



Washington, D.C. - USA



Preparatory Problems

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

예비문제 답안

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

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
이론 문제답	8
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)	11
문제 4 질화 붕소(Boron Nitride)와 고체 상태의 구조	13
문제 5 틴 페스트(Tin Pest): 고체 상태의 구조와 상 평형	14
문제 6 실란(Silane): 열화학과의 결합 해리 엔탈피	16
문제 7 루이스 산-염기 화학	17
문제 8 질소 산화물: 화학반응, 화학평형 그리고 열역학	19
문제 9 금속 배위 화합물의 이성질현상	21
문제 10 흡수분광학	23
문제 11 용액평형	24
문제 12 1차 반응과 방사능	26
문제 13 8면체 금속 착화합물의 이성질체화 반응의 반응 속도와 메커니즘	28
문제 14 금속 프탈로싸이아닌(Phthalocyanine): 환원 메커니즘	31
문제 15 아조 결합 반응의 동위원소 효과	32
문제 16 형광등: 전자에 의한 불활성 기체 가열	36
문제 17 분자 모터	39

문제 18	상자 속의 입자 (Particles in a box)와 콘쥬게이션 폴리엔 (conjugated polyenes)	40
문제 19	초강산(superacid) 용액에서의 톨루엔	43
문제 20	락트산탈수소효소(Lactate Dehydrogenase) 촉매 메커니즘	44
문제 21	서브틸리신 (Subtilisin)의 기질 특이성	46
문제 22	펩타이드 전기분무 이온화 질량분광법	47
문제 23	끈덕진 카벤 (carbene)	50
문제 24	Diels-Alder 반응	52
문제 25	페리고리모양반응 과 Woodward-Hoffmann 규칙	54
문제 26	Tetracycline 합성	56
문제 27	항바이러스성 항생제	58
실험 문제 답		
문제 28	세스퀴탄산나트륨(Sodium Sesquicarbonate, 트로나)의 분석	61
문제 29	니켈 동전의 구리 함량 분석	62
문제 30	철 옥살레이트 착화합물의 합성과 분석	63
문제 31	이민(imine) 합성과 환원: 새로운 화합물의 그린(green) 합성법	66
문제 32	페리시안 화합물(Ferricyanide)에 의한 아스코르빈산의 산화 동력학	78
문제 33	Mannich Base 합성: Mannich 반응 추리	84

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 K

1 나노미터 (nm) = 10^{-9} m

1 피코미터 (pm) = 10^{-12} 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

a)

BH_4^- 이온은 사면체이다. 즉, 수소화붕소 (borohydride) 이온의 H 원자는 사면체 구조로 배열되어 있으며 모두 동등하다.

b)

NMR 분광학에서, 연결된 핵의 수와 스핀은 관측되는 핵에 대한 선의 수 (또는 다중도(multiplicity))와 시그널의 형식을 결정한다. 다중도는 $2nI + 1$ 로 주어지는데, 여기서 n 은 연결된 핵의 수이고, I 는 그들의 핵 스핀이다.

^{11}B 핵의 핵 스핀은 $3/2$ 이므로, ^1H 스펙트럼은 동일한 세기를 갖는 $2nI + 1 = 2(1)(3/2) + 1 = 4$ 개의 선을 갖는다.

^{10}B 핵의 핵 스핀은 3 이므로, ^1H 스펙트럼은 동일한 세기를 갖는 $2nI + 1 = 2(1)(3) + 1 = 7$ 개의 선을 갖는다.

^{10}B 동소체에 의해 갈라진 다중선은 ^{11}B 동소체에 의해 갈라진 선보다 좁은 면적을 가지는데, 왜냐하면 ^{10}B 의 존재량이 20%뿐인 반면 ^{11}B 는 80%이기 때문이다.

c)

^{11}B 스펙트럼에서, 붕소와 4개의 동등한 ^1H 원자와의 상호작용에 의하여 1:4:6:4:1 비의 5중선이 나타난다.

$$2nI + 1 = 2(4)(1/2) + 1 = 5$$

d)

[Ph₃MeP][Al(BH₄)₄]. 구조는 논문 D. Dou, et al., *Inorg. Chem.*, **33**, 5443 (1994)에 나와 있다.

[Al(BH₄)₄]⁻ 이온은 Al³⁺ 이온에 연결된 4개의 BH₄⁻ 이온을 가지고 있다. ¹¹B NMR에서 관측된 5중선은 4개의 동등한 ¹H 원자와 짝지음(coupling) 하는 것을 나타낸다. 고체 상태에서 H 원자들은 서로 다른 환경에 있다; 각 BH₄⁻ 이온에서, 두 개의 H 원자는 Al을 다리연결하고, 다른 두 개는 말단 원자이다. NMR 스펙트럼에서 수소 원자들이 동등하다는 것은, 그들이 NMR 실험보다 더 빠른 시간 스케일로 다리 연결과 말단 환경 사이를 스위칭하기 때문에 그 구조가 용액에서 동적(dynamic)이라는 의미이다. 이것이 ¹H NMR 스펙트럼에 의해서도 나타나는데, 여기에서 수소화 붕소 (borohydride) 이온의 양성자에 대하여 0.5 ppm 에서 폭 넓은 선 하나만이 관측되었다.

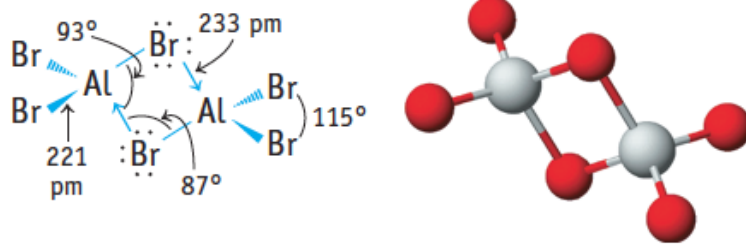
마지막으로, 2.8 ppm의 이중선과 7.5–8.0 ppm에서의 다중선은 Ph₃MeP⁺ 양이온의 양성자로부터 발생된다. 2.8 ppm의 이중선은 메틸기의 양성자 (³¹P 핵 (I = ½)과의 짝지음)를 나타낸다. 더욱 낮은 자기장에서 나타나는 다중선은 페닐기의 양성자로 지정된다.

문제 2 알루미늄 할로젠화물(Aluminum Halide)의 구조

a)

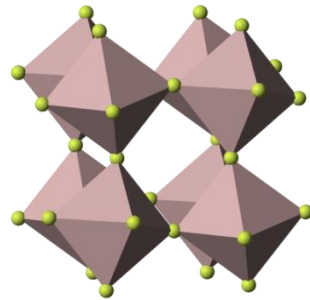
기체상태의 염화 알루미늄과 고체상태의 브롬화 알루미늄은 모두 이합체(dimeric)이다. 두 화합물은 Al-X-Al 다리들로 연결된 AlX₃ 단위를 갖는다. Al 원자는 sp³으로 혼성화되어 있다고 생각할 수 있다. 3개의 sp³ 혼성 원자 오비탈 (HAOs)은 염소나 브롬과의 시그마 결합에 사용된다. 4 번째 HAO는 비어있지만,

인접한 AlX_3 분자에 있는 다리연결 X 원자의 비공유 전자쌍과 상호작용 할 수 있다.



b)

불화 알루미늄은 녹는점이 높은 고체로서, 이 사실은 이것이 이온성 화합물임을 내포하고 있다. 각 Al^{3+} 이온은 F^- 이온에 의하여 팔면체 구조로 둘러 쌓여 있다. 각 F^- 이온은 두 개의 Al^{3+} 이온 사이를 다리연결 하고 있다. (AlF_3 의 구조는 *Wikipedia Commons* 에서 인용하였다.)



c)

불화 이에틸알루미늄의 구조는 A. W. Laubengayer 과 G. F. Lengnick (*Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 503-507)에 의하여 처음으로 탐구되었다.

$$\text{어는점 변화} = -0.224 \text{ } ^\circ\text{C} = (-5.57 \text{ } ^\circ\text{C/molal})(C)$$

$$C = \text{농도} = 0.0402 \text{ molal}$$

$$\text{불화 유기알루미늄의 양} = (0.0402 \text{ mol/kg})(0.06526 \text{ kg}) = 0.00262 \text{ mol}$$

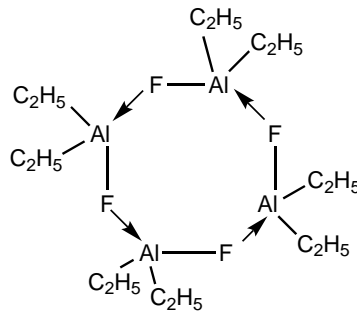
미지 화합물의 몰 질량 = 418 g/mol

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlF}$ 의 몰 질량 = 104 g/mol

미지 화합물은 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlF}]_4$ 으로, 이것은 사합체 이다.

d)

가장 가능한 구조는 (AlF_3 에서와 같이) F 원자들이 Al 원자를 다리 연결하는 8-면 다각형이다.



문제 3 붕소의 다중산소음이온(Polyoxoanion)

a)

i.

원 = $\text{B}(\text{OH})_3$

사각형 (pH 8에서 최대) = $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$.

삼각형 = $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$

사각형 (높은 pH에서) = $\text{B}(\text{OH})_4^-$

이 그래프는 논문 “pH-dependent X-ray absorption spectra of aqueous boron oxides” by A. M. Duffin, C. P. Schwartz, A. H. England, J. S. Uejio, D. Prendergast, R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **134**, 154503 (2011) 에서 인용하였다. 논문 “Identification of Polyborate ...

Ions in Solution by Raman Spectroscopy” L. Maya, *Inorg. Chem.* **13**, 2179 (1976)와 그
참고 문헌들도 참고하라.

ii.

b)

이것은 아래의 표에 있는 정보를 이용하여 푼다.

0.10 mg의 칭량 오차(weighing error)는 적정에 필요한 붕사(borax) 양의 0.066% 에
지나지 않고, 이것은 적정에서 가장 작은 오차를 발생한 경우를 나타낸다. (*이 문제는
책 Analytical Chemistry-An Introduction (7th Edition, by D. A. Skoog, D. M. West, F. J.
Holler, S. R. Crouch, Brooks-Cole, 2000.)의 329-330 쪽에 있는 예제에 근거를 두고
있다.*)

화합물	몰 질량 (g/mol)	0.0200 M HCl 40.0 mL에 의해 필요한 질량	(0.10/필요한 질량) (100%)
Na ₂ CO ₃	106	42.4 mg	0.24%

TRIS	121	96.8 mg	0.10%
붕사(Borax)	381	152 mg	0.066%

문제 4 질화 붕소(Boron Nitride)와 고체 상태의 구조

흑연에서 한 층의 C_6 고리에 있는 C 원자는 아래층에 있는 C_6 고리의 가운데 위에 놓여있다. BN에서는 한 층에 있는 붕소 원자가 아래층에 있는 N 원자의 바로 위에 놓인다. 다음 표에서 결합 거리와 층간 거리의 대단한 유사성에 주목하라.

	흑연(Graphite)	질화 붕소(Boron Nitride)
층간 거리	335.4 pm	333 pm
C-C 결합 거리	141.5	---
B-N 결합 거리	---	144.6 nm

b)

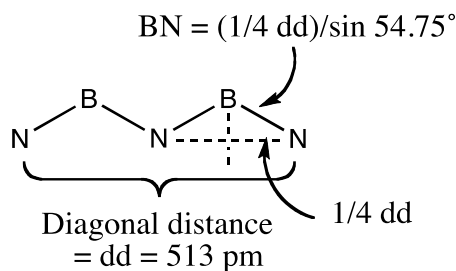
각 단위 세포에 4개의 BN 단위체가 있으므로, 단위 세포 하나의 질량은 1.648×10^{-22} g 이다.

밀도를 사용하여 계산하면, 단위 세포의 부피는 $4.777 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ 이다.

단위 세포의 모서리 = $3.629 \times 10^{-8} \text{ cm}$

육면체 한 면의 대각선 거리 (dd) = $5.132 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 또는 513.2 pm

아래에서 보는 바와 같이, BN 거리를 계산한다. BN 거리 = 157 pm



문제 5 틴 페스트(Tin Pest): 고체 상태의 구조와 상 평형

a)

Substance	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Sn (s, gray)	-2.016	44.14
Sn (s, white)	0.000	51.18

Sn (white) \rightarrow Sn (gray) 반응에 대하여 $\Delta G^\circ = 0$ 이면, 두 상은 평형에 있다.

$$\Delta H^\circ = (-2.016 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (0.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -2.016 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 44.14 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} - 51.18 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -7.04 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\text{평형에서, } \Delta G^\circ = 0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -2016 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} - T(-7.04 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$

$$T = (2016 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}) / (7.04 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = 286.4 \text{ K} = 13.2 \text{ }^\circ\text{C}$$

b)

정방 정계(tetragonal) 단위 세포의 부피는 $583.2 \text{ pm} \times 583.2 \text{ pm} \times 318.1 \text{ pm} =$

$1.082 \cdot 10^8 \text{ pm}^3 = 1.082 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$ 이다. 단위 세포당 4개의 주석 원자가 있으므로, 단위

세포에 있는 Sn의 질량은 $(4 \cdot 118.71 \text{ g mol}^{-1}) / (6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 7.885 \cdot 10^{-22} \text{ g}$ 이다.

그러므로 흰 주석의 밀도는 $7.885 \cdot 10^{-22} \text{ g} / 1.082 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 = 7.287 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 이다.

c) .

브래그 법칙(Bragg's Law)으로부터 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 이다. 가장 낮은 각도의 회절에

대해서 $n = 1$ 이므로, $d = \lambda / (2\sin\theta) = 374.8 \text{ pm}$ 이다. 입방격자(cubic lattice)에서 (1 1

1)면 사이의 거리는 $a/\sqrt{3}$ (a 는 단위 세포 모서리의 길이) 이다. 그러므로 $a = d \sqrt{3} =$

649.1 pm, $V = a^3 = 2.735 \text{ pm}^3 = 2.735 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$ 이다. 그림으로부터, 회색 주석의 단위 세포 하나에 8 개의 Sn 이 있으며, 그래서 밀도는 $5.766 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 이다.

d)

정성적으로 설명하면, 압력이 증가하면 보다 조밀한 상의 안정성이 증가한다. 흰 주석이 회색 주석보다 상당히 조밀하기 때문에, 높은 압력에서 흰 주석이 더욱 안정할 것이다. 그리고, 회색 주석이 자발적으로 흰 주석으로 변환되는 그 온도는 그러므로 감소할 것이다.

정량적으로, 엔트로피의 압력-의존성은 무시할 수 있다고 가정한다. *에너지* 변화의 온도-의존성은 무시될 수 있는 것으로 추정되는 반면, *엔탈피* 변화는 명백하게 ΔE° 와 pV 에 모두 의존한다:

$$\Delta H^\circ = \Delta E^\circ + \Delta(pV) = \Delta E^\circ + p\Delta V_{\text{rxn}} \text{ (일정 압력의 반응에서)}$$

그러므로 압력이 변하면, 상 변화의 ΔH° 도 그에 따라 변한다:

$$\Delta H^\circ_{1090 \text{ bar}} = \Delta E^\circ + (1090 \text{ bar})\Delta V_{\text{rxn}}$$

$$\Delta H^\circ_{1090 \text{ bar}} = \Delta H^\circ_{1 \text{ bar}} + (1089 \text{ bar})\Delta V_{\text{rxn}}$$

왜냐하면 ΔE° 나 ΔV_{rxn} 중 어느 것도 압력 (또는 온도)에 따라 변한다고 가정하지 않기 때문이다.

