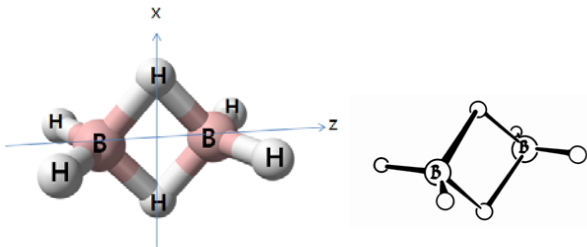


학번 _____ 이름 _____

- 시험시간 7:00 - 10:00 PM
- 학생들 사이의 계산기 교환은 허락하지 않음.
- 휴대전화의 전원은 무조건 끌 것. 감독관의 눈에 전화기가 보이면 이유 여하를 막론하고 부정행위로 간주 함.
- 풀이에 필요한 여러 가지 상수 및 데이터는 마지막 쪽에 있음.
- 답은 주어진 네모 안에 적을 것. 빈 공간에는 풀이 과정을 적을 것.
- 문항수: 9, 시험지: 4 쪽

1. 상온에서 무색 기체인 diborane(B_2H_6)은 습한 공기와 만나면 폭발하는 성질을 가지고 있다. 아래의 그림은 diborane의 구조로서 흥미롭게도 가운데의 두 수소 원자는 두 borane 원자를 연결하는 구조를 가지고 있다. Diborane에 대한 다음 질문에 답하시오. [(b)~(g)에서는 앞의 답이 틀리면 뒤는 무조건 0점 처리함. 대신에 (b)~(f)에서 답을 구입할 수 있음, 구입 가격은 각 문항의 배점과 같음. 개별적인 답을 살 수도 있음]



(a) Diborane은 모두 개의 원자가 전자(valence electron)을 가지고 있다. 그 중 개는 4개의 terminal B-H 결합에 쓰이고, 나머지 개는 가운데의 두 B-H-B 결합에 사용된다. 따라서 각 B-H-B 결합에는 두 개의 전자가 사용된다. 이렇게 세 개의 원자에 두 개의 결합 전자가 있는 형태의 결합을 three-center two-electron bonding이라고 한다. 편재화된 전자결합 모형(localized electron bonding model)으로 three-center two-electron bonding을 설명하는 것은 상당히 불편하지만 분자궤함수이론(molecular orbital theory)으로 이를 쉽게 설명할 수 있다.

(b) Diborane은 point group에 속한다. 다음은 이 점군의 지표표(character table)이다.

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

(c) 이제 diborane의 두 B-H-B 결합을 MO로 이해하기 위하여 가운데 부

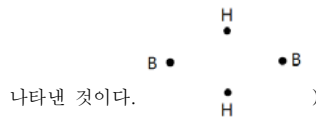
분()만을 생각해 보기로 하자. 가운데 두 수소 원자의 1s 오비탈들은 위의 point group에서 다음과 같이 표현된다.

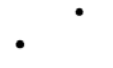
	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\Gamma(H_{1s})$	2							

따라서 $\Gamma(H_{1s})$ 는 다음과 같이 기약표현(irreducible representation)의 합으로 나타낼 수 있다.

$$\Gamma(H_{1s}) =$$

그러므로 가운데 두 수소 원자의 1s 오비탈 둘로부터 만들어지는 군 오비탈(group orbital)은 다음의 모양을 가진다.(그림에서 점은 원자의 위치를

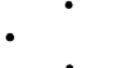


모양		
symmetry type		

(d) (c)와 같은 방법으로 두 붕소(B)원자의 원자가 오비탈(valence orbital)로부터 군 오비탈(group orbital)을 알아낼 수 있다. 두 붕소(B)원자의 $2p_x$ 오비탈에 대한 기약표현(reducible representation)은 다음의 지표표를 갖는다. 그리고 $2p_y$, $2p_z$, $2s$ 에 대한 기약표현도 구할 수 있다.

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\Gamma(B_{2px})$	2							
$\Gamma(B_{2py})$	2							
$\Gamma(B_{2pz})$	2							
$\Gamma(B_{2s})$	2							

(e) 위 표를 바탕으로 두 $2p_x$ 오비탈로부터 만들어지는 군 오비탈(group orbital)의 모양과 symmetry type은 다음과 같이 결정된다. 또한 $2p_y$, $2p_z$, $2s$ 오비탈로부터 만들어지는 군 오비탈은 다음과 같다.

