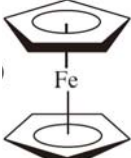
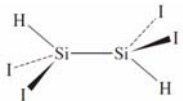
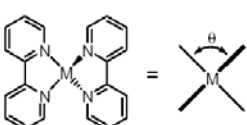
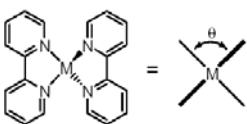
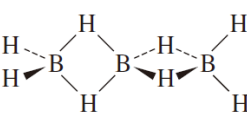
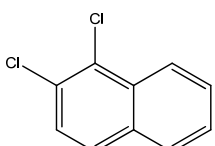
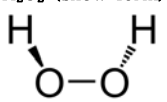
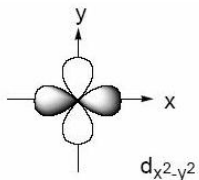


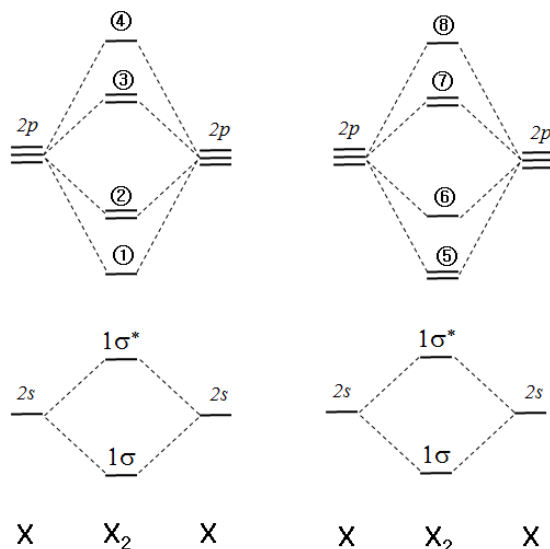
학번 _____ 이름 _____

- 시험시간 7:00 - 9:30PM
- 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. 빈 공간에는 풀이 과정을 적을 것. 빈 공간의 크기와 풀이 과정의 길이는 상관 관계가 없음.
- 문항수: 8, 쪽수: 4, 만점: 312점

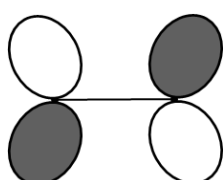
1. (30점) 다음의 구조에 대하여 점군을 결정하여라.

구조	점군
Ferrocene (staggered) 	D_{5d}
경복대학교 마크 	C_{2v}
1,1,2,2-tetraiodosilane 	C_{2h}
bis(bipy)M complex ($\theta = 90^\circ$) 	D_{2d}
bis(bipy)M complex ($\theta = 70^\circ$) 	D_2
B_3H_8 	D_{2d}
1,2-dichloronaphthalene 	C_s
H_2O_2 (skew form) 	C_2
 $d_{x^2-y^2}$	D_{2h}
ammonia NH_3	C_{3v}

2. (16+ 15=31점) 아래 그림은 2주기 동핵 2원자 분자(homonuclear diatomic molecule)에서 분자오비탈(MO)의 에너지 준위도이다.



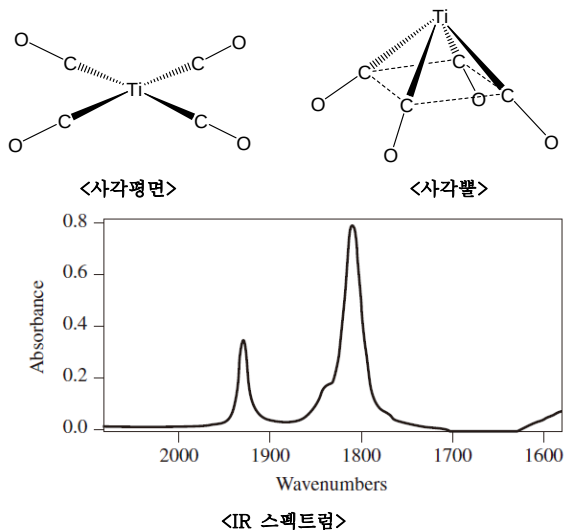
(a) N_2 , F_2 에서 HOMO(highest occupied molecular orbital)에 해당하는 MO의 번호, 이름, 대칭성을 쓰고 모양을 그려라.(축퇴되어 있을 경우 하나만 그릴 것)

분자	HOMO			
	번호	이름	대칭성은 g (gerade), u (ungerade) ?	모양
N_2	⑥	2σ	g	
F_2	③	π^*	g	

(b) C_2^{2-} , N_2^{2-} , O_2^{2-} 의 결합 차수, 자기성을 쓰고, 결합길이를 비교하라.