앞의 두 Part에서 결정한 두 동소체의 밀도로부터, 흰 주석과 회색 주석의 몰 부피는 각각 $16.17 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 과 $20.43 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 이다. 그러므로 $\text{Sn (white)} \rightarrow \text{Sn (gray)}$ 반응에서, $\Delta V_{\text{rxn}} = + 4.26 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1} = 4.26 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 이다.

$$\Delta H^\circ_{1090 \text{ bar}} = \Delta H^\circ_{1 \text{ bar}} + (1089 \text{ bar})\Delta V_{\text{rxn}}$$

$$\Delta H^\circ_{1090 \text{ bar}} = \Delta H^\circ_{1 \text{ bar}} + (1.09 \cdot 10^8 \text{ Pa})(4.26 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta H^\circ_{1090 \text{ bar}} = \Delta H^\circ_{1 \text{ bar}} + 464 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$T_{\text{eq}} = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$ 이므로,

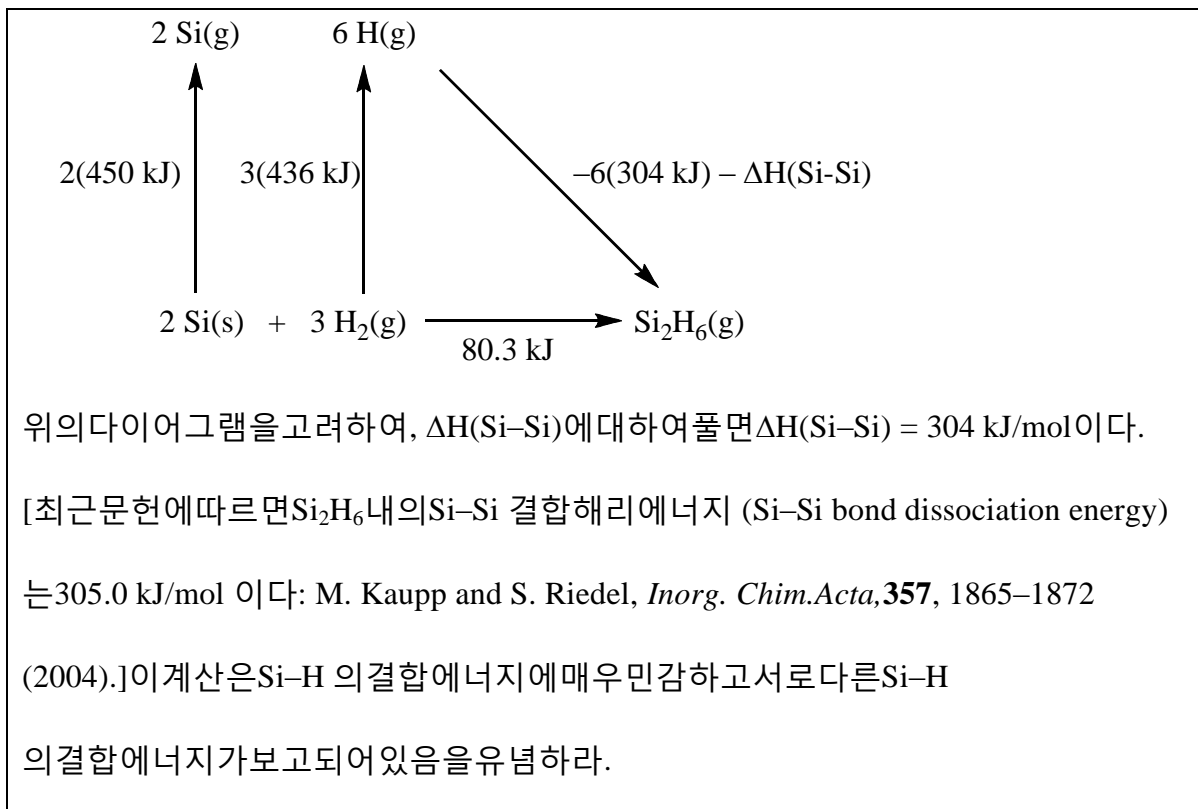
$$T_{\text{eq}, 1090 \text{ bar}} = \Delta H^\circ_{1090 \text{ bar}} / \Delta S^\circ = (\Delta H^\circ_{1 \text{ bar}} / \Delta S^\circ) + (464 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / -7.04 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$T_{\text{eq}, 1090 \text{ bar}} = T_{\text{eq}, 1 \text{ bar}} - 66.0 \text{ K} = -52.8 \text{ }^\circ\text{C} \text{ 이다.}$$

해저의 비교적 낮은 온도에도 불구하고, 높은 압력 때문에 주석의 안정한 동소체는 흰 주석일 것이다.

문제 6 실란(Silane): 열화학과 결합 해리 엔탈피

a)



b)

Si-Si 결합 해리 엔탈피는 C-C 단일 결합 해리 엔탈피보다 현저히 작다. 이는 Si-Si 결합을 지닌 화합물들이, 약한 Si-Si 결합 때문에, 열적으로나 반응속도론적으로 불안정할 수 있음을 시사한다.

문제 7 루이스 산-염기 화학

a)

일반적인 설명으로는, N 원자의 고립 전자쌍이 Si 원자의 3d 오비탈과 상호작용하여 $p\pi-d\pi$ 결합을 형성하기 때문이다.

이 상호작용은 분자가 평면인 경우에 가장 효과적이기 때문에,

평면 구조가 열역학적으로 가장 안정한 형태가 된다. (또 다른 설명으로는, N

원자의 고립 전자쌍과 Si-H

결합의 가운데에 위치한 반결합성 오비탈의 하이퍼콘쥬게이션을 들 수 있다.) Purcell과

Kotz에 따르면 (*Inorganic Chemistry*, page 494, Saunders, 1977), VSEPR

이론에 근거하여 trisilylamine이 질소 원자를 중심으로 피라미드 구조를 가질 것이라고 생

각할 수 있지만, 오히려 trisilylamine의 평면성이 N 원자의 고립 전자쌍과 Si 원자의 d

오비탈의 상호작용의 존재에 대한 좋은 증거가 될 수도 있다.

(평면의 유기 아마이드를 연상해보시오).”

Housecraft와 Sharpe (*Inorganic Chemistry*, Pearson-Prentice Hall, 3rd edition, 2008,

page

398)는 “입체 전자 효과 역시 $N(SiH_3)_3$ 가 평면성을 가지는데 영향을 준다”고 제안했다. N-

Si의 극성이 상당해서 SiH_3 그룹 간에 상당한 장거리 정전기적 반발력이 존재한다.

이 반발력은 $N(SiH_3)_3$ 분자 내에 NSi_3^-

골격이 피라미드 구조가 아니라 삼각형 구조를 가질 때 최소화된다.

b)

i.

루이스산-염기 착물을 형성하는 경우,

화학반응의 전반적인 엔탈피 변화를 예측하기 위해서는 여러 가지 요소들을 고려하여야 한다.

루이스산과 루이스 염기 모두 구조적인 면에서 변화를 겪는다.

이는 전반적인 엔탈피 변화에 영향을 준다.

구조적인 면에서 극심한 변화는 더 작은 엔탈피 변화를 유도한다. 주개-

받개 결합 형성에 관여하는 엔탈피 변화는 산,

염기 또는 모두의 입체 효과와 전자에 의한 효과에 의해서 영향을 받는다.

이 문제에서는 동일한 루이스산 $[B(CH_3)_3]$ 를 고려하므로,

루이스산에 의한 구조 효과 및 전자 효과는 일정하다. 그러므로,

서로 다른 반응 엔탈피는 염기의 종류에 의해 결정된다.

$N(C_2H_5)_3$ vs

$N(CH_3)_3$: $N(C_2H_5)_3$ 에 대한 엔탈피 변화는 입체 효과 때문에 $N(CH_3)_3$ 의 엔탈피 변화보

다 작다. 아민의 에틸 그룹은 B-메틸 그룹과 입체적으로 작용할 수 있어서,

$N(CH_3)_3$ 에 상대적으로 N-B 상호작용에너지를 줄일 수 있다.

NH_3 vs $\text{N}(\text{CH}_3)_3$: NH_3 의 경우 입체장애가 적을 수 있어도, N-메틸 그룹의 유도 효과에 의해서 $(\text{CH}_3)_3\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 착물의 N-B 결합이 더욱 강해질 수 있다.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$ vs $\text{N}(\text{CH}_3)_3$: Quinuclidine은 구조상 강한 루이스 염기이다. N-원자 고립 전자쌍을 지니는 구조를 지닌다. 게다가 산과 반응 시 입체 저항이 거의 존재하지 않는다.

ii.

위에서 설명한 대로, silyl amine은 안정한 평면 구조를 가진다. 따라서 N-B 결합 형성을 위한 구조로 변화하는 (folding) 경우에 에너지가 필요하게 된다. 게다가 이러한 경우 상당한 입체 저항이 존재할 수 있다. 이 두 요인은 N-B 결합 형성에 의한 에너지 안정화 효과를 상쇄시키고도 남아서, 산-염기 착물이 매우 불안해지게 된다.

c)

주어진 열역학 정보를 바탕으로:

$$\Delta G(100.0\text{ }^\circ\text{C에서}) = +2.46\text{ kJ/mol}$$

$$K = 0.45$$

$$\text{B}(\text{CH}_3)_3\text{의 평형 상태에서의 압력} = 0.046\text{ bar}$$

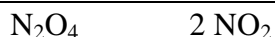
문제 8 질소 산화물: 화학반응, 화학평형 그리고 열역학

A.

a)

$$\mathbf{A} = \text{NO}, \mathbf{B} = \text{N}_2\text{O}_4.$$

b)



2.00 g $\text{N}_2\text{O}_4 = 0.0217 \text{ mol N}_2\text{O}_4$ 은 1.00L의부피와 298 K의온도에서0.532 atm의압력을가한다. N_2O_4 1atm이분해되면전체기압을 1 atm 증가시키므로, 만일 $p = 0.653$ atm이라면, $(0.653 - 0.532) = 0.121 \text{ atm}$ 이분해된 N_2O_4 의부분압이고, $p(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.532 - 0.121 = 0.411 \text{ atm}$, $p(\text{NO}_2) = 0.242 \text{ atm}$, 그리고 $K_p(298 \text{ K}) = 0.142$ 이다.323 K에서비슷한계산을수행하면, $K_p(323 \text{ K}) = 0.859$ 이다.

van't Hoff equation으로부터, $\ln(K) = -(\Delta H^\circ/RT) + (\Delta S^\circ/R)$ 이다. 298 K과 323 K에서의평형상수식을위식에대입하면, ΔH° 과 ΔS° 에관한아래의두식을얻을수있다. :

$$-1.952 = -\Delta H^\circ(4.034 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}) + \Delta S^\circ(0.1203 \text{ mol} \cdot \text{K} \cdot \text{J}^{-1})$$

$$-0.152 = -\Delta H^\circ(3.722 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}) + \Delta S^\circ(0.1203 \text{ mol} \cdot \text{K} \cdot \text{J}^{-1})$$

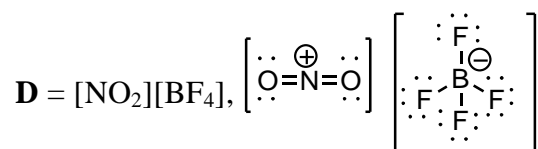
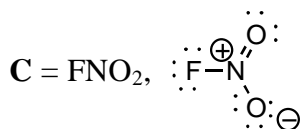
이를풀면:

$$\Delta H^\circ = +57.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

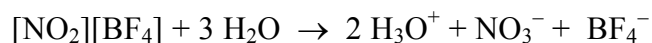
$$\Delta S^\circ = +177 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

B.

c)



Nitronium tetrafluoroborate 이물에용해할때, 염 1몰당 2 몰의 H_3O^+ 을형성한다.

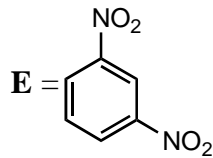


1.000 g $[\text{NO}_2][\text{BF}_4] = 7.530 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ 은0.01506 mol H_3O^+ 에해당하는데, 이는30.12 mL

0.5000 M NaOH에 해당한다.

d)

Nitronium tetrafluoroborate (compound **D**) 는 매우 강력한 니트로화제로, 니트로벤젠과 같은 비활성화 방향족 화합물도 니트로화시킬 수 있다. (see, e.g., Olah, G. A.; Lin, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 549–553). $-\text{NO}_2$ 가 meta-지향 치환기이므로, 대부분의 반응물 E (> 85%) 는 *m*-dinitrobenzene이다.

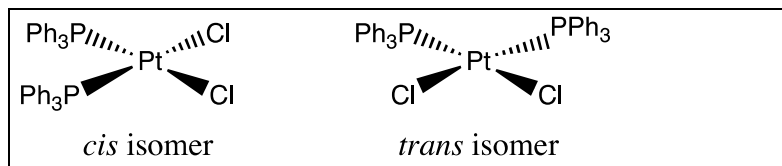


문제 9 금속 배위 화합물의 이성질현상

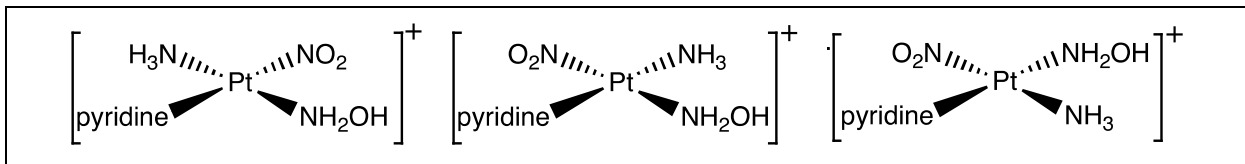
A. 이성질현상

a)

i. $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$ (Ph = phenyl);

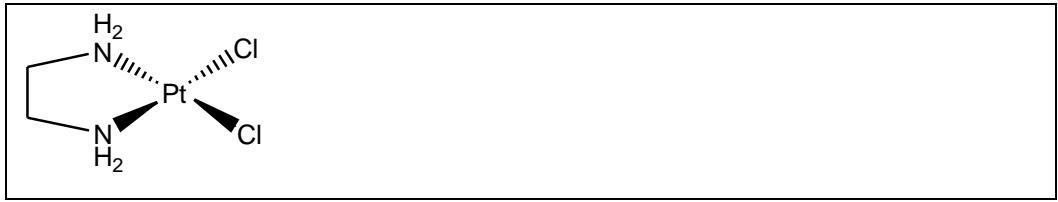


ii.

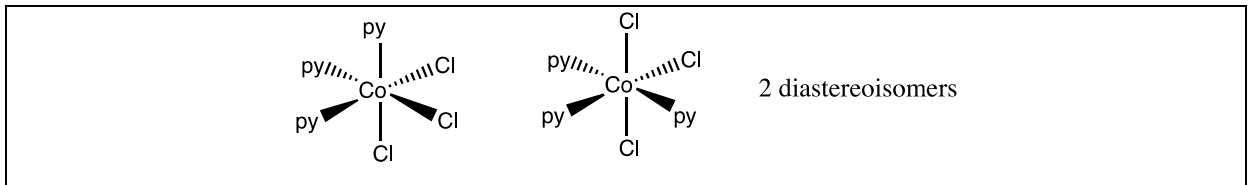
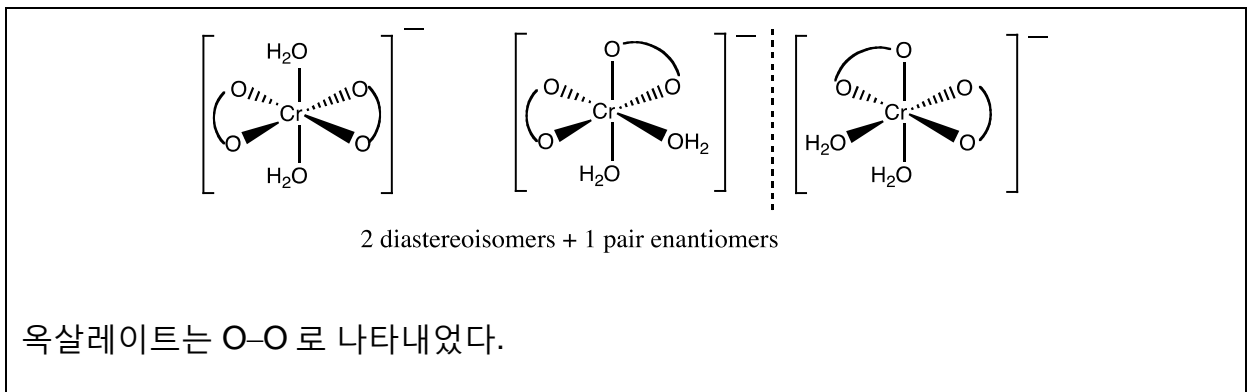
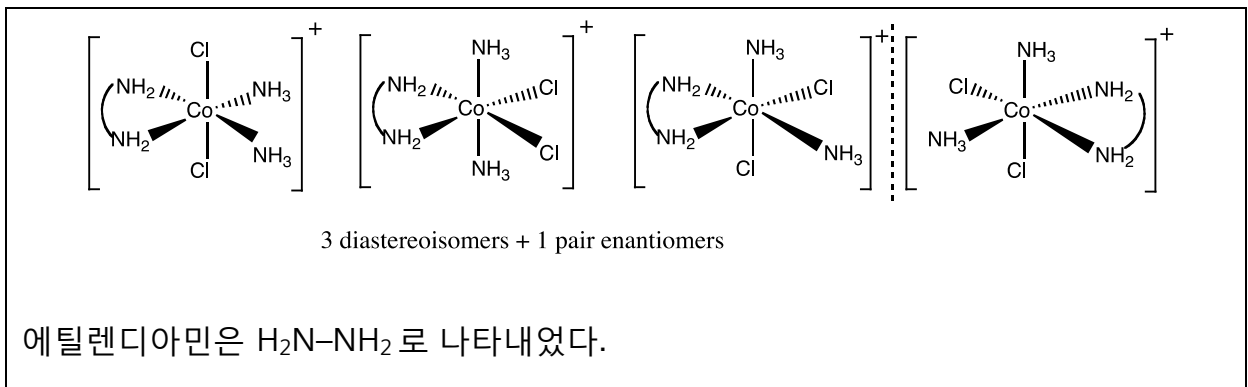


iii. $\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2$ (where en = ethylenediamine, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$).

이것은 하나의 이성질체만을 가진다. 에틸렌디아민 리간드는 N 원자를 *trans* 위치에 두어 분자를 가로질러 연결할 수 없다.

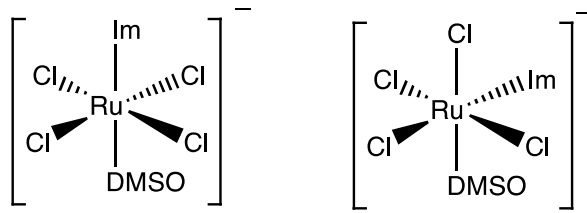


b)

i. $\text{Co}(\text{py})_3\text{Cl}_3$ (where py = pyridine);ii. $[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ (where ox = oxalate ion, $[\text{O}_2\text{C}-\text{CO}_2]^{2-}$);iii. $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^+$.

B. 화학요법 제

c)

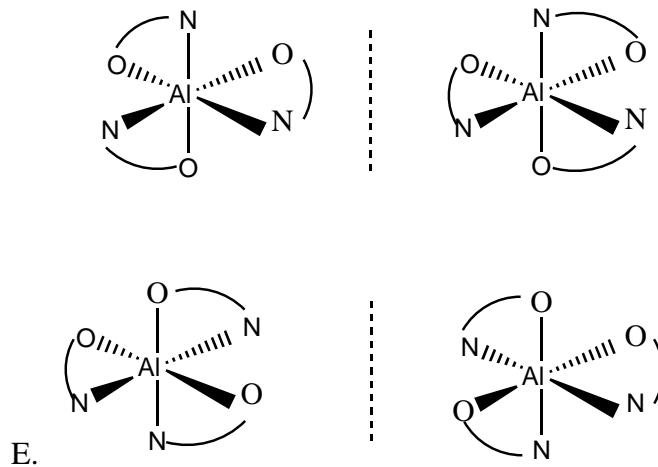


4 개의 이성질체가 가능하다. 이미다졸(Im)과 DMSO 는 *cis* 나 *trans* 로 배열될 수 있다 (위를 보라). 각 경우에 DMSO 는 S-결합이나 O-결합을 할 수 있다.

C. OLED 와 알루미늄 배위화합물

d)

D. 화합물은 2 개의 부분입체이성질체(diastereoisomers)를 가지며, 각각은 광학활성을 갖는다 (거울상이성질체(enantiomer)를 갖는다). N 과 O 원자를 통해 결합하는 리간드는 N-O 로 표시하였다.



문제 10. 흡수분광학

바탕보정된 흡광도를 이용해 두 개의 식을 세울 수 있다.

$$436 \text{ nm}, \quad 0.651 - 0.052 = 10.00[13900(\text{HIn}^-) + 1930(\text{In}^{2-})]$$

$$596 \text{ nm}, \quad 0.882 - 0.023 = 10.00[44.2(\text{HIn}^-) + 33800(\text{In}^{2-})]$$

이 식은 지시약, HIn, 의 농도를 구하는데 사용할 수 있다.

$$[\text{HIn}] = 3.96 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ and } (\text{In}^-) = 2.54 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}.$$

따라서 지시약의 농도는 $6.47 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 이다.

이 농도를 이온화 상수 식에 대입하면

$$\log(K_{a2}) = -8.090 = \log(\text{In}^{2-})/(\text{HIn}^-) - pH, \text{ and } pH = 7.897$$

지시약 농도의 유효숫자는 3 개이므로 pH 는 소수점 아래 셋째자리까지 적어야 한다.

문제 11. 용액평형

a)

크롬산의 가수분해반응 때문에, 염의 용해도는 용해도곱 상수의 제곱근이 아니다. 이 문제에 대한 풀이는 여러 방법이 있지만, 가장 일반적인 방법은 녹아있는 크롬을 함유하는 화학종의 총 농도는 납 이온의 농도와 같아야 한다는 질량균형식을 이용하는 것이다.

$$(\text{Pb}^{2+}) = (\text{CrO}_4^{2-}) + (\text{HCrO}_4^-) + 2(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

위 식과 평형상수 식 K_{sp} , K_{a2} , K_D 을 이용하여 네 변수{ $[\text{Pb}^{2+}]$, $[\text{CrO}_4^{2-}]$, $[\text{HCrO}_4^-]$, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ }를 포함하는 네 개의 식을 만들 수 있다. (수소이온 농도는 문제에 주어지므로 변수가 아니다.) 식의 숫자가 변수 숫자와 같기 때문에 이 식들을 이용하여 변수(농도)를 구할 수 있다.

평형상수 식을 이용하여, 질량균형식의 오른쪽 식의 항목은 납 이온(Pb^{2+}) 을 포함하는 항목으로 다음과 같이 변환이 가능하다.

$$(\text{Pb}^{2+}) = \frac{K_{sp}}{(\text{Pb}^{2+})} + \frac{K_{sp}(\text{H}^+)}{K_{a2}(\text{Pb}^{2+})} + \frac{2K_D K_{sp}^2 (\text{H}^+)^2}{(\text{Pb}^{2+})^2}$$

$[H^+] = 1.00 \cdot 10^{-6}$ 과 평형상수 값을 삽입하고 재정리하면:

$$(Pb^{2+})^3 = (Pb^{2+})[2.82 \times 10^{-13} + 8.44 \times 10^{-13}] + 4.98 \times 10^{-23}$$

이 된다. 이 식에서 다양한 납이온 값을 대입하면 마지막 항은 무시할 정도로 작다는 것을 알게된다. 따라서

$$(Pb^{2+})^2 = 1.13 \cdot 10^{-12},$$

$$[Pb^{2+}] = 1.06 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

평형상수식에 이 값을 대입하면 다른 화학종의 농도는 다음과 같다.

$$(\text{CrO}_4^{2-}) = 2.66 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$(\text{HCrO}_4^-) = 7.96 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 2.21 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

유효숫자는 3 자리이다.

b)

이 문제의 경우 우리는 pH 3.00 에서 $(\text{HCrO}_4^-) = (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ 일때 녹아 있는 총 크롬의 농도 Cr_T 을 아는 것이다. 질량균형식은 다음과 같다.

$$\text{Cr}_T = (\text{CrO}_4^{2-}) + (\text{HCrO}_4^-) + 2(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

이 식은 네 개의 미지의 값을 포함하고 있다. 위 질량균형식과 두개의 평형상수식, K_{a2} , K_D ,와 $(\text{HCrO}_4^-) = (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ 식을 이용하여 네 개의 식을 만들 수 있다. 만일 (CrO_4^{2-}) 을 K_{a2} 식을 이용하여 치환하면 질량균형식은 다음과 같다.

$$\text{Cr}_T = 3.34 \cdot 10^{-7} (\text{HCrO}_4^-) / (\text{H}^+) + (\text{HCrO}_4^-) + 2(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

pH 3.00 에서, 첫번째 항은 두번째 항과 비교해 무시할 수 있다. 세번째 항은 두번째 항의 값의 두 배이므로 첫번째는 세 번째 항과 비교해도 무시할 수 있다. 만일 첫 번째 항을 제거하고, HCrO_4^- 와 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 의 농도를 x 라 하면,

$$\text{Cr}_T = x + 2x, \quad x = \text{Cr}_T/3$$

Cr_T 값을 알기 위해 K_D 와 K_{a2} 에 대한 식을 사용하면

$$K_D K_{a2}^2 = 34.9 = \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_7)}{(\text{HCrO}_4)^2} = \frac{(\text{Cr}_T/3)}{(\text{Cr}_T/3)^2} = \frac{1}{(\text{Cr}_T/3)}$$

따라서 $\text{Cr}_T = 0.0859 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

답안은 3 개의 유효숫자를 가져야 한다.

아마 $\text{pH} = 3.00$ 에서 (H^+)농도는 로그에서 유효숫자에 대한 규칙을 보면 로그의 가수만을 고려하므로 두개의 유효숫자만 가진다는 논란이 있을 수 있다. 그러나, 이 문제에서 질량 균형식에서 H^+ 농도는 무시할 수 있으며, H^+ 는 $K_D K_{a2}^2$ 에서 상쇄되어진다. 따라서 H^+ 의 정밀도는 정답의 정밀도에 영향을 미치지 못한다. 아마 기민한 화학자는 K_{a2} 에 대한 식을 주의깊게 살펴보면 $\text{pH} 3.00$ 에서 CrO_4^{2-} 의 값은 HCrO_4^- 와 비교해 무시할 수 있다는 사실에 주목하여 정답을 얻을 것이다. 이에 기초하여 질량 균형식에서 CrO_4^{2-} from 을 생략하면 시간을 절약할 수 있다.

문제 12 1차 반응과 방사능

a)

$\lambda_{222\text{Rn}}$ 를 ^{222}Rn (단위 min^{-1}) 의 방사능 붕괴 상수라고 하고, (^{222}Rn) 를 Rn 의 농도라고 하자. 모든 1 차 반응 속도 상수가 그러하듯, $\lambda = \ln(2)/t_{1/2}$ 의 식을 따른다. 그러므로, $\lambda_{222\text{Rn}} = 0.693/3.8\text{d} = 0.18 \text{d}^{-1} = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{min}^{-1}$ 이다.

^{222}Rn 의 붕괴 속도가 $4.2 \text{atoms min}^{-1} (100\text{L})^{-1}$

¹ 이므로, 아래와 같이 계산할 수 있다:

$$4.2 \text{atoms} \cdot \text{min}^{-1} \cdot (100\text{L})^{-1} = \lambda_{222\text{Rn}} (^{222}\text{Rn}) = (1.3 \cdot 10^{-4} \text{min}^{-1}) (^{222}\text{Rn})$$

그리고 $(^{222}\text{Rn}) = 3.2 \cdot 10^4 \text{atoms} (100\text{L})^{-1}$ 이다. 아보가드로수와

100 으로 나누어주면, $5.5 \cdot 10^{-22} \text{moles} \cdot \text{L}^{-1}$ 이다.

(방사능으로 현저하게 작은 농도들이 측정 가능함을 주목하라!)

b)

^{222}Rn 의 방사능이 시간에 따라 변화하지 않기 때문에, ^{226}Ra

의 붕괴에 의한 ^{222}Rn 방사능 증가는 정확히 ^{222}Rn

의 방사능 붕괴에 의한 손실과 미지의

1 차 반응 과정에 의해 상쇄된다. 질량 균형을 고려하면 다음의 관계식을 얻을 수 있

다:

$$6.7 \text{atoms} \cdot \text{min}^{-1} (100\text{L})^{-1} = (\lambda_{222\text{Rn}} + k) (^{222}\text{Rn})$$

여기서 k 는 미지의 1 차 반응 과정의 속도 상수이다. 위 식을 풀면, $k = 0.79 \cdot 10^{-4} \text{min}^{-1}$ 이다.

c)

Rn 은비활성기체이므로,
 호수의온도와압력에서는물리적프로세스에의해서만영향을받을수있다:화학
 및생물학적프로세스에는관여될수없다. (실은,
 “미지의프로세스”는물/공기계면을통한확산현상으로
 Rn 이대기로벗어나는프로세스이다.)

d)

알파방출은원자수를 2 만큼줄이고, 질량수는 4 만큼감소시킨다.
 따라서생성물은 ^{218}Po 이다.

문제 13 8 면체 금속 착화합물의 이성질체화 반응의 반응 속도와 메커니즘

a) .

이문제는 Claremont Colleges 의 Burke Scott Williams 가 Virtual Inorganic Pedagogical Electronic Resource (VIPER: www.ionicvipер.org)를위해출제한문제를바탕으로한것으로, Creative Commons (Attribution, Share-Alike, Non-Commercial, 2009)에의거해허가를받았다.

회합메커니즘(Associative mechanism):

$$\begin{aligned}
 k_1 \text{ step} \quad \text{Rate} &= k_1[\text{cis}][\text{Cl}^-] \\
 k_{-1} \text{ step} \quad \text{Rate} &= k_{-1}[\text{Assoc. intermed.}] \\
 k_2 \text{ step} \quad \text{Rate} &= k_2[\text{Assoc. intermed.}] \\
 \text{Overall rate} &= k_2[\text{Assoc. intermed.}]
 \end{aligned}$$

Steady state:

$$\frac{d[\text{Assoc. intermed.}]}{dt} = k_1[\text{cis}][\text{Cl}^-] - k_{-1}[\text{Assoc. intermed.}] - k_2[\text{Assoc. intermed.}] = 0$$

$$[\text{Assoc. intermed.}] = \frac{k_1[\text{cis}][\text{Cl}^-]}{k_{-1} + k_2}$$

$$\text{Overall rate} = \frac{k_1 k_2 [\text{cis}][\text{Cl}^-]}{k_{-1} + k_2}$$

해리메커니즘(Dissociative mechanism):

$$\begin{aligned}
 k_1 \text{ step} \quad \text{Rate} &= k_1[\text{cis}] \\
 k_{-1} \text{ step} \quad \text{Rate} &= k_{-1}[\text{Dissoc. intermed.}][\text{Cl}^-] \\
 k_2 \text{ step} \quad \text{Rate} &= k_2[\text{Dissoc. intermed.}][\text{Cl}^-] \\
 \text{Overall rate} &= k_2[\text{Dissoc. intermed.}][\text{Cl}^-]
 \end{aligned}$$

Steady state:

$$\frac{d[\text{Dissoc. intermed.}]}{dt} = k_1[\text{cis}] - k_{-1}[\text{Dissoc. intermed.}][\text{Cl}^-] - k_2[\text{Dissoc. intermed.}][\text{Cl}^-] = 0$$

$$[\text{Dissoc. intermed.}] = \frac{k_1[\text{cis}]}{(k_{-1} + k_2)[\text{Cl}^-]}$$

$$\text{Overall rate} = \frac{k_1 k_2 [\text{cis}]}{k_{-1} + k_2}$$

b)

회합메커니즘(associative mechanism) —

If 1st step is rate-determining:

$$k_2 + k_{-1} \gg k_2 \text{ (because } k_2 \gg k_{-1}\text{)}$$

$$\text{Rate} = k_1[\text{cis}][\text{Cl}^-]$$

If 2nd step is rate-determining:

$$k_2 + k_{-1} \gg k_{-1} \text{ (because } k_{-1} \gg k_2\text{)}$$

$$\text{Rate} = \frac{k_1 k_2 [\text{cis}][\text{Cl}^-]}{k_{-1} + k_2} = K_{\text{eq}} k_2 [\text{cis}][\text{Cl}^-]$$

해리메커니즘 (dissociative mechanism) —

If 1st step is rate determining, k_2 is large and so $\text{Rate} = k_1[\text{cis}]$

If 2nd step is rate determining, k_{-1} is large and so $\text{Rate} = K_{\text{eq}} k_2 [\text{cis}]$

c)

$$k_{\text{obs}} = \text{Rate}/[\text{cis}]$$

회합메커니즘 (associative mechanism):

$$1^{\text{st}} \text{ step 이속도 결정단계: } k_1[\text{Cl}^-]$$

$$2^{\text{nd}} \text{ step 이속도 결정단계: } K_{\text{eq}} k_2 [\text{Cl}^-]$$

해리메커니즘(dissociative mechanism):

$$1^{\text{st}} \text{ step 이속도 결정단계: } k_1$$

$$2^{\text{nd}} \text{ step 이속도 결정단계: } K_{\text{eq}} k_2$$

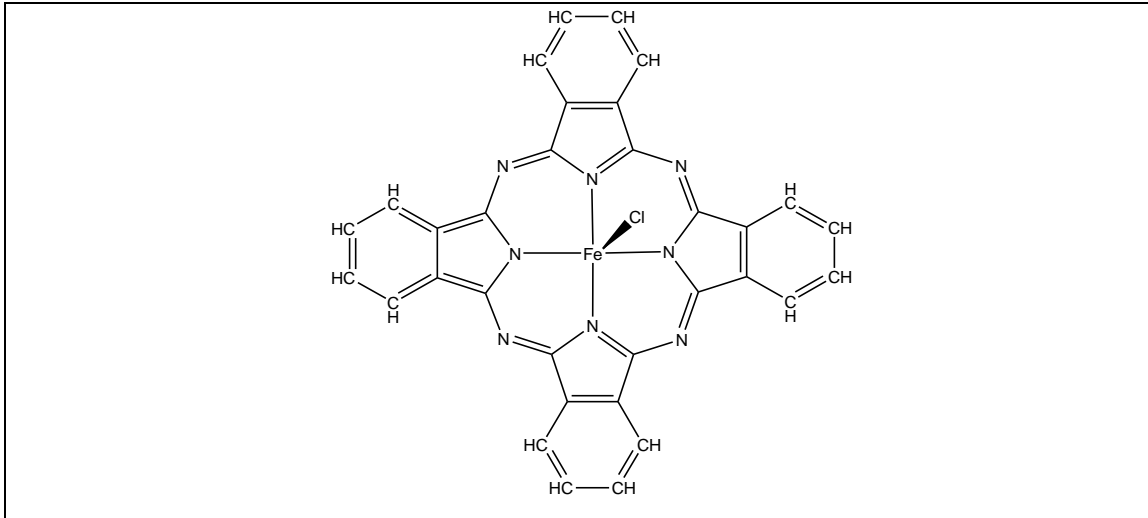
d)

회합메커니즘은 두 경우 모두 Cl^- 의 1 차 반응이다.

따라서 어느 경우가 속도 결정 단계인지 판단할 수 없다.

문제 14 금속 프탈로싸이아닌(Phthalocyanine): 환원 메커니즘

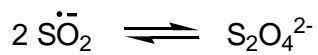
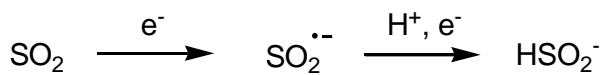
a)



b)



c)

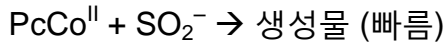
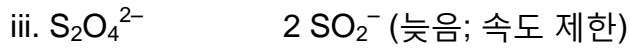


환원 반응은 전기화학적으로 일어나는 것이 가능하다.

d)

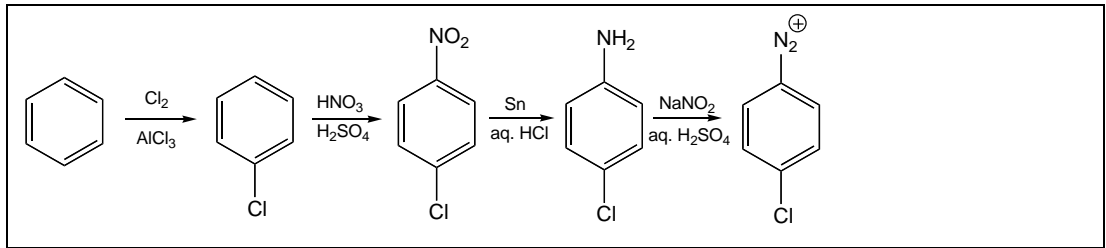
i. $\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + \text{PcFe}^{\text{III}} \rightarrow$ 생성물 (빠른 이분자 one-step 반응; PcFe^{III} 는 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 와 빠른 속도로 반응하기에 충분히 강한 산화제이다.)



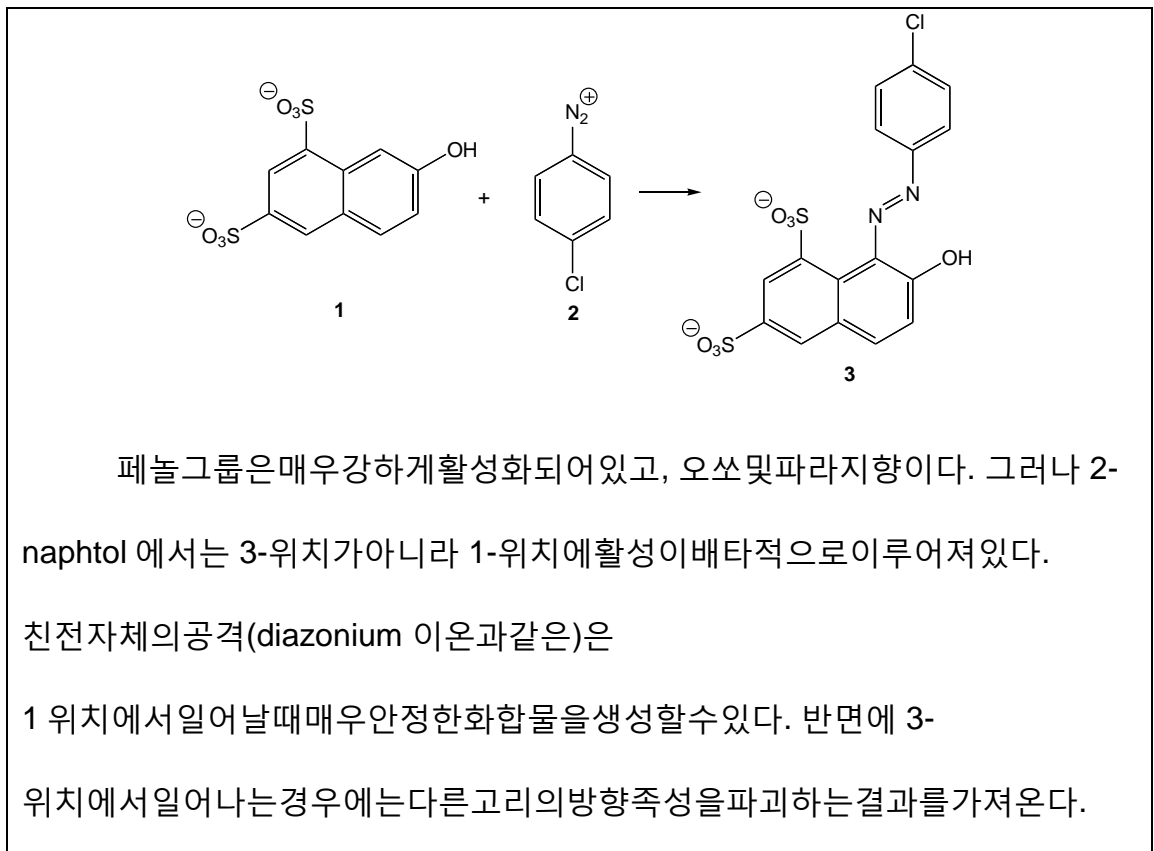


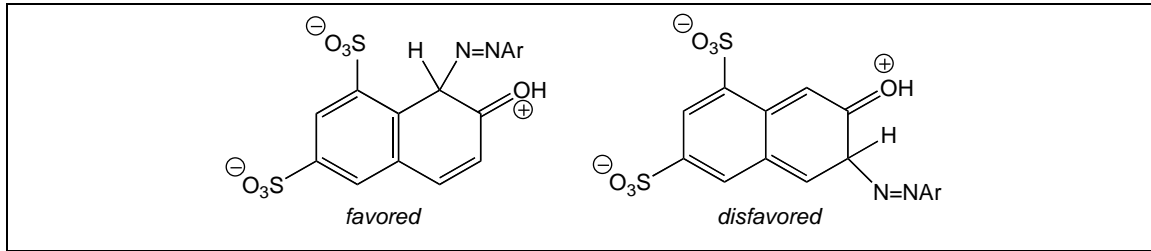
문제 15 아조 결합 반응의 동위원소 효과

a)



b)





c)

반응의 생성물은 azo dye 이고,

다른 시약들에 비해서 가시광선 영역에서 매우 진한 색을 지닌다.

생성물의 농도를 시간에 따라 결정하기 위해서,

적절한 파장의 빛의 흡수 스펙트럼을 측정할 수 있다. 1 번화합물과

2 번화합물의 반응을, 한 시약을 10 배 이상 과량으로 하여 (주로 다이아조늄 이온)

유사 일차 반응 조건으로, 수행하는 것이 일반적으로 가장 쉬운 방법이다.

이러한 조건에서, 과량으로 준비한 시약(2)의 농도는 반응 중간에 바뀌지 않고, $\ln(|A_t - A_\infty|)$ vs. t 그래프는 $-k_{\text{obs}}$ 의 기울기를 가지는 직선이 된다.

(이 그래프의 선형성은 이 반응이 1 번화합물에 대한

1 차 반응이라는 사실을 확인해 준다.) 이 반응을

2 번화합물의 농도를 바꾸어가면서 반복할 수 있다; 만일 이 반응이

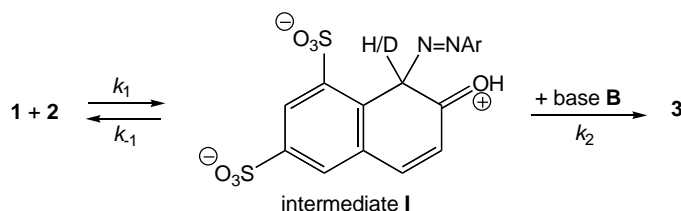
2 번화합물에 관해서 1 차 반응이라면, k_{obs} vs. **[2]** 그래프는

2 차 반응 속도 상수 k 를 기울기로 하는 직선이 될 것이다.

d)

친전자성 방향족성 치환은 두 단계를 거치는 반응이다.

첫 번째 단계는 벤젠 고리에 대한 친전자체의 공격이고 염기에 의한 양성자 제거 단계가 두 번째 단계이다. (아래에 화합물 1과 2의 반응이 실례를 보여주고 있다.):



2단계만이 경수소/중수소에 연결된 화학결합을 분리시키고,
따라서 이 단계만이 일차 동위원소 효과 (a primary isotope effect)를 보여준다. 따라서,
1번 화합물과 2번 화합물의 반응에서,
이 단계가 분명히 속도 결정 단계이고 상당한 정도의 동위원소 효과가 관찰된다. 반대로,
4번 화합물과 5번 화합물이 반응하는 경우에는,
속도 결정 단계에 해당하는 것은 첫 번째 단계이고,
첫 번째 단계에서는 경수소/중수소에 연결된 결합이 분리되지 않기 때문에,
동위원소 효과가 관찰되지 않는다. (후자가 친전자성 방향족성 치환의 전형적인 경우이다.)
어떤 단계가 속도 결정 단계인가는 k_2 와 k_{-1} 의 비에 의해 결정된다. 1번 화합물의 8-
sulfonate 그룹의 입체적 부피는, 다이아조늄 이온과의 반발을 더욱 쉽게 만들거나 (더 큰 k_{-1})
1) 염기에 의한 양성자에 대한 접근을 방해할 수 있어서
(더 작은 k_2), 두 번째 단계가 속도 결정 단계가 될 수 있게 한다고 추론할 수 있다.

e)

정성적으로 피리딘은 두 번째 단계를 가속화한다 (일반적인 염기 촉매).
이 단계가 속도 결정 단계이기 때문에, 이는 전체적인 반응을 가속화한다. 하지만,
첫 번째 단계가 점점 더 전체 반응 속도를 결정하게 되면서, 그 효과는 더 높은 [py]
농도에서 감소한다. 유사하게, 낮은 [py]
농도에서의 동위원소 효과는 두 번째 단계의 k_H/k_D 와 비슷하다. 하지만,
첫 번째 단계가 높은 [py] 농도에서 부분적으로 속도 결정 단계가 되면서,

동위원소효과는 감소하게 된다.

(첫 번째 단계가 1차 동위원소 효과를 보이지 않기 때문이다.)

정량적으로는 반응과정 (위질문 (d)의 답변에 주어진 것과 같이)을 중간체

I의 정류상태 근사법을 사용하여 분석할 수 있다:

$$k_1[\mathbf{1}][\mathbf{2}] = k_{-1}[\mathbf{I}] + k_2[\mathbf{I}][\text{py}]$$

$$[\mathbf{I}] = \frac{k_1[\mathbf{1}][\mathbf{2}]}{k_{-1} + k_2[\text{py}]}$$

$$\text{rate} = k_2[\mathbf{I}][\text{py}] = \frac{k_1 k_2 [\mathbf{1}][\mathbf{2}]}{k_{-1} + k_2 [\text{py}]}$$

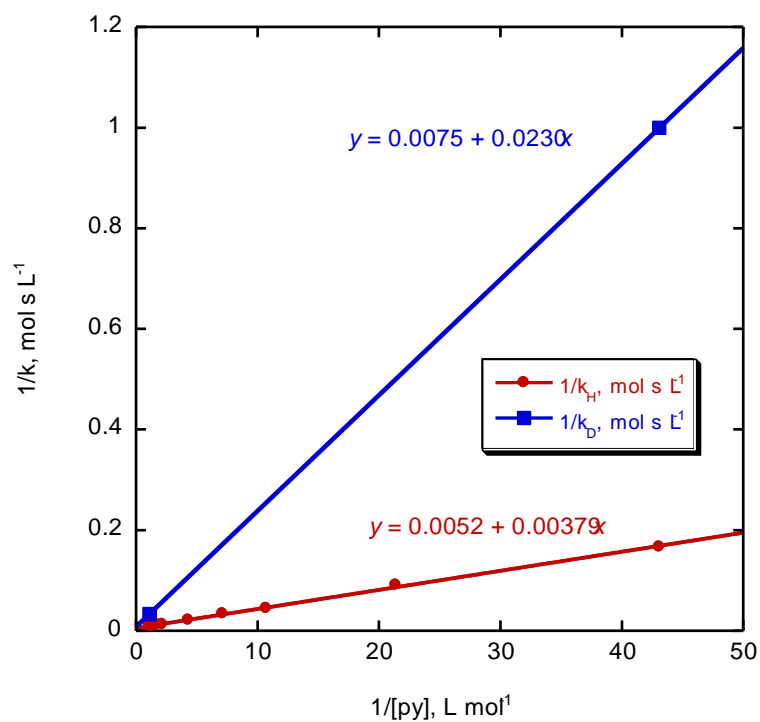
그러므로, 실험적으로 측정된 k 는 아래와 같이 주어진다

$$k = \frac{k_1 k_2 [\text{py}]}{k_{-1} + k_2 [\text{py}]}$$

이것은 가장 간편하게 아래와 같이 역수의 형태로 분석될 수 있다.

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} \cdot \frac{1}{[\text{py}]}$$

1H (red circles)와 **1D** (blue squares)를 위한 $1/k$ vs. $1/[\text{py}]$ 그래프들은 다음과 같다:



그러므로, 1H의반응의경우, $k_1 = 193 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이고 $k_2/k_{-1} = 1.37 \text{ L mol}^{-1}$ 이다.

(전형적으로, k_2 와 k_{-1} 의값은결정할수없고, 단지비율만얻을수있다)

k_1 은거의동위원소효과를지니지않을것이기때문에, 두그래프의 y-

절편은위그래프에서처럼거의동일하다.

만일 K_1 에대한평형상태동위원소효과를무시한다면,

k_2 에대한동위원소효과는기울기들의비율인 $k_{2H}/k_{2D} \approx 6.1$ 로주어진다.

이는가장낮은[py]농도에서관찰된것과가깝다.

f)

4번화합물과 5번화합물의반응은동위원소효과를보이지않기때문에,

첫번째단계가속도결정단계임이분명하다.

두번째단계를가속시켜도관찰된반응속도에는영향이없을것이고,

이반응은피리딘에의해촉매작용이미치지않는다. 이것은

Zollinger에의해서실험적으로관찰되었다.

g)

다이아조늄이온의친전자성이더욱강해지면서 (왼쪽에서오른쪽으로가면서),

중간체I로부터의방출이더욱느려진다. 이는 k_2/k_{-1} 를증가시키게되고,

첫번째단계를더욱속도결정단계로만들게된다.

첫번째단계는거의동위원소효과를지니지않기때문에,

이는전체반응의동위원소효과를감소하게될것이다.

문제 16. 형광등: 전자에 의한 불활성 기체 가열

a)

먼저, 램프의 부피와 표면적을 구하자.

$$V = \pi r^2 h = 4.9 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3; S = 2\pi r h = 0.27 \text{ m}^2.$$

다음으로 농도가 n_{Ar} 일 때 τ 초 동안 전자 한 개와 아르곤 기체 하나와 충돌한다.

부피가 V 인 관 안에 총 $n_e \cdot V$ 개의 전자가 존재하므로, 주어진 시간

τ 동안에, 전자와 아르곤 기체의 충돌

횟수는 전자가 1개 존재할 때와 비교해 $n_e \cdot V$ 배가 된다. 따라서 충돌 진동수는 다음과

$$\text{같다. } \nu = \frac{1}{\tau} n_e V = 7.9 \cdot 10^{27} \text{ s}^{-1}$$

b)

전자의 평균 에너지는 $\frac{3}{2} k_B T_e$ 이고 아르곤 기체의 평균 에너지는 $\frac{3}{2} k_B T_{Ar}$ 이다. 각각의 충돌에서, 에너지 전달은 양 방향으로 일어나므로 전자에서 아르곤으로 전달되는 최종 에너지는 $f \cdot (\frac{3}{2} k_B)(T_e - T_{Ar})$ 이다. 단위 시간당 전자와 아르곤 기체의 충돌 횟수는 $n_e \cdot V / \tau$ 이다.

따라서 단위 시간당 전자에서 아르곤으로 전달되는

총 에너지 전달 속도는 다음과 같다.

$$J_{e \rightarrow Ar} = \frac{n_e V}{t} f \frac{3}{2} k_B (T_e - T_{Ar}), \text{ in units of } [J \cdot s^{-1}]$$

c)

정류상태에서, 전자에서 아르곤으로 전달된 모든 에너지는 관의 벽으로 전달되어야 하므로, 아르곤 기체에 축적되거나 감소되는 에너지는 없다. 따라서, 아르곤 기체로 유입되거나 벽으로 전달되는 에너지 전달 속도는 다음과 같이 서로 같다.

$$J_{Ar \rightarrow Wall} = J_{e-Ar}$$

$J_{Ar \rightarrow Wall}$ 과 $J_{e \rightarrow Ar}$ 에 대한 식을 대입하여, T_{Ar} 에 대한 식을 얻을 수 있다.

$$T_{Ar} = \frac{2kT_{Wall}S\tau + 3n_e V f k_B T_e R_{tube}}{2kS\tau + 3n_e V f k_B R_{tube}} \quad \text{in units of [K]}$$

주어진 상수들을 이 식에 대입하여 정리하면 형광 램프의 중심에서 $T_{Ar}=377$ K이다. 이 온도는 전자의 온도, 11,000K에 비해 매우 낮다. 비록 전자에서 아르곤으로 열을 전달하지만 이 과정은 매우 비효율적이며, 이 에너지는 재빨리 밖으로 배출되어 정류상태를 유지하게 된다.

d)

아르곤을 통한 열손실은 다음 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$J_{Ar \rightarrow Wall} = k_{Ar} (T_{Ar} - T_{Wall}) \frac{S}{R_{tube}},$$

$$J_{e \rightarrow Ar} = 17.1 \text{ J s}^{-1} = 17.1 \text{ W},$$

이 값은 램프에 의해 사용되는 에너지 40W의 약 50% 이다. 전기에너지가 빛으로 전환되는 효율은 다른 손실 등에 의해 15%에 지나지 않지만 이는 여전히 다른 전구의 효율인 2.5%에 비해 몇 배 효율적이다.

e)

(c)에서 유도된 T_{Ar} 에 대한 식과 높은 압력에 비례하여 감소하는 τ 값을 이용하여,

$P_{Ar}=1\text{atm}$ 에서 $T_{Ar}=6785$ K이고 $P_{Ar}=10 \text{ atm}$ 에서 $T_{Ar}=10346$ K을 구할 수 있다.

따라서, 높은 중성 기체 압력에서 원자는 전자의 온도 11,000K와 유사한 온도에서 열적 평형을 이룬다. 이는 아르곤 기체의 개수가 증가하기 때문에 전자와 아르곤의 충돌 횟수가 증가하는 반면에 에너지가 열의 형태로 소멸되는 양은 거의 같기 때문에 전자에서 아르곤으로의 에너지 전달 속도가 효율적으로 바뀌기 때문이다.

주의: 이 계산은 높은 아르곤 압력에서 아르곤 기체로의 에너지 전달이 증가하여 더 냉각되기 때문에 전자의 온도가 관에서 5000K에서 6000K가 될 것이라는 것을

고려하지 않았다. 따라서 높은 압력에서 더 정확히 문제를 풀기 위해서, 전자의 온도를 가정하고 새로운 온도를 이용하여 구해야 한다.

문제 17 분자 모터

미소관을 자르는 임의의 단면을 상정하고, 일정 시간 t

동안 얼마나 많은 모터들이 그 단면을 지나갈 것인지 고려해보자.

단면으로부터 주어진 시점에서 거리 vt 안에 발견된 모터들은 시간 t

동안 그 단면을 가로지를 것이다. 그러므로, 그 단면을 시간 t

동안 가로지른 모터의 총수는 (모터의 선밀도) (vt 의 길이) 이고 이는 $r_M vt$ 이다.

여기서, ρ_M 는 모터들의 선밀도이고 그 단위는 (모터개수 per nm) 이다.

단위시간당 이동한 모터의 속력을 계산하기 위해서, 위식을 τ 로 나누면,

단위시간당 단면을 지나간 모터의 속력은 $J = r_M v$ 이다.

다음 단계에서는 ρ_M 를 찾아보자. 질량작용법칙으로부터,

미소관에 묶인 모터들의 농도는

$$[M_{bound}] = \frac{[M_{Free}] * [Site]}{K_d} = \frac{0.1[mM] * 10[mM]}{0.5[mM]} = 2 [mM]. \text{이다.}$$

$$\text{이는 미소관위에 결합된 결합자리들의 비율은 } f = \frac{[M_{bound}]}{[Site]} = \frac{2[mM]}{10[mM]} = 0.2.$$

임을 의미한다. $l=5$ nm 마다, 16 키네신 결합자리들이 있지만, 평형상태에서는 단지

20% 만 키네신들에 의해서 점유되어 있다. 그러므로, 모터들의 선밀도는

$$r_M = 0.2 * \frac{16}{5 \text{ nm}} = 0.64 [\text{nm}^{-1}]. \text{이다. 이를 } J = r_M v, \text{ 에 대입하면,}$$

$$J = 0.64 [\text{nm}^{-1}] * 640 \left[\frac{\text{nm}}{\text{s}} \right] = 410 [\text{s}^{-1}]. \quad \text{결과적으로 410 개의 모터들이}$$

이다.

1초에미소관의단면적을통과한다.

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

a)

A.

에틸렌의에너지레벨들은 $E_n = n^2 \cdot 7.2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ 의관계식을따른다.

$$E_1 = 7.2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_2 = 4 \cdot 7.2 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2.9 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

B.

1,3,5-hexatriene 의에너지레벨들은 $E_n = n^2 \cdot 8.0 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ 의관계식을따른다.

$$E_1 = 8.0 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$E_2 = 4 \cdot 8.0 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 3.2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_3 = 9 \cdot 8.0 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 7.2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_4 = 16 \cdot 8.0 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 1.3 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

b)

에틸렌은두개의 π -electrons 를가지므로, $n=1$ 이최고점유에너지레벨이다.

Hexatriene 은여섯개의 π -electrons 를가지므로, $n=3$ 이최고점유에너지레벨이다.

c)

최고점유상태와최저비점유상태의에너지차이는 π -전자를 여기할 수 있는 최대 파장을 가진 빛의 에너지에 해당한다. 에틸렌의경우, $\Delta E=2.2 \times 10^{-18}$ J 이고, 이는 $\lambda=hc/\Delta E = 92$ nm 에 해당한다. Hexatriene 의경우, $\Delta E=5.6 \times 10^{-19}$ J 이고따라서 $\lambda=350$ nm 이다.

d)

β -carotene 의 π -전자에너지 레벨은 $E_n=n^2 \times 1.8 \times 10^{-20}$ J 이다. β -carotene 은 22 개의 p-electrons 을가지고있어서, 흡수선을위한에너지차이는 $\Delta E=E_{12}-E_{11}$ 이다. 이흡수선에해당하는파장은 $\lambda=490$ nm 이고, 이는가시광선스펙트럼의파란색영역에해당한다. 파란색의빛을흡수하기때문에당근은오렌지색을띄게된다.

e)

양자수 n 은 0 이될수있고, 그리고 $\pm 1, \pm 2$, 등의정수이다. 벤젠은 6 개의 π -전자를가지고있어서, 가장낮은세에너지레벨은모두점유되어있다.

$$E_n = n^2 \hbar^2 / 2m_e R^2 = n^2 \times 3.2 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

에너지레벨들은아래와같다.

$$E_0 = n^2 \hbar^2 / 2m_e R^2 = 0 \text{ (single),}$$

$$E_1 = \hbar^2 / 2m_e R^2 = 3.2 \times 10^{-19} \text{ J (double-degenerate), 최고점유에너지레벨}$$

$$E_2 = 4 \hbar^2 / 2m_e R^2 = 1.3 \times 10^{-18} \text{ J (double-degenerate), 최저비점유에너지레벨.}$$

f)

$$E_n = n^2 \hbar^2 / 2m_e R^2 = n^2 \times 4.5 \times 10^{-20} \text{ J.}$$

Coronene

은 24 개의 π -전자를 가지고 있으므로, 가장 낮은 12개의 오비탈들은 전자들에 의해 점유되어 있다. 에너지레벨들은 다음과 같다.

$$E_0 = \hbar^2 / 2m_e R^2 = 0 \text{ (single),}$$

$$E_1 = \hbar^2 / 8m_e R^2 = 4.5 \times 10^{-20} \text{ J (double-degenerate),}$$

$$E_2 = 4 \hbar^2 / 8m_e R^2 = 1.8 \times 10^{-19} \text{ J (double-degenerate),}$$

$$E_3 = 9 \hbar^2 / 8m_e R^2 = 4.1 \times 10^{-19} \text{ J (double-degenerate),}$$

$$E_4 = 16 \hbar^2 / 8m_e R^2 = 7.2 \times 10^{-19} \text{ J (double-degenerate),}$$

$$E_5 = 25 \hbar^2 / 8m_e R^2 = 1.1 \times 10^{-18} \text{ J (double-degenerate),}$$

$$E_6 = 36 \hbar^2 / 8m_e R^2 = 1.6 \times 10^{-18} \text{ J (double-degenerate), 최고점유에너지레벨,}$$

$$E_7 = 49 \hbar^2 / 8m_e R^2 = 2.2 \times 10^{-18} \text{ J (double-degenerate), 최저비점유에너지레벨}$$

g)

$$\text{Benzene: } \Delta E = 9.5 \times 10^{-19} \text{ J; coronene: } \Delta E = 5.9 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

h)

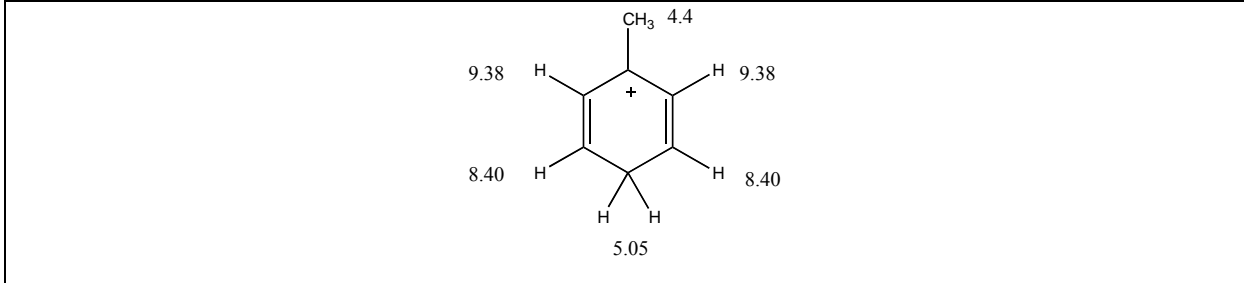
$\lambda = c/\nu = hc/\Delta E$ 이므로, 벤젠의 경우에는 $\lambda = 210 \text{ nm}$ 이고,

coronene 의 경우에는 $\lambda = 340 \text{ nm}$ 이다. 벤젠의 경우에는 흡수선이 UV 영역 ($\lambda < 300\text{-}350 \text{ nm}$) 이기 때문에 무색이다.

Coronene 는 가시광선 영역 근처에서 빛을 흡수하므로, 색깔을 지닌다.

문제 19. 초강산(superacid) 용액에서의 톨루엔

a)

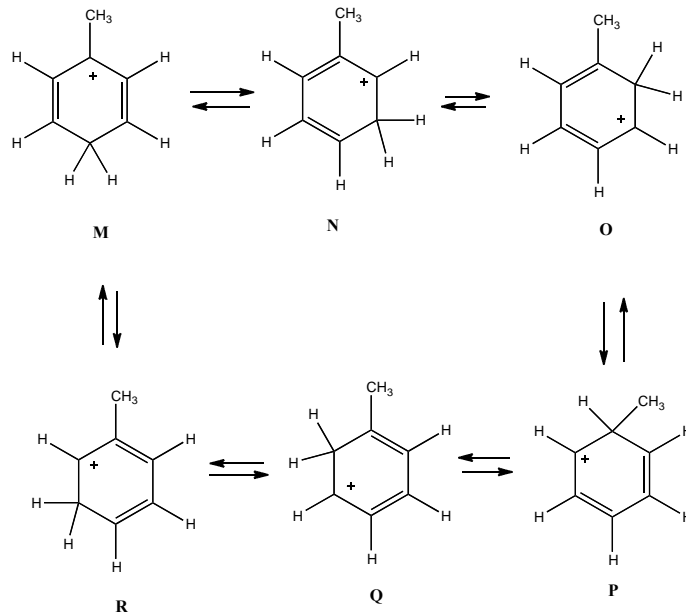


b)

답 (a) 참조

c)

아래와 같이 양성자들의 빠른 1,2 자리옮김에 가능하다.



d)

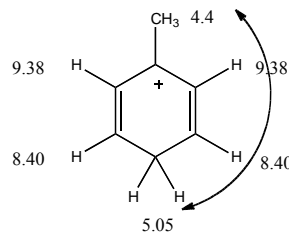
$M < O, Q < N, R < P$

e)

메틸 그룹 피크가 CH_2 작용기와 먼 거리 짝지움(long-range coupling) 으로 갈라진다.

Note that the 9.38 위치에서의 피크는 이중선이며, 8.40 피크와 짝지움을 이루고 있다;

메틸 작용기와 짝지움은 분해되지 않아 보이지 않는다.



문제 20. 락트산탈수소효소(Lactate Dehydrogenase) 촉매 메커니즘

a)

곡선 A 는 pyruvate 와의 반응이며, 곡선 B 는 lactate 와의 반응이다.

pyruvate 와의 반응은 산이 시약으로 사용된다, 그러므로 낮은 at lower pH 값에서 반응이 더 빨리 진행될 것으로 기대한다. Scheme 1 에서 보면, His-195 는 산으로 역할을 하여 pyruvate 에 양성자를 준다. 이와같이 pyruvate 와의 반응에서는, His-195 는 반응초기에 양성자를 받게 된다. 곡선 A 에서 나타난 바와 같이 His-195 는 낮은 pH 에서 양성자화되고, 반응 속도는 낮은 pH 에서 가장 크다.

역반응에서는 For the reverse reaction, His-195 는 염기로 작용하여 lactate 에서 양성자를 제거하게 된다. 이 경우, His-195 는 반응 초기에 탈양성자화 된다. 곡선 B 에서와 같이 반응 속도는 높은 pH 에서 가장 크게 된다.

b)

수소결합. 카르보닐 작용기는 극성화 되어 산소 원자에 부분적인 음전하를 갖게 된다.. 이 부분적인 음전하는 양전하를 갖는 His-195 와 and Arg-109 에 정전기적으로 끌리게 된다.

c)

Ile-250 는 dihydronicotinamide 고리와 분산 상호작용에 관여하게 된다. Ile-250 에서 자발적인 전자 밀도의 동요에 의하여 유발된 순간적인 쌍극자가 dihydronicotinamide 의 쌍극자를 유도하게 되고 이 두 쌍극자가 서로 작용을 하게 된다.

d)

Arg-109 말단 작용기는 pyruvate 의 카르보닐 작용기의 극성화를 증대시켜 하이드라이드(hydride)와 반응이 더 잘되도록 한다. 이러한 사실은 Arg-109 이 glutamine 으로 돌연변이 되면 반응속도가 많이 감소되는 것을 설명하여 준다. 이러한 극성화 현상은 설파이트(sulfite) 반응과는 관련이 없다. 그러므로 이 반응에서는 돌연변이에 의한 영향이 없게 된다. Arg-109 는 pyruvate 를 양성자화 시키는 산의 역할을 하지 않는다. 왜냐하면 매우 약한 산이기 때문이다 ($pK_a \sim 12.5$). His-195 가 더 강한 산이다 (위를 참조).

Arg-109 도 활성부위에 pyruvate 가 결합하는 것을 돕는다, 이는 figure 에 나타나 있으며 pyruvate 와의 결합 친화도가 15 배 감소하는 것으로 알 수 있다.

e)

이 실험을 통한 결론은 Asp-168 와 His-195 사이의 수소결합이 His-195 를 극성화시켜 좀 더 강한 염기로 만든다는 것이다. 이것은 His-195 의 $pK_a = 7$ 이며(위 참조), His 의 잔기보다 약간 크다는 점을 반영한다 (His 의 pK_a 는 ~ 6.0).

Asn 은 His-195 과 수소결합을 형성할 수 있으며 이는 Asp 과 결합하는 형태와 유사하다. 하지만 Asn 곁가지가 중성이므로 Asp 은 음성으로 전하되어 있는 것과 비교하여 약한 결합을 형성하게 된다. 반면, Ala 은 이러한 수소결합을 형성할 수 없다. 만약 Asp-168 의 유일한 작용이 His-195 를 반응이 일어날 수 있는 적절한 위치로 고정하는 것이라면, Asn 돌연변이는 Ala 돌연변이보다 반응성이 훨씬 클 것으로 예상하는 데, 이러한 현상은 관찰되지 않는다.

문제 21. 서브틸리신 (Subtilisin)의 기질 특이성

a)

가장 좋은 기질은 II 이다.

돌연변이는 아주 작은 곁 가지를 갖는 아미노산인 (glycine)을 더 큰 (그리고 비극성인) 곁 가지를 갖는 isoleucine 으로 변화시킨다. Ala 은 Phe 보다 작은 곁 가지를 갖는다, Phe 는 기질의 위치를 바꾸게 한다. 작은 곁 가지는 더 작아진 돌연변이 효소의 S_1 부속-부위에 더 잘 들어 맞게 된다.

b)

부속-부위에 Asp 잔기들을 도입하게 되면 돌연변이 효소들이 합당한 위치에 양전하를 갖는 기질들에 대하여 특이적인 반응성을 나타나게 한다. 하지만 다른 펩타이드

잔기를 갖는 기질에 대하여서는 펩타이드 I 과 비교하여 변화가 없다. 돌연변이들에 대하여 가장 좋은 기질들은 다음과 같다:

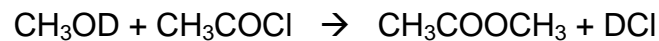
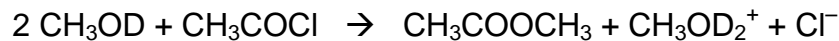
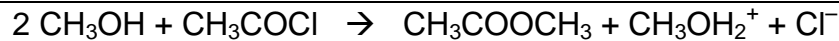
돌연변이 1: VIII Ala-Ala-Pro-Arg-*p*- 니트로아닐리드

돌연변이 2: XII Ala-Ala-Lys-Arg-*p*- 니트로아닐리드

돌연변이 3: VI Arg-Ala-Lys-Arg-*p*- 니트로아닐리드

문제 22. 펩타이드 전기분무 이온화 질량분광법

a)



b)

펩타이드와 HCl 의 반응에 의해 펩타이드의 끝의 카르복실 그룹의 메틸 에스테르화 반응이 일어나게 된다. 메탄올 용액의 염화아세트일이 HCl 을 내 놓고 이 것이 에스테르화 반응을 활성화시킨다.

c)

동위원소 봉우리가 0.5 Dalton 떨어져 있으므로, 검출된 이온은 $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$ 이다.

d)

가장 가벼운 질량 봉우리는 가장 가벼운 동위원소로 표지된 펩타이드의 단일동위원소 봉우리에 해당된다. $M = 2 \cdot 703.9 - 2 \cdot 1 = 1406$

e)

일련의 봉우리 중 동위원소 봉우리는 상대면적이 감소하는 처음 세 봉우리이다. 상대면적이 갑자기 증가하는 네번째 봉우리는 동위원소로 표지된 펩타이드에 의한 것이다. 따라서, 무거운 동위원소로 표지된 펩타이드의 동위원소 봉우리는 m/z 705.4, 705.9, 706.4 이다.

f)

무거운 동위원소로 표지된 펩타이드의 단일동위원소 질량은 $2 \times 705.4 - 2 = 1409$ 이고 이는 가벼운 동위원소로 표지된 펩타이드의 단일동위원소 질량보다 3 amu 가 크다. 이는 에스터화 반응에 의해 오직 하나의 d_3 -methanol 만이 펩타이드 구조에 첨가되었다는 것을 의미한다. 따라서 치환되지 않은 펩타이드의 단일동위원소 질량은 가벼운 동위원소로 표지된 펩타이드의 단일동위원소 질량에서 CH_2 질량을 빼면 된다. $M_{\text{untagged}} = 1406 - 14 = 1392$.

g)

두 시료에서 미오글로빈의 비는 동위원소 봉우리의 비와 같다. 일련의 봉우리 중 가장 무거운 봉우리는 가벼운 동위원소로 표지된 펩타이드의 기여가 거의 없고 무시할 수 있으므로 무거운 동위원소로 표지된 펩타이드를 나타낸다고 볼 수 있다. 이 봉우리는 무거운 동위원소로 표지된 펩타이드의 세번째 동위원소 봉우리에 해당되며 가벼운

동위원소로 표지된 펩타이드의 세번째 동위원소 봉우리 m/z 704.9 와 비교하면 된다.

따라서

$$\text{Myoglobin}_{\text{sample2}} / \text{Myoglobin}_{\text{sample1}} = I_{706.4} / I_{704.9} = 19/36 = 0.53.$$

h)

먼저 우리는 무거운 동위원소로 표지된 펩타이드의 기여도를 빼서 가벼운 동위원소로 표지된 펩타이드의 동위원소 분포를 계산한다. 그리고 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ 로 표지된 펩타이드의 기여도를 더한다.

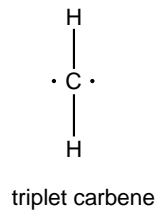
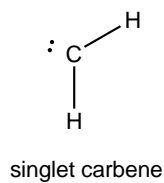
동위원소 봉우리 m/z	703.9	704.4	704.9	705.4	705.9	706.4
CH_3OH 와 CD_3OD 에 의해 표지된 펩타이드 혼합물의 봉우리 면적	100	81	36	61	44	19
CH_3OH 에 의해 표지된 펩타이드에 의한 면적	100	81	36	$61 - 100 \cdot 0.53 = 8$	$44 - 81 \cdot 0.53 = 1$	$19 - 36 \cdot 0.53 = 0$
상대적 비 0.53 을 고려한 CH_3OH 와 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ 로 표지된 펩타이드의 혼합물의 봉우리면적	100	$81 + 100 \cdot 0.53 = 134$	$36 + 81 \cdot 0.53 = 79$	$8 + 36 \cdot 0.53 = 27$	$1 + 8 \cdot 0.53 = 5$	$0 + 1 \cdot 0.53 = 0.5$

i)

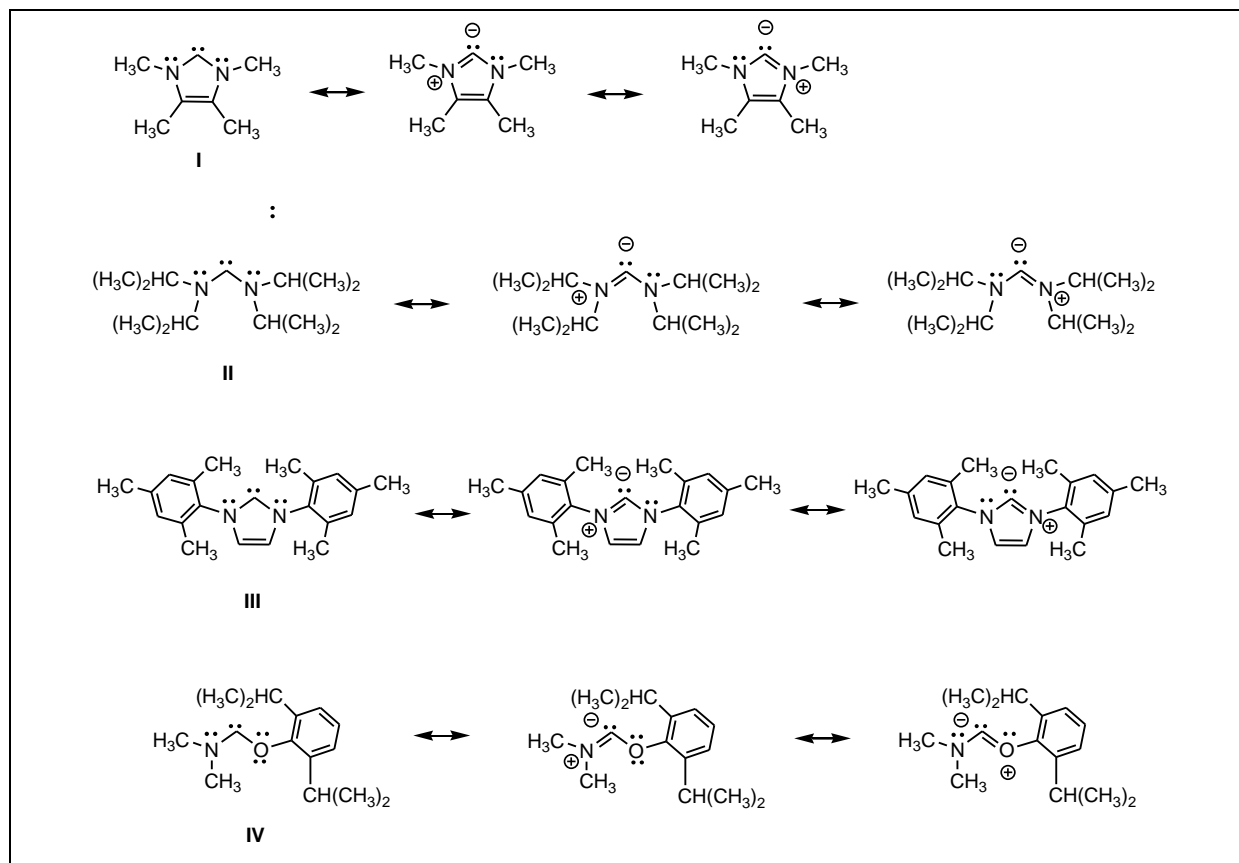
가벼운 동위원소로 표지된 펩타이드에 의한 동위원소 봉우리는 무거운 동위원소로 표지된 펩타이드의 동위원소 봉우리에 영향을 미친다. 이 영향은 표지된 펩타이드의 질량차가 클수록 감소한다. 따라서 CD_3OH 로 표지하는 것이 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ 로 표지하는 것보다 시료의 상대적 정량분석을 위해 더 좋다.

문제 23. 끈덕진 카벤 (carbene)

a)



b)



c)

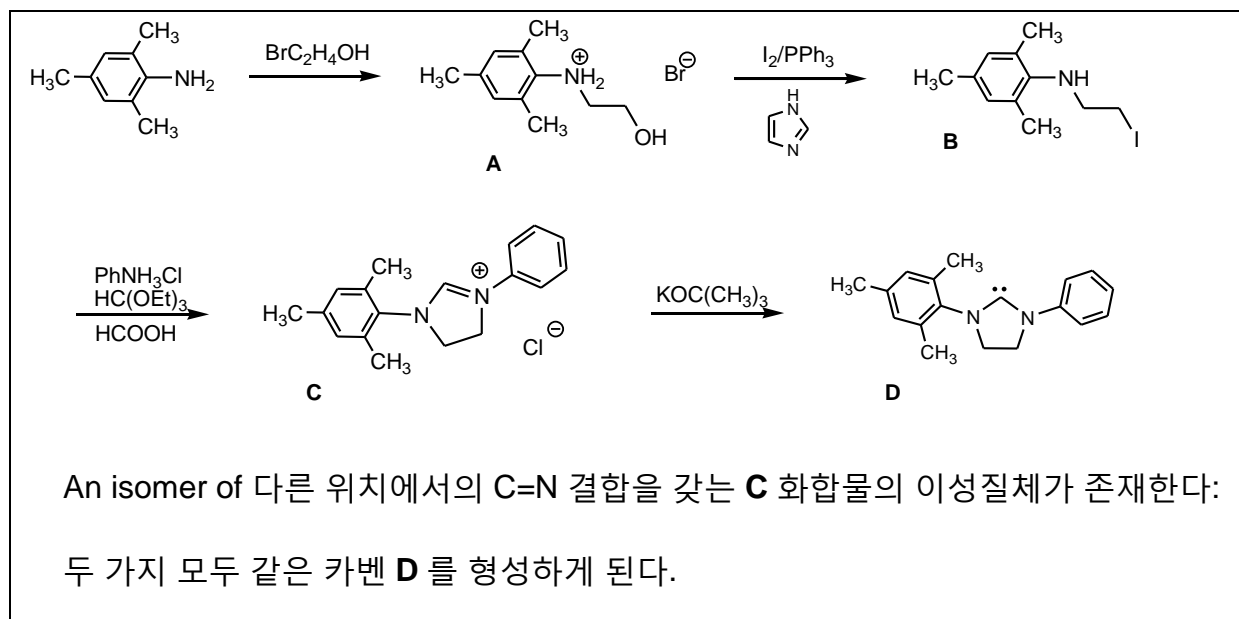
비어 있는 p-궤도를 제공하는 카벤 탄소와 인접한 헤테로 원자간의 π -전자의 비편제화에 의한 전자적인 영향 외에 (I 와 III 의 경우 6-전자 헤테로방향족 구조를 형성하게 함), 카벤 탄소 부근의 입체적 크기가 몇 가지의 끈덕진 카벤(II-IV)의 감소된 반응성에 영향을 미친다.

d)

끈덕진 카벤의 안정성과 감소된 반응성에 관련된 전자적인 영향이 가장 중요하다. 즉 위에서 설명한 것과 같이 카벤 탄소가 빈 p-궤도를 제공하고 두 개의 π -전자가 카벤 탄소와 인접한 헤테로원자간의 비편제화를 이루게 된다. 이것은 일중항 카벤의 경우에만 가능하게 된다. This is only possible in singlet carbenes. 삼중항 카벤의 경우

탄소 원자에 있는 비공유 전자들 중 한 개가 탄소 원자의 p-궤도를 차지하게 되어 p-전자의 비편제화를 감소시키게 된다.

e)

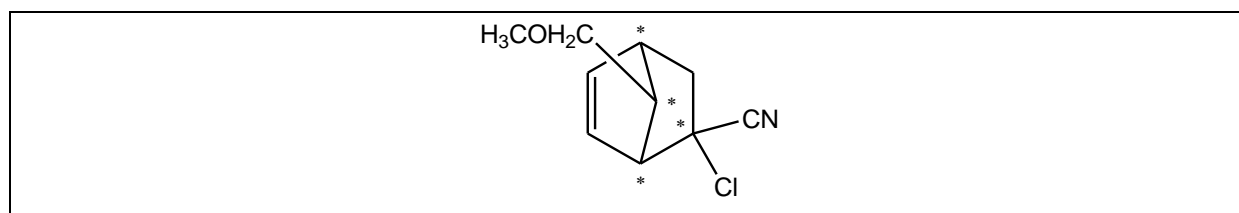


f)



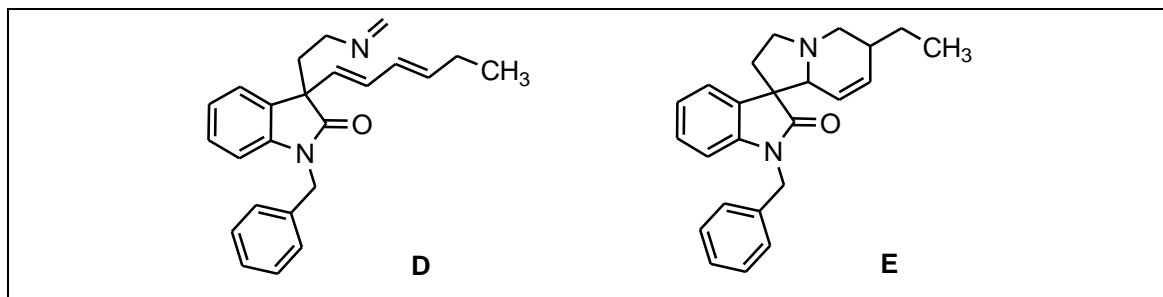
문제 24. Diels-Alder 반응

a)

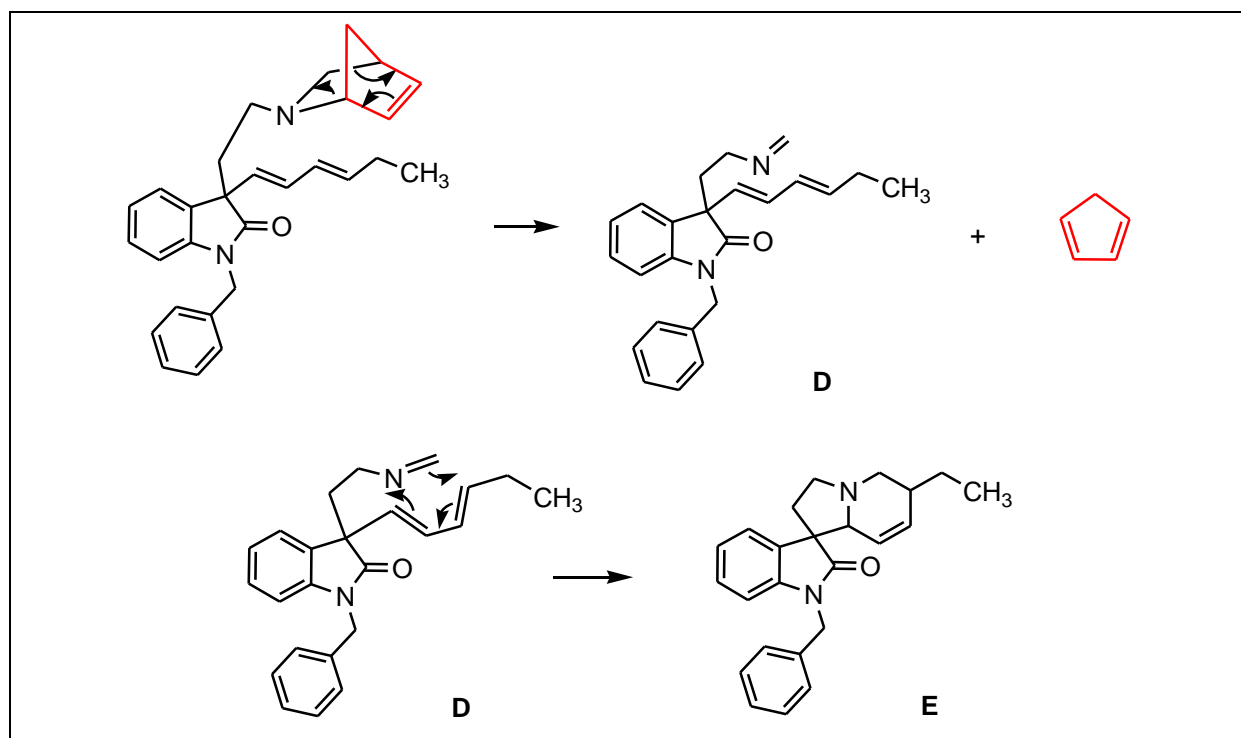


b)

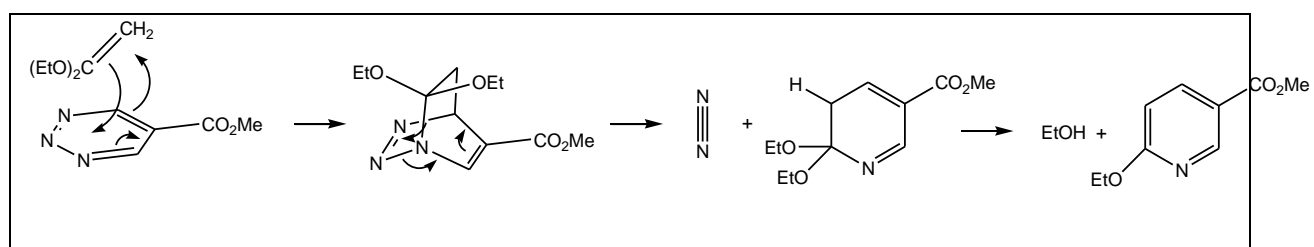
i.



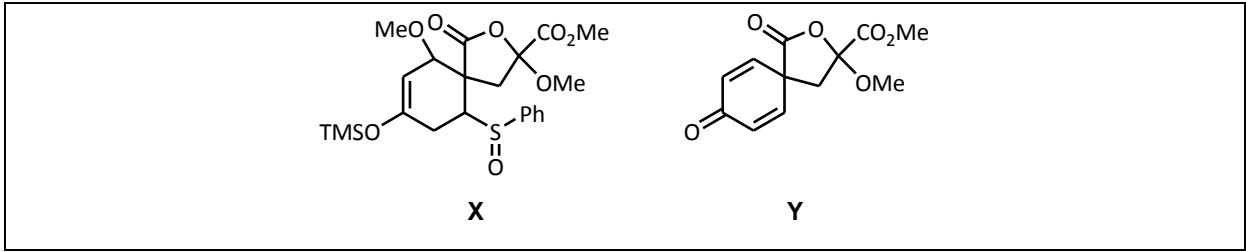
ii.



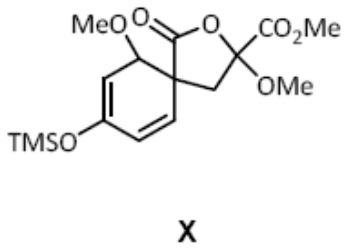
c)



d)



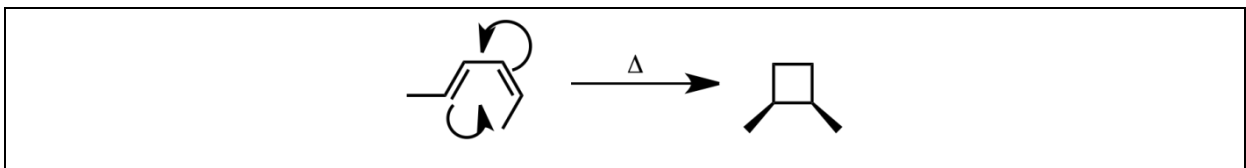
수정: X:



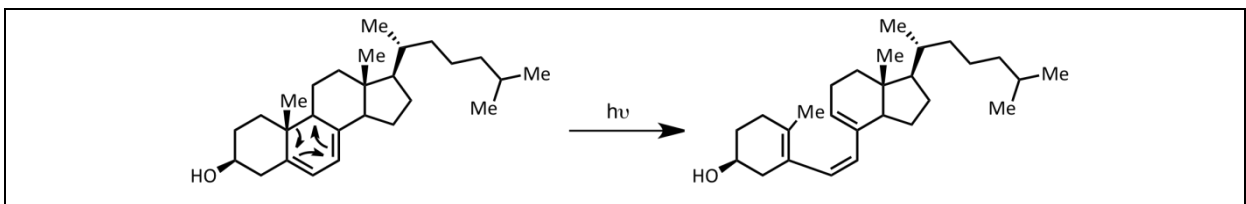
문제 25. 페리고리모양반응(Pericyclic Reactions)과 Woodward-Hoffmann 규칙

a)

i.

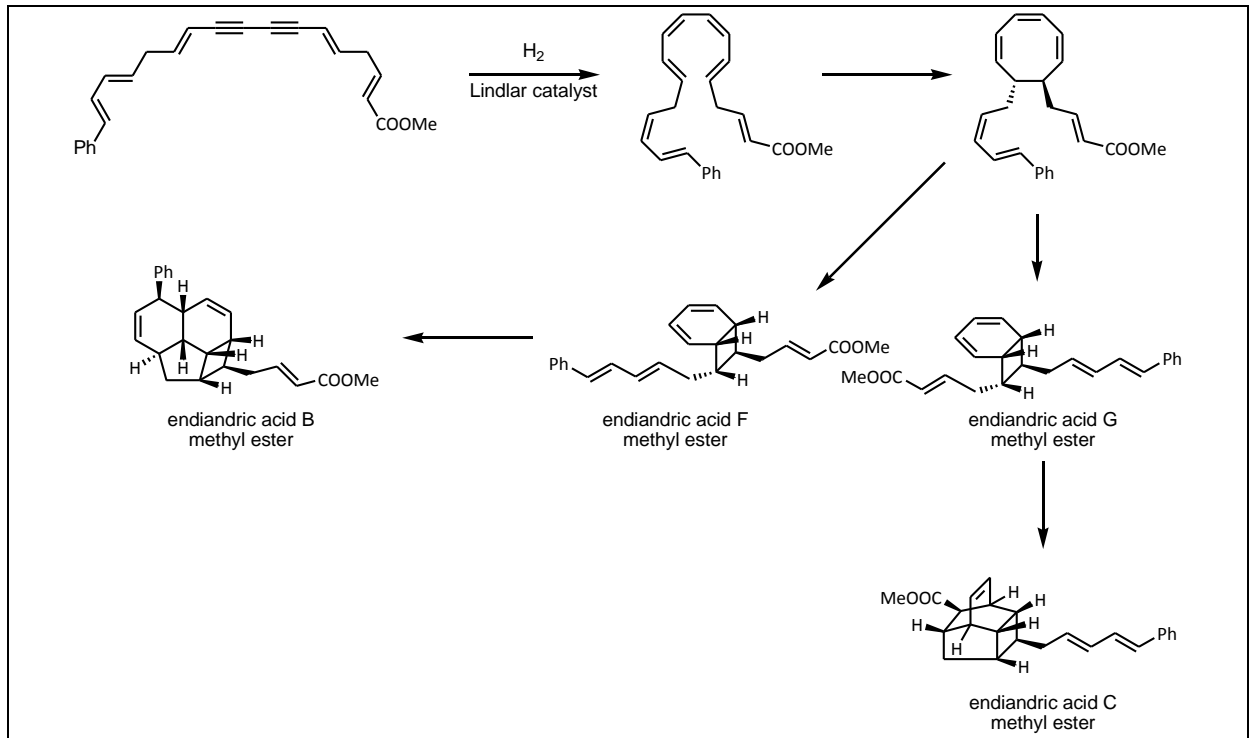


ii.



b)

i.

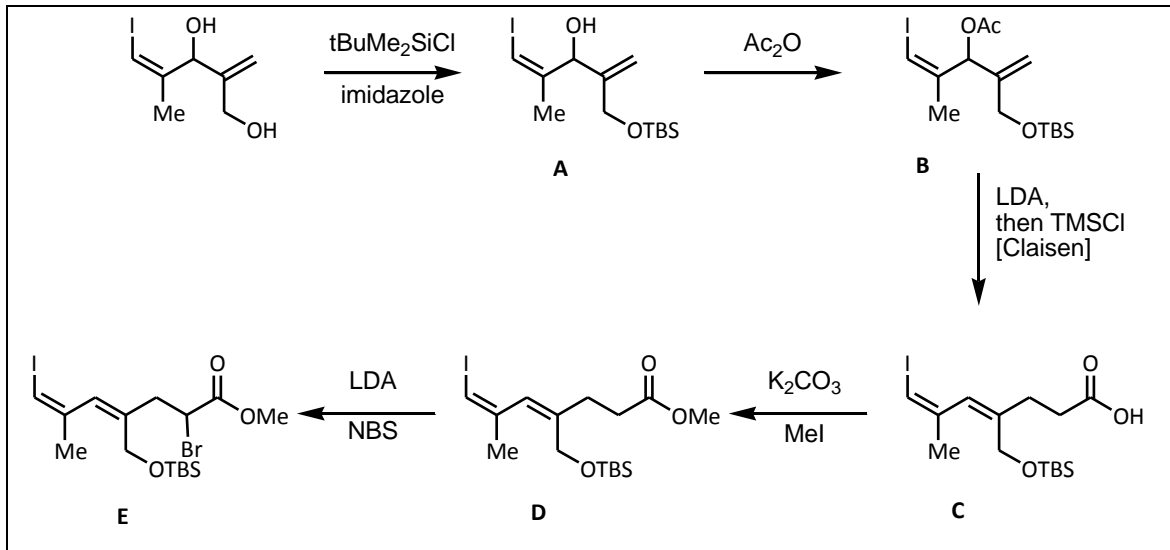


ii.

반응	Diels–Alder?	electrocyclic?	π 전자 수	<i>con-</i> 또는 <i>dis-</i> 회전
i		X	8	Con
ii		X	6	Dis
iii	X		6	
iv		X	6	Dis
v	X		6	

c)

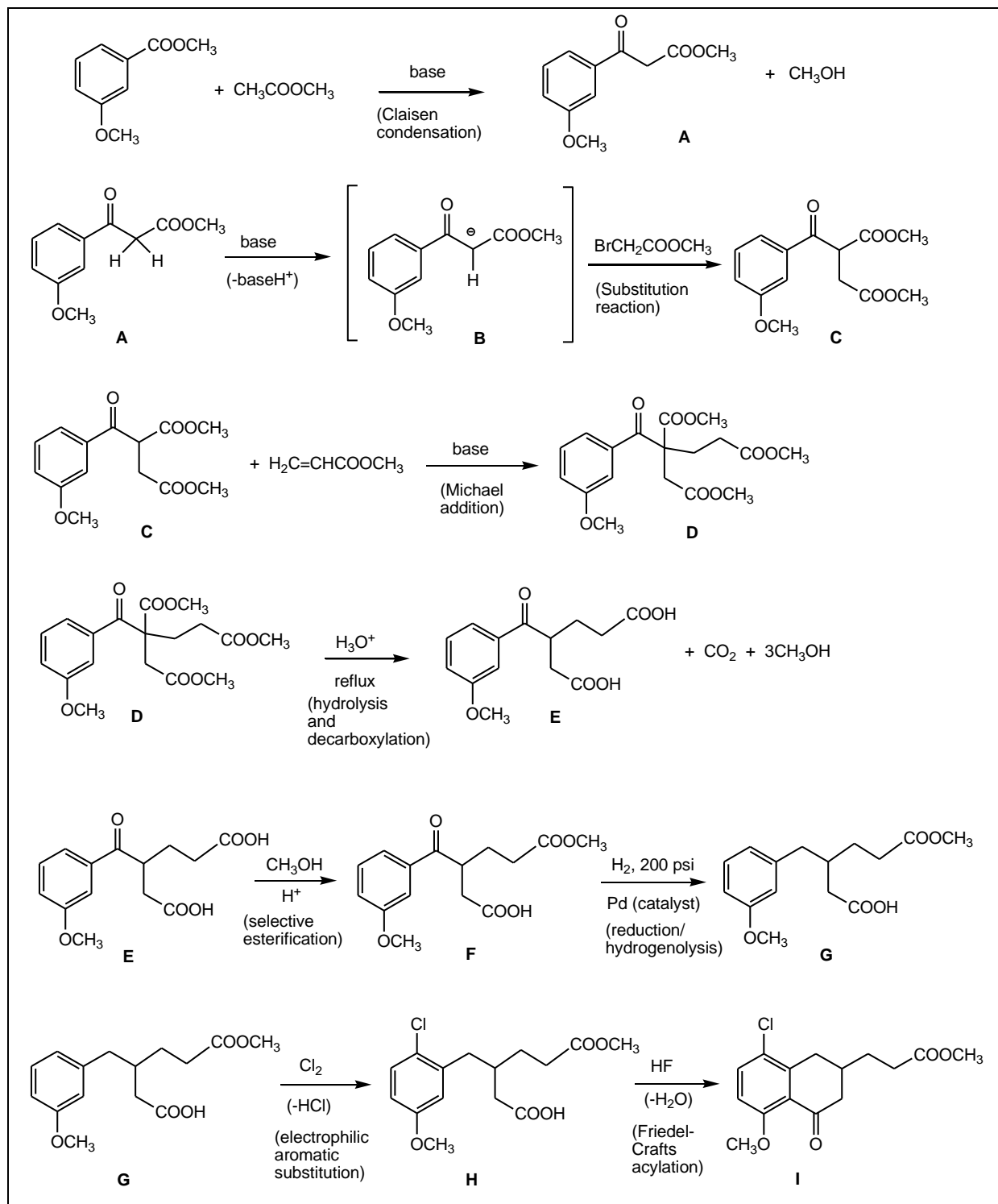
i.



ii.

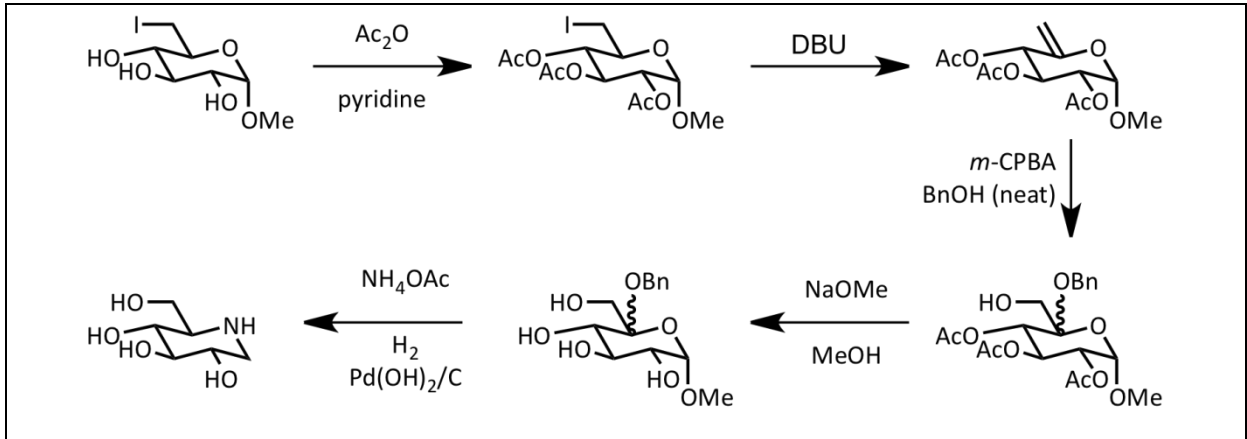
2 반응: 8π conrotatory, 6π disrotatory

문제 26. Tetracycline 합성



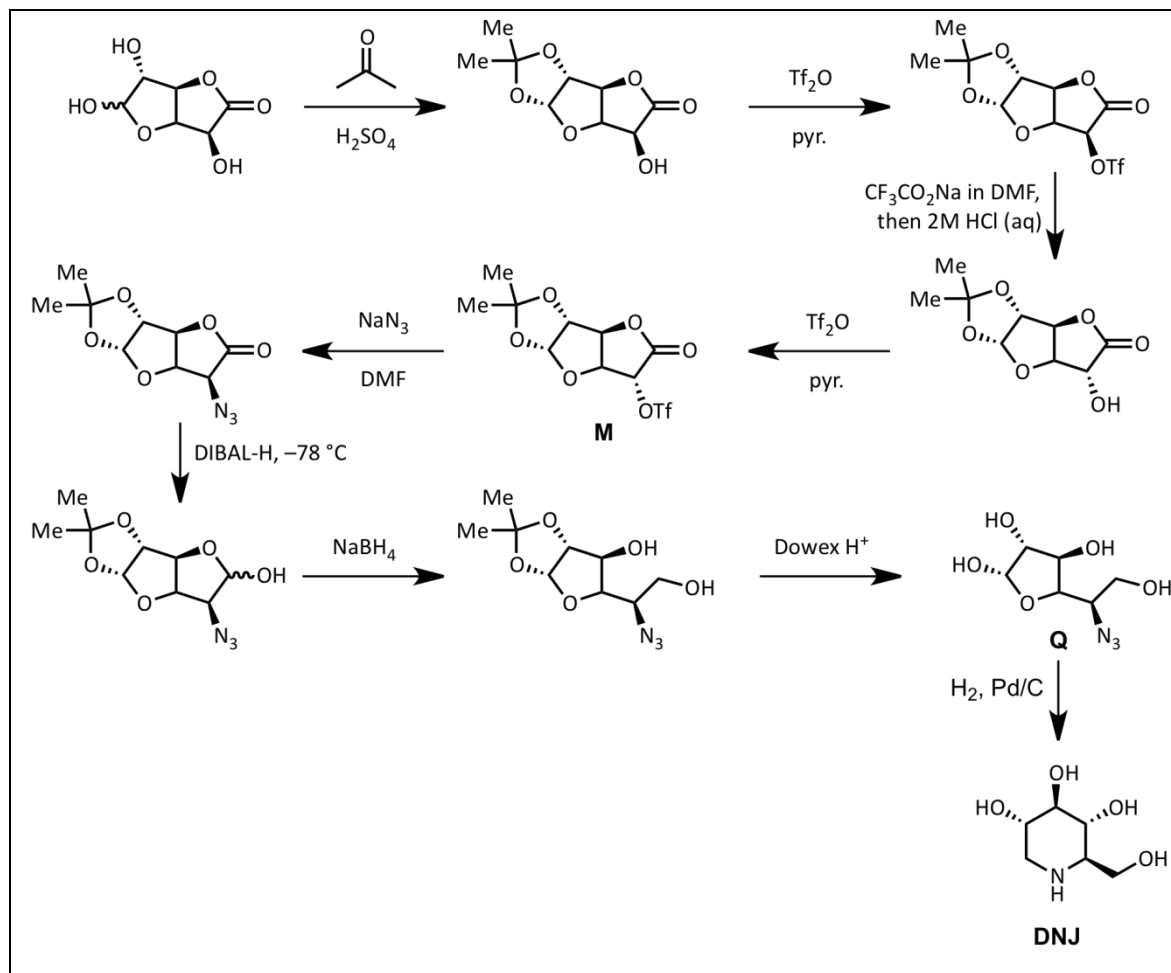
문제 27. 항바이러스 의약 합성

a)

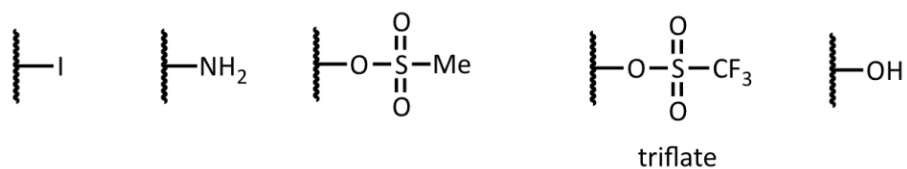


b)

i.



ii.



3

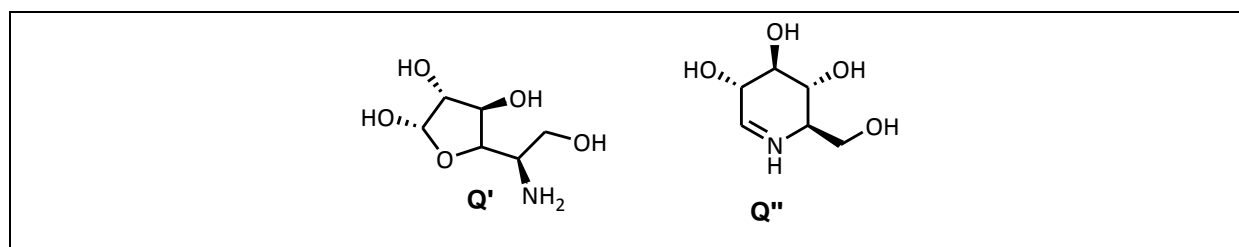
5

2

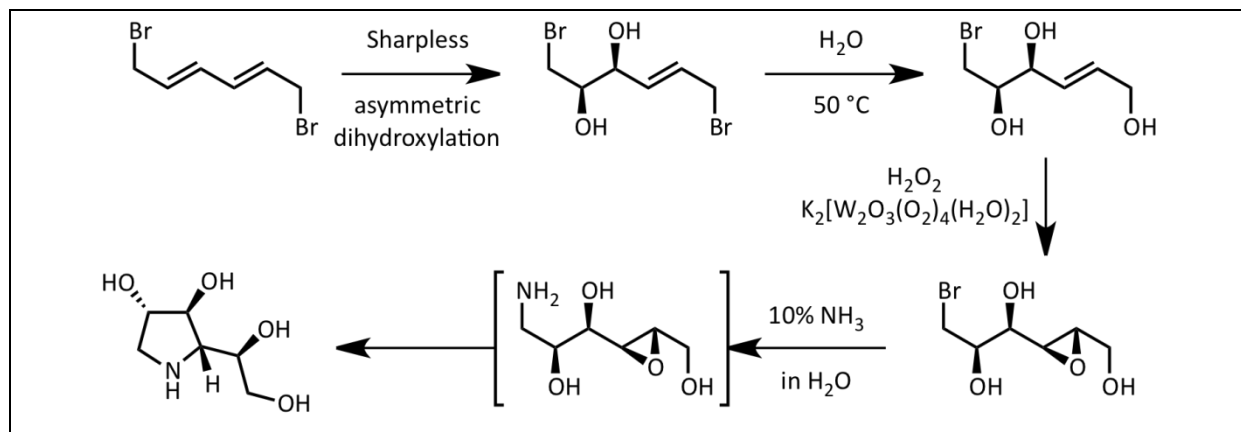
1

4

iii.



c)



실험 문제

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

이 실험에 대한 분석은 *J. Chem. Ed.* **2011**, *88*, 1309–1313 에 있다.

A. HCl(aq)을 이용한 SSC 적정

0.2000 M HCl 을 이용하여 트로나 시료를 적정하기 위해 필요한 부피비는 1.95 ± 0.10 (N = 34)이다.

B. SSC 의 열분해

열분해에 의한 질량 손실은 $30.4 \pm 0.8\%$ (N = 43)이다.

C. 산과 SSC 의 반응

산과 반응에 의한 질량손실은 $39 \pm 3\%$ (N = 23)이다.

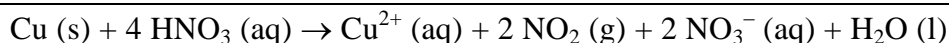
위 결과들은 $x : y : z = 1 : 1 : 2$ 와 일치한다.

문제 29. 니켈 동전의 구리 함량 분석

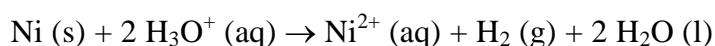
질문 및 자료 분석

1. 다음 반응이 일어날 때의 균형 화학방정식을 쓰시오.

i. 동전이 질산에 녹을 때.

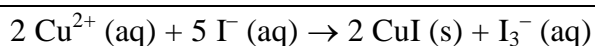


(NO 생성되는 반응도 가능함)

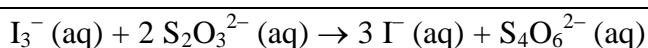


(NO, NO₂ 등의 생성물도 가능함)

ii. 구리/니켈/질산 용액을 KI 용액에 넣을 때.



iii. 혼합물을 티오황산나트륨 용액으로 적정할 때.



2. 동전에서 구리의 질량 퍼센트를 계산하시오.

니켈 동전의 질량 4.9739 g

티오황산 이온의 농도:

$$1.0315 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \div 248.17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.156 \cdot 10^{-3} \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}$$

$$4.156 \cdot 10^{-3} \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-} \div 0.1000 \text{ L} = 0.04156 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$$

$$\text{Aliquot 1: } 14.08 \text{ mL 티오황산 이온 용액} \times 0.04156 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.852 \cdot 10^{-4} \text{ mol Cu}$$

$$\text{Aliquot 2: } 14.22 \text{ mL 티오황산 이온 용액} = 5.910 \cdot 10^{-4} \text{ mol Cu}$$

$$\text{Aliquot 3: } 14.18 \text{ mL 티오황산 이온 용액} = 5.893 \cdot 10^{-4} \text{ mol Cu}$$

$$\text{Average} = (5.885 \pm 0.024) \cdot 10^{-4} \text{ mol Cu per aliquot}$$

$$(5.885 \pm 0.024) \cdot 10^{-4} \text{ mol Cu/aliquot} \times \left(\frac{100.0 \text{ mL total}}{1.000 \text{ mL aliquot}} \right)$$

$$= (5.885 \pm 0.024) \cdot 10^{-2} \text{ mol Cu/coin} \times 63.546 \text{ g Cu} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= (3.740 \pm 0.015) \text{ g Cu/coin} \div 4.9739 \text{ g} \times 100\%$$

$$= 75.2 \pm 0.3\% \text{ copper in the coin}$$

미국 조폐국에 따르면 니켈 동전은 75% Cu와 25% Ni로 이루어져 있으며 이는 위 분석결과와 일치한다.

3.

만일 용액 끓지 않는다면, 약간의 NO_2 이 용액에 남아 Γ 를 I_3^- 로 천천히 산화시킨다. 그 결과 종말점에 도달하기 위해 더 많은 티오황산 이온이 사용되어지고 종말점에 도달한 뒤에도 남아있는 NO_2 에 의해 요오드 이온의 산화가 천천히 일어나기 때문에 종말점이 불확실해진다

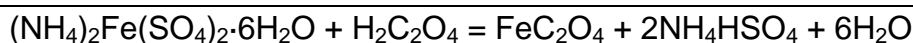
4.

철강은 질산에 녹아 Fe^{3+} 를 생성하는데 이 또한 Γ 를 I_3^- 로 산화시키므로 적정에 영향을 미친다.

문제 30 철 옥살레이트 착화합물의 합성과 분석

자료 처리

1.



(철(II) 옥살레이트 침전물은 보통 두 분자의 결정수를 포함한다: $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

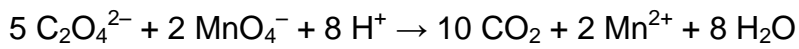
학생들이 무수 철(II) 옥살레이트의 화학식을 써도 감점하지 말아야 한다.)

황산은 철(II) 양이온의 수화를 억제하며, 보다 더 중요한 것은, 공기중에서 철(II)이

철(III)로 산화되는 것을 억제한다: $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$

2.

a) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.020 g 을 적정하기 위하여 사용되는 KMnO_4 용액의 부피는 3.52 mL 이다.



옥살레이트는 5:2 의 몰 비로 KMnO_4 와 반응한다.

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 의 몰수는 $0.020 \text{ g} / 134.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 1.493\cdot 10^{-4} \text{ mol}$ 이다.

이만큼의 옥살레이트와 모두 반응하는데 필요한 KMnO_4 의 몰수는 $2/5(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 의 몰수) = $2/5 (1.493\cdot 10^{-4} \text{ mol}) = 5.970\cdot 10^{-5} \text{ mol}$ 이다.

KMnO_4 의 몰 농도(Molarity) = $5.970\cdot 10^{-5} \text{ mol} / 3.52\cdot 10^{-3} \text{ L} = 0.0170 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

b) 실험에서 2.91 mL 의 KMnO_4 (0.0170 M)는 0.020 g 의 철(III) 옥살레이트 화합물을 적정 하는데 사용되었다.

KMnO_4 의 몰수: $2.91\cdot 10^{-3} \text{ L}\cdot 0.0170 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 4.95\cdot 10^{-5} \text{ mol}$

시료에 있는 C_2O_4 의 몰수: $5/2 \text{ mol}(\text{KMnO}_4) = 1.24\cdot 10^{-4} \text{ mol}$

시료에 있는 옥살레이트의 질량: $m(\text{C}_2\text{O}_4) = n(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{MW}(\text{C}_2\text{O}_4) = 1.24\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot 88.02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.0109 \text{ g}$

옥살레이트의 백분율(percentage): $100\% \times m(\text{옥살레이트})/m(\text{시료}) = 100\% \times 0.0109 \text{ g}/0.020 \text{ g} = 54.4 \%$

세가지 가능한 구조에서 옥살레이트의 이론 백분율(Theoretical percentage):

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MW} = 491.27$; $\%(\text{C}_2\text{O}_4) = 100\% \cdot 3 \cdot 88.02 / 491.27 = 53.75\%$

$K[Fe(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$, MW = 361.06; $\%(C_2O_4) = 100\% \cdot 2 \cdot 88.02 / 361.06 = 48.76\%$

$[Fe(C_2O_4)(H_2O)_4](HSO_4) \cdot 3H_2O$, MW = 367.04; $\%(C_2O_4) = 100\% \cdot 88.02 / 367.04 = 23.98\%$

실험으로 결정된 옥살레이트의 함량은 첫 번째 구조인 포타슘

트리스(옥살레이트)페레이트 화합물, $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, 과 일치한다.

3.

출발 물질인 페로스 암모늄 설페이트 육수화물, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 에 있는 철(II) 1 몰로부터, 1 몰의 철(III) 옥살레이트 화합물을 얻을 수 있다.

페로스 암모늄 설페이트 육수화물의 몰수: $1.00 \text{ g} / 392.13 \text{ g/mol} = 2.55 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

이론적으로 가능한 철(III) 옥살레이트 화합물, $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, 의 양:

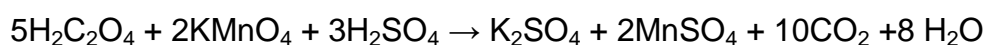
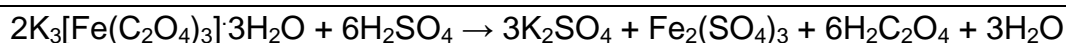
$2.55 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 491.27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.25 \text{ g}$

Part A 에서 얻은 철(III) 옥살레이트 화합물의 실제 질량이 0.86 g 이었다면, 생성물의 수율은 $100\% \cdot 0.86 \text{ g} / 1.25 \text{ g} = 68.8\%$ 이다.

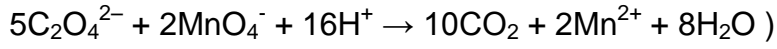
Note 1: 최종 화합물의 수율을 계산하기 전에 그것의 실제 조성을 결정하는 것이 중요하다.

Note 2: 학생들이 얻은 수율은 일반적으로 60%와 80% 사이에 있다. 만일 생성물이 잘 건조되지 않았다면, 수율은 분명히 100%를 초과할 것이다.

4.

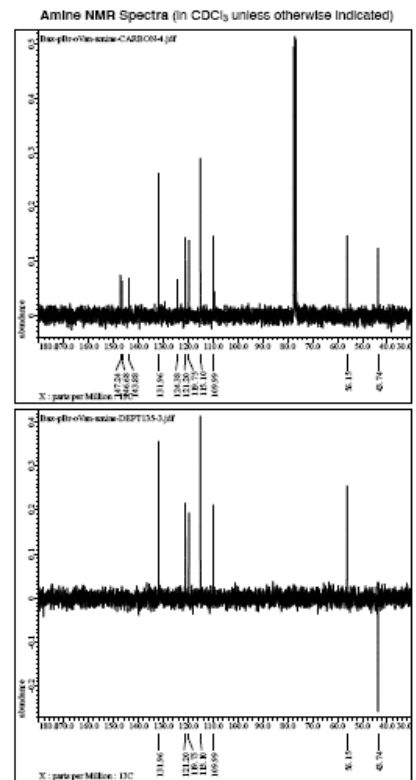
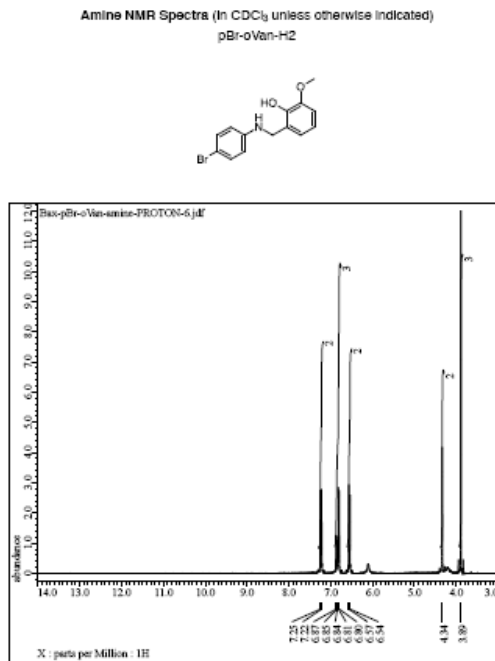


(이온의 형태로 쓰여진 반응식도 받아들여진다, 예를 들면:

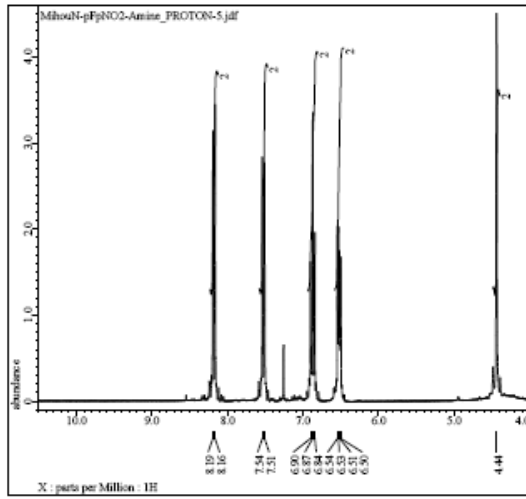
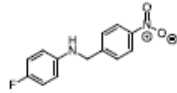


문제 31 이민(imine) 합성과 환원: 새로운 화합물의 그린(green) 합성법

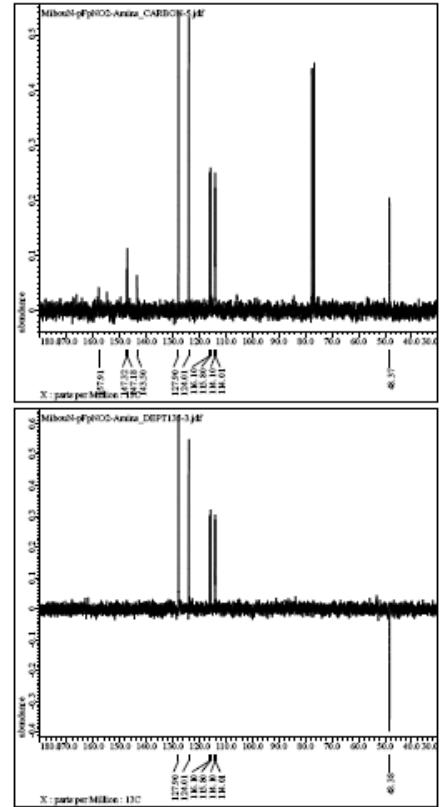
아민의 NMR



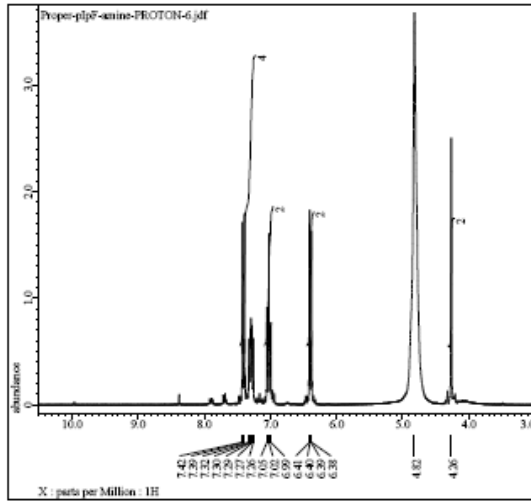
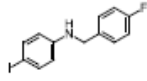
Amine NMR Spectra (in CDCl₃ unless otherwise indicated)
pFpNO2-H2



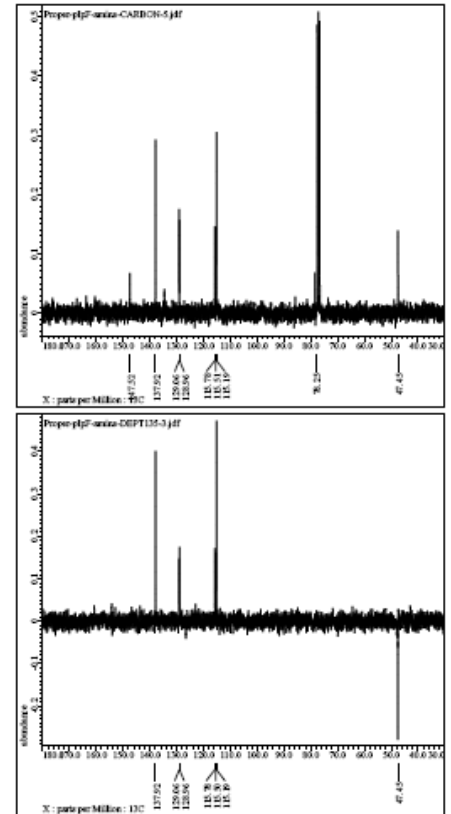
Amine NMR Spectra (in CDCl₃ unless otherwise indicated)



Amine NMR Spