



# Preparatory Problems

44th International  
Chemistry Olympiad  
July 21–30, 2012  
United States  
of America

# 예비문제

**44회 국제화학올림피아드**

**공동 편집장: Michael P. Doyle**

**Andrei Vedernikov**

Maryland 대학 화학 및 생화학과

Tel: 001 301 405 1788; Fax: 001 301 314 2779

Email: [icho2012@umd.edu](mailto:icho2012@umd.edu)

**2011년 11월**

## 출제자

Seth N. Brown, University of Notre Dame

Michael P. Doyle, University of Maryland

Daniel E. Falvey, University of Maryland

George R. Helz, University of Maryland

Kaveh Jorabchi, Georgetown University

Douglas A. Julin, University of Maryland

J.L. Kiappes, University of Oxford

John Kotz, State University of New York

Evguenii Kozliak, University of North Dakota

Amy S. Mullin, University of Maryland

Garegin A. Papoian, University of Maryland

Elena Rybak-Akimova, Tufts University

Andrei N. Vedernikov, University of Maryland

---

# 목차

상수, 기호 및 단위변환 계수	5
고급 난이도 분야	6
<b>이론 문제</b>	9
문제 1 붕소 수소화물(Boron Hydride)의 구조와 NMR 분광법	9
문제 2 알루미늄 할로젠화물(Aluminum Halide)의 구조	9
문제 3 붕소의 다중산소음이온(Polyoxoanion)	10
문제 4 질화 붕소(Boron Nitride)와 고체 상태의 구조	11
문제 5 틴 페스트(Tin Pest): 고체 상태의 구조와 상 평형	13
문제 6 실란(Silane): 열화학과의 결합 해리 엔탈피	16
문제 7 루이스 산-염기 화학	17
문제 8 질소 산화물: 화학반응, 화학평형 그리고 열역학	18
문제 9 금속 배위 화합물의 이성질현상	20
문제 10 흡수분광학	21
문제 11 용액평형	21
문제 12 1 차 반응과 방사능	22
문제 13 8 면체 금속 착화합물의 이성질체화 반응의 반응 속도와 메커니즘	23
문제 14 금속 프탈로싸이아닌(Phthalocyanine): 환원 메커니즘	25
문제 15 아조 결합 반응의 동위원소 효과	26
문제 16 형광등: 전자에 의한 불활성 기체 가열	27
문제 17 분자 모터	28

---

문제 18	상자 속의 입자 (Particles in a box)와 콘쥬게이션 폴리엔 (conjugated polyenes)	29
문제 19	초강산(superacid) 용액에서의 톨루엔	30
문제 20	락트산탈수소효소(Lactate Dehydrogenase) 촉매 메커니즘	31
문제 21	서브틸리신 (Subtilisin)의 기질 특이성	33
문제 22	펩타이드 전기분무 이온화 질량분광법	36
문제 23	끈덕진 카벤 (carbene)	38
문제 24	Diels-Alder 반응	39
문제 25	페리고리모양반응 과 Woodward-Hoffmann 규칙	40
문제 26	Tetracycline 합성	42
문제 27	항바이러스성 항생제	46
실험 문제와 안전 수칙		56
문제 28	세스퀴탄산나트륨(Sodium Sesquicarbonate,트로나)의 분석	57
문제 29	니켈 동전의 구리 함량 분석	60
문제 30	철 옥살레이트 착화합물의 합성과 분석	62
문제 31	이민(imine) 합성과 환원: 새로운 화합물의 그린(green) 합성법	65
문제 32	페리시안 화합물(Ferricyanide)에 의한 아스코르빈산의 산화 동력학	68
문제 33	Mannich Base 합성: Mannich 반응 추리	70

---

## 상수, 기호 및 단위변환 계수

아보가드로 상수,  $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

볼츠만 상수,  $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

기체 상수,  $R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

빛의 속도,  $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

플랑크 상수,  $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

전자 질량,  $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

표준 압력,  $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

대기압,  $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$

섭씨 0도,  $273.15 \text{ K}$

1 나노미터 (nm) =  $10^{-9} \text{ m}$

1 피코미터 (pm) =  $10^{-12} \text{ m}$

---

# 고급 난이도 분야

## 이론

**반응동역학:** 1 차 반응 속도 적분 방정식; 정류 상태 근사(steady state approximation)를 이용한 복잡한 반응 메커니즘 분석; 반응 차수 및 활성화 에너지 결정.

**분광학:**  $^1\text{H-NMR}$  분광학. 1 차  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼과 간단한 X-핵 NMR 스펙트럼 (예,  $X = ^{11}\text{B}$ ). 신호의 다중성, 크기, 짝지움 상수. 온도에 따른 NMR 스펙트럼의 변화. 질량분석: 원리.

**무기 화합물 구조:** 입체화학과 배위화합물의 이성질체화. 결정고체: 기본적인 단위격자와 격자인자, Bragg 법칙.

**열역학:** 평형상수, 깁스 에너지, 엔탈피.

**페리고리모양 반응.**

**양자 역학:** 동그란 박스 안의 입자, 전자 전이.

## 실험

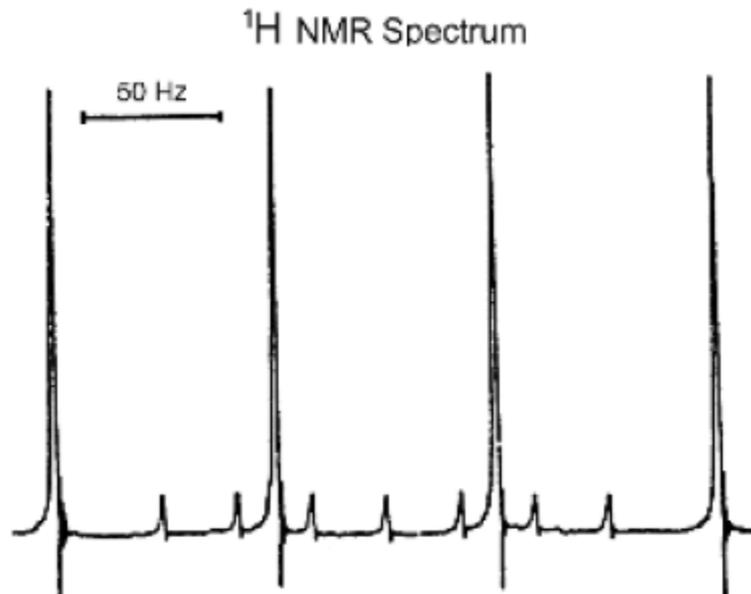
얇은 층 크로마토그래피 (TLC)

## 이론 문제

### 문제 1 붕소 수소화물(Boron Hydride)의 구조와 NMR 분광법

보레인(붕소 수소화물)의 연구는 폭넓은 구조적 원리를 이해하는데 특별히 중요한 역할을 해왔다. 이 분야의 일은 1912 년 알프레드 슈토크(Alfred Stock; 1876-1946)의 고전적인 연구와 함께 시작하였으며, 화학자들은 곧바로 보레인이 색다른 화학양론과 구조를 가지며, 광범위하고 다양한 화학반응을 한다는 것을 알게 되었다. 윌리엄 립스콤(William Lipscomb; 1919-2011)은 “화학 결합에서의 문제를 조명한.....보레인” 이라는 그의 연구로 1976 년에 노벨상을 받았다.

- $\text{BH}_4^-$  이온의 가장 가능한 구조를 예측하라.
- $\text{BH}_4^-$  이온의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼이 아래와 같다. 이것은 7 개의 작은 다중선과 함께 1:1:1:1 의 다중선으로 구성되어 있다. ( $^1\text{H}$  의 핵 스핀은  $1/2$  이고,  $^{11}\text{B}$  는  $3/2$ ,  $^{10}\text{B}$  는 3 이다.) 이 스펙트럼을 해석하라.



- 왜  $\text{BH}_4^-$  이온의  $^{11}\text{B}$  NMR 스펙트럼이 1:4:6:4:1 의 5 중선( $J_{\text{B-H}} = 85 \text{ Hz}$ )인지 설명하라.
- $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  의 분자 구조는 대칭으로, 모든 B 원자와 Al 원자가 한 평면 위에 있으며 세 개의 Al-B 선은 각각  $120^\circ$  각을 이룬다. 각각의  $\text{BH}_4^-$  이온은 Al-H-B 다리 결합들을 통하여

알루미늄에 결합되어 있으며, 다리놓는(bridging) H 원자들을 지나는 선은  $AlB_3$  면에 수직이다.  $Al(BH_4)_3$  을 추가의  $BH_4^-$  이온과 반응시키면  $[Al(BH_4)_4]^-$  이 만들어진다. 용액에서 이온성 화합물  $[Ph_3MeP][Al(BH_4)_4]$ 의  $^{11}B$  NMR 스펙트럼은 1:4:6:4:1 비의 잘 분리된 5 중선( $J = 85$  Hz)을 갖는다. 298K 에서  $^1H$  NMR 스펙트럼은 7.5-8.0 ppm 에서 다중선, 2.8 ppm( $J = 13$  Hz)에서 이중선, 그리고 0.5 ppm 에서 폭 넓은 선(broad signal)을 갖는다. 그 폭 넓은 선은 203K 까지 냉각시켜도 폭이 넓게 남아있다. 이 스펙트럼을 해석하라. ( $^{11}B$  의 핵 스핀은  $3/2$  이고,  $^{31}P$  는  $1/2$  이다.)

## 문제 2 알루미늄 할로젠화물(Aluminum Halide)의 구조

알루미늄은 금속 자체나 합금의 성분으로써 산업 경제에 중요하다. 이것의 화합물은 유기 화합물이나 고분자의 제조에 촉매로써 널리 사용되고 있다. 예를 들면, 염화 알루미늄 ( $AlCl_3$ )은 프리델-크래프트 알킬화 반응(Friedel-Crafts alkylation)에 사용되는 촉매이다.  $Al_2(CH_3)_6$ 와  $[(C_2H_5)_2AlCl]_2$  같은 유기알루미늄 화합물은 유기합성에 사용되거나, 지글러-나타 고분자화 촉매(Ziegler-Natta polymerization catalyst)의 성분으로 사용된다.

### A. 알루미늄 할로젠화물

- 고체 상태에서 염화 알루미늄( $AlCl_3$ )은 6-배위 알루미늄으로 구성된 층 격자(layer lattice)를 갖지만 (m.p. =  $192^\circ C$ ;  $180^\circ C$  에서 승화), 기체 상태에서 염화 알루미늄은 이합체( $Al_2Cl_6$ )이다. 이합체의 루이스 구조를 그리고, 루이스 이론과 원자가 전자 반발(VSEPR: valence shell electron pair repulsion) 이론을 사용하여 이 화합물의 결합을 설명하라.
- 브롬화 알루미늄,  $AlBr_3$ , 은 낮은 온도에서 녹는 고체이지만 (m.p. =  $98^\circ C$ ;  $255^\circ C$  에서 승화), 불화 알루미늄,  $AlF_3$ , 은 매우 높은 녹는점(m.p. =  $1291^\circ C$ )을 갖는다. 불화

알루미늄과 브롬화 알루미늄의 구조와 결합이 염화 알루미늄과 유사할 것으로 생각되는가?

### B. 유기알루미늄 할로젠화물

$[(C_2H_5)_2AlCl]_2$  을 NaF 와 반응시키면, 공기-민감성의 불소 유사체,  $[(C_2H_5)_2AlF]_x$  가 분리된다.

위에 질문 A 에 적은 바와 같이, 알루미늄 할로젠화물은  $(C_2H_5)_2AlCl$  와 같이 여러 조건에서 최소한 이합체를 이룬다.  $[(C_2H_5)_2AlF]_x$  도 이합체를 이루는가? 또는 단량체, 삼합체, 사합체를 이룰 수 있는가?

c)  $[(C_2H_5)_2AlF]_x$  의 몰 질량은 벤젠 용액에서의 어는점 내림(freezing point depression)을 측정해서 결정한다. 벤젠 65.26 g 에 녹인 화합물 시료 1.097 g 은  $5.276^\circ C$  의 어는점을 갖는다. (이 실험에서, 벤젠의 어는점은  $5.500^\circ C$  이고, 보정된 어는점 내림 상수(freezing point depression constant)는  $-5.57^\circ C/mol$  이다.)  $[(C_2H_5)_2AlF]_x$  에서 x 의 값은 얼마인가?

d)  $[(C_2H_5)_2AlF]_x$  의 가능한 루이스 구조를 그려라.

## 문제 3 붕소의 다중산소음이온(Polyoxoanion)

규소가 그러하듯이, 붕소도 자연상태에서 산소 화합물의 형태로 발견되며, 원소 자체로는 발견되지 않는다. 규소가 그러하듯이, 붕소-산소 화합물은 대단한 다양성과 복잡성의 특징을 갖는다. 이러한 화합물에서, 붕소는  $(B(OH)_3$ ,  $BO_3^{3-}$  또는  $B_3O_6^{3-}$ 에서와 같이) 삼각형 형태로 3 개의 O 원자와, 또는  $[BO_4]^{5-}$ 에서와 같이) 사면체의 꼭지점에 있는 4 개의 원자와 결합할 수 있다.

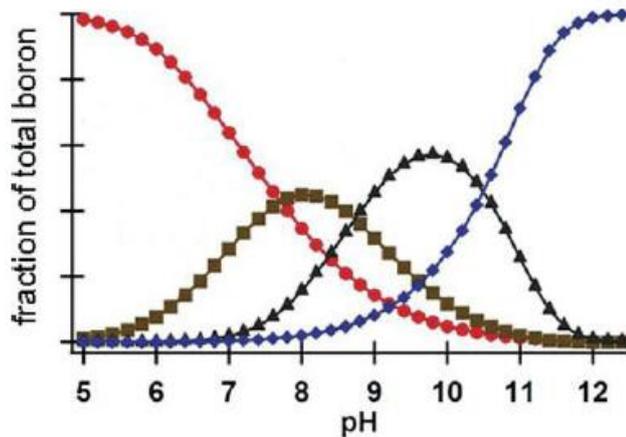
가장 중요한 붕소-산소 화합물 가운데 하나는 이온성 화합물인 붕사(borax)인데, 이것의 화학식은 보통  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  로 쓴다. 이 화합물은 붕규산 유리(borosilicate glass), 유리 섬유(glass fiber) 그리고 단열재의 재조에 폭넓게 사용된다.

붕화 수소 이온( $\text{BH}_4^-$ )의 수화반응에 의하여 수소 가스와 붕산염(borate)이 생성된다. 수소 저장 장치(hydrogen storage device)로 붕화 수소 염의 사용이 가능하기 때문에, 수용액에서 붕산염의 화학이 또다시 면밀하게 연구되고 있다.

a) 0.5 M 붕산,  $\text{B}(\text{OH})_3$ , 용액에서의 화학종에 대해 최근에 연구되었고, 평형상태에서 용액에 있는 총 붕소 화학종의 분율을 pH 의 함수로 나타낸 그래프가 발표되었다. 주요 화학종으로는  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$  (광물인 붕사에서 발견되는 음이온),  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$  뿐 아니라 붕산이 해당된다.

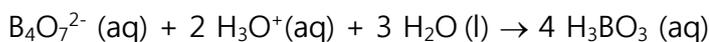
i. 아래 그래프에서 어느 곡선이 어떤 특정한 붕소-산소 화학종에 해당하는지 보여라.

ii. 위의 4 가지 붕소-산소 화학종의 구조를 각각 그려라.

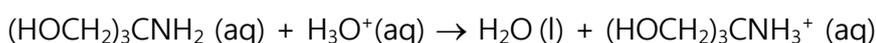


b) 붕사는 산의 적정분석(titrimetric determination)에 사용되는 우수한 일차 표준물질(primary analytical standard)이다. 같은 종류의 다른 분석 표준물질로는 무수 탄산나트륨(sodium carbonate)과 TRIS,  $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ , 가 있다. 붕사와 TRIS 는 다음과 같은 균형반응식에 의해 산과 반응한다:

붕산염 이온:



TRIS:

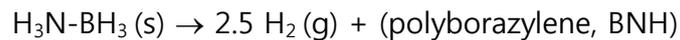


$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 붕사 또는 TRIS 가운데 어떤 일차 표준물질이 상대적으로 가장 작은 오차를 유도하겠는가? 표준물질의 무게를 재는데 0.1 mg 의 오차가 발생하고, 0.020 M HCl 40.0 mL 를 적정 한다고 가정한다.

#### 문제 4 질화 붕소(Boron Nitride)와 고체 상태의 구조

붕소-질소 화학은 B-N 단위가 C-C 와 등전자성(isoelectronic)이기 때문에 상당한 관심을 받아왔다. 게다가 탄소의 원자반경과 전기음성도는 B 와 N 의 평균값과 대략 일치한다.

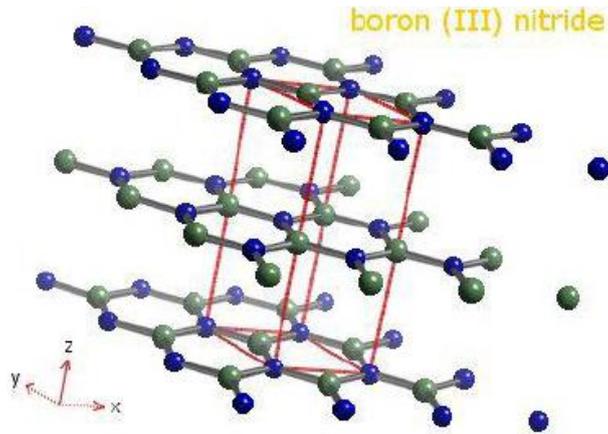
가장 간단한 붕소-질소 화합물 가운데 하나는  $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$ , 암모니아-보레인 첨가생성물, 이다. 이 화합물을 열분해(pyrolysis) 하면  $\text{H}_2$  가스와 폴리보라질렌(polyborazylene)을 생성한다.



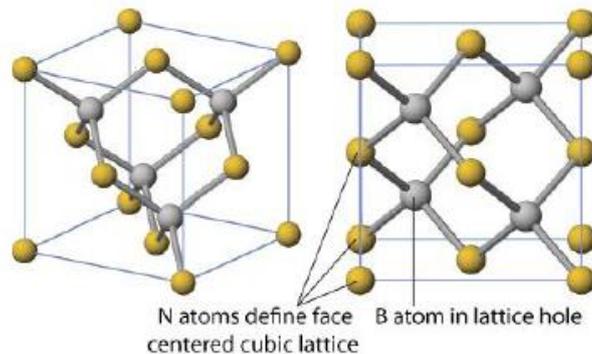
(BNH 으로부터  $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$  을 재생하는 효과적이고 저가의 방법이 발견된다면, 연료전지로 동력을 공급하는 기기에 수소를 발생시키는 목적으로 사용할 수 있다.) 폴리보라질렌을 더 가열하면 질화 붕소 (boron nitride, BN)가 생성된다.

질화 붕소는 여러 가지 형태로 존재하는데, 가장 일반적인 동질이상(polymorph)은 흑연과 유사한 형태이다. 압력 하에서 흑연-구조의 형태를 가열하여 형성되는 또 다른 구조는 징크 브렌드(Zinc Blend, ZnS)와 같은 구조이다. 질화 붕소는 열적으로나 화학적으로 안정해서 고온 세라믹에 사용된다. 가장 최근에는 흑연-형태의 층 (육각 BN)을 그래핀(graphene) 층과 결합시켜 새로운 물질을 만들었다.

a) 육각형 질화 붕소 일부분의 모델을 아래 나타내었다. 이것이 흑연의 구조와 얼마나 유사한가? 아니면 얼마나 다른가?



- b) 아래에 있는 BN 의 ZnS 구조에서, 질소 원자가 면심 입방 구조를 하고, 붕소 원자는 격자의 사면체 구멍의 반을 채우고 있다. 이 형태의 BN 의 밀도가  $3.45 \text{ g cm}^{-3}$  이면, B-N 결합 길이는 얼마인가?



## 문제 5    틴 페스트(Tin Pest): 고체 상태의 구조와 상 평형

금속은 전형적인 연성과 전성으로 인하여 현대 건축분야에서 기본적인 건축 요소가 되어왔다. 298K 와 상압에서 열역학적으로 안정한 주석 원소의 형태는 *흰 주석 (white tin)* 인데, 이것은 금속 특유의 역학적 특성을 가지고 있기 때문에 건축 자재로 사용된다. 그러나 낮은 온도에서는 주석의 두 번째 동소체인 *회색 주석 (grey tin)*이 열역학적으로 안정하다. 회색 주석은 흰 주석에 비교하여 매우 깨지기 쉽기 때문에, 오랜 기간 동안 낮은 온도에 있게

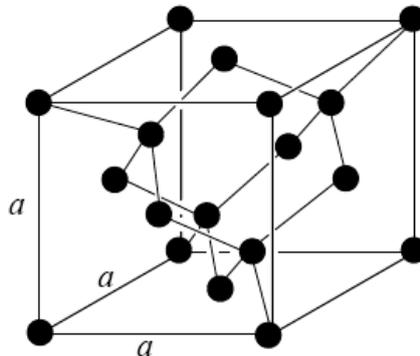
되는 주석으로 만들어진 건축 요소는 부스러지고 약해질 수 있다. 이러한 파손은 질병과 닮았기 때문에, "틴 페스트 (tin pest)"라 불려왔다.

a) 아래 주어진 열역학 자료로부터, 회색 주석(Sn)이 흰 주석(Sn)과 평형상태에 있게 되는 온도를 계산하라 ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ).

물질	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Sn (s, 회색)	-2.016	44.14
Sn (s, 흰색)	0.000	51.18

b) 결정성 흰 주석은 다소 복잡한 단위 세포를 갖는다.  $a = b = 583.2 \text{ pm}$  이고  $c = 318.1 \text{ pm}$  인 정방 정계(tetragonal)이며, 한 단위 세포당 4 개의 Sn 원자가 들어있다. 흰 주석의 밀도( $\text{g cm}^{-3}$ )를 계산하라.

c) 아래에 보는 바와 같이, 회색 주석은 *금강석 격자 (diamond lattice)*라 불리는 면심 입방 구조(face-centered cubic structure)를 갖는다. 결정성 회색 주석 시료를 X-선 회절법 (Cu K $\alpha$  복사선 사용,  $\lambda = 154.18 \text{ pm}$ )으로 조사하면, (111) 면의 집단(family of plane) 으로부터 회절된 것 가운데 가장 작은 각 반사는  $2\theta = 23.74^\circ$ 로 관측되었다. 회색 주석의 밀도( $\text{g cm}^{-3}$ )를 계산하라.



d) 태평양에 있는 마리아나 해구(Mariana Trench)의 바닥에서 압력은 1090 bar 이다. 그 압력에서 주석의 두 동소체가 평형을 이루는 온도가 얼마만큼 증가하나? 아니면 감소하나?

정량적인 계산에서 두 상(phase)의 에너지(E), 엔트로피(S), 몰 부피(molar volume)는 온도와 압력에 무관하다고 가정한다.