분자	결합차수	자기성 (상자기성, 반자기성?)
C_2^{2-}	3	반자기성
N_2^{2-}	2	상자기성
O_2^{2-}	1	반자기성
결합 길이 비교		$C_2^{2-} < N_2^{2-} < O_2^{2-}$

3. (5+10+10+5+5+20=55점) $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ 와 Ph_3CCl 가 반응하면 $\text{Ti}(\text{CO})_4$ 가 생성된다. 생성된 $\text{Ti}(\text{CO})_4$ 의 구조는 사각평면, 사각뿔, 사면체 중 하나일 것으로 예상된다. 구조를 확인하기 위해 $\text{Ti}(\text{CO})_4$ 의 IR 스펙트럼을 얻고 C-O 신축진동(stretching vibration)을 살펴보니 아래와 같이 2개의 C-O 신축진동 peak가 관찰되었다.



<참고: 지표표>

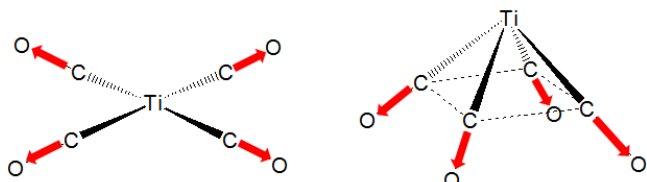
D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-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)	(xz, yz)

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
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)

(a) 각 분자의 점군은? (이 문항이 틀리면 3번 문제는 무조건 0 점. 정답을 10점을 주고 구입할 수 있음)

사각평면 구조	D_{4h}
사각뿔 구조	C_{4v}

(b) 아래 그림은 각 분자에서 각각의 C-O 신축진동을 화살표로 표시한 것이다. 이를 참고하여 각 분자에 대응하는 대칭 조작표에 4개의 C-O 신축진동에 대한 가약표현(reducible representation, Γ)을 구하여라.



D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_{CO}	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_{CO}	4	0	0	2	0

(c) 위의 가약표현을 기약표현(irreducible representation)의 합으로 나타내어라. (C_{4v} 대하여 little orthogonality theorem을 이용하여 구하는 과정도 보일 것.)

D_{4h}	$\Gamma = A_{1g} + B_{1g} + E_u$
C_{4v}	$n_{A_1} = (4+0+0+4+0)/8 = 1$ $n_{A_2} = (4+0+0-4+0)/8 = 0$ $n_{B_1} = (4+0+0=4+0)/8 = 1$ $n_{B_2} = (4+0+0-4+0)/8 = 0$ $n_E = (8+0+0+0+0)/8 = 1$
	$\Gamma = A_1 + B_1 + E$

(d) (c)에 있는 Γ_{CO} 에서 IR-active 한 C-O 신축진동의 대칭성(Symmetry type)은 각각 무엇인가?

D_{4h}	C_{4v}
$\Gamma_{\text{CO(IR)}} = E_u$	$\Gamma_{\text{CO(IR)}} = A_1 + E$

(e) IR 스펙트럼의 분석으로부터 합성된 $\text{Ti}(\text{CO})_4$ 의 구조를 예측하라.

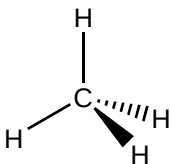
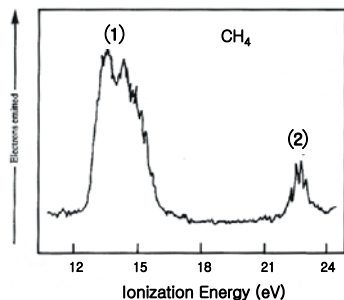
구조	사각뿔
----	-----

(참고: 어떤 분자에서 10개의 IR-active한 C-O 신축진동 모드가 있고, 그 표현이 $\Gamma_{\text{CO(IR)}} = A_1 + 2E + 2T_2$ 이라면 IR 스펙트럼에서 5개의 C-O 신축진동 peak가 보인다.)

(f) <IR 스펙트럼>에 나타난 신축진동 모드를 아래의 그림 중 적당한 것을 골라 C-O 사이의 화살표로 나타내고 대칭성(Symmetry type)을 써라. (peak가 2개 이므로 2개의 진동 모드를 그리면 되나, 2중 축퇴되어 있는 진동 모드(E symmetry type)가 있을 경우를 대비하여 최대 4개의 그림을 주었음)

		Symmetry type	A_1
		Symmetry type	E
		Symmetry type	E
		Symmetry type	E

4. (5+10+15+10+10+10+10+10=80점) 다음은 CH₄의 photoelectron spectrum 이다. CH₄의 분자오비탈(MO) 에너지 준위를 건설하고 (1), (2) peak가 각각 어떤 MO에 해당하는지 알아보려고 한다. 아래 물음에 답하라.



<참고: 지표표>

	E	8C ₃	3C ₂	6S ₄	6σ _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)

(a) CH₄의 점군은? (이 문항이 틀리면 4번 문제는 무조건 0 점. 정답을 10 점을 주고 구입할 수 있음) T_d

- 4개의 수소 1s 오비탈로부터 군오비탈(group orbital)을 건설하고자 한다.

(b) 아래에 4개의 수소 1s 오비탈에 대한 가약표현을 쓰고 가약표현을 가약표현의 합으로 나타내어라.

	E	8C ₃	3C ₂	6S ₄	6σ _d
Γ _{4H}	4	1	0	0	2
Γ _{4H} = A ₁ + T ₂					

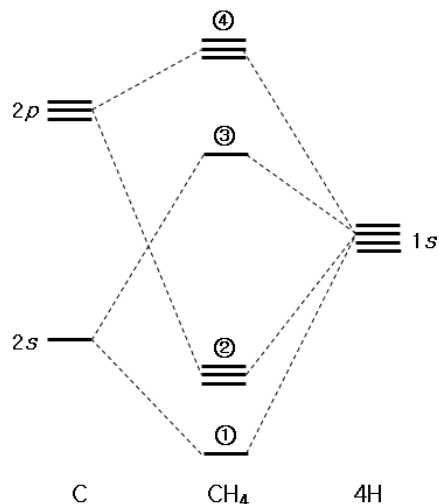
(c) (b)의 결과를 바탕으로 4개 군오비탈의 모양을 그리고 대칭성(symmetry type)을 결정하여라.(아래 그림에서 원은 수소의 1s 오비탈을 나타낸다. 서로 다른 위상을 A, B로 구분하여 표시하라. 4개의 군오비탈 중 하나는 아래에 표시하였다.)

Symmetry type	A ₁	Symmetry type	T ₂
Symmetry type	T ₂	Symmetry type	T ₂

(d) C의 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z 오비탈의 symmetry type을 결정하여라.

오비탈	Symmetry Type	오비탈	Symmetry Type
2s	A ₁	2p _x	T ₂
2p _y	T ₂	2p _z	T ₂

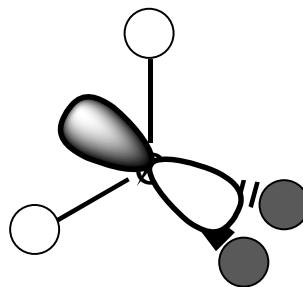
- 다음은 CH₄의 MO 에너지 준위도이다.



(e) MO ①, ②, ③, ④의 이름은? (같은 이름일 경우 낮은 에너지 준위의 MO부터 1, 2, ...로 구분할 것)

①	1a ₁	②	1t ₂	③	2a ₁	④	2t ₂
---	-----------------	---	-----------------	---	-----------------	---	-----------------

(f) 아래 그림은 수소의 1s 군 오비탈 중 하나를 그린 것이다.(위상은 음영으로 구분되어 있다.) 그림 위에 3중 축퇴된 MO ④ 중 하나를 그려라.



(g) CH₄의 photoelectron spectrum에서 (1), (2)의 peak는 각각 (e)의 어느 MO에 있는 전자에 대한 Ionization energy 인가?

(1)	1t ₂	(2)	1a ₁
-----	-----------------	-----	-----------------

(h) CH₄의 photoelectron spectrum을 VB Theory(원자가결합이론)로 설명 가능한가 불가능 한가? 그 이유는?

불가능. VBT에서 모든 C-H 결합은 동등하고 각 결합에는 1 쌍의 전자가 배치되어 있다. 따라서 모든 전자가 동등하므로 VBT에 따르면 photoelectron spectrum에서 하나의 peak만 보여야 한다.

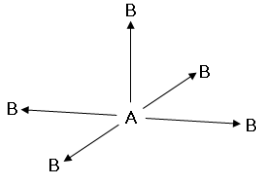
5. (5+5+20+10=40점) Square pyramidal(사각뿔) AB_5 분자에서 A원자에 형성될 혼성오비탈을 구하고자 한다.

<참고: 지표표>

D_{4h}	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		
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)	

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
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)

(a) 혼성오비탈을 아래와 같이 A에서 B로 향하는 5개의 화살표로 표시할 때, 이에 대한 기약표현을 구하라. (적당한 지표표를 골라 적을 것. 잘못 고르면 5번은 무조건 0점)



D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ										

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ	5	1	1	3	1

(b) (a)의 기약표현을 기약표현의 합으로 써라.

$$\Gamma = 2A_1 + B_1 + E$$

(c) 위의 분석으로 보았을 때 가능한 혼성오비탈을 모두 쓰고, 각 혼성오비탈을 만드는 데 참여한 A의 원자오비탈 5개를 써라.(혼성오비탈에 s, p 오비탈은 각각 적어도 하나씩 포함된다. 줄은 필요 이상으로 주어져 있다.)

혼성오비탈 이름	참여한 A의 원자 오비탈
sp^3d	$2A_1(s, p_z) + B_1(d_{x^2-y^2}) + E(p_x, p_y)$
sp^2d^2	$2A_1(s, d_{z^2}) + B_1(d_{x^2-y^2}) + E(p_x, p_y)$
spd^3	$2A_1(s, p_z) + B_1(d_{x^2-y^2}) + E(d_{xz}, d_{yz})$

(d) (c) 위의 결과 중 구조와 원자오비탈의 방향으로 보았을 때 좀 더 유리한 혼성오비탈 이름 2개를 써라.

오비탈의 방향으로 보아서 (d_{xz}, d_{yz})는 사각뿔을 만들기엔 불리하다. 따라서 sp^3d 와 sp^2d^2 가 좀 더 유리하다.

6. (20점) 다음 화합물의 이름 또는 화학식을 써라.(화학식에 oxalato 리간드는 ox 로 표시할 것)

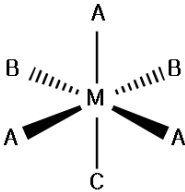
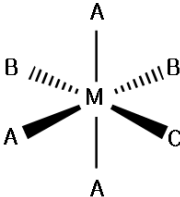
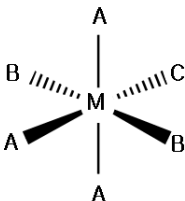
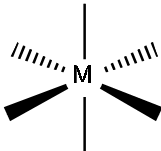
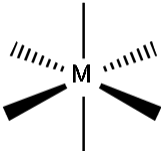
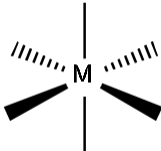
화학식	이름
$[Co(en)_2(CO_3)]Cl$	carbonatobis(ethylenediamine)cobalt(III) chloride
$K[Mn(H_2O)_2(ox)_2]$	Potassium diaquabis(oxalato)manganate(III)
$[PtCl_4]^{2-}$	tetrachloroplatinate(II)
$[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$	diamminetetra(isothiocyano)chromate(III)

7. (36점) 다음 빈칸을 채워라.(만일 입체이성질현상을 보이는 화합물이면 이름 앞에 구별하는 접두어, absolute configuration 등을 써라.)

구조	화학식	점군	d전자 개수
	$Cr(NH_3)_3Cl_3$	C_{2v}	3
이름	mer-triamminetrichlorochromium(III) mer-triamminetrichlorochromium(0)		
구조	화학식	점군	d전자 개수
	$[Ni(CN)_4]^{2-}$		8
이름	tetracyanonickelate(II) tetracyanonickelate(0)		
구조	화학식	점군	d전자 개수
	$Fe(acac)_3$	D_3	5
이름	Δ -tris(acetylacetonato)iron(III) Δ -tris(acetylacetonato)iron(0)		

8. (20점) MA_3B_2C (M=metal, A,B,C=ligands)의 착화합물에서 모두

3 가지의 기하이성질체를 가지고 있다. 그 중 광학활성을 보이는 것이 있으면 yes 또는 no 로 답하라.(줄은 필요 이상 주어져 있다. 위의 네 모에 있는 수 만큼만 구조를 그릴 것)

			
광학활성?	no	광학활성?	no
			
광학활성?	no	광학활성?	
			
광학활성?		광학활성?	