$(2p_x, 2p_y)$	E'
$2p_z$	A_2''		

아래는 BF_3 의 분자오비탈(Molecular Orbital, MO) 에너지 준위도이다.



(f) (30) (d)와 (e)의 결과를 이용하여 위 에너지 준위도에 있는 MO 중 아래 MO의 모양을 그리시오.(아래 그림에서 각 꼭지점은 원자핵의 위치이다.)

MO	모양
$2e'$	
$4a_1'$	
$5e'$	

3. (35점) $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CN})_2\text{Br}_2$ 착물에 대하여 가능한 모든 stereoisomer를 그리고 어느 것들이 거울상 쌍 (enantiomer pair)인지를 적어라. 그리고 각 이성질체에 대하여 ^{13}C NMR 실험을 하였을 때 나타나는 ^{13}C NMR peak의 수를 적어라. (칸의 수는 실제 이성질체의 수보다 많다.)

	(a)	(b)
^{13}C NMR peak 수	2	2
	(c)	(d)
^{13}C NMR peak 수	2	2
	(e)	(f)
^{13}C NMR peak 수	4	4
	(g)	(h)
^{13}C NMR peak 수		
enantiomer pair		(e)-(f)

4. (45점) 다음의 빈칸을 채우시오.

구조	화학식	점군	d전자 개수
	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	T_d	8
이름	tetracarbonylnickel(0)		
구조	화학식	점군	d전자 개수
	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	D_{4h}	8
이름	tetracyanonickelate(II)		
구조	화학식	점군	d전자 개수
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	C_{4v}	6
이름	pentaamminechlorocobalt(III) (참고, 정팔면체 배위구조)		
구조	화학식	점군	d전자 개수
	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^{-1}$	D_{4h}	3
이름	trans-diamminetetra(isothiocyanato)chromate(III) (참고, 정팔면체 배위구조)		

5. (30점) 다음은 $\text{trans-}[\text{CoX}_2(\text{trien})]^+$ (trien=triethylenetetraamine)의 구조이성질체 중 세 가지를 나타낸 것이다. 각각은 chiral N 원자(a b) 그리고 킬레이트 링의 뒤틀림(A, B, C)에 의해 광학이성질 현상을 일으킬 수 있다. a, b, A, B, C의 absolute configuration을 써라. (답은 ab에 대하여 순서대로 RR의 형식으로, ABC에 대하여 순서대로 $\delta\delta\delta$ 형식으로 쓸 것)

구조	ab(R,S)	ABC(δ,λ)
	RR	$\lambda\delta\lambda$
	SS	$\delta\lambda\delta$
	RS	AB(δ,λ) $\lambda\delta$

6. (30점) 다음의 구조에 대하여 점군을 결정하시오.

구조(또는 화학식)	점군
1,2,4,5-tetrachlorocyclohexane 	C_{2h}
NH_3	C_{3v}
$[\text{ReH}_9]^-$ 	D_{3h}
	D_6
1,2-dichloronaphthalene Cl Cl	C_s
propadiene $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	D_{2d}