## 문제 6 실란(Silane): 열화학과 결합 해리 엔탈피

결합 해리 엔탈피 (Bond dissociation enthalpies) 또는 결합 해리 에너지 (Bond dissociation energies)는 화합물의 결합 세기를 나타내는 척도이다. 따라서 결합 해리 엔탈피는 화학 반응이 흡열 반응인지 또는 발열 반응인지를 판단하고, 화학반응의 엔탈피 변화를 계산하는데 쓰인다.

결합 해리 엔탈피는 "원소간 결합 세기 (element-element bond strength)"를 결정하는데 사용되기도 하는데, 원소간 결합 세기를 실험으로 직접 측정하는 것은 쉽지 않기 때문이다. 이 문제에서는 Si-Si 결합 세기를 생각해보자.

실리콘 수소화물(Silicon hydrides)  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  는 실란 (Silane)이라고 불린다. 대부분의 실리콘 수소화물은 Si-Si 결합을 지니고 있지만, 실리콘 원자의 숫자(n)이 증가할수록, Si-Si 결합이 급격하게 불안정해 진다.

e) 아래의 정보를 이용하여  $\text{Si}_2\text{H}_6$ 의 Si-Si 결합 해리 엔탈피를 계산하라.

- H-H 결합 해리 엔탈피 = 436 kJ/mol
- Si-H 결합 해리 엔탈피 = 304 kJ/mol
- $\Delta_f H[\text{Si}(\text{g})] = 450 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta_f H[\text{Si}_2\text{H}_6(\text{g})] = 80.3 \text{ kJ/mol}$

f) 위에서 계산된 Si-Si 결합 해리 엔탈피와 C-C 단일 결합 해리 엔탈피 (347 kJ/mol)를 비교하라. 이 비교를 바탕으로, Si-Si 결합 해리 엔탈피가 실란 화합물들 ( $n \geq 2$ )의 열역학적 안정성에 어떤 영향을 주는지 유사한 알칸 화합물과 비교하며 설명하라.

## 문제 7 루이스 산-염기 화학

20 세기 초 루이스 (G. N. Lewis, 1875-1946)에 의해서 제안된 산-염기 이론은 화학에서 중심이되는 산-염기에 대한 통합 이론이다. 이 이론에 따르면, 산은 전자쌍 받개(electron-pair acceptor)이며, 염기는 전자쌍 주개(electron-pair donor)이다. 루이스 산 또는 염기로 분류될 수 있는 화합물은 수 천 가지가 있으며, 수많은 정량적인 연구가 루이스 산-염기 반응에 대해서 20 세기에 수행되었다. 특히 브라운 (H. C. Brown, 1912-2004)은 루이스 산-염기 반응에 대해 많은 연구를 수행했으며, 유기 합성 화학 분야에서 수소화붕소 루이스 산과 루이스 염기의 착물 (예를 들면,  $C_4H_8O \cdot BH_3$ ) 에 관한 연구로 1979 년 노벨상을 수상하였다.

모든 아민 화합물과 같이, trisilylamine,  $N(SiH_3)_3$  역시 잠재적으로 루이스 염기이다. 이 문제에서는 trisilylamine 의 루이스 산-염기 반응을 생각해보자.

a)  $N(SiH_3)_3$  의  $NSi_3$  뼈대 구조는 기본적으로 평면 (planar)이다. 이 화합물이 평면구조를 가지게 되는 이유를 설명하라.

b) Trimethylborane ( $B(CH_3)_3$ )와 여러 루이스 염기들과의 반응 엔탈피 ( $\Delta_r H^\circ$ )가 아래에 주어져 있다.

Lewis Base	$\Delta_r H^\circ$ (dissociation) (kJ/mol)
$NH_3$	57.5
$N(CH_3)_3$	73.7
$N(C_2H_5)_3$	약 42
$C_7H_{13}N$ (quinuclidine)	83.4



Quinuclidine

i.  $N(CH_3)_3$  를 기준 염기로 해서, 다른 루이스 염기들이 더 작거나 큰 반응 엔탈피를 가지는 이유를 설명하라.

- ii. Trisilylamine 이 왜 trimethylborane 과 안정한 착물을 형성하지 못하는 이유를 설명하라.
- c) 기체상의  $(\text{CH}_3)_3\text{NB}(\text{CH}_3)_3$  가 0.050 bar 의 초기 압력으로 100 °C 빈 용기에 주입되었다. 이 온도에서 평형상태에 존재하는  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  의 압력은 얼마인가? ( $(\text{CH}_3)_3\text{NB}(\text{CH}_3)_3$  의 해리 반응:  $\Delta_r H^\circ(\text{dissociation}) = 73.7 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_r S^\circ(\text{dissociation}) = 191 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ )

## 문제 8 질소 산화물: 화학반응, 화학평형 그리고 열역학

질소 산화물(nitrogen oxides)은 대기화학에서 매우 중요한 역할을 한다. 질소 산화물은 고온의 내연기관에서 질소와 산소의 결합으로 생성되며, 도시의 스모그를 유발한다. 성층권에서는 질소 산화물이 오존의 광화학적 분해에도 관여한다. 아래에 질소 산화물들의 몇몇 화학반응이 기술되어 있다.

### A. 질소산화물의 상호 변환

무색 기체이며 상자기성을 가지는 질소 산화물 A 를 과량의 산소 ( $\text{O}_2$ )와 반응시킨 뒤, 그 혼합물을 영하 120 °C 의 포착기를 통과시켰다. 이 포착기에서 무색의 고체 B 가 응축하였다. B 의 샘플 (2.00 g)이 1.00L 의 빈 용기에 넣어졌을 때, 그것의 적갈색 기체가 아래와 같은 압력을 가지며 여러 온도에서 평형상태에 도달하였다.

T (°C)	p (atm)
25.0	0.140
50.0	0.848

- a) 두 화합물 A 와 B 는 무엇인가?
- b) B 가 빈 용기에 소개되었을 때, 어떤 화학 반응이 일어났는가? 이 반응의  $\Delta_r H^\circ$ 과  $\Delta_r S^\circ$ 의 값은 어떻게 되는가?

## B. 질소 산화물의 반응성

위의 화합물 B 는  $F_2$ 와 반응하여 무색 기체 C 를 생성한다. 그리고 화합물 C 는 기체상의 boron trifluoride 와 반응하여 무색 고체 D 를 생성한다. 1.000 g 의 화합물 D 가 물속에 용해되어 0.5000 M NaOH 로 적정되었을 때, 30.12 mL 의 적정제(titrant)로 페톨프탈레인 적정 종말점(endpoint)에 도달하였다.

c) 두 화합물 C 와 D 의 구조식 (structural formula)를 쓰고, 화합물 D 의 적정 결과를 설명하시오.

d) 화합물 D 는 과량의 nitrobenzene 과 반응하여 주로 유기 화합물 E 를 생성한다. E 의 구조식을 쓰시오.

## 문제 9 금속 배위 화합물의 이성질현상

철, 구리, 백금, 은, 금과 같은 전이원소는 인류 사회의 발전에 중심적인 역할을 해왔다. 19 세기 말에 알프레드 베르너 (Alfred Werner)는 배위 화학 분야를 발전시켰고, 이 분야에서의 개념은 현대 화학의 전반적인 발전에 중요하게 작용했다. 이 원소들과 그 화합물들은 지금도 수많은 분야에서 사용되고 있으며, 생물학에서 그들의 중요성은 폭넓게 인식되고 있다.

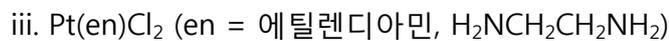
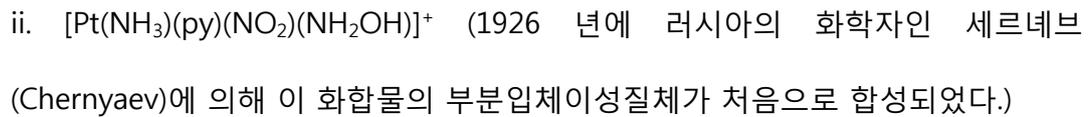
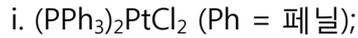
### A. 이성질현상

배위 화합물은 여러 가지 형태의 이성질현상을 나타낸다.

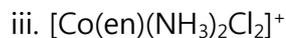
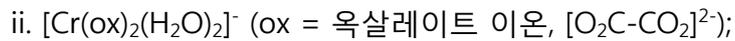
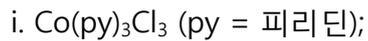
- *입체이성질체(stereoisomer)*는 동일한 구성을 갖는 이성질체이지만, 구성 원자의 공간적 배열이 다르다. 입체이성질체에는 광학 이성질체(optical isomer) (거울상이성질체(enantiomer))와 기하 이성질체(geometric isomer) (부분입체이성질체(diastereomer))가 포함된다.

- 구조 이성질체(structural isomer) 또는 구성 이성질체(constitutional isomer)는 동일한 실험식을 갖지만, 원자-원자간 연결이 다르다.

a) 4 배위이며 사각평면형인 백금(II) 화합물에서 예상되는 입체이성질체는 몇 개인가? 각각의 구조를 그려라.



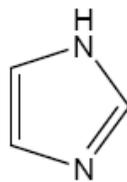
b) 팔면체이며 6 배위인 코발트(III)와 크로뮴(III) 화합물의 입체 이성질체를 그려라?



## B. 화학요법 제

암을 치료할 수 있는 약품으로 작용할 수 있는 전이금속 화합물을 찾기 위한 지속적인 노력이 있어왔다. 특별히 중요한 최근의 예로는  $[\text{Ru}(\text{DMSO})(\text{imidazole})\text{Cl}_4]^-$  음이온의 Ru(III) 화합물을 들 수 있다. DMSO, 디메틸설폭사이드  $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ ,의 화합물은 DMSO 리간드가 O 원자나 S 원자 어느 쪽이든 금속과 결합할 수 있기 때문에 흥미롭다.

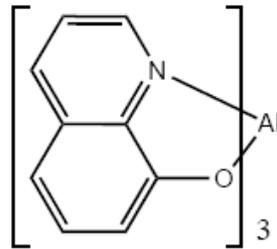
c)  $[\text{Ru}(\text{DMSO})(\text{imidazole})\text{Cl}_4]^-$ 에서 가능한 입체이성질체와 기하이성질체는 모두 몇 개인가?



Imidazole

### C. OLED 와 알루미늄 배위화합물

유기 발광 다이오드(OLED)에서 유기화합물 필름은 전류에 의하여 빛을 방출한다. 이제 OLED 는 컴퓨터의 모니터, 이동전화와 개인용 정보 단말기 (PDA)의 스크린에 사용된다. OLED 에 성공적으로 사용되는 분자로는 8-히드록시퀴놀린(8-hydroxyquinoline)의 알루미늄(III) 화합물이 있다. 상이한 치환체를 도입함으로써 다른 파장의 빛이 방출된다.



8-hydroxyquinoline ( $C_9H_6NO$ ) complex of  $Al^{3+}$

이 수용성 화합물은 시료에 포함된 알루미늄의 무게분석(gravimetric analysis)에도 사용된다.

d)  $Al^{3+}$  이온 주위에 팔면체 배위를 한다고 가정하면,  $(C_9H_6NO)_3Al$  화합물에는 몇 개의 입체이성질체가 가능한가? 이 가운데 적어도 하나의 입체이성질체 구조를 그려라.

## 문제 10 흡수 분광학

실험실에서 pH 는 거의 대부분 유리 전극을 이용하여 측정하지만, 상황에 따라 지시약을 이용한 분광학적 방법을 사용하는 것이 더 유리한 경우가 있다. 예를 들어 바닷물에서 pH 를 측정하는 경우, 바닷물에 있는 높은 농도의 염 때문에 유리 전극을 이용한 pH 측정은 매우 큰 계통오차(systematic errors)에 의해 고생하게 된다. 한 예로 해양에서  $P_{CO_2}$  에 의한 pH 변화를 측정하는 경우이다. 인류발생론적 이산화탄소 배출에 의한 북태평양 표층수의 년 pH 변화는 단지 -0.0017 에 불과하다. 티몰블루(Thymol blue, 분자량 466.59g/mol)는 이중산 염료이다. 바닷물의 pH 근처에서의 이온화되지 않은 형태,  $H_2In^0$ ,의 농도는 무시할 수 있을

만큼 낮으며 무시한다. 298K 에서 바닷물의 염도를 고려한 티몰블루의두번째 이온화 상수,  $K_{a2}$  는  $10^{-8.090}$  이다.두 파장에서  $\text{HIn}^-$ 와  $\text{In}^{2-}$ 의몰흡광계수,  $\epsilon_{\lambda}$  는 다음과 같다.

종	$\epsilon_{436\text{nm}}(\text{L/mol}\cdot\text{cm})$	$\epsilon_{596\text{nm}}(\text{L/mol}\cdot\text{cm})$
$\text{HIn}^-$	13900	44.2
$\text{In}^{2-}$	1930	33800

10cm 광학 셀에 담겨있는 바닷물 시료의 흡광도를 측정한 결과 다음과 같다.

	436nm 흡광도	596nm 흡광도
시료	0.052	0.023
시료+지시약	0.651	0.882

시료의 pH 와 티몰블루의 농도를 계산하시오. 염도를 고려한 티몰블루의두번째 이온화 상수 값을 사용하기 때문에 활성도 상수는 무시한다. (즉, 1.000 이라 생각한다.)

## 문제 11 용액 평형

비록 최근에 환경에 대한 염려 때문에 사용이 많이 감소하였지만 크롬산 납(Lead Chromate)은 페인트 성분으로 많이 사용된다. 이 화합물의 두 가지 성분은 인간 건강에 유해하다. 특히, 크롬산은 지하수를 통해 쉽게 이동하기 때문에 관심이 높다. 따라서 크롬을 배출하는 산업체에서 매우 멀리 떨어진 곳에 있는 우물물을 마시는 경우에도 인간에게 크롬이 노출될 수 있다.

- a) 매립지에 있는 크롬산 납( $\text{PbCrO}_4(\text{g})$ )이 지하수에 녹아 평형에 도달하였을 때 pH 가 6.000 이라고 가정하자. 다음 평형상수를 이용하여 평형 상태에서의  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 의 농도를 계산하시오. 아래의 괄호 안의 농도는 mol/L 이다. 녹아있는 종의 활동도 상수는 1.00 이라 가정하고 무시할 수 있다.

$$K_{sp}=(\text{Pb}^{2+})(\text{CrO}_4^{2-}) = 2.82 \times 10^{-13}, \quad K_w = (\text{H}^+)(\text{OH}^-) = 1.00 \times 10^{-14}$$

$$K_{a2} = \frac{(H^+)(CrO_4^{2-})}{(HCrO_4^-)} = 3.34 \times 10^{-7}$$

$$K_D = \frac{(Cr_2O_7^{2-})}{(H^+)^2(CrO_4^{2-})^2} = 3.13 \times 10^{-14}$$

- b) 독성학자들은 인간의 위에서  $HCrO_4^-$ 의 평형농도가  $Cr_2O_7^{2-}$ 의 평형농도와 같은 때의 총 크롬 농도( $Cr_T$ )가 얼마일지에 관심이 많다. 위액은 pH 3의 묽은 용액이라 가정하고 총 크롬 농도,  $Cr_T$ 를 구하시오.

## 문제 12 1차 반응과 방사능

자연에서는 장수명 방사능 원소(long-lived radioactive elements) Th와 U는 일련의 단수명 방사능 동위 원소(shorter-lived radioactive isotopes)들을 생성한다. 핵붕괴가 닫힌계에서 일어난다면, 딸핵종(daughter nuclides)의 반감기와 관련된 시간 축적(time scale)에서, 딸핵종의 방사능(activity)은 어미핵종(parent nuclides)의 방사능과 같다. 이러한 규칙에서 벗어난다면, 이는 방사선 붕괴 외에 다른 프로세스가 딸핵종의 양에 영향을 주고 있음을 의미한다. 이러한 프로세스들을 확인하고 반응 속도를 생각해 보자.

어떤 호수에 용해된  $^{222}Rn$  (반감기,  $t_{1/2}$ , 3.8 일)의 방사선 붕괴의 속도가  $4.2 \text{ atoms} \cdot \text{min}^{-1} \cdot (100 \text{ L})^{-1}$  라고 관찰되었다. 모든  $^{222}Rn$ 은 용해된  $^{226}Ra$  (반감기,  $t_{1/2}$ , 1600 년)의 붕괴에 의해 생성되는데,  $^{226}Ra$ 는  $6.7 \text{ atoms} \cdot \text{min}^{-1} \cdot (100 \text{ L})^{-1}$ 의 방사능을 가지고 있다. 이 방사능 수치들은 시간이 흘러도 측정 오차 안에서 변화하지 않는다. 모든  $^{226}Ra$  원자는 하나의  $^{222}Rn$  원자를 생성하기 때문에,  $^{222}Rn$ 의 방사능 수치가 작다는 것은  $^{222}Rn$ 이 방사선 붕괴가 아닌 다른 미지의 프로세스에 의해서도 호수에서 유실되고 있음을 의미한다.

- a)  $^{222}Rn$ 의 농도를  $(100 \text{ L})^{-1}$ 과 moles/L의 두 단위를 이용하여 계산하라.
- b) 미지의 프로세스가 1차 반응 속도식을 따른다고 가정하고, 이 프로세스의 속도 상수를  $\text{min}^{-1}$ 의 단위를 이용하여 계산하라.

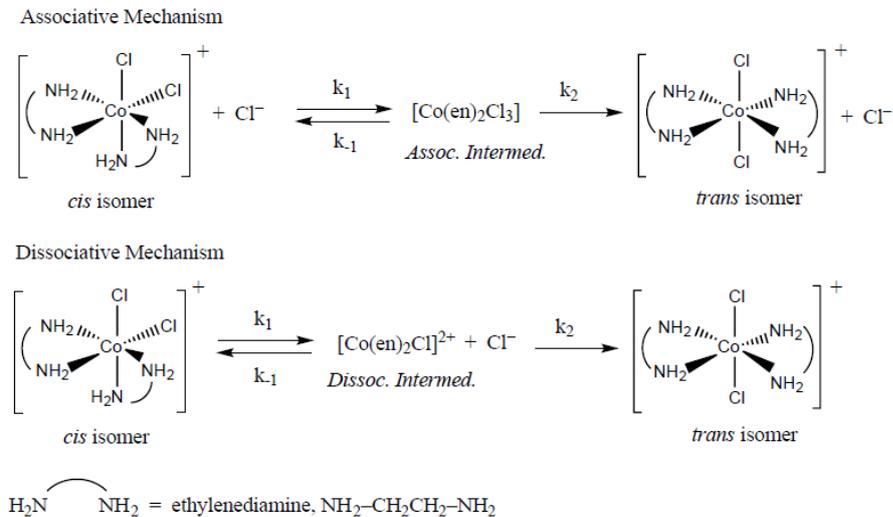
c) 원소의 주기적 성질을 바탕으로, 이 미지의 프로세스가 생물학적, 화학적, 또는 물리적 프로세스인지 설명하라.

d)  $^{222}\text{Rn}$  은 오로지 알파 방출(alpha emission)을 하며 방사선 붕괴한다. 이 방사선 붕괴의 생성물과 그 질량을 밝혀라.

### 문제 13 8 면체 금속 착화합물의 이성질체화 반응의 반응 속도와 메커니즘

전이 금속의 배위 착물은 여러 종류의 화학 반응을 할 수 있다. 예를 들면, 전자 전달 반응, 치환 반응, 자리옮김 반응과 배위된 리간드의 반응이 있다. 이러한 반응 중 몇몇은 연구가 활발히 수행되어 메커니즘이 잘 규명되어 있다. 이 문제는 육배위 착물의 이성질체화 반응의 반응 속도론에 관한 것으로, 제안된 두 종류의 반응 경로의 반응 속도식을 유도하기 위해서 정류 상태 근사법을 사용한다.

양이온  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  (en = ethylenediamine)의 시스 이성질체는  $\text{Cl}^-$  이온이 있는 경우 두 가지 가능한 반응 메커니즘을 통해서 트랜스 이성질체로 변환이 가능하다 : (a) 회합 (Associative) 메커니즘과 (b) 해리 (Dissociative) 메커니즘.



a) 정류 상태 근사법을 이용하여 위 두 메커니즘들의 반응 속도식을 유도하여라.

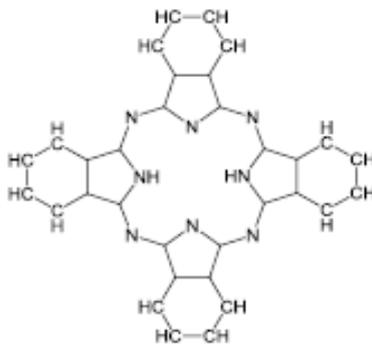
- b) (i) 첫 번째 단계가 속도 결정 단계일 때와 (ii) 두 번째 단계가 속도 결정 단계일 때 a)의 반응 속도식들이 어떻게 될 것인지 기술하라.
- c) 네 가지 경우에 각각 관찰된 반응 속도 상수,  $k_{obs}$ ,에 대한 식을 유도하라.

관찰된 반응 속도식을 바탕으로 회합(associative) 메커니즘에서 속도 결정 단계가 무엇인지 판단할 수 있는가?

### 문제 14 금속 프탈로싸이아닌(Phthalocyanine): 환원 메커니즘

프탈로싸이아닌과 그 금속 화합물은 1920 년에 1,2-다이싸이아노벤젠(프탈로나이트릴)을 유연히 구리병에 넣고 가열하면서 발견되었다. 놀랄 만큼 열에 안정한 파란색 분말이 회수되었다. 금속 프탈로싸이아닌은 열적 안정성 이외에도 다수의 산화반응에 탁월한 촉매로서의 특성을 가진다. 프탈로싸이아닌의 이러한 특징은 다양한 산화상태의 금속을 안정화시키는 프탈로싸이아닌(Pc) 2 가 음이온 리간드의 능력 때문이다; 이 내용은 다음 문제에서 잘 보여주고 있다.

- a) 금속이 없는 프탈로싸이아닌 분자의 원자 연결도 (atom connectivity) 그림에서, 이중결합을 정확하게 그려서 철(III) 프탈로싸이아닌 클로라이드의 구조를 그려라.



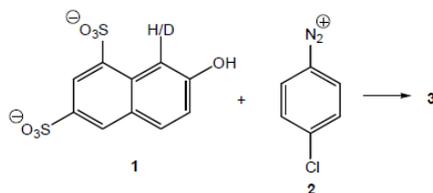
- b) 수용액 상태에서, 자유 라디칼 화학종인  $\text{SO}_2^-$  단량체와의 평형상태에서 디싸이오나이트 (dithionite) 음이온이 발생한다. 디싸이오나이트 음이온의 루이스 구조를 그리고,  $\text{SO}_2^-$ 로 분해되는 반응식을 적어라.
- c) 다른 환원된 황 화학종으로 소듐 하이드로설파이드,  $\text{NaHSO}_2$ ,도 알려져 있다. 적당한 환원제를 사용하여 금속 디싸이오나이트 음이온과 하이드로설파이드 음이온 모두를 연속해서 합성하기 위해서 어떤 일반적인 황 화학종이 사용될 수 있는지 보여라.
- d) 이 질문은 프탈로싸이아닌 화합물에 의한 디싸이오나이트의 환원에 관한 것이다.
- i. 아래의 속도론적 반응식은 디싸이오나이트에 의해 철(III) 프탈로싸이아닌( $\text{PcFe}^{\text{III}}$ )이 철(II) 프탈로싸이아닌으로 환원될 때 얻어진다:
- $$\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + \text{PcFe}^{\text{III}} \rightarrow \text{PcFe}^{\text{II}} + \text{황화물}; \text{반응은 비교적 빠르다.}$$
- $$\text{속도}_1 = k[\text{PcFe}^{\text{III}}][\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]$$
- ii. 이것과는 대조적으로, 철(II) 프탈로싸이아닌이 철(I) 프탈로싸이아닌으로 환원되는 반응에 대하여 다음과 같은 속도론적 반응식이 얻어진다:
- $$\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + \text{PcFe}^{\text{II}} \rightarrow \text{PcFe}^{\text{I}} + \text{황화물}; \text{반응은 매우 느리다.}$$
- $$\text{속도}_2 = k[\text{PcFe}^{\text{II}}][\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]^{0.5}$$
- iii. 디싸이오나이트에 의해 코발트(II) 프탈로싸이아닌이 코발트(I) 프탈로싸이아닌으로 환원되는 반응에 대하여, 별개의 속도론적 반응식이 얻어졌다:
- $$\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + \text{PcCo}^{\text{II}} \rightarrow \text{PcCo}^{\text{I}} + \text{황화물}; \text{반응은 느리다.}$$
- $$\text{속도}_3 = k_3[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]$$
- 관측된 반응차수의 차이를 설명할 수 있게 해주는 위 반응의 메커니즘을 제시하라.

## 문제 15 아조 결합 반응의 동위원소 효과

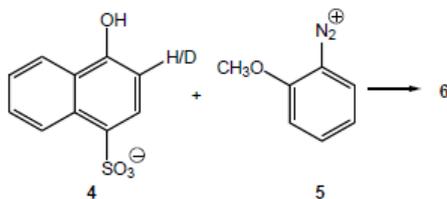
화학반응은 기본적으로 정전기력에 기반을 두기 때문에, 같은 원소의 동위 원소들은 일반적으로 거의 구분할 수 없는 화학적 성질을 지닌다. 하지만, 질량의 분수 차분(fractional difference)가 큰 경우, 화학적 성질에 대한 원자핵 질량의 경미한 영향이 지각할 수 있을 정도로 상당히 큰 반응성의 차이를 가져올 수 있다. 이러한 현상은 대부분 일반적으로 수소 원소의 동위원소에서 관찰 될 수 있는데, 경수소 (protium,  $^1\text{H}$ )로 구성된 화합물은 중수소 (deuterium,  $^2\text{H}$ )나 삼중수소 (tritium,  $^3\text{H}$ )로 구성된 화합물에 비해서 매우 다른 반응 속도를 지닌다. 특히, 수소 원자와 직접 연결된 화학 결합의 환산 질량 (reduced mass)과 영점 에너지 ( $E_0$ , the quantum mechanical zero-point energy) 는 수소 동위 원소의 질량에 크게 영향을 받는다. 영점 에너지는  $E_0 = 1/2h\nu$ 이며,  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ 이다.  $k$  는 수소 원자에 연결된 화학 결합의 힘 상수이고,  $\mu$ 는 환산 질량으로  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  이며,  $m_1$  과  $m_2$  는 두 결합된 원자의 질량이다. 무거운 동위 원소는 더 큰 환산 질량을 지니고 더 작은 영점 에너지를 가진다. 만일 단일 단계 반응에서 수소 원자에 연결된 화학 결합이 부서져 분리된다면, 전이 상태(transition state)에서 그 결합의 진동수와 해당 영점 에너지도 매우 작다. 그러므로 어떤 수소 동위원소로 이루어진 화합물들이든 전이 상태에서 유사하거나 같은 에너지를 가지게 된다. 하지만 더 무거운 동위원소로 이루어진 화합물들은 반응물 상태에서 더 낮은 에너지를 가지게 되고, 경수소로 이루어진 화합물들은 더 낮은 활성화 에너지를 갖게 된다. 따라서 경수소로 이루어진 화합물들은 중수소나 삼중수소 화합물들에 비해서 훨씬 빠르게 반응하게 된다. 수소 원자에 연결된 화학 결합이 분리되는 경우, 반응 속도 상수의 비, 즉  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  는 약 5-8 정도의 값을 지니며, 이를 일차 동위원소 효과 (a primary kinetic isotope effect)라고 한다. 동위 원소로 치환된 원자에서 상대적으로 멀리 떨어진 화학 결합이 분리되는 화학 반응의 경우,  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  이 보통 1.4 보다 작으며, 이를 이차 동위원소 효과 (a secondary kinetic isotope effect)라고 한다.

동위원소 효과를 통해서 수소 원자에 연결된 화학 결합이 생성되거나 파괴되는 과정을 살펴 볼 수 있기 때문에, 동위원소 효과는 반응 메커니즘을 연구하는데 매우 유용하다.

대표적인 예로 2-naphthol-6,8-disulfonate 와 4-chlorobenzenediazonium ion 이 반응하여 azo dye 를 생성하는 반응을 들 수 있다.



- a) 벤젠으로부터 4-chlorobenzenediazonium ion 을 합성하는 법을 제시하라.
- b) 경수소로 1 번 화합물이 구성된 경우, 화합물 3 (compound 3)의 구조를 제안하고 반응의 선택성을 설명하여라.
- c) 1H 화합물(경수소로 1 번 화합물이 구성된 경우)과 2 번 화합물의 화학 반응 속도가 완충 수용액 (pH = 6.6)에서 pyridine 의 양을 바꾸며 관찰되었다. 이 반응이 1H 화합물과 2 번 화합물 모두의 1 차 반응임이 밝혀졌다. 각 화합물의 반응 차수를 결정하고 2 차 반응 속도 상수를 측정할 수 있는 실험을 자세히 기술하라.
- d) Pyridine 이 없는 경우, 1H 화합물과 2 번 화합물의 반응이 1D 화합물과 2 번 화합물의 반응보다 훨씬 빠르다. ( $k_H/k_D=6.55$ ) 반면에, 4 번 화합물과 5 번 화합물의 반응은 눈에 띄는 동위원소 효과를 보이지 않았다. ( $k_H/k_D=0.97$ ) 그 이유를 설명하시오.

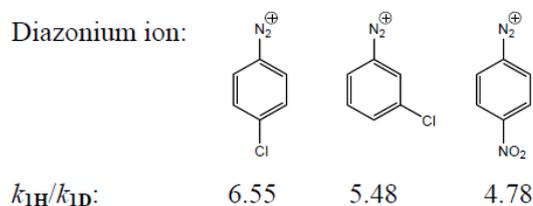


- e) 1H 또는 1D 화합물들과 2 번 화합물의 2 차 반응 속도 상수들이 아래 표에 pyridine 농도에 따라 정리되어 있다. 반응 속도와 동위 원소 효과의 변화를 [py]를 이용하여 정량적 및 정성적으로 설명하시오. (아래 표의 pyridine 농도는 자유 염기 형태 (free-base form)의 pyridine 농도로, pH 6.6 에서 pyridine 의 양성자 첨가 반응(protonation)을 고려하여 수정되었다.)

[py], mol L <sup>-1</sup>	$k_{1H}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$k_{1D}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$k_H/k_D$
0.0232	6.01	1.00	6.01
0.0467	11.0		
0.0931	22.4		
0.140	29.5		
0.232	46.8		
0.463	80.1		
0.576	86.1		
0.687	102.		
0.800	106.		
0.905	110.	30.4	3.62

f) 4H 화합물과 5 번 화합물의 반응의 반응 속도 상수가 pyridine 의 농도가 증가하면서 어떻게 변화할지 예측하시오.

g) 아래 형태의 디아조늄 염(diazonium salt)이 1 번 화합물과 반응 했을 때 아래와 같이 서로 다른 동위원소 효과를 보이는 이유를 설명하시오. (모든 반응은 pyridine 이 없는 경우에 진행되었다.)



## 문제 16. 형광등: 전자에 의한 불활성 기체 가열

형광등은 전 세계 인공 조명 시장의 80% 정도를 차지한다. 형광등은 백열전구에 비해 몇 배의 적은 에너지를 사용하기 때문에, 세계 에너지 사용량 감축을 위한 노력에 매우 중요하다. 형광등은 낮은 압력의 아르곤과 같은 비활성 기체와 더 낮은 압력의 수은 증기로 채워져 있다. 전기 방전에 의한 수은의 부분 이온화에 의해 형광등 내에 전자가 새로이 생성되고 같은 수의 이온화된 수은 원자가 생성된다. 전자와 중성 수은 원자의 충돌은 수은 원자의 전자 전이를 유발하고, 후에 전자가 바닥상태로 떨어지면서 자외선 빛을 방출하게 된다. 방출된 자외선은 형광등 유리 표면에 코팅된 형광체를 쪼여주게 되며, 그 결과

자외선을 흡수한 형광체에서 우리가 일반적으로 보는 가시광선의 빛을 방출하게 된다. 형광등 내부의 양극과 음극 사이의 전기장에서 지속적으로 에너지를 전자에게 전달한다. 전달된 에너지는 전자 내부에서 재분포하면서 빠른 시간 내에 온도가 11,000K 까지 증가하게 된다. 아르곤 원자 역시 비슷한 방식으로 열적 평형상태에 도달하게 된다. 그러나 전자와 아르곤 원자 간의 매우 큰 질량 불일치에 의해 전자와 아르곤 원자의 충돌에서 전자에서 아르곤 원자로의 에너지 전달 효율은 매우 낮다. 따라서 형광등에서 원자의 온도는 전자의 온도에 비해 낮다.

정류상태근사법을 이용하여, 형광등 중간에 위치한 정류상태에서의 중성 수는 원자의 온도를 구하시오. 원자의 온도,  $T_e$ , 는 11,000K 이고, 형광등 바깥 벽의 온도,  $T_{wall,r}$ , 는 313K 이다. 형광등의 길이는 120cm, 반지름은 3.6cm, 아르곤 압력은 3Torr 이다.

(1Torr=1mmHg; 1/760atm)

a) 만일 전자와 아르곤 원자의 평균 충돌 시간,  $\tau=7.9 \cdot 10^{-10}s$  이고, 자유전자의 농도  $n_e=5.0 \cdot 10^{17}m^{-3}$ , 형광등 부피가  $4.9 \cdot 10^{-3}m^3$  일 때, 전자-아르곤 원자의 충돌 진동수,  $\nu$ , 를 구하시오.

b) 형광등에서 전자에서 아르곤으로의 총 에너지 전달 속도,  $J_{e-Ar}$ , 는 얼마인가? J/s 단위로 구하시오.

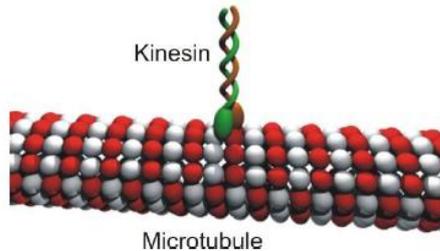
단일 충돌에서 낮은 비율의 전자 에너지,  $f_{e-Ar}=2.510^{-5}$ ,가 아르곤 원자로 전달된다고 가정하시오. 평균 전자와 아르곤 원자의 평균 에너지는  $3/2k_B T$  이다. ( $k_B$ ; 볼츠만 상수, T; 온도) 전자와 아르곤 원자의 충돌에서 에너지는 양 방향으로 전달된다는 점에 주의하시오.

온도는 형광등 중심의 벽에서 직선적으로 감소한다고 가정하고 중심에 있는 가열된 아르곤 기체에서 형광등 벽으로의 총 열에너지 전달 속도,  $J_{Ar \rightarrow wall} = \kappa_{Ar}(T_{Ar} - T_{wall})S_t/R_{tube}$  이다. ( $\kappa_{Ar} = 1.772 \cdot 10^{-2} J \cdot s^{-1} \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$  여기서  $\kappa_{Ar}$  은 아르곤의 열전도도이다.  $R_{tube}$  는 튜브의 반지름이고 3.6cm 이다.  $S_t$  는 길이가 120cm 인 형광등의 총 면적이다.

- c) 정류상태에서, 형광등 안에 있는 중성 아르곤 기체의 온도,  $T_{Ar}$ , 를 나타내는 식을 구하시오.
- d) 40W 형광등에서 총 에너지 투입량과 아르곤 원자에서 관 벽으로의 열 전달에 의한 에너지 손실을 비교하시오. ( $1W=J/s$ )
- e) 아르곤 기체의 압력이 1atm, 10atm 일 때 각각의  $T_{Ar}$  을 구하시오. 앞의 계수에서 전자와 아르곤 원자의 평균 충돌 시간,  $\tau$ 만 변하며,  $\tau$ 는 압력에 반비례한다. ( $\tau \sim P^{-1}$ ) 아르곤의 열전도도,  $k_{Ar}$ ,는 주어진 압력범위에서는 압력에 무관하다.

## 문제 17 분자 모터

분자 모터 (molecular motor)는 세포내 물질 이동을 포함해서 다양한 목적으로 세포에 의해서 사용된다. 키네신(Kinesin)은 매우 중요한 모터 단백질로써, 튜불린 단백질로 구성된 미소관(microtubule) 위를 이동한다. 키네신은 또한 ATP 아제 효소이다.



거시적으로 매우 긴 미소관을 자유로운 키네신( $P_{free}$ ) 용액에 놓아줬다고 하자. 이 때, 자유로운 키네신의 농도는  $[P_{free}]$ 이며, 미소관에 묶인 키네신( $P_{bound}$ )와 미소관 표면의 결합 자리(Site)사이 평형이 존재한다고 가정하자.



키네신 분자들이 결합 자리에 묶이는 과정은 질량 작용 법칙(the law of mass action)에 의해 결정된다:

$$K_d = \frac{[P_{free}][Site]}{[P_{bound}]}$$

여기서 [Site]는 결합 자리의 전체 농도이며,  $[P_{bound}]$ 는 미소관에 묶인 키네신들의 농도이고,  $K_d$ 는 평형상수이다.

키네신 분자가 미소관에 묶이게 되면, 그 키네신 분자는 한 방향으로 미소관의 표면을 따라  $v=640 \text{ nm/s}$ 의 속력으로 이동한다.

미소관에 수직으로 놓여있고, 미소관의 특정 위치에서 미소관을 가로지르는 평면을 상정해보자. 이러한 평면을 횡단면 (cross section)이라고 한다. 키네신 분자들이 1 초당 임의의 횡단면을 통해서 이동하는 속도 (the rate of passage)를 계산하시오. 키네신 분자의 통과 속도는 미소관에 의해 유도되는 나노모터가 한 방향 또는 다른 방향으로 이동하는 속도와 관계된다. 다음의 정보를 이용하시오.

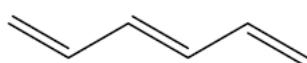
- 미소관의 길이  $l=5 \text{ nm}$  마다  $n=16$  개의 결합 자리가 존재한다.
- 키네신 분자들은 서로 독립적으로 이동한다.
- 용액 속에 자유로운 키네신과 미소관에 묶인 키네신은 동적 평형을 유지하고 있다
- 다음 상수들을 이용하시오:  $K_d = 0.5 \cdot 10^{-6}$ ,  $[P_{free}] = 100 \text{ nM}$ ,  $[Site] = 10 \text{ }\mu\text{M}$

## 문제 18 상자 속의 입자 (Particles in a box)와 콘쥬게이션 폴리엔 (conjugated polyenes)

콘쥬게이션 결합을 지닌 분자들의  $\pi$ -전자 에너지 준위 계산의 정확도는 모델의 복잡도에 따라 결정된다. 가장 정확하고 섬세하게 계산하는 방법은 다입자 슈레딩거 방정식을 푸는 것이다. 반면 간단하지만 여전히 강력한 접근 방법은  $\pi$ -전자들을 독립적인 상자 속의 입자 (particles in a box)들로 간주하는 것이다. 이 모델은  $\pi$ -전자들의 에너지와 콘쥬게이션

결합을 지니고 있는 에틸렌 등과 같은 분자의 전자 스펙트럼을 결정하는데 유용하다. 이 문제에서는 상자 속의 입자 모델을 이용하여서, 에틸렌뿐만 아니라 선형 및 순환 콘쥬게이션 분자들의  $\pi$ -전자 상태를 생각해보자.

상자 속의 입자 모델에서는  $\pi$ -전자를 콘쥬게이션  $\pi$ -결합의 길이를 따라서 자유롭게 이동하는 입자로 간주한다. 가지가 없는 콘쥬게이션  $\pi$ -결합을 지니는 탄화수소의 대표적인 예로 trans-1,3,5-hexatriene 을 들 수 있다.



trans-1,3,5-hexatriene

허용된 양자 상태에는 해당 전자 파동 함수가 존재하며, 그 파장( $\lambda$ )은  $\lambda=nL/2$  이다. 여기서,  $n$  은 1 이상의 정수이며,  $L$  은 해당 분자의 길이이다. 에틸렌의 경우  $L = 289$  pm 이며, trans-1,3,5-hexatriene 의 경우  $L = 867$  이다.  $\pi$ -전자의 허용된 양자 상태 에너지는 아래 식 1 과 같이 주어진다.

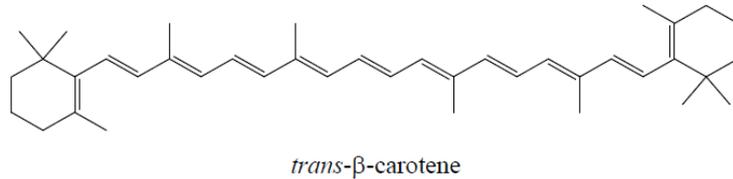
$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad \text{식 1}$$

식 1 에서,  $n$  은 해당 에너지 상태의 양자수 이고, 1 이상의 정수이다.  $h$  는 J·s 의 단위를 가지는 플랑크 상수이며,  $m_e$  는 kg 단위의 전자 질량이다. 그리고  $L$  은 m 단위의 상자 길이이다. 두 자리의 유효 숫자를 사용하여 아래 질문에 답하라.

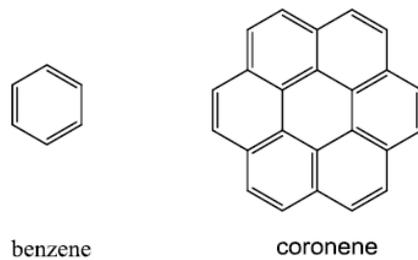
- a) 상자 속 입자 모델을 이용하여 다음을 계산하시오.
  - A. 에틸렌  $\pi$ -전자들의 가장 낮은 두 에너지 레벨
  - B. 1,3,5-hexadiene  $\pi$ -전자들의 가장 낮은 네 에너지 레벨
- b) 각 분자의 에너지 레벨들을  $\pi$ -전자를 이용하여 전자쌍에 관한 파울리 원리를 고려하여 채우시오. 각 분자들의 최고 점유 에너지 레벨(the highest occupied energy level)에 해당하는 양자수  $n$  을 찾으시오.

c) 최고 점유 (the highest occupied) 및 최저 비점유 (the lowest unoccupied) 에너지 레벨들을 이용하여, 각 분자들의  $\pi$ -전자를 최고 점유 에너지 상태에서부터 최저 비점유 에너지 레벨로 들뜨게 하는데 필요한 빛의 파장을 계산하시오.

d)  $\beta$ -카로틴은 당근을 오렌지 색을 띄게 하는 분자이다. 상자속 입자 모델을 이용하여, 최고 점유 에너지 상태와 최저 비점유 에너지 상태의 에너지 차이를 계산하여라. 그리고 이 에너지 차이를 이용하여,  $\beta$ -카로틴에 의해 흡수되는 빛의 최대 파장을 계산하시오.  $\beta$ -카로틴의 길이  $L$ 은  $L = 1850 \text{ pm}$  이다.



어떤 분자들은 주기적인 콘쥬게이션  $\pi$ -전자를 지니고 있다. 벤젠과 coronene 이 대표적인 예이다.



원형  $\pi$ -전자 분포를 지니는 분자의 경우 (고리 속 입자, particles in a ring), 양자화된 에너지 레벨은 식 2 로 표현된다.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 m_e R^2} \quad \text{식 2}$$

이러한 경우, 양자수  $n$ 은 0 과  $\pm\infty$  사이의 정수이고,  $R$ 은 미터를 단위로 하는 원형 분자의 반지름이다. 상자 속의 선형 분자와는 달리, 고리 속 입자의 경우에는 양수와 음수 모두가 양자수로 가능하며, 양수는 시계방향의 움직임을 음수는 반 시계 방향의 움직임을 의미한다.

그리고 고리 속 입자의 경우에는 0 을 양자수로 가질 수 있다. 이 문제에서는 벤젠의 경우  $R = 139 \text{ pm}$  이고 coronene 의 경우  $R = 368 \text{ pm}$  라고 가정하자.

e) 벤젠  $\pi$ -전자들의 에너지 레벨을 고리 속 입자 모델을 이용하여 기술하시오. 모든 점유 에너지 레벨과 최저 비점유 에너지 레벨을 기술하는 다이어그램을 그려라. 에너지 레벨을 구축할 때, 전자쌍에 관한 파울리 원리와 같은 에너지를 가지는 축퇴 상태가 여럿 존재할 수 있음을 유념하시오. 그리고 정확한 숫자의  $\pi$ -전자를 사용하여 다이어그램을 그리고, 두 자리의 유효숫자를 사용하라.

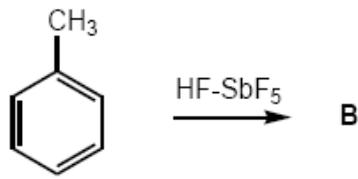
f) Coronene 분자에 대해 위와 같은 에너지 레벨 다이어그램을 그리고, 점유 에너지 레벨과 최저 비점유 에너지 레벨의 양자화된 에너지 값을 계산하여라. (두 자리의 유효숫자를 사용하라.)

g) 벤젠과 coronene 의 최고 점유 에너지 레벨과 최저 비점유 에너지 레벨의 에너지 차이를 계산하라.

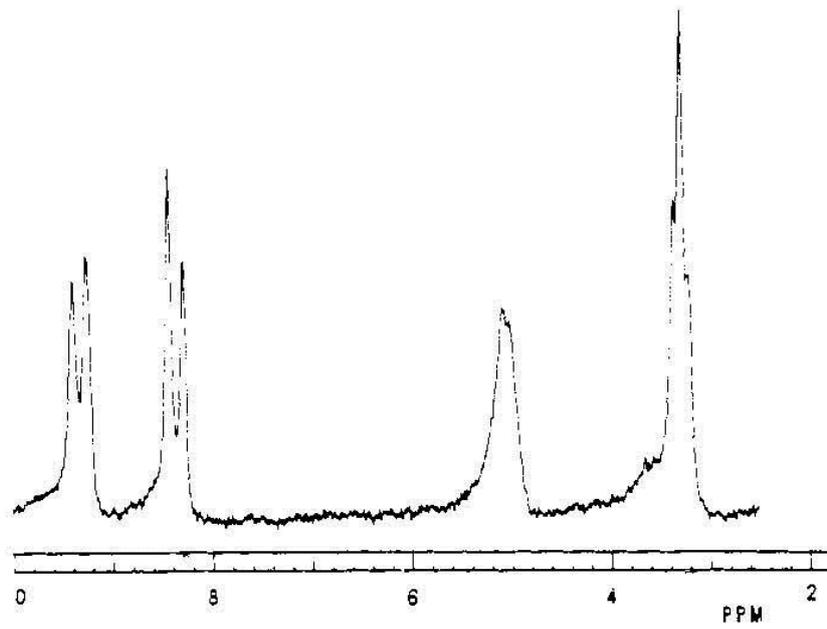
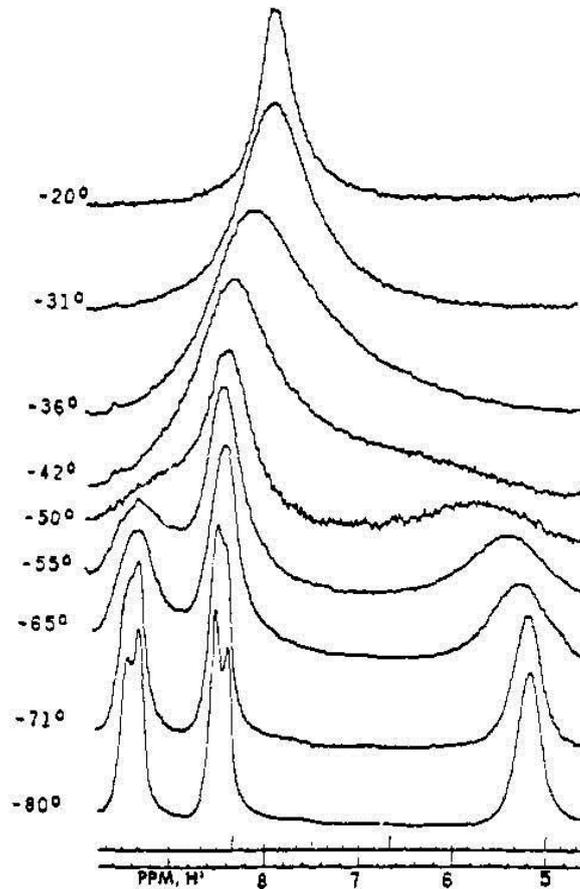
h) 벤젠과 coronene 이 색을 띠는지 예측하라. 두 자리의 유효숫자를 이용해서 nanometer 단위로 가장 긴 파장을 가지는 흡수선의 파장을 결정하여 예측하라. 여기서 해당 전자 전이는 최고 점유 에너지 상태와 최저 비점유 에너지 상태 사이에 일어난다고 가정한다.

## 문제 19. 초강산(superacid) 용액에서의 톨루엔

톨루엔을  $\text{HF-SbF}_5$  혼합물에 녹이면 물질 **B** 를 형성한다. 이 물질의  $^1\text{H NMR}$  (60 MHz)은 다음의 그림에서와 같이 온도에 따라 변한다. 위의 그림은  $-97 \text{ }^\circ\text{C}$  에서 다음의 값(chemical shift)을 갖는다  $\delta$ : 9.38 (d, 2H), 8.40 (d, 2H), 5.05 (m, 2H), 3.30 (t, 3H). 아래의 그림은 온도가 증가함에 따라 5-10 ppm 에서 변화되는 값을 보여준다.



- a) -97 °C 스펙트럼에 합당한 B의 구조를 제안하라.
- b) 각 피크에 합당한 양성자를 B의 구조에서 지적하라.
- c) 온도가 증가함에 따라 변화하는 구조를 제시하고, 가능하면 온도에 따라 스펙트럼이 변화하는 이유를 설명할 수 있는 화학방정식을 제안하시오. 구조를 식별할 수 있도록 부호로 표시하시오.
- d) 주어진 데이터와 이론적인 근거를 통하여 각 구조들의 상대적인 안정도를 정성적으로 비교하시오.
- e) -97 °C 스펙트럼에서 3.30 ppm에 해당하는 피크는 메틸(methyl)기이다. 이 피크가 삼중선( $J = 4.4\text{Hz}$ )으로 나타나는 이유는?

**b**

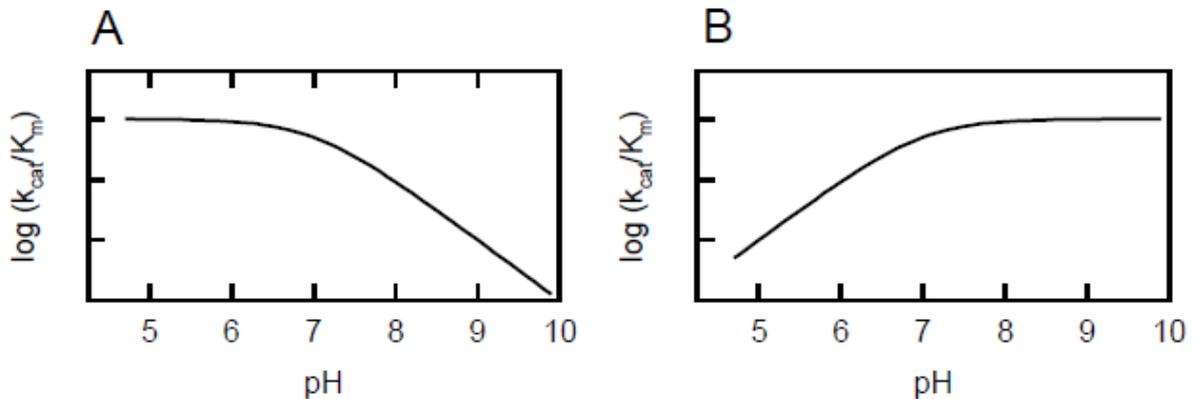
## 문제 20. 락트산탈수소효소(Lactate Dehydrogenase) 촉매 메커니즘

단백질에서 발견되는 20 가지의 아미노산 구조는 이 문제의 마지막에 있습니다.



LDH 에 의하여 진행되는 촉매반응에서의 pH 의존도를 측정하였다. 정반응에서는 피르부산염과 NADH 를 기질로 사용하였고, 역반응에서는 락트산염과 NAD<sup>+</sup>를 기질로 사용하였다. 데이터를 보면  $pK_a = 7$  일때 촉매작용이 시작됨을 볼 수 있다. 이 값은 LDH 의 His-195 이 갖는 값에 해당한다.

pH 와 반응속도 [ $\log(k_{cat}/K_m)$ ] 와의 관계를 나타내는 곡선은 다음의 Figure 에서 보여주듯이 정반응(pyruvate + NADH)의 속도가 측정이 되든지 혹은 역반응(lactate + NAD<sup>+</sup>)의 속도가 측정 되는 가에 따라 달라진다.



a) 위에 있는 Figure에서 어떤 곡선이 pyruvate와 NADH와의 반응에 해당하는가? 어떤 곡선이 lactate와 NAD<sup>+</sup>와의 반응에 해당하는가?

Scheme 1에서 보이는 바와 같이 Arg-109와 His-195는 피루브산염(pyruvate)의 카르보닐기에 아주 가까이 위치한다.

b) Arg-109과 피루브산염의 카르보닐기 사이에는 어떠한 유형의 분자간 상호작용이 존재하는가? 또한 His-195와 피루브산염의 카르보닐기 사이에는 어떠한 유형의 분자간 상호작용이 존재하는가? 이 상호작용이 가능한 전자적 근거는 무엇인가?

Ile-250의 가지는 NADH의 디히드로니코틴아미드 고리의 평면 아래에 놓여있다 (Scheme 1).

c) Ile-250의 곁 사슬은 NADH와 어떠한 상호작용을 형성하는가?

LDH 에 의한 촉매작용에서 Arg-109 의 기능은 위치선택적 돌연변이를 통하여 조사되었다. Arg-109 를 글루타민(glutamine)으로 바꾸고 이렇게 변이된 효소를 연구하였다. 결과는 다음과 같다:

- 변이 효소에 의하여 촉매반응이 진행되었을 경우 이 반응(pyruvate + NADH) 의 반응속도는 야생형 효소와 비교하여 1400배 감소되었다.
- 변이 효소가 피르부산염의 활성부위에 결합하는 능력 또한 감소하였다, 하지만 야생형 효소와 비교하여 겨우 약 15배 정도만 감소하였다.
- 설파이트 이온과 NAD<sup>+</sup>와의 반응에서는 돌연변이에 의한 반응속도는 변함이 없었다.

d) 위와 같은 관찰을 통하여 볼 때, LDH 에 의한 촉매작용에서 Arg-109 의 작용은 무엇인가?

Asp-168 결 사슬은 His-195 의 결 사슬과 비공유성 결합으로 상호작용을 하고 있다고 생각한다 (Scheme 1). LDH 에 의한 촉매반응에서 Asp-168 의 작용에 대하여 다음과 같은 두 가지 가정을 제시하고 있다.

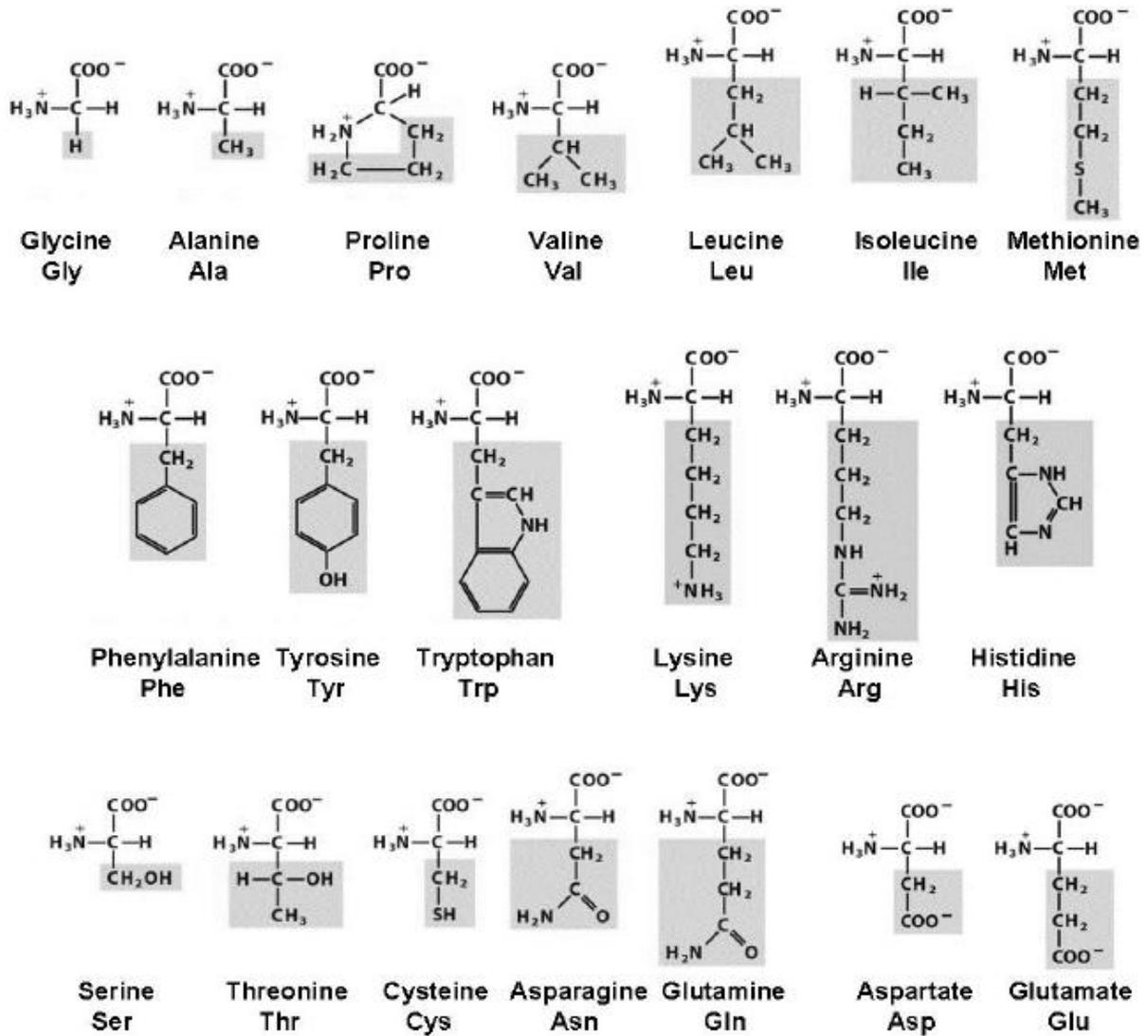
- 1) Asp-168 과 His-19 상호작용이 His-195 를 적절한 위치로 고정시켜 피루브산염과 작용할 수 있도록 도와줄 것이다.
- 2) Asp-168 과 His-19 상호작용이 His-195 를 극성화시켜 His-195 를 좀더 강한 염기로 만들 것이다.

이러한 가능성을 확인하고자 Asp-168 을 Ala(돌연변이 2, Mutant 2)와 Asn(돌연변이 1, Mutant 1)로 변형을 시키고 이 두 가지 변이 효소들의 효소 성능에 대하여 야생형(Wild-type) 효소와 비교하였다. 결과는 표에 정리하였다.

Constant	Wild-type (Asp-168)	Mutant 1 (Asn-168)	Ratio: Wild-type / Mutant 1	Mutant 2 (Ala-168)	Ratio: Wild-type / Mutant 2
<b>Forward reaction:</b>					
$K_m$ (pyruvate), mM	0.06	10	0.006	3.3	0.018
$k_{cat}$ , $s^{-1}$	250	20	12.5	5.5	45
$k_{cat}/K_m$ , $M^{-1}\cdot s^{-1}$	$4.2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^3$	2080	$1.7 \cdot 10^3$	2500
<b>Reverse reaction:</b>					
$K_m$ (lactate), mM	40	120	0.33	80	0.5
$k_{cat}$ , $s^{-1}$	9	0.12	75	0.09	100
$k_{cat}/K_m$ , $M^{-1}\cdot s^{-1}$	$2.2 \cdot 10^2$	1	225	1.13	200

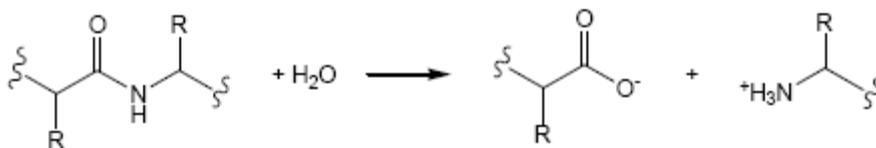
e) 주어진 사실들에 근거하여, 이 데이터를 볼 때 위에서 제안한 가정 1) 과 2)중 어느 것에 더 합당한가?

단백질에서 발견되는 20가지의 아미노산(결 가지는 어둡게 표시된 부분)

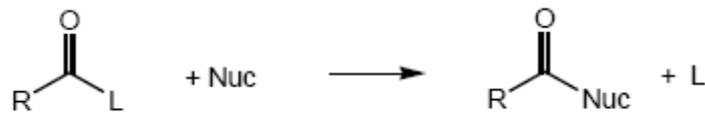


## 문제 21. 서브틸리신 (Subtilisin)의 기질 특이성

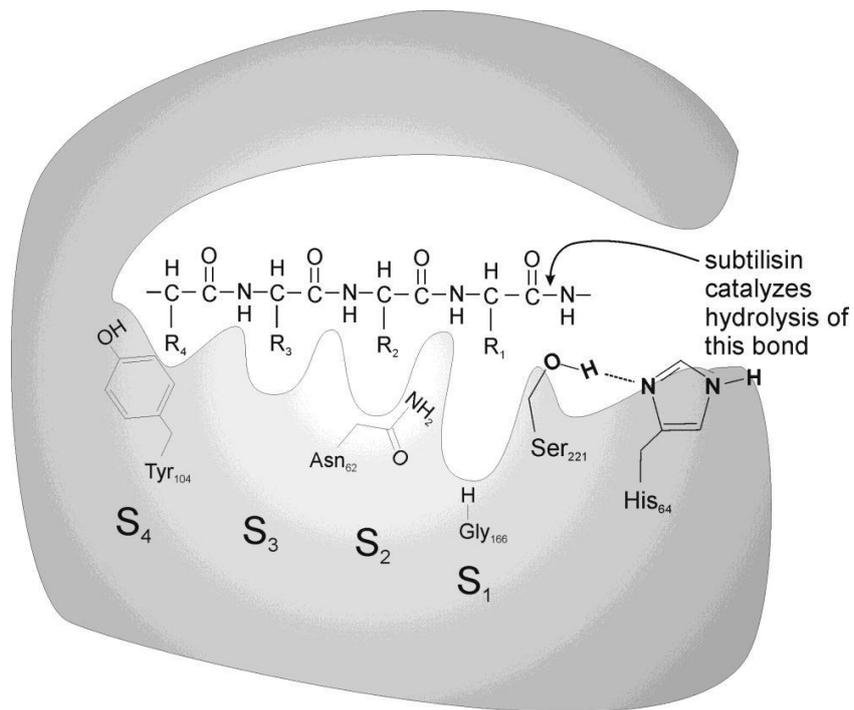
문제 20에 있는 Figure에 나타난 아미노산의 구조와 그 구조를 나타내는 3-글자 약자를 참조하라. 서브틸리신은 단백질의 펩타이드 결합 가수분해를 촉매하는 세린(serine) 단백질 분해효소이다. 이 물질은 *Bacillus amyloliquefasciens* 박테리아가 만들어 낸다.



일반적으로 세린 단백질분해효소는 주계 분자인 아마이드나 에스테르 화합물에서 아실 작용기를 친핵체인 받게 분자, 예를 들어 물 분자 Nuc:, 에게로 전달하는 과정을 촉매하게 된다.



아래의 그림은 서브틸렌의 활성부위에 펩타이드 기질이 결합되어 있는 모습이다 (어두운 부분의 표면이 효소이다). Ser221 과 His64 는 촉매반응에서 펩타이드 결합을 가수분해하는 과정에 결정적인 역할을 하는 두 개의 아미노산 잔기이다.



서브틸리신은 넓은 범위의 기질 결합 부위를 가지고 있어 가수분해 되는 펩타이드 결합에서 N-말단 부분의 네 개의 아미노산 잔기들이 이 위치에 결합이 된다. 효소내의 네 부분의 “부속-부위(subsites)”에 결합되어 있는 네 가지 잔기들의 결합 사슬들을 S<sub>1</sub>-S<sub>4</sub>로 부른다. 위 그림에서 보는 바와 같이 서브틸리신의 아미노산 잔기들의 결합 사슬들은 이 부속-부위 쪽으로 향하고 있다: Gly<sub>166</sub> 은 S<sub>1</sub> 방향으로, Asn<sub>62</sub>은 S<sub>2</sub> 방향으로, Tyr<sub>104</sub>은 S<sub>4</sub> 방향. 효소내 이 잔기들의 화학적 구조적 성질들은 어떤 펩타이드 기질이 결합되 가수분해가 일어날 지를 결정하게 된다. 다음과 같은 서열을 갖는 펩타이드-*p*-니트로아닐라이드 기질인: **Ala-Ala-Pro-Phe-*p*-니트로아닐라이드**는 서브틸리신에 의하여 용이하게 가수분해되는 데, 그 이유는 네 가지의 아미노산 서열이 결합 부속-부위에 잘 들어 맞기 때문이다 (Ala-Ala-Pro-Phe 잔기들은

부속부위 S<sub>4</sub>-S<sub>1</sub>에 결합한다). 특정 부위-선택적인 돌연변이를 통하여 서브틸리신의 결합 부속-부위의 잔기를 변화시키고 이로 인하여 효소의 기질 특이성을 바꿀 수 있다. 한 실험 예로, Gly<sub>166</sub>를 Ile로(Gly<sub>166</sub>Ile 돌연변이) 바꾸고 이 돌연변이 효소의 촉매 활성도를 다음의 펩타이드 기질들을 사용하여 테스트하였다.

- I Ala-Ala-Pro-Phe-*p*-니트로아닐리드
- II Ala-Ala-Pro-Ala-*p*- 니트로아닐리드
- III Ala-Ala-Pro-Glu-*p*- 니트로아닐리드
- IV Ala-Ala-Pro-Tyr-*p*- 니트로아닐리드

a) 어느 펩타이드가 Gly<sub>166</sub>Ile 돌연변이 효소에 의하여 가장 빨리 (가장 큰 값의  $k_{cat}/K_m$ ) 가수분해가 되겠는가?

두 번째 실험에서는, 부속-부위 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>4</sub>의 잔기들을 아스파테이트(aspartate)로 한 가지 또는 몇 가지를 변화시켰다. 이렇게 얻어진 돌연변이들은 다음과 같다:

돌연변이 1: Gly<sub>166</sub> 를 Asp로

돌연변이 2: Gly<sub>166</sub> 를 Asp, 그리고 Asn<sub>62</sub> 를 Asp로

돌연변이 3: Gly<sub>166</sub> 를 Asp, Asn<sub>62</sub> 를 Asp, 그리고 Tyr<sub>104</sub> 를 Asp로

변이시킨 효소들의 촉매 활성도를 다음의 펩타이드-*p*-니트로아닐리드 기질들과 반응하여 테스트해 보았다.

- I Ala-Ala-Pro-Phe-*p*- 니트로아닐리드
- V Ala-Ala-Lys-Phe-*p*- 니트로아닐리드
- VI Arg-Ala-Lys-Arg-*p*- 니트로아닐리드
- VII Arg-Gly-Lys-Glu-*p*- 니트로아닐리드
- VIII Ala-Ala-Pro-Arg-*p*- 니트로아닐리드
- IX Ala-Gly-Glu-Arg-*p*- 니트로아닐리드
- X Phe-Gly-Lys-Arg-*p*- 니트로아닐리드

- XI Leu-Gly-Phe-Arg-*p*- 니트로아닐리드  
 XII Ala-Ala-Lys-Arg-*p*- 니트로아닐리드  
 XIII Arg-Gly-Ala-Arg-*p*- 니트로아닐리드  
 XIV Arg-Gly-Lys-Phe-*p*- 니트로아닐리드

b) 각각의 돌연변이 효소에 의하여 어느 기질이 가장 빨리 가수분해 될 것인가?