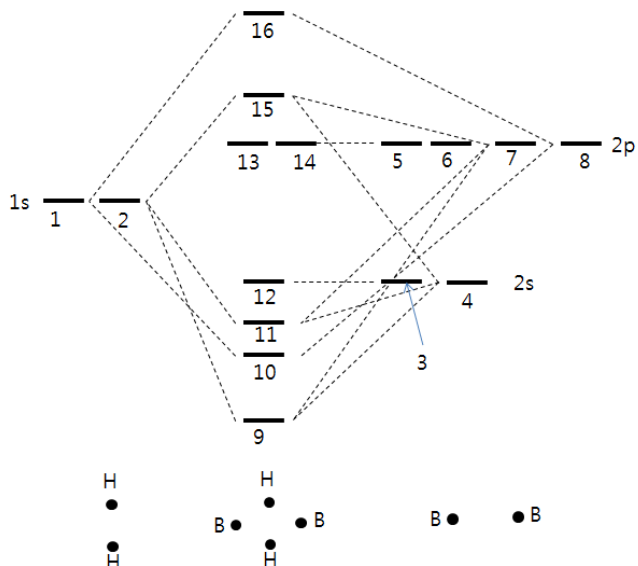
$2p_x + 2p_x$		
모양		
symmetry type		
$2p_y + 2p_y$		
모양		
symmetry type		
$2p_z + 2p_z$		
모양		
symmetry type		
$2s + 2s$		
모양		
symmetry type		

(f) 직관적으로도 예측할 수 있지만, (e)와 (c)의 결과로부터 B의 (가) 오비탈로부터 만들어지는 군 오비탈은 H의 1s 오비탈로부터 만들어지는 군 오비탈과 대칭성이 맞지 않음을 알 수 있다. 따라서 B

의 (가) 오비탈로부터 만들어지는 군 오비탈은  부분의 결합을 이해하는 데는 필요가 없다.

(g) 다음 그림은 H의 1s 오비탈로부터 만들어지는 군 오비탈, B의 2s 오비탈로부터 만들어지는 군 오비탈, B의 2p 오비탈로부터 만들어지는 군 오비탈

비탈((e)의 (가) 오비탈로부터 만들어지는 군 오비탈 제외), 의 분자궤함수(molecular orbital, MO) 에너지 준위, 그리고 MO와 군 오비탈들 사이의 상관 관계를 나타낸 것이다. 모든 오비탈의 이름과 그 모양을 그려라.(5, 6은 순서 상관 없음. 13, 14도 순서 상관 없음. 군 오비탈의 이름은 대문자로, MO의 이름은 소문자로 표시) (고려 사항: 9 MO에서 7 오비탈의 기여도는 거의 없음. 11과 15 MO에서 4 오비탈의 기여도는 거의 없음)



모양		
이름	1	2
모양		
이름	3	4
모양		
이름	5	6
모양		
이름	7	8
모양		
이름	9	10
모양		
이름	11	12

모양		
이름	13	14
모양		
이름	15	16

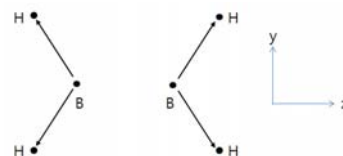
(h) (g)의 MO에서 bonding orbital은 (나) 번(있는대로 모두 쓸 것)이고, antibonding orbital은 번(있는대로 모두 쓸 것)이고, nonbonding 오비탈은 번(있는대로 모두 쓸 것)이다. 전자는 9번에서 번 오비탈까지 차 들어가게 되어  전체의 결합 차수는 가 되어 각 B-H 결합은 차 결합이라고도 할 수 있다. 중요한 점은 bonding orbital의 모양

이 (g)에 있는 (나)번 그림들에서 볼 수 있듯이  전체에 퍼져 있어서  하나로 묶는 다는 점이다. 이상이 diborane에 있는 three-center two-electron bonding의 특징이다.

2. Diborane의 분광학적 특징을 살펴보자.

(a) Diborane의 ^1H NMR 스펙트럼에는 개의 peak가 보인다.

(b) Diborane에서 terminal B-H stretching vibrational mode에는 어떤 것들이 있는지 알아보려 한다. 아래 그림은 diborane에서 가운데의 수소들을 제외한 나머지 원자들의 위치와 개별 B-H stretching 운동을 네 개의 화살표로 표시한 것이다.



네 개의 화살표는 diborane이 속한 점군에서 다음과 같이 표현된다.

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\Gamma_{\text{str(B-H)}}$	4							

따라서 $\Gamma(\text{H}_{1s})$ 는 다음과 같이 기약표현(irreducible representation)의 합으로 나타낼 수 있다.

$\Gamma_{\text{str(B-H)}} =$

(c) 따라서 diborane에는 네 개의 singly-degenerate 되어있는 terminal B-H stretching vibrational mode가 있다. 이 중 Raman-active 한 것을 모두 그리시오.(화살표로 표시. 필요한 만큼 그릴 것)

vibration mode의 모양		
Symmetry type		
vibration mode의 모양		
Symmetry type		

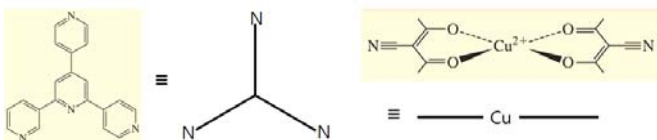
(d) 네 vibrational mode 중 IR-active 한 것을 모두 그리시오.(화살표로 표시. 필요한 만큼 그릴 것)

vibration mode의 모양		
Symmetry type		
vibration mode의 모양		
Symmetry type		

3. (a) $\text{Cu}(\text{acacCN})_2$ 와 tpt는 둘 다 평면 분자이다. 각각의 point group은?

분자의 모양		
point group		

(b) $\text{Cu}(\text{acacCN})_2$ 의 비어있는 축 방향(axial position)으로 tpt가 배위할 수 있다. 6개의 $\text{Cu}(\text{acacCN})_2$ 와 6개의 tpt가 결합하여 육각형 모양의 거대 착물이 만들어짐이 보고된 적이 있다. 상상력을 발휘하여 어떤 모양일지 그려 보시오.



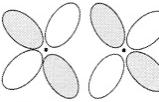
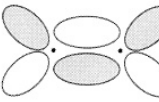
4. 다음의 빈칸을 채우시오. (만일 입체이성질현상(stereoisomerism)이 일어나는 화합물이면 그 구분을 정확히 이름에 표시할 것)

	이름(nomenclature)	구조(또는 분자식)
(a)	<i>mer</i> -triamminetrichloro-chromium(III)	
(b)		$[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$
(c)		
(d)		
(e)	μ -oxo-bis[pentaammine-chromium(III)]ion	
(f)		

5. $\text{M}(\text{ABC})(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{Br}$ 의 구조식을 갖는 착물의 *mer*(=meridional) 이성질체를 모두 그리시오. ($\text{ABC} = \text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{AsH}_2 = \text{N}-\text{P}-\text{As}$ 세자리 리간드) (거울상 이성질체의 관계에 있는 것은 서로 옆으로 배열할 것) (줄은 필요 이상 주어져 있음)

enantiomer pair		enantiomer pair	

6. 다음은 d-오비탈들끼리 만나서 형성하는 분자오비탈들이다. 어떠한 d-오비탈이 만나서 형성하는 오비탈인가? 또 각 분자오비탈의 이름을 g와 u를 포함하여 표시하시오.

d-오비탈	분자오비탈	오비탈 이름
d_{z^2} 와 d_{z^2}		σ_u^*
		
		
		
		
		

7. $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 의 결정을 분석하면 이 분자가 D_{3h} 의 점군에 속하는 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

(a) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 의 이름(nomenclature)을 쓰시오.

(b) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 의 구조(D_{3h})를 그리시오.

(c) (b)의 구조로부터 예측되는 ^{13}C NMR peak 수는 개이다. 그런데 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 를 용액 녹여 ^{13}C NMR 실험을 하면 peak 가 하나 밖에 보이지 않는다. 그 이유를 설명하시오.

(d) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 의 구조(D_{3h})에 존재하는 모든 대칭 조작(symmetry operation)을 쓰시오.(개수도 포함. ex: C_4 가 두 개면 $2C_4$) (칸은 필요 이상 주어져 있음)

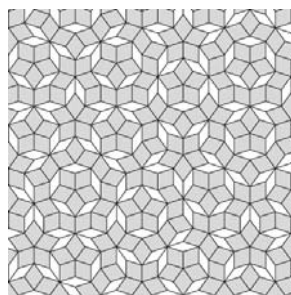
8. Werner는 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ 에 대하여 연구하던 중 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ 의 두 가지 이성질체를 발견하였다. 이를 근거로 Werner는 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ 가 팔면체 배위구조를 한다고 주장하였다. Werner가 착물에 대하여 연구하던 시절에는 아직 착물의 구조에 대한 이해가 많이 부족했던 시절로 다른 6배위 구조도 제안되었다. 6각형 배위 구조와 팔면체 배위 구조를 비교하여 Werner가 팔면체 배위 구조를 주장하게 된 이유를 설명하시오.

Werner의 주장은 결국 올바른 것으로 증명되었지만 과학적 사유의 관점에서 보았을 때 Werner의 주장은 오류를 가지고 있다. 그것은 무엇인지 간략히 서술하시오.

9. 2011년도 노벨화학상은 준결정(quasicrystal)에 대한 연구 공로로 Dan Shechtman에게 주어졌다. 아래의 그림은 준결정을 설명하는 데 이용되는 Penrose tiling(Penrose 라는 수학자의 이름을 따서)의 한 예이다.

(a) 그림에는 몇 가지 종류의 타일

(도형)이 있는가? 가지



(b) 그림만 보았을 때 이 평면 도형 전체는 어느 point group에 속하는가?

(c) 부분적으로 보았을 때 어떤 하나의 도형, 또는 도형의 모음이 C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_6 이외의 C-축을 가지고 있으면 그 부분을 그림 위에 정확히 표시하고 옆에 C_n (n = 어떤 자연수)의 n 값을 써라.