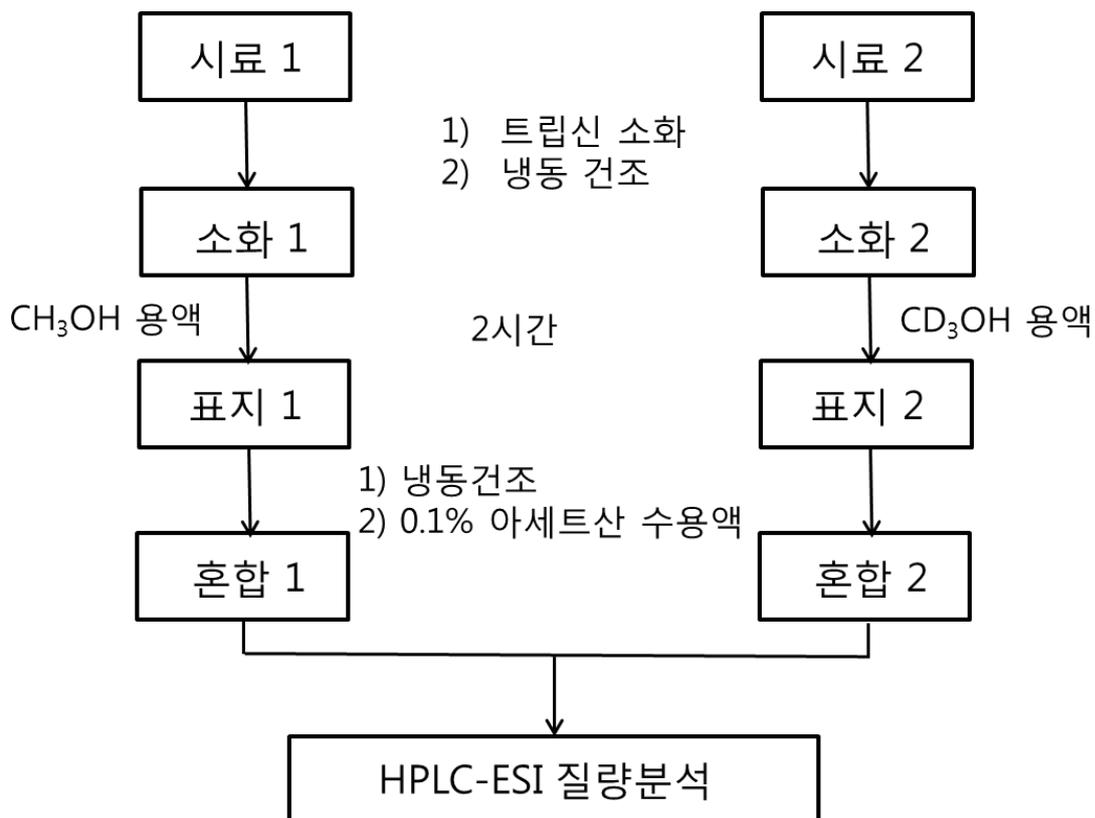
## 문제 22. 펩타이드 전기분무 이온화 질량분광법

질량분광법에 전기분무 이온화법(ESI)을 이용한 John Fenn 의 선구자적 연구는 생물학적으로 중요한 비휘발성 물질들을 분석할 수 있는 가능성을 열었다. 이 후 ESI 는 많은 생물학적 응용에 사용되고 있고, 대량으로 생물체의 단백질 특성을 분석하는 단백질학의 출현을 가져왔다. 두 단백질 혼합물에 있는 미오글로빈(myoglobin)의 상대적 양을 측정하기 위해 생분석화학자는 ESI 질량분석법을 사용한다. 모든 단백질 분석하는 실험을 실현하기 위해 이 화학자는 펩타이드 수준의 문제점을 줄이기로 결심한다. 두 시료의 상대적인 펩타이드 농도는 동위원소 표지법을 사용하여 측정할 수 있다. 아래의 기술된 분석 흐름도를 참조하라. 먼저, 두 시료의 단백질을 트립신(trypsin)을 이용하여 소화시키고, 소화된 시료를 냉동 건조한다. (용매는 날려보내고 남아있는 단백질은 남겨라). 단백질 동위원소 표지를 위해 두 개의 메탄올 용액을 준비한다. 하나는 얼음 중탕하여 차갑게 만든 1cm<sup>3</sup>의 CH<sub>3</sub>OH 메탄올에 160uL 의 염화아세틸을 방울씩 떨어뜨리고 다른 하나는 차갑게 만든 1cm<sup>3</sup>의 CD<sub>3</sub>OH 메탄올에 160uL 의 염화아세틸을 방울씩 떨어뜨려 만든다.

a) 염화아세틸이 있는 메탄올 용액 준비 과정에 대한 화학반응식을 쓰시오.

메탄올(CH<sub>3</sub>OH)용액을 냉동건조된 소화된 단백질 시료 1 에 첨가한다.  
 메탄올(CD<sub>3</sub>OH )용액을 냉동건조된 소화된 단백질 시료 2 에 첨가한다. 2 시간 후 두 메탄올

용액을 증발시켜 말린다. 0.1% 아세트산 수용액 10 $\mu$ L 를 사용하여 잔류물을 녹이고 용액을 섞는다. 혼합물을 고성능 액체크로마토그래피-ESI 질량분광기에 주입하면 동위원소 표지된 펩타이드가 분리되고 질량분석기로 검출된다. 전체 실험 흐름도 요약은 다음과 같다.



b) 표지 1 과정과 표지 2 과정의 단백질 동위원소 표지 반응에서 어떤 화학적 변형이 이루어지는가? 염화아세틸의 역할은 무엇인가?

이온화 과정에서 펩타이드는 다중 양성자 첨가반응이 일어나 +1, +2, +3 등의 전하를 가지는 양이온을 형성하게 된다. 그 결과 단일 동위원소 질량 M (가장 풍부한 동위원소에 기초한 분자량)을 가지는 펩타이드는 ESI 질량스펙트럼에서  $[M+H]^+$ ,  $[M+2H]^{2+}$ ,  $[M+3H]^{3+}$  이온에 해당하는 봉우리를 가지게 된다. 질량스펙트럼에서 이온전하(전하 상태)에 해당하는 봉우리는 동위원소 봉우리간의 질량대전하비  $m/z$  간격으로부터 결정할 수 있다.

두 개의 시료 혼합물 (혼합물 1, 혼합물 2)의 질량 스펙트럼에서 표지된펩타이드에 해당하는 일련의 봉우리 위치는 질량대전하비로 각각 703.9(100), 704.4(81), 704.9(36), 705.4(61), 705.9(44), 706.4(19)이다. 괄호 안의 숫자는 각 봉우리의 상대 면적이다.

- c) 위에 있는 일련의 봉우리를 가지는 표지된펩타이드의 전하 상태는 무엇인가?
- d) 가벼운 동위원소 표지된펩타이드의 단일 동위원소 봉우리를 확인하고 표지된펩타이드의 단일 동위원소 질량을 구하시오.
- e) 무거운 동위원소로 표지된펩타이드에 의한  $m/z$  는 어느 것인가?
- f) 표지되지 않은 펩타이드의 단일 동위원소 질량을 계산하시오.

펩타이드의 질량과 절단 방식을 분석하여 화학자는 일련의 봉우리들은 미오글로빈에서 나온 표지된펩타이드에 해당한다고 결론을 내린다.

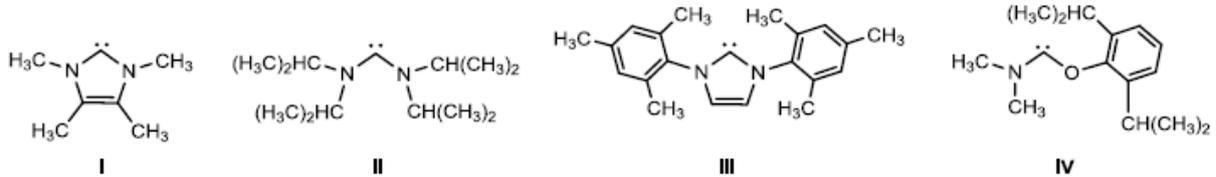
- g) 이온화 효율이 동위원소에 따른 영향을 받지 않는다고 가정하고 상대적인 봉우리 면적을 이용하여 두 단백질 시료에서 미오글로빈의 상대적 양을 계산하시오.
- h) 만일 화학자가  $CD_3OH$  대신에  $^{13}CH_3OH$  을 사용하는 경우 상대적 봉우리 세기는 어떻게 되는가? 대신에  $^{12}CH_3OH$  와  $^{13}CH_3OH$  표지된펩타이드의 동위 원소 분포는 질량 분석 측정 실험 오차 내에서 같다고 가정한다.
- i) 시료의 상대적 정량분석을 위해  $CD_3OH$  와  $^{13}CH_3OH$  중 어떤 화합물이 더 나은 선택인가?

### 문제 23. 끈덕진 카벤 (carbene)

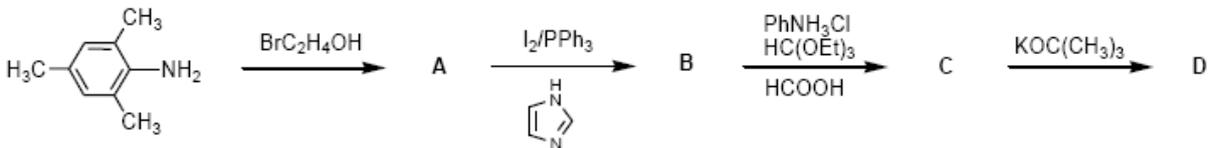
두 개의 공유되지 않은 전자를, 쌍을 이루건 또는 이루지 않건, 갖는 2개의 탄소원자를 카벤(carbene)이라고 한다. 홀로 존재하건 또는 금속과 결합하여 존재하건 이 카벤은 많은 유기 반응에서 불안정하고 수명이 짧은 중간체로 알려져 왔다.

1950년대 Ronald Breslow 교수는 인체내에서 생성되는 비타민 B<sub>12</sub>이 관여하는 반응에서는 안정한 카벤이 존재한다고 제안하였다. 첫 번째 끈덕진(안정한) 카벤은 1990년대에 분리가

되었으며, 몇 가지 대표적인 것들이 아래에 제시되었다. 몇 가지의 안정한 카벤은 현재 화학에 적용되고 있다. 유기촉매 리간드 그리고 금속과 이루는 배위화학에 응용되고 있으며 상업적으로 구입이 가능하다.



- 가장 간단한 카벤,  $\text{CH}_2$ , 루이스 구조식을 그려라. 모든 전자가 짝을 이루는 (일중항 카벤, singlet carbene) 것과 두 개의 전자가 같은 스핀을 갖는 (삼중항 카벤) 것이 있다.
- 위의 구조 **I-IV**의 안정성을 설명할 수 있는 합당한 공명구조를 그려라.
- 이 물질들의 안정성을 설명할 수 있는 다른 요인들은 무엇인가?
- $\text{CH}_2$  삼중항 카벤은 일중항 카벤보다 훨씬 안정하다. 반면에 모든 구조의 **I-IV** 화합물은 일중항 카벤  $\text{CH}_2$  으로부터 얻어진다; 삼중항 유도체들은 훨씬 불안정하며 분리가 되지 않았다. 왜인가?
- 끈덕진 카벤 **D**를 합성하는 아래의 scheme에서 **A-D**에 해당하는 화합물의 구조를 그리시오.

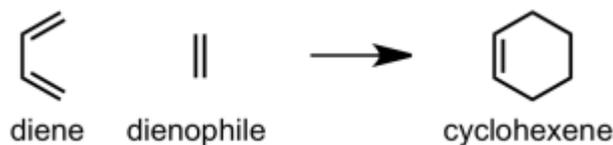


- 카벤 화학에서 가장 전형적인 반응은 카벤 중합반응이며 가역적이다. 화합물 **I**의 중합반응 scheme을 그리시오.

## 문제 24. Diels-Alder 반응

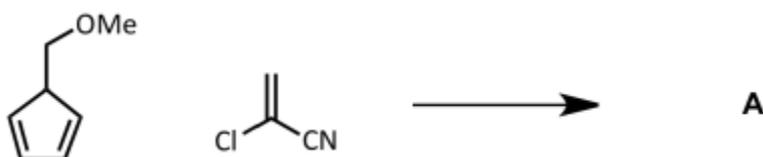
1928년 Otto Diels 와 Kurt Alder는 후에 자신들의 이름이 들어가는 반응을 보고하였다. 이

반응은 아래 그림에서 제일 간단한 기질에서 보여주는 바와 같이 컨쥬게이트 디엔과 dienophile이 반응하여 사이클로헥센(cyclohexene)이 만들어지는 반응이다:



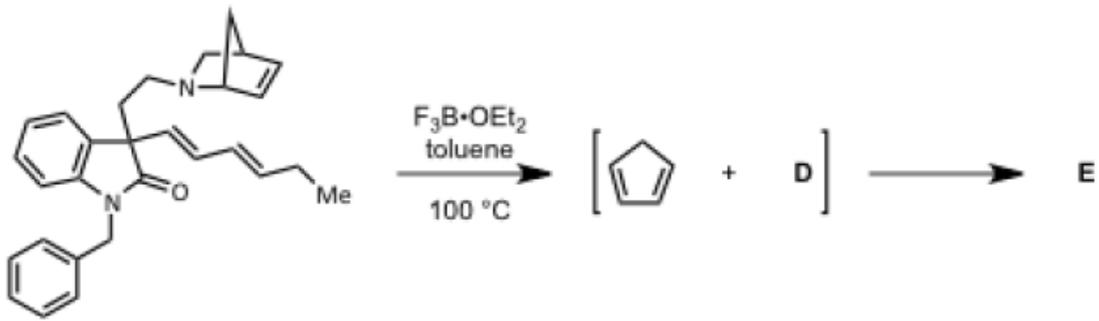
반응에 참여하는 상대 화합물들이 치환된 가지를 갖는 경우, 비대칭 중심이 형성되는 가능성이 증가하게 된다. Diels-Alder 반응은 유기합성화학자들이 가장 유용하게 사용하는 반응 중 하나이다.

a) E. J. Corey교수는, 하버드대학 교수로서 1990년 노벨화학상을 수상함, Diels-Alder 반응을 이용하여 프로스타그란딘(prostaglandin)을 합성하였다. 아래의 반응 생성물을 그리고 키랄중심 옆에 별표를 (\*) 하여라.



이 반응은 인기가 많아 많은 화학자들이 이 반응을 이용하여 좀 더 유용한 반응으로 확장하고자 하였다. 가장 간단한 두 가지 방법은 헤테로- 와 역-Diels-Alder (retro-Diels-Alder) 반응이다. 헤테로반응에서는 디엔이나 dienophile의 탄소 중 하나가 헤테로 원자로 (N, O, S, etc.) 치환되어 있는 경우이다. 그러므로 얻어지는 6-환고리는 헤테로고리이다. 역-Diels-Alder (retro-Diels-Alder) 반응에서는 사이클로헥센(cyclohexene)이 디엔과 올레핀으로 변형된다.

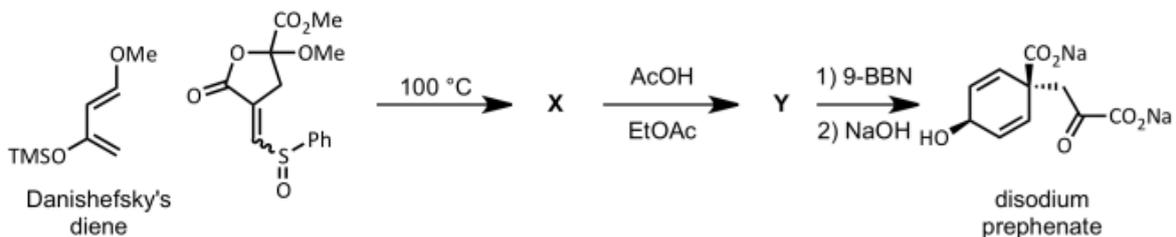
b) 이 두 가지 반응은 다음의 pseudotabersonine 합성과정에 이용되고 있다.



- 반응성이 높은 중간체 **D** 구조를 그려라. 또한 최종 생성물 **E** 구조도 그려라.
- 이 반응의 “전자 -밀기” 메커니즘을 제시하시오.
- 트리아젠(triazenes) 화합물은 Diels–Alder 반응으로 방향족 고리를 만들 수 있게 한다. 다음 반응의 메커니즘을 제시하라. 이 반응에서 생성 되는 부 생성물 2 가지를 그려라.



- Danishefsky 디엔은, 컬럼비아 대학의 Samuel Danishefsky 교수 이름을 따서 지음, 산에 의하여 쉽게 변형될 수 있는 작용기를 가지고 있어 Diels–Alder 반응 후에 선택적으로 제거될 수 있다. Danishefsky 교수 연구진의 disodium prephenate 합성 과정에 합당한 중간체 구조를 그려라:



## 문제 25. 페리고리모양반응(Pericyclic Reactions)과 Woodward–Hoffmann

### 규칙

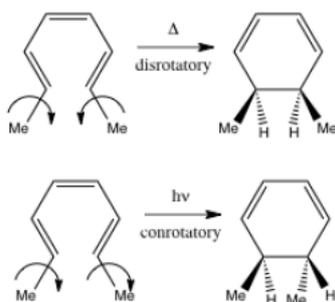
페리고리모양반응은 고리 전이상태를 이루어 반응에 참여하는 공유결합이 끊어짐과

생성되는 것이 동시에 일어나는 concerted 반응이다. 이 과정에서 반응 중간체는 형성되지 않는다. 이미 이전 문제에서 이러한 반응 중 중요한 한 예를 본 바가 있다: Diels–Alder 반응이다. Albert Eschenmoser 교수와 비타민 B12 합성 공동연구과정에서, R. B. Woodward 교수는(노벨화학상, 1965) Roald Hoffmann과 페리고리반응의 결과를 제한하고 결정하는 원칙들을 이해하는 연구를 시작하였다. frontier molecular orbital 원리에 기초하여 Woodward와 Hoffmann은 규칙들을 고안하게 되었으며, 이 연구로 Hoffmann은 독자적으로 다른 방법의 의해 유사한 규칙을 유도해낸 Kenichi Fukui와 함께 1981년 노벨상을 수상하였다. 이 화학자들은 열에 의한 반응에서는 HOMO (highest occupied molecular orbital)가 관련된 궤도함수임을 알게 되었다: 반면 빛에 의하여 진행되는 반응에서는 전자가 빛에 의하여 HOMO에서 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)로 들뜬 상태가 되고, 이것이 관련된 궤도함수가 된다.

이 규칙을 따르는 두 가지 종류의 반응은 Diels–Alder 반응과 고리모양 전자반응(electrocyclic reaction)이다. 고리모양 전자반응(electrocyclic reaction)에서 Woodward–Hoffmann 규칙은 다음과 같다:

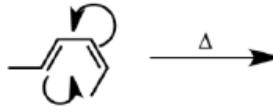
Number of $\pi$ -Electrons Involved in the reaction	Thermal	Photochemical
$4n$	Conrotatory	Disrotatory
$4n+2$	Disrotatory	Conrotatory

이 규칙은 다음과 같이 입체화학의 경로를 예측할 수 있다:

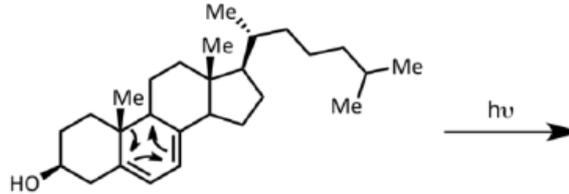


a) 이 규칙에 따라 다음 반응의 결과에 따른 입체화학을 예측하시오:

i.

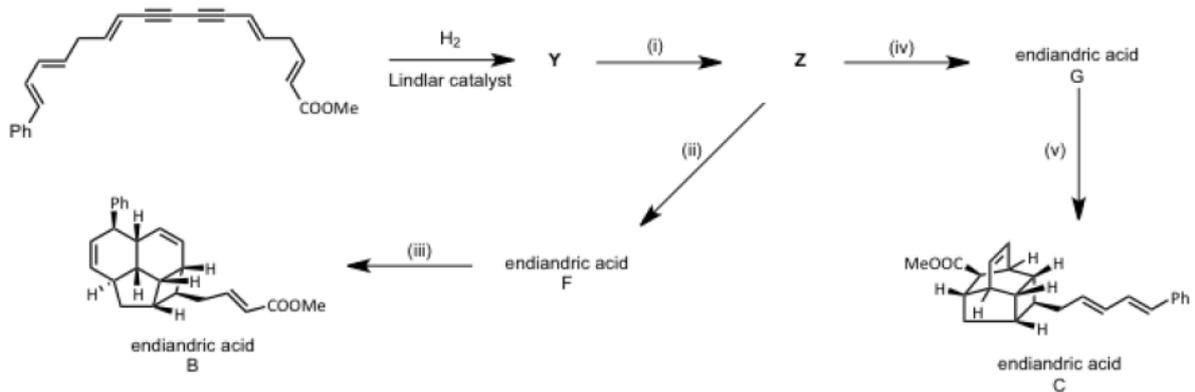


ii.



b) 이러한 반응은 천연물인 endiandric acids의 합성에 자연계가 이용하고 있다. 아래의 반응들은 고리모양 전자반응(electrocyclic reaction)이거나 Diels–Alder같은 cycloaddition 반응들이다.

i. 아래의 scheme에서 중간체들의 구조를 그리시오.



ii. 다음 표 안에 각 반응에 대한 합당한 정보를 써 넣으라.

Reaction	Diels–Alder?	electrocyclic?	Number of $\pi$ electrons	<i>con-</i> or <i>dis-</i> rotatory
i				
ii				
iii				
iv				
v				

페리고리모양반응의 또 다른 재미있는 결과는 bullvalene 구조를 갖는 화합물 군에서

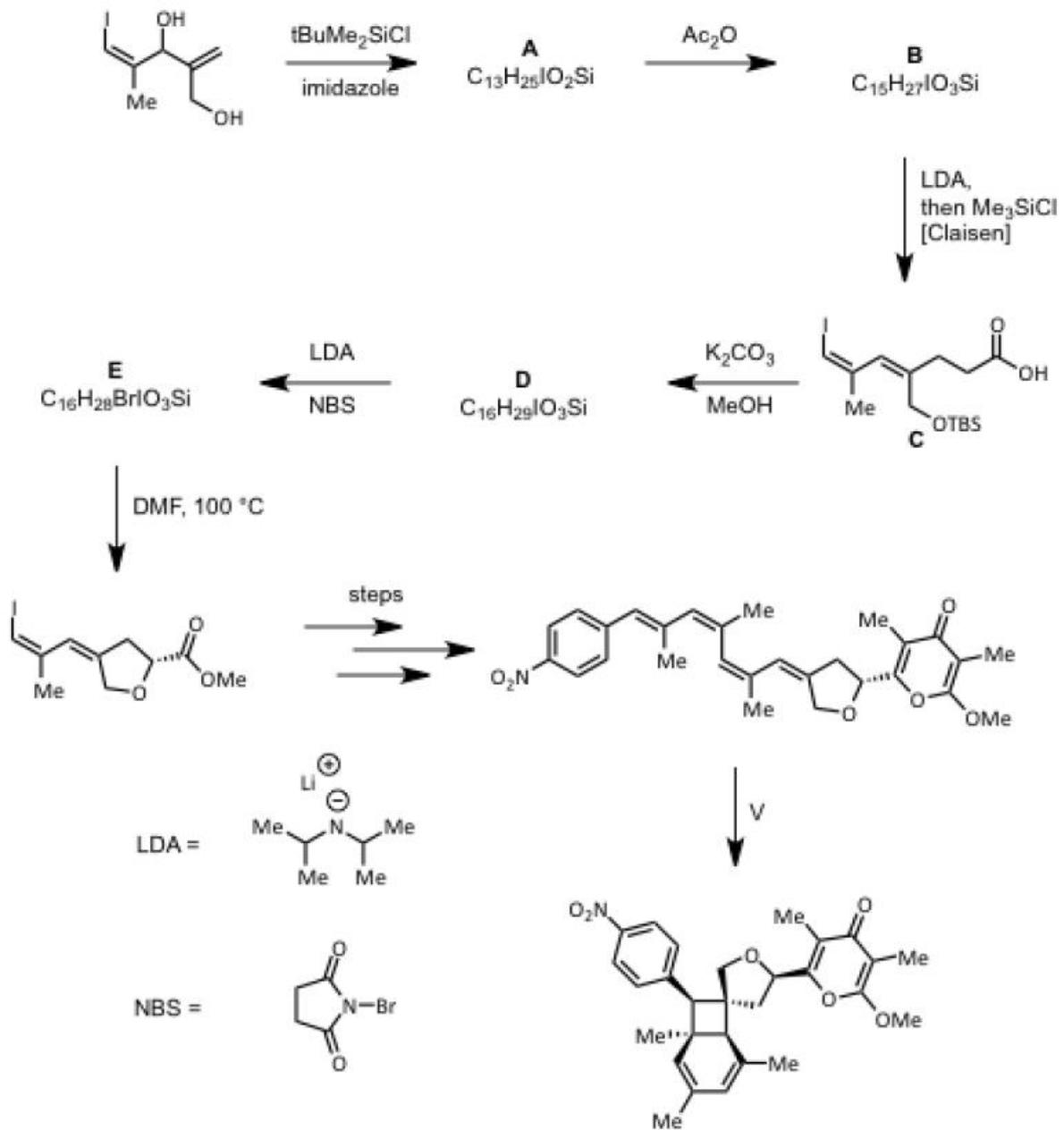
발견된다. 관련된 반응은 다음과 같은 Cope-자리옮김반응이다.



평형에 의한 양쪽의 화합물이 동일한 1,5-hexadiene이지만  $^{13}\text{C}$ 원자(붉은 점)가 존재하여 전자의 움직임을 확인하게 하고 결국 결합의 재배열이 있음을 보여준다. Polyketide 천연물 합성에서는 Claisen-자리옮김반응과 고리모양전자반응(electrocyclization)을 이용하고 있다.

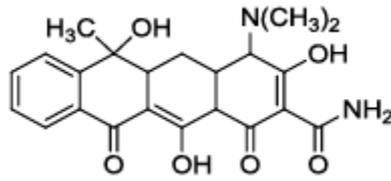
c) Polyketide 천연물, SNF4435 C, 합성에서는 Claisen-자리옮김반응과 고리모양전자반응을 이용하고 있다.

i) 아래 scheme에서 중간체 구조를 그려라:



- ii) 반응 V은 가열에 의한 반응과정으로서 이 단계에서는 몇 번의 고리모양전자반응(electrocyclization)이 일어나는가? 각 고리화 반응에서 참여되는  $\pi$ -전자 수와 반응 형태를 con- 또는 dis-rotatory로 표시하라.

## 문제 26. Tetracycline 합성

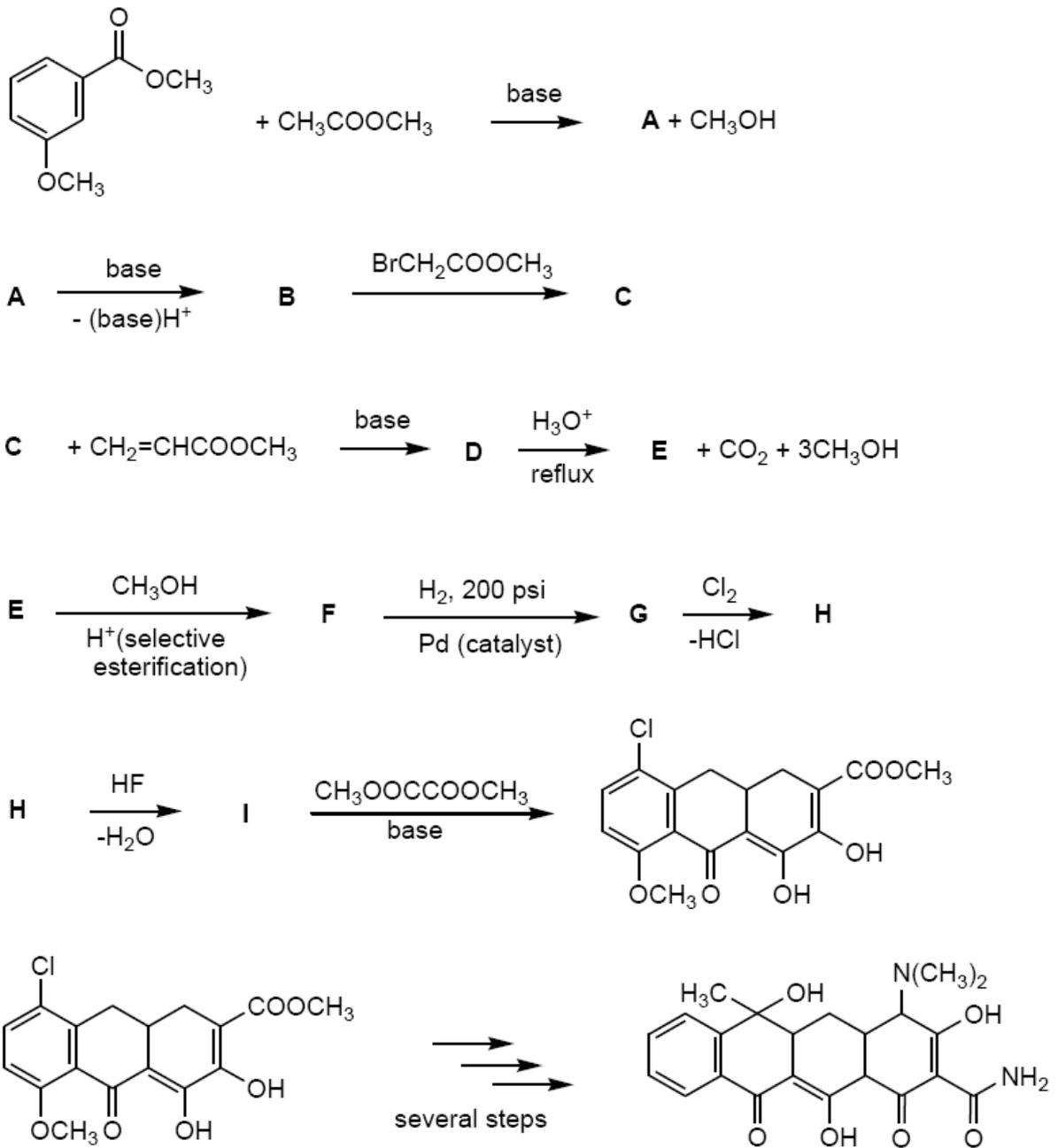


Tetracycline은 광범위 항생제로서 페니실린에 내성을 갖는 그람-양성 박테리아에도 효능을 나타낸다. 이 화합물의 최초 합성은 하바드 대학의 R. B. Woodward와 제약회사 Pfizer 에 의하여 1962년 보고되었다. 4개의 고리 중 3개는 다음의 과정으로 합성이 완수되었다.

반응을 완결하고 화합물 **A-I**의 구조를 그려라.

힌트: (1) **E**로부터 **F**로의 전환은 메탄올 한 개 만이 참여된다; (2) 화합물 **A, B, C, D, E** 는 양성자 NMR 스펙트럼 7.8  $\delta$  이상에서 두 개의 수소 피크가 보인다; 이러한 피크가 화합물 **G, H, I** 에서는 보이지 않는다. 에너지"라고 부르는 불연속적인 값들로 제한된다는 것은 잘 정립된 실험적 사실이다.

참조: psi = 6,894.76 Pascals

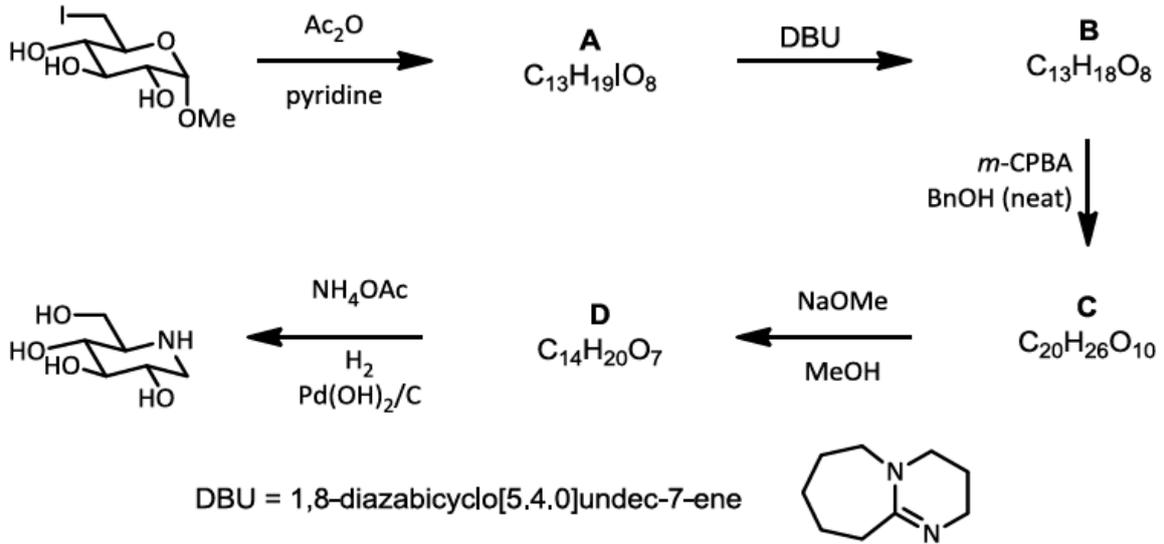


## 문제 27. 항바이러스 의약 합성

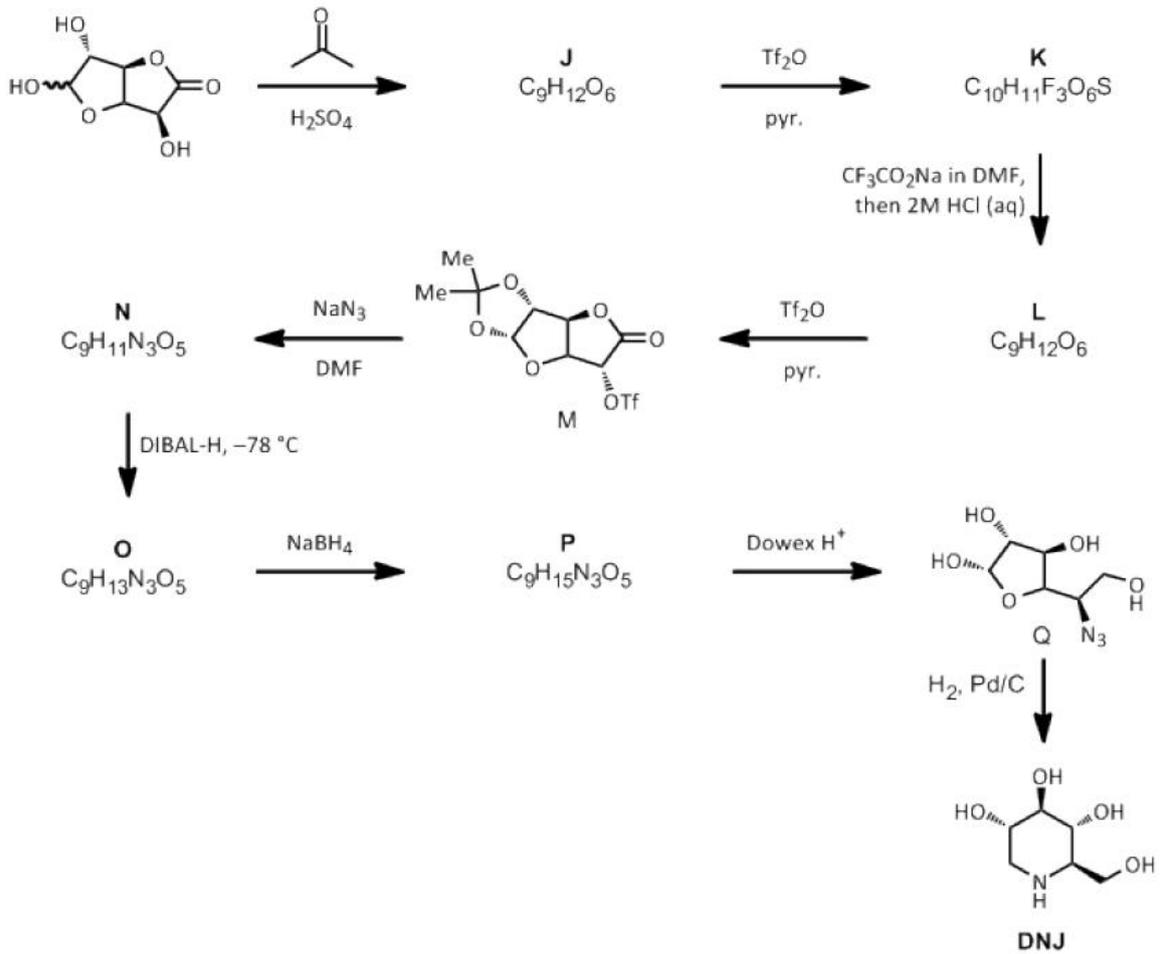
천연적으로 그리고 고안된 생성물로 구성된 중요한 분자들 계통으로는 아민당화합물 (iminosugars)이 있다. 진짜 탄수화합물은 아니지만, 이 화합물들은 당을 모방할 수 있으며 많은 효소의 저해제 역할을 한다. 이러한 가능성 때문에, 항바이러스 활성과 Gaucher 질병과 같은 유전적인 장애를 치료하는 효능을 보여주고 있다. 이와 같이 중요한 활성으로 인하여

많은 유기합성 화학자들이 이러한 목표를 향하여 연구를 진행하여 왔다. 글루코스를 모방체인 DNJ의 합성에 관한 두 가지 합성을 고려해보자 한다.

a) 다음 반응 경로의 중간체 **A-D**의 구조를 그려라.

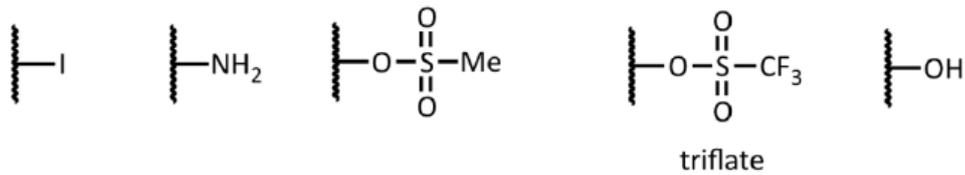


b) i. 다음 합성에서 중간체 **J-P**의 구조를 그려라.

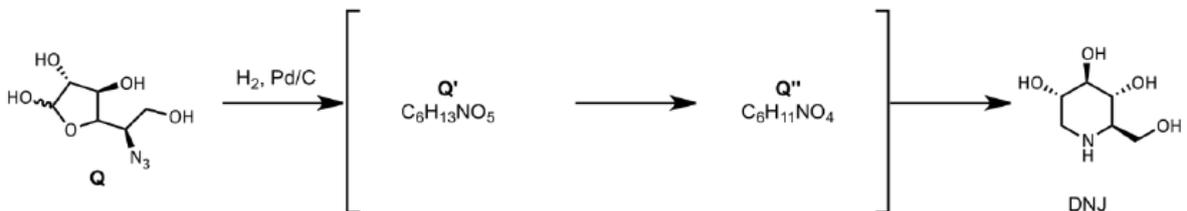


수정: K:  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_8\text{S}$

- ii. 트리플레이트(Tf) 작용기는 히드록시기를 더 좋은 이탈기로 바꾸어 준다. 아래의 작용기들을 이탈기 능력순서를 가장 좋은 것 (1)에서 가장 나쁜 것 (5)로 순서를 정하시오.

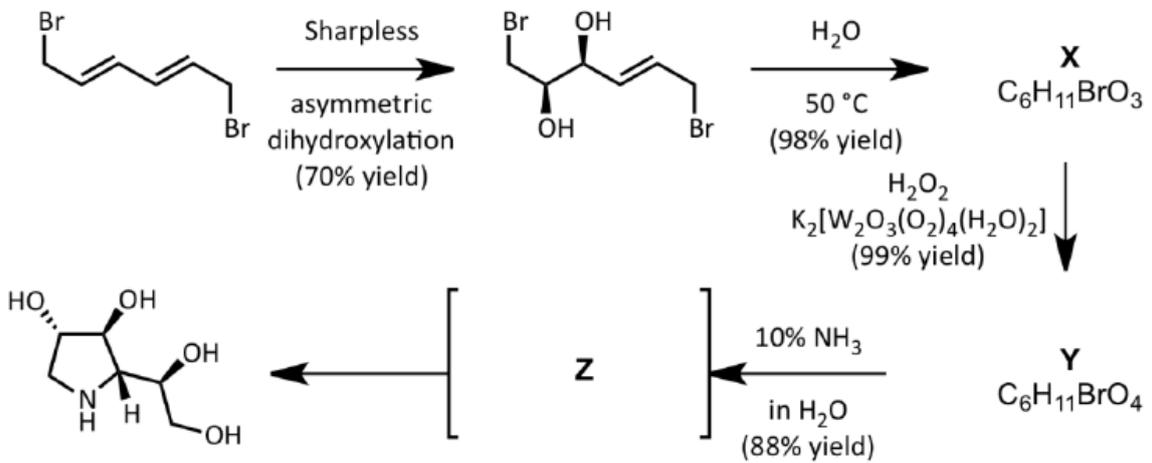


- iii. 비록 이 반응이 한 반응기에서 일어나지만, **Q** 로부터 DNJ로의 전환은 차별적인 3 과정을 거치면서 일어난다. 이 반응이 진행됨에 따라 형성되는 두 가지 중간체 **Q'** 와 **Q''** 의 구조를 그리시오.



c) DNJ를 합성하는 두 가지 방법에서 유기 용매를 사용하지 않고, 퓨라노즈를 모방하는 아미당 합성은 물을 용매로 사용하게 된다-합성을 좀더 값싸고 환경친화적으로 진행할 수 있다. 합성 중간체 중 분리가 가능한 중간체 **X**와 **Y**의 구조를 그리고, 전이적으로 생성되는 중간체 **Z**의 구조를 그려라.

힌트: 이 경우 텅스텐 촉매는 올레핀 작용기에 선택적으로 (S, S)-에폭사이드를 제공하게 된다.



---

## 실험 문제

### 안전

올림피아드 참여자는 반드시 화학실험실에서 실험해야 하며 안전에 필요한 규칙과 절차를 숙지하여야 한다. 올림피아드 조직운영자는 올림피아드 기간 동안 IChO 규칙 부록 A 에 나와 있는 안전 규칙을 지켜야 한다.

예비 실험 문제들은 숙달된 감독하에 적절히 갖추어진 실험실에서만 실시할 수 있도록 만들어져 있다. 각국에는 안전과 폐기물에 관한 자체 규칙이 있기 때문에 여기에 포함하지 않았다. 지도교사들은 문제들을 자체 규칙에 따라 세심하게 조정해야 한다.

문제에서 사용하는 물질들과 연관된 안전 및 위험 관련 내용은 웹사이트 <http://www.icho2012.org/> 에 있는 IChO 규칙 부록 A, B 에 나와 있다.

지도교사들은 실험 문제에 관한 안전 상 유의사항을 학생들에게 충분히 주지시켜야 한다.

중요한 유의 사항은 다음과 같다:

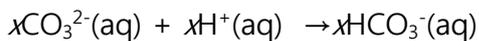
- 지정된 후드를 사용해야 한다.
- 실험실에서는 항상 안전 보안경과 실험복을 착용해야 한다.
- 피펫을 절대 입으로 빨아 사용해서는 안 된다.
- 사용한 시약들은 실험실에 있는 적절한 폐기물 용기에 버려야 한다.

## 문제 28. 세스퀴탄산나트륨(Sodium Sesquicarbonate,트로나)의 분석

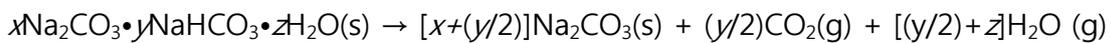


### 트로나이미지

일반 광물 트로나, 세스퀴탄산나트륨,는 세제 또는 유리 제작에 사용된다.광물은 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 물( $x\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot y\text{NaHCO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ )로 이루어져 있다. 이 실험의 목적은 광물의 화학식을 결정하는 것이다. 화학식을 결정하기 위해 세 가지 실험이 진행된다. 첫 번째 실험은 탄산과 탄산수소 이온의 상대적인 양을 구하기 위해 광물 시료를 적정하는 것이다.



두 번째 실험은 시료를 열적으로 분해되어 탄산나트륨, 이산화탄소, 물로 분해되는 것이다.



세번째 실험은 시료가 염산 수용액과 반응하는 것이다.



이 세가지 실험 결과를 이용하여  $x$ ,  $y$ ,  $z$  값을 결정할 수 있다.

참고 : 이 실험은 Koga 등의 저술한 J. Chem. Edu., 2011, 88, 1309자료를 활용하였다.

**시약**

세스퀴탄산나트륨(Sodium Sesquicarbonate)

염산 수용액

적정 지시약 ( 페놀프탈레인 또는 메틸 오렌지)

**화합물 표**

종	상	S 구	R 구
세스퀴탄산나트륨	고체, 5g	2 22 26	36 37 38
적정용 염산 수용액	수용액, 약 0.10M, 50mL	26 36 37 39 45	23 25 34 38
분해 반응용 염산 수용액	수용액, 약 1M, 100mL	26 36 37 39 45	23 25 34 38

**장치 및 유리기구**

저울 ( $\pm 0.0001g$ ),

부피 플라스크, 100mL

부피피펫, 10mL

피펫벌브 또는 펌프

삼각 플라스크, 100mL(3)

뷰렛, 50mL

뷰렛 지지대

가열판

얼음물 증탕기

분젠버너

도가니

도가니 집게

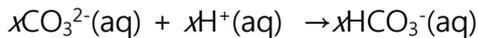
비이커, 100mL(3)

### 지시사항:

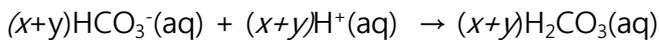
#### A. 염산 수용액을 이용한 세스퀴탄산나트륨(SSC) 적정

*모든 질량은 최대 허용 유효숫자까지 측정한다.*

이 실험에서는 SSC 시료에서 탄산 이온과 탄산수소 이온의 상대적인 양을 결정하는 것이다. 염산 표준용액을 이용하여 시료를 적정한다. 페놀프탈레인을 지시약으로 사용하여 탄산이온이 탄산수소 이온으로 전환하는 반응에 대한 적정점을 찾는다.



그리고메틸오렌지를 지시약으로 사용하여 염산 표준용액으로 SSC 시료와 첫번째 적정을 통해 생성된 탄산수소 이온 용액을 적정한다.



1. 100mL 부피 플라스크 안에 약 2.5g의 SSC를 증류수에 녹인다. 용액을 안전하게 섞고 지시선까지 증류수를 채운다.
2. 10mL 피펫을 이용하여 10.0mL의 SSC 용액을 삼각플라스크로 옮긴다.
3. 적정 용액에 수 방울의 페놀프탈레인 용액을 첨가한다.
4. 시료 용액을 표준 염산 용액 (약 0.1M, 정확한 농도는 )을 이용하여 용액이 무색이 될 때까지 적정한다. 적정에 필요한 표준 염산 용액의 부피,  $V_1$ , 을 기록한다.

- 
5. 과정 4 용액에 메틸오렌지 지시약 수 방울을 첨가한다. (용액은 옅은 노란색이 된다.)
  6. 시료 용액을 표준 염산 용액을 이용하여 용액이 빨간색 또는 주황색이 될때까지적정한다.  
(주의: 학생들은 종종 메틸오렌지적정점을 찾는데 어려움을 겪는다. 정확한 적정점을 찾기 위해 노력해야 한다.)
  7. 끓임쪽을 시료 용액에 첨가하고 용액이 끓을때까지 가열한다. 1-2분 후 얼음물 중탕을 이용하여 상온으로 식힌다. 만일 시료 용액의 색이 노란색으로 돌아가면 과정 (6)과 (7)을 반복한다. 만일 빨간색이 변화지 않는다면 두 번째 적정에 사용된 표준 염산 용액의 부피,  $V_2$ , 를 기록한다.
  8. (2)에서 (7)까지 과정을 반복한다.

### B. 세스퀴탄산나트륨의 열분해

이 실험 과정에서는세스퀴탄산나트륨 시료를 가열하였을 때 질량 감소량을 측정하게 된다. 이 열분해 실험 과정의 결과와 적정 실험 A 과정의 결과를 이용하여  $x$ ,  $y$ ,  $z$ 를 결정하는데 사용한다.

1. 도가니 또는 작은 증발 접시의 무게를 기록한다.
2. 약 1g의 시료를 도가니 또는 증발 접시에 넣고 시료와 도가니 또는 접시의 총 무게를 정확히 측정한다.
3. 버너 불꽃을 이용하여 도가니 또는 증발 접시를 약 3분간 서서히 가열한다. 그리고 더 뜨거운 불꽃을 이용하여 열분해가 완전히 이루어질 때까지 가열한다. (고체 가루가 접시 밖으로 나가지 않도록 주의한다.)
4. 도가니 또는 접시를 상온까지 식힌 뒤 총 무게를 정확히 측정한다.
5. (1)에서 (4)까지 과정을 반복한다.

### C. 산과 고체세스퀴탄산의 반응

이 실험과정에서는 산을 이용하여 시료를 분해하고 반응에 의한 무게 감소 비율을 계산하여 시료  $x\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot y\text{NaHCO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 의  $z$ 값을 확인한다.

1. 약 0.5g의 SSC(s) 무게를 달고 정확한 무게를 기록한다.
2. 1M 염산 20mL를 비이커에 넣고 비이커와 염산의 총 무게를 기록한다.
3. 용액이 튀기는 것을 방지하기 위해 SSC 시료를 염산 용액에 조금씩 넣는다.
4. SSC를 모두 넣은 후 약 5분 정도 용액을 가만히 놔둔다.
5. 비이커와 반응이 완료된 용액의 총 무게를 기록한다.
6. (1)에서 (5)까지 과정을 반복한다.

#### 자료 처리

세 가지 실험 과정에서 얻은 결과를 이용하여 시료  $x\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot y\text{NaHCO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 에서  $x$ ,  $y$ ,  $z$  값을 구한다.

### 문제 29. 니켈 동전의 구리 함량 분석



미국의 니켈 (5 센트 동전) 동전은 니켈과 구리의 합금(백동이라고도 함.) 형태로 이루어져 있다. 비슷한 조성의 백동은 다른 나라에서 동전을 제조할 때도 사용된다. 이 실험에서 구리-니켈 합금으로 이루어진 니켈동전의 정확한 구리 함량을 구하기 위해 동전을 질산(nitric acid)에 녹이고 녹은 구리( $\text{Cu}^{2+}$ )의 양을 요오드 적정을 통해 구한다.

### 시약 및 재료

- 미국 니켈 동전 또는 백동 합금.
- 질산 용액,  $\text{HNO}_3(\text{aq})$ , 8mol/L
- 티오황산나트륨 오수화물,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 요오드화 칼륨, KI, 10% w/v
- 녹말 용액, 2% w/v

화합물	상	S 구	R 구
$\text{HNO}_3(\text{aq})$ , 8M	수용액	1/2 23 26 36 45	8 35
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	고체	24 25	36 37 38
KI	10%	26 36 37 39 45	36 38 42 43 61

### 장치 및 유리기구

저울 ( $\pm 0.0001\text{g}$ ),

가열판,

삼각 플라스크, 250mL 와 125mL,

부피 플라스크, 100mL

부피피펫, 1.00mL

### 실험 과정

1. 동전의 무게를 측정하고 250mL 삼각플라스크에 넣고 40mL 질산 용액을 조심히 첨가하여 녹인다. 가열판에 플라스크 올려놓고 동전이 녹도록 약 20 분간 가열한다.(이산화질소 기체가 발생하므로 플라스크는 흡 후드 안에 있어야 한다.) 동전을 완전히 녹인 뒤, 용액을 20 분간 더 끓이고 난 뒤 상온으로 식힌다.
2. 니켈 동전이 녹는 동안 약 0.04M 티오황산나트륨 용액 50mL 를 제조한다. (정확한 용액의 농도를 기록한다. 티오황산나트륨 오수화물 결정은 충분히 순수하기 때문에 무게를 측정하여 정확한 농도를 결정할 수 있다. 티오황산 용액은 시간이 경과함에 따라 변하므로 적정하는 날에 새롭게 제조해야 한다.)
3. 125mL 삼각플라스크에 10%(w/v) KI 용액 15mL 를 첨가한 뒤 희석된 구리를 함유한 희석 용액 1.00mL 를 첨가한다.
4. 티오황산나트륨 용액을 이용하여 노란색-오렌지색 곤죽(slurry)이 열린 노란색으로 바랄때까지 적정한다. 그리고 1mL 녹말 용액을 첨가하고 녹말 종말점까지 적정한다. 종말점에서 혼합물은 우윳빛과 하얀색을 띠거나 매우 옅은 분홍색이어야 한다. 정밀도를 높이기 위해 구리를 함유한 새로운 용액에 대해 적정을 반복하여 결과를 평균할 수 있다.

### 질문 및 자료 분석

1. 다음 반응이 일어날 때의 균형 화학방정식 구하시오.
  - (i) 동전이 질산에 녹을 때
  - (ii) 구리/니켈/질산 용액을 KI 용액에 넣었을 때
  - (iii) 혼합물을 티오황산나트륨 용액으로 적정할 때
  - (1) 방출된 이산화탄소 기체의 몰수를 계산하라. (실험온도에서 산 용액의 증기압을 고려해야 한다.)
2. 동전에서 구리의 질량 퍼센트를 계산하시오

3. 만일 동전이 상온에서 녹고 끓는 과정을 생략하면, 구리의 양은 과대평가하게 되고 종말점은 불안정하게 된다.(혼합물은 하얀색으로 변하고 수 초 후에 자발적으로 다시 분홍색으로 변하게 된다.) 이유를 설명하시오.

4. 캐나다 니켈 동전은 대부분 철강이고 구리를 조금 함유한 니켈을 도금하여 제작한다. 위 실험 과정을 캐나다 니켈 동전에 함유된 구리의 양을 분석하는 데 사용할 수 있는가? 대답에 대한 이유를 설명하시오.

### 문제 30 철 옥살레이트 착화합물의 합성과 분석

철은 산업용으로 사용되는 중요한 전이금속 가운데 하나이다. 철의 산화상태가 쉽게 변하는 능력으로부터 화학 및 생화학적 산화-환원 과정에서 이 금속이 수없이 많이 활용되고 있는 이유를 설명할 수 있다. 철의 산화상태 가운데 가장 흔한 것은 +2 와 +3 이다; 두 가지 산화상태에서, 이 금속은 (보통 6 개까지의) 여러 가지 주계 원자와 결합할 수 있다. 예를 들면, 다양한 아민이나 유기 이종원자고리(heterocycle)에 있는 질소원자, 물이나 수산 이온 그리고 카복실레이트에 있는 산소원자, 그리고 다른 유사한 분자나 음이온들이 있다. 이 실험에서 철(III) 옥살레이트 착화합물은 철(II) 전구체로부터 2 단계를 거쳐 합성될 것이다. 철(III) 옥살레이트 착화합물은 특별히 감광성(photosensitive)을 가지고 있기 때문에 관심을 끄는 화합물이다. 이 화합물은 시스템을 통과하는 광자(photon)의 개수를 결정하는 화학적 광량측정법(actinometry)에 사용된다. 가시광선이나 자외선에 노출되면 초록색 철(III) 옥살레이트 결정은 점차 연주황색(yellow-orange)으로 분해된다.

철(III)의 염을 옥살레이트와 반응시킨 후 과량의 옥살레이트 존재 하에 산화시키면, 세 가지의 가능한 철(III) 옥살레이트 착화합물 가운데 하나가 만들어진다:

이 실험에서 합성된 철(III) 옥살레이트 착화합물에 있는 옥살레이트 리간드의 개수는 포타슘 퍼망가네이트 용액을 사용한 적정으로 결정할 수 있다.

## 시약

- 페로스 암모늄 설페이트 헥사하이드레이트,  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 6 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (aq)
- 옥살산 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), 1 M 용액 (또는 고체,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- 포타슘 옥살레이트,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 2 M 용액 (또는 소듐 옥살레이트,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 2 M 용액)
- 과산화수소수,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 6% 용액.
- 에탄올,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- $\text{KMnO}_4$  용액 (~0.02 M)

화합물	상태	S-Phrase	R-Phrase
$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	고체	24/25	36/37/38
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (aq), 6 M	수용액	26 30 45	35
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	고체	24/25	21/22
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 2 M	수용액	24/25	21/22
$\text{H}_2\text{O}_2$	6% 수용액	1/2 17 26 28 36/37/39 45	5 8 20 22 35
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	액체	7 16 24 25 36 37 39 45	11 20 21 22 36 37 38 40
$\text{KMnO}_4$ , 0.02 M	수용액	60 61	8 22 50 53

## 기구 및 초자류

- 삼각 플라스크, 125 mL (2), 50 mL (1), 25 mL (3)

- 파스퇴르 피펫 (Pasteur pipette)과 고무 피펫 벌브 (rubber pipette bulb)
- 가열판 (hot plate)
- 눈금실린더, 25 mL
- 물중탕기 (hot water bath)
- 얼음용기 (ice water bath)
- 원뿔형 깔때기 (conical funnel), 거름종이
- 진공 여과용 소결 깔때기 (fritted funnel)
- 진공 여과용 장치 (지지대, 플라스크용 클램프, 아스피레이터, 여과용 플라스크, 원뿔형 고무 연결관)
- 지지대와 뷰렛 10 mL
- 뷰렛을 채우는데 사용할 작은 깔때기

### Part A. 철(III) 옥살레이트 착화합물의 준비

#### Part A, Step 1

9. 25 mL 삼각 플라스크에서 페로스 암모늄 설페이트 헥사하이드레이트,  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1.0 g을 3 mL  $\text{H}_2\text{O}$ 에 녹이고, 여기에 6 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (aq) 3 방울을 가한다.
10. 플라스크를 계속 흔들면서 1 M 옥살산 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 5.0 mL를 가하고, 이 혼합물을 조심해서 가열하여 끓인다 (가열하는 동안 계속해서 플라스크를 흔들어주는 것이 중요하다). 가열판에서 플라스크를 옮겨서 고체 생성물이 플라스크 바닥에 가라앉도록 한다.
11. 액체를 따라내어 고체 생성물을 분리한다: 플라스크 바닥에 가라앉은 고체 생성물을 휘젓지 말아라. (액체를 삼각 플라스크에 옮겨 액체 폐기물 이라고 라벨을 붙여 놓는다.)

고체 생성물을 세척하기 위하여 ~3 mL의 뜨거운 물을 플라스크에 넣고 (가열판에서 삼각 플라스크에 있는 물을 약 80°C까지 가열한다), 혼합물을 뒤섞은 뒤 가라앉히고, 고체 생성물을 흐트리지 않으면서 액체 층을 피펫으로 제거한다 (액체를 액체 폐기물 통에 옮긴다). 세척 과정을 한번 더 반복한다.

### Part A, Step 2

1. 젖은 고체에 2 M 포타슘 옥살레이트 ( $K_2C_2O_4$ ) 2 mL를 가한다.
2. 40°C 물중탕기에 있는 플라스크에 6%  $H_2O_2$  2 mL를 주의해서 가한다 (플라스크는 계속 흔들어준다).
3. 플라스크를 가열판에 올려놓고 1 M 옥살산 ( $H_2C_2O_4$ ) 1.5 mL를 가한 후, 그 혼합물을 끓인다. 혼합물을 1분간 끓인다.
4. 가열판에서 플라스크를 내려놓고 실온까지 식힌다.
5. 중력 여과법(gravity filtration)을 이용하여 고체를 액체로부터 분리한다 (거른액을 깨끗한 50 mL 삼각 플라스크에 모은다).
6. 거른액을 얼음용기에서 냉각시킨다. 용액으로부터 생성물을 침전시키기 위해서 8 mL 에탄올을 거른액에 넣고 흔들어준다.
7. 고체 생성물을 진공 여과법으로 모은다.
8. 이 결정을 공기-건조시킨다 (또는, 결정을 거름종이 두 장 사이에서 건조시킨다).
9. 건조된 결정을 깨끗하고 건조된 미리 무게를 잰 바이알에 넣는다. 합성된 결정성 철(III) 옥살레이트 착화합물의 무게를 측정한다.

### Part B. 철(III) 옥살레이트 착화합물의 분석

#### Part B, Step 1 ~0.02 M $KMnO_4$ 용액의 표준화

1. ~0.02 M  $\text{KMnO}_4$  용액을 10 mL 뷰렛에 넣는다. 125 mL 삼각 플라스크에 정확하게 무게를 잰 소듐 옥살레이트 0.020 g을 넣는다. 이 삼각 플라스크에 물 20 mL와 6 M 황산 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 5 mL를 더한다. 물중탕기에서 플라스크의 내용물을 데운다 (~80°C를 유지한다).
2. ~0.02 M  $\text{KMnO}_4$  용액을 사용하여 소듐 옥살레이트 용액을 적정한다; 마지막 한 방울의  $\text{KMnO}_4$ 가 적정 용액의 색을 연분홍으로 변화시키고 그 색깔이 1분간 지속되면 적정을 마친다. 이 적정에 사용된  $\text{KMnO}_4$ 의 부피를 기록하고,  $\text{KMnO}_4$  용액의 몰 농도를 결정한다.

### Part B, Step 2

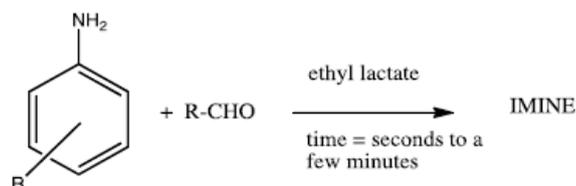
1. Part A에서 합성한 철(III) 옥살레이트 생성물 ~0.020 g을 정확하게 무게를 재어 125 mL 삼각 플라스크에 넣는다. 이 삼각 플라스크에 물 20 mL와 6 M 황산 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 5 mL를 더한다. 물중탕기에서 플라스크의 내용물을 데운다 (~80°C를 유지한다).
2. 플라스크에 있는 뜨거운 용액의 연분홍 색으로 되어 ~30초 동안 지속될 때까지 이미 알고 있는 농도의 과망간산 칼륨으로 적정한다 (Part B, Step 1에서 표준화한 용액을 사용하라). 적정에 사용된 과망간산의 부피를 기록한다.

### 자료 처리

1. Part A, Step 1에서 일어난 화학반응의 식을 적으시오. 이 준비과정에서 황산의 역할을 설명하라.
2. 철(III) 옥살레이트 착화합물에서 옥살레이트의 퍼센티지를 계산하라. 합성된 철(III) 옥살레이트 착화합물의 조성을 결정하라 (서론에서 제시한 세가지 가능한 구조 가운데 하나를 선택하라).
3. 실험자가 Part A에서 얻은 철(III) 옥살레이트 착화합물의 수율을 계산하라.

4. Part B, Step 2에서 사용된 화학반응의 균형 반응식을 적어라.

### 문제 31 이민(imine) 합성과 환원: 새로운 화합물의 그린(green) 합성법



이 반응은 유기화합물의 그린(green) 합성법의 한 예이다. 새로 형성되는 작용기는 많은 생리학적 공정에 중요하며 여러 가지 의약품에 중요한 합성적 중간체이다 (예를 들어, Zetia® : 콜레스테롤 감소, Gleevec® 과 Taxol® : 암치료). 이 세 가지 의약품은 2006년에 60억 달러의 매출액을 기록했으며 이는 데이터를 얻을 수 있는 가장 최근 년도의 수치이다. 이 화합물들은 전통적으로 디클로로메탄, 톨루엔과 같은 용매에서 장 시간에 걸쳐 합성하며 대부분 그 시간 동안 가열한다. 반면, 당신은 같은 반응들을 친화적인 용매에서 15분 이하의 반응시간으로 상온에서 진행할 것이다. 용매인 에틸아세테이트(EL)은 재생 가능한 자원에서 얻어지며 생분해성이다. 이 반응들은 EL과 물을 섞어 극성을 조절하여 생성물의 질과 반응속도 면에서 최상의 조건이 되도록 최적화하였다. 몇 가지의 반응에서 락트산(lactic acid, LA), 유제품과 피곤한 근육에서 천연적으로 발견됨, 한 두 방울을 촉매로 사용하게 된다.

시약

- 에틸아세테이트 (Ethyl lactate)
- 락트산 (Lactic acid)
- 소금 (Sodium chloride)
- 치환된 아닐린 (아래 참조)
- 치환된 알데하이드 (아래참조)
- 에탄올 (Ethanol)
- NaBH<sub>4</sub> (Sodium tetrahydridoborate)
- Methanol
- Hydrochloric acid (6 M)
- Dichloromethane
- TLC solvent: 50:50 ethyl acetate/hexanes

**둘 다 액체의 경우:**

0.010 몰에 해당하는 아닐린 화합물의 질량을 라벨이 붙은 비이커에 잰다; 동일하게 두 번째 라벨이 붙은 비이커에 알데하이드의 질량을 잰다. 2.0-2.2 mL의 용매를 각 비이커에 넣는다. 0.6-1.0 mL의 용매를 남겨두어 세척할 수 있도록 한다. 잘 섞는다. 가열은 필요하지 않다.

**5. 반응.** *다음 이 단계를 가능한 속히 진행한다!*

두 비이커의 용액을 합친다. 서로 섞이도록 몇 번 흔들어 젖는다. 몇 가지의 반응은 수 초내에 완료된다. 0.5 mL의 용매를 사용하여 비이커를 씻어 반응 비이커에 더한다. 바로, 비이커 내의 용액을 몇 번 흔들어 저어 확실히 균일하도록 한다. 5 단계의 모든 과정은 5 초내로 마치게 하며 모든 시간을 더하여 기록한다.

**6. 관찰.** 반응 혼합물을 15분 정도 가만히 놔둔다. 조심히 관찰하며 모든 사항을 기록하라. 첫 결정이 생성되는 시간을 확인하고, 이 시간을 “결정 시작”이라고 라벨을 붙인다. 결정 생성이 완료가 되면, 시간을 다시 확인하고 “결정 종료”라고 라벨을 붙인다. 이 시점에 고체의 색깔을 기록한다. 다시 5분 동안 반응이 진행되도록 가만히 놔둔다. 색깔의 변화가 있는지 확인한다 (어떤 반응에서는 색깔이 연하여 진다. 이러한 것을 기록한다). 반응 비이커를 얼음 수조에 5분 동안 담가둔다. 모든 시간들을 기록한다.

**7. 세척:** 얼음으로 차갑게 한 소금물 10 mL로 고체에 넣는다. 깨끗한 수저로 고체를 옮겨 고체 덩어리가 생기지 않도록 한다. 어떤 생성물들은 매우 단단하여 고체 표면을 부드럽게 긁어 주어 덩어리가 만들어 지지 않도록 한다. 현탁액 정도가 되도록 해야 한다.

**8. 감압 여과**를 한다.

**9. 씻어주고 다시 감압:** 비이커를 10 mL의 차가운 얼음물로 씻어 주고 이 용액을 다시 뷰흐너 깔대기의 결정 위에 고루 붓는다. 진공 호스를 다시 연결하여 액체가 여과되도록 한다. 여과액은 수거통에 버린다.

**10. 재결정.** 필터지 위의 결정을 잘 말린다. 그리고 생성물을 메탄올이나 에탄올로 재결정을 하여 순수한 시료를 얻는다.

11. 무게를 재고 녹는점을 측정: 뷰흐너 필터에 있는 재결정 생성물을 잘 말린 후, 녹는점을 측정한다. 생성물의 무게를 잰다.

12. 형광(옵션): 이민 화합물은 많은 경우 아름다운 형광을 나타낸다. 이것을 관찰하기 위하여 다음과 같은 과정을 수행한다:

a) 콩알만한 생성물을 두 개의 작은 유리병에 넣는다 (마개를 하고). 한 개는 “W”로 라벨을 하고 다른 것은 “HCl”로 라벨 표시를 한다.

b) “W”로 표시한 병에 증류수 두 방울을 넣는다. “HCl”로 표시한 병에는 6M HCl 용액을 두 방울 넣는다. 단단히 마개를 한 다음 이 시료들을 적어도 5분 동안가만히 놔둔다. (고체는 녹지 않을 것이다). 색깔 변화를 확인하라. 이 병들을 어두운 방으로 가져간다. 방이 완전히 어두울 때, 유리병을 거꾸로 하여 두 시료들의 형광을 비교 평가하라. 물을 넣은 시료는 산을 넣은 시료와 비교할 수 있는 컨트롤 용이다. 관찰을 기록하여라.

장파장 UV: 365 nm의 UV 램프사용

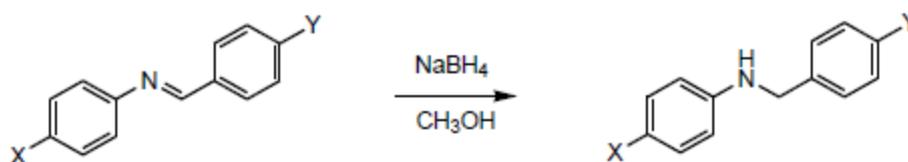
단파장 UV: 254 nm의 UV 램프사용. UV 램프를 바로 보지 말 것-눈을 상하게 함.

경고: UV 램프가 켜져 있을 때 램프를 바로 보지 말 것, 눈을 상하게 함.

### 실험 과정-이민 환원반응

#### *Experimental Directions—Imine Reduction:*

이민과 아민의 독성은 알려지지 않았다. 실험 중에는 보안경과 실험복을 착용하고 실험 장갑을 끼도록 한다.



1. **수득률 및 당량:** 사용한 이민의 양에 따라, 환원된 생성물의 이론적 수득률을 계산하라.
2. **적어도 6개의 TLC 찍는 모세관 준비.** 모세관을 깨끗하고 마른 비이커에 보관하여 필요할 때 사용할 수 있게 한다.
3. **TLC 표준 이민 샘플을 준비:** 작은 유리병에 0.05g의 이민을 넣는다. 2 mL의 디클로로메탄으로 녹인다. 증발하지 않도록 단단히 마개를 한다.
4. 환원과 **Workup:**
  - a) 이민 0.8–1.0 g을 20 mL 유리병에 넣는다. 정확한 양을 기록한다.
  - b) 적은 양의 이민을 원래의 유리병에 남기고, 후에 색깔과 녹는점을 비교할 수 있게 한다.
  - c) 작은 유리병에 0.2–0.3 g의 NaBH<sub>4</sub> 무게를 재서 넣는다. 마개를 막는다.
  - d) 5 mL의 메탄올을 이민을 넣은 20 mL 유리병에 넣는다. 작은 자석 젓개(stir bar)를 유리병에 넣고, 마개를 느슨하게 막고 교반을 한다. 시료는 녹지 않지만 현탁액을 형성할 것이다.
  - e) 수저로 약 1/5의 of the NaBH<sub>4</sub> 를 메탄올에 녹인 이민 용액에 넣는다.  
마개를 **느슨하게** 막는다. 이 과정은 발열반응이다; 수소 가스가 발생하게 된다. 단단히 마개를 막으면 용액이 분출되어 나오고 마개를 하지 않으면 메탄올이 증발된다.
  - f) 가스가 나오는 것이 그칠 때까지 기다리는 동안, 표준 이민 화합물의 TLC 분석을 시도한다. 적은 양을 출발점에 찍고, 용매가 증발하도록 한다. UV 램프 254 nm 를 사용하여 시료가 충분한지 확인하도록 한다. TLC를 50:50 에틸아세테이트/헥세인 (ethyl acetate/hexanes )으로 전개한다. 전개 후, UV 램프로 비쳐본다. R<sub>f</sub> 값을 계산하라. g) 가스 발생이 줄어든 후, 1/5정도의 NaBH<sub>4</sub>를 다시 첨가한다. 이 과정을 NaBH<sub>4</sub>를 다 소모할 때까지 반복한다. 전 과정은 10–15 분 걸린다.
  - h) 첨가하는 과정 중, 이민은 바로 녹고 색깔이 연해진다. 그렇지 않은 경우 흰색 침전이 바로 생길 것이다. 모든 관찰을 기록하라.
  - i) 거품 발생이 완전히 멈추면, TLC 확인을 다시 한다. 이번에는 두 시료를 찍는다. 하나는 첫 번째 사용한 이민 시료이며, 다른 하나는 생성물 혼합물이다. TLC 시료는 다음과 같이

마련한다:

파스퇴르 피펫을 사용하여 최종 반응 혼합액 1-2 방울을 작은 유리병에 옮긴다. 이 혼합액을 1-2 mL의 디클로로메탄으로 묽힌다. 이 용액을 TLC 시료로 사용한다. 다시 한번, UV 램프로 충분한 양을 점으로 찍었는지 확인한다. TLC 전개 후 전과 동일하게 눈으로 확인한다. TLC 분석을 마친 후, 보고서에 두 TLC 판의 모습을 그려라. TLC 판을 실험 후에 제출해야 하는 용지의 합당한 페이지의 맨 위에 붙여라.

j) 10 mL의 5%  $\text{NaHCO}_3$  용액을 반응 혼합물에 가한다. 잘 섞은 후, 생성된 고체를 여과한다.

k) 모든 고체를 여과지에 옮긴 후, 고체를 10 mL의 차가운 물로 씻는다. 샘플을 공기 중에 말린다. 생성물을 메탄올로 재결정한다.

#### 5. 환원된 생성물 분석:

a) 녹는점을 측정한다. 몇 가지의 녹는점은 다소 높다.

b) 가능하면  $^1\text{H}$  과  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼을 얻는다.

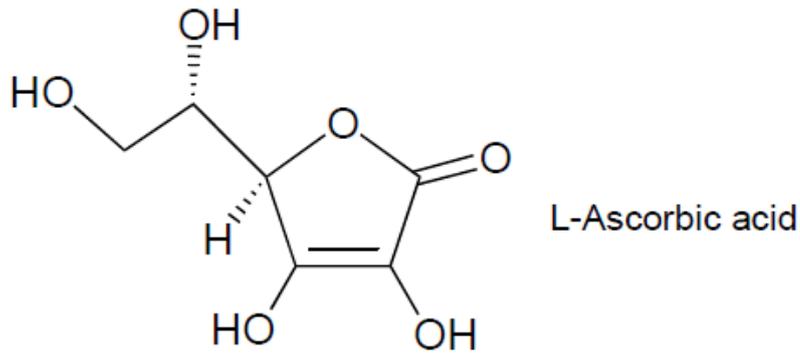
#### *데이터 처리*

a) 사용한 치환된 아닐린, 알데하이드, 이민, 환원된 생성물의 구조를 그린다.

b) 이민과 환원된 생성물의 녹는점을 보고한다.

c) 옵션: 이민과 환원된 생성물의  $^1\text{H}$  과  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼을 보고 한다. 이민의 형광 현상에 대한 관찰을 보고한다.

## 문제 32 페리시아나 화합물(Ferricyanide)에 의한 아스코르빈산의 산화 동력학



L-아스코르빈산(L-Ascorbic acid, HAsc), 비타민 C, 는 인간에 필수적인 영양소이다. HAsc는 생화학적 산화 방지제로 작용하며 쉽게 산화되는 성질을 이용하여 활성산화제에 의한 손상을 막아준다. 이 실험에서는 10배 많은 환원제의 존재 하에서 페리시아노화합물로 알려진 헥사시아노철(III),  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,에 의한 HAsc의 산화 동력학 반응에 대하여 조사하게 될 것이다. 밝은 노란색(최대파장,  $\lambda_{\text{max}} = 416\text{nm}$ )의 헥사시아노철(III)은 환원반응에 의하여 무색의 헥사시아노철(II)로 변하게 되는데 페리시아노화합물의 환원 과정을 분광광도법을 이용하여 관찰하게 된다.

### 재료

L-아스코르빈산, HAsc

헥사시아노철(III)칼륨,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

염산 수용액, 0.120mol/L

탈염수

화합물	상태	S 구	R 구
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	고체	50(B) 61	32 52 53
HCl(aq), 0.12M	수용액	26 36 37 39 45	23 25 34 38

장치 및 유리기구

저울 ( $\pm 0.0001\text{g}$ ),

부피 플라스크(2), 10mL 또는 25mL

416nm 에서의 흡광도를 측정할 수 있는 자외선-가시광선 분광 광도계

분광광도계용 큐벳, 1cm

플라스틱 베랄 피펫, 0.25mL 간격 1mL(4)

### 실험 순서

1. 아스코르빈산(HAsc, 약 0.060M)과 핵사시아노철(III)칼륨 ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 약 0.006M) 저장용액(10mL 또는 25mL)을 준비한다. 농도는 기술한 농도로 정확히 맞출 필요는 없으나 제조된 저장 용액의 정확한 농도는 기록해야 한다.
2. 베랄 피펫을 이용하여 용액을 분배하고, 0.75mL의 탈염수와 1.50mL의 염산 수용액, 0.5mL의 아스코르빈산을 혼합한 뒤 큐벳에 넣는다. 만일 단일광 분광광도계를 가지고 있다면 이 용액을 바탕용액으로 사용한다. 만일 이중광 분광광도계를 가지고 있다면 동일한 두번째 용액을 만들고 이 용액을 기준용액으로 사용한다.
3. 위 혼합용액에 0.25mL의 페리시안 저장 용액을 첨가하고 완전히 섞어주어 반응이 일어나도록 한다. 만일 완전히 밀봉할 수 있는 큐벳두껍이 있다면 큐벳에서 용액을 섞어준다. 만일 완전히 밀봉할 수 있는 큐벳두껍이 없다면(또는 부피가 3mL 이하), 용액을 작은 바이알에서 섞어주고 혼합용액 일부를 큐벳에 넣어준다. 가능한 빨리 큐벳을 분광광도계에 넣고 시간에 따른 416nm에서의 흡광도를 측정한다.
4. 약 10분 동안 시간에 따른 416nm에서의 흡광도,  $A_{416}$ , 를 측정한다. (흡광도 변화가 빠른 반응 초기에는 흡광도를 자주 측정하고(10초 정도에 한 번씩), 반응이 늦어지는 경우 흡광도 측정을 천천히(30초에 한 번씩) 할 수 있다.
5. 아스코르빈산 용액의 농도와 산도가 반응 속도에 미치는 영향을 조사하기 위해 아스코르빈산의 농도는 0.005-0.015mol/L 범위에서,  $[\text{H}^+]=0.01\text{-}0.10\text{mol/L}$  범위에서 2-4 과정을 반복한다. 만일 반응이 초기 실험보다 늦어진다면 반응을 완결하기

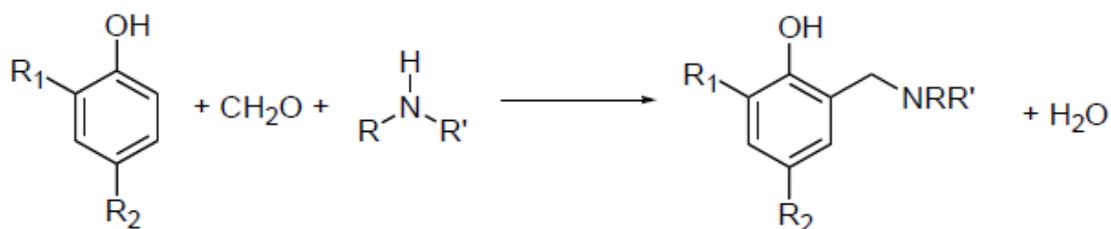
위해(416nm에서의 흡광도,  $A_{416}$ ,가 0.02 밑으로 떨어질 때까지) 관찰 시간을 15에서 20분까지 확장할 필요가 있다.

### 질문 및 자료 분석

- a) 헥사시아노철(III) 이온에 의해 아스코르빈산이 산화가 되는 반응의 균형 화학방정식을 구하시오. (아스코르빈산 산화물의 구조식을 포함하시오.)
- b) 헥사시아노철(III) 이온의 반응 차수를 구하고 근거를 제시하시오.
- c) 아스코르빈산, HAsc,의 반응 차수를 구하고 근거를 제시하시오.
- d) 아스코르빈산, HAsc,은 쉽게 이온화되어  $Asc^-$ 가 된다. ( $pK_a=4.10$ ,  $K_a=7.9 \cdot 10^{-5}$ ) 아스코르빈산의 어느 위치에 있는 수소가 이온화되는지 제시하고 왜 산도가 높은지 설명하시오.
- e) 반응 속도의 수소이온 농도에 대한 의존성은 다소 복잡하다. (반응속도가 간단하지 않아 반응 차수가 정수가 아니다.) 이 현상은 헥사시아노철(III) 이온에 의해 HAsc,  $Asc^-$ 가 모두 산화할 수 있으나 그 들의 반응성이 다르기 때문이라고 설명할 수 있다. 이 모델을 사용하여 얻은 결과 자료들을 정량적으로 분석하고 헥사시아노철(III) 이온에 대한 HAsc,  $Asc^-$ 의 상대적 반응성을 결정하시오.

### 문제 33. Mannich Base 합성: Mannich 반응 추리

The Mannich 축합반응은 치환기가 많은 아민 화합물 합성에 많이 이용된다. 이 반응의 중요한 단계에서, 엔올레이트(enolate)나 이와 동일한 것이 이미늄 이온(iminium ion)에 첨가된다. 이미늄 이온은 아민과 알데하이드와의 반응을 통하여 형성된다. 이와 같은 방법으로, 세 가지 분자가 축합되어 최종 생성물이 만들어 진다. 특별히, 페놀과 포름알데하이드가 1차 또는 2차 아민과 반응하여 벤질 아민을 만들 것이다. 이 경우 전적으로 페놀기의 활성 위치인 *ortho* 와 *para* 위치에 반응이 일어난다:



이 실험에서, 2,2-디메틸-1,3-디아미노프로판( 2,2-dimethyl-1,3-diaminopropane )과 과량의 2,4-디-tert-부틸페놀(2,4-di-tert-butylphenol )과 포름알데하이드와의 Mannich 반응을 시도하고자 한다. 출발 물질은 두 개의 1차 아민기를 가지고 있기 때문에 다양한 Mannich 생성물이 가능할 수 있다. 하지만 실은, 한 가지 생성물만 선택적으로 적절한 수득률로 얻어진다. 아래 나타난  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼에 기초하여 이 생성물의 구조를 제안하라.

### 시약 Materials

- 2,2-디메틸-1,3-디아미노프로판 (2,2-Dimethyl-1,3-diaminopropane,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ )
- 2,4-디-tert-부틸페놀 (2,4-di-tert-butylphenol,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}[\text{CH}_3]_3)_2\text{OH}$ )
- 포름알데하이드 수용액, 37% (w/v)
- 에탄올
- 메탄올
- TLC 용 헥산/에틸아세테이트 (3:1 v/v)

Compound	State	S-Phrase	R-Phrase
2,2-Dimethyl-1,3-diaminopropane	Liquid	26 36/37/39 45	10 22 24 35
2,4-di-tert-butylphenol	Solid	22 36	22 36 37 38
Formaldehyde(aq)	37 % solution in water	1/2 26 36/37/39 45 51	23/24/25 34 40 43
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Liquid	7 16 24 25 36 37 39 45	11 20 21 22 36 37 38 40
$\text{CH}_3\text{OH}$	Liquid	1/2 7 16 36/37 45	11, 23/24/25 39/23/24/25
Hexanes	Liquid	53 45	45 22
Ethyl acetate	Liquid	16 26 33	11 36 66 67

### Apparatus and Glassware 기구 및 초자

- 
- 저울 Balance ( $\pm 0.01$  g 정확도 또는 그 이상 precision or better)
  - Erlenmeyer 플라스크, 125 mL
  - 테프론 교반 자석 bar
  - 가열판/교반기
  - 눈금 실린더, 10 mL
  - 뷰흐너 깔데기
  - 필터 플라스크와 감압 장치 (예, 물감압기)
  - 실리카겔 TLC와 전개 병
  - 융점 측정기
  - 얼음물 수조
  - 시약 수저

### 실험 방법

1. To the 125 mL Erlenmeyer 플라스크에 add 0.35 g 의 2,2-디메틸-1,3-디아미노프로판 (2,2-Dimethyl-1,3-diaminopropane)과 2.2 g의 2,4-디-tert-부틸페놀 (2,4-di-tert-butylphenol), 10 mL 의 에탄올, 그리고 교반 자석bar를 넣는다. 혼합물이 균일한 용액이 될 때까지 교반한다. 그리고 37% 포름알데하이드 수용액 1.0 mL를 첨가한다.
2. 혼합물을 가열판/교반기 위에서 교반하며 가열하여 서서히 끓게 한다. 1.5 시간 동안 조심스럽게 가열한다. 다른 방법으로는 둥근 플라스크에 환류 장치를 마련한 후 가열 맨틀이나 오일 bath를 사용하여 환류하며 1.5 시간 가열한다.
3. 반응 플라스크를 가열판에서 꺼내고, 용액에서 교반 bar를 제거한 후, 반응 혼합물이 상온이 되도록 식힌다. 만약 고체가 생성되지 않으면, 플라스크 내벽을 수저로 긁어 결정이 생성되도록 한다. 용액이 상온이 되면 플라스크를 얼음 수조에 약 10분 동안 식힌다.
4. 침전물을 뷰흐너 여과기를 이용하여 감압 필터를 한다. 여과된 고체를 10 mL 메탄올을 이용하여 반응하지 않고 남은 2,4-디-tert-부틸페놀 (2,4-di-tert-butylphenol)을

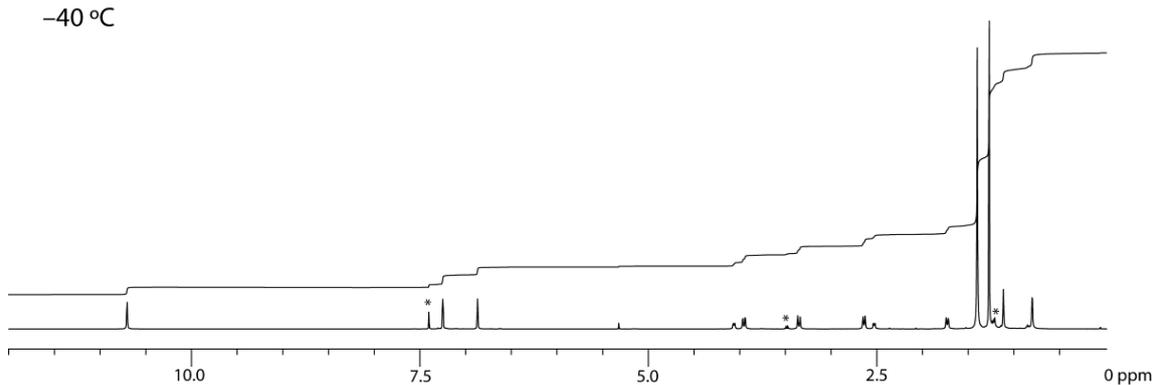
제거한다. 세척 후, 침전물을 뷰흐너 깔데기 위에 놓고 15분 동안 공기 중에 감압상태를 유지한다. 이렇게 하면 남아있는 메탄올이 증발하여 고체가 건조해 진다.

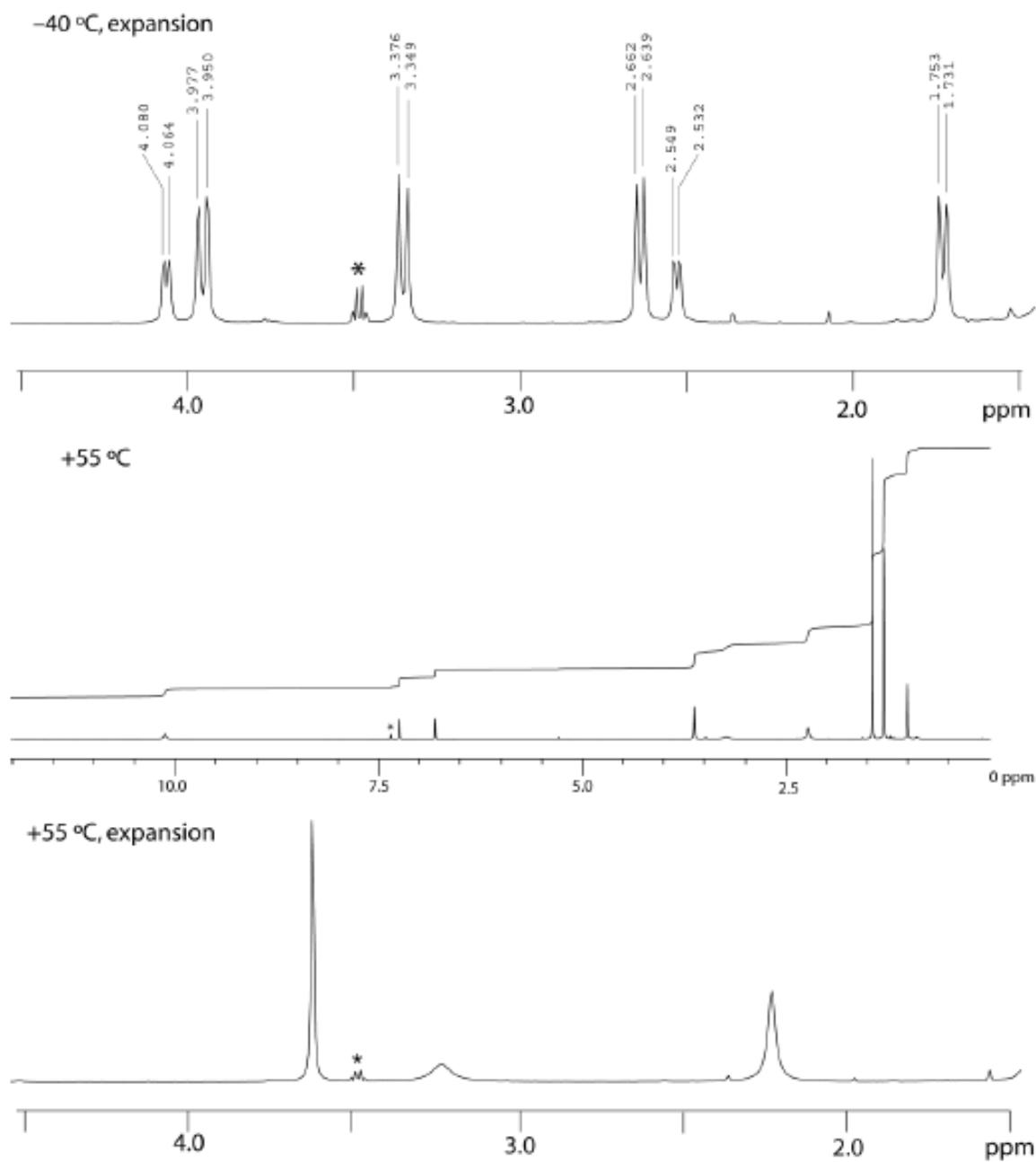
5. 고체를 굵어 무게를 잰 용기에 넣고 수득률을 계산한다.

6. 녹는점을 측정과 (약 200–250 °C) TLC (실리카겔, 전개용액 3:1 헥산/에틸아세테이트 (hexane:ethyl acetate (부피비)))로 생성물을 분석한다.

### 질문 및 데이터 분석

a) The 생성물  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼(500 MHz  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 와  $55\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ))이 아래 나와있다. 각 각의 온도에서 0–12 ppm 범위에서 전체적인 스펙트럼이 나타나 있고 1.5–4.5 ppm 에서는 확장된 스펙트럼이 나타나있다. 피크 위치는 ppm으로 기록되어 있다: 약간의 불순물 피크가 나타난다; 불순물 피크에는 별표(\*)로 표시했고 무시하기를 바란다. 이 스펙트럼에 기초하여, 관찰된 생성물의 구조를 그려라.





## 주기율표 및 상대 원자량

**Periodic Table of the Elements**

MAIN-GROUP ELEMENTS		TRANSITION ELEMENTS										MAIN-GROUP ELEMENTS					
1A (1)	2A (2)											3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
1 H 1.008																	2 He 4.003
2 3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
3 11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.98	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
4 19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.41	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
5 37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (97.9)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
6 55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209.0)	85 At (210.0)	86 Rn (222.0)
7 87 Fr (223.0)	88 Ra (226.0)	89 Ac (227.0)	104 Rf (261.1)	105 Db (262.1)	106 Sg (263.1)	107 Bh (262.1)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 Ds (271)	111 Rg (272)	112 Cn (285)	113 Uut (284)	114 Uuq (289)	115 Uup (288)	116 Uuh (292)	117 Uus (294)	118 Uuo (294)
INNER TRANSITION ELEMENTS																	
6	Lanthanides	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (144.9)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 174.0		
7	Actinides	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237.1)	94 Pu (244.1)	95 Am (243.1)	96 Cm (247.1)	97 Bk (247.1)	98 Cf (251.1)	99 Es (252.1)	100 Fm (257.1)	101 Md (258.1)	102 No (259.1)	103 Lr (260.1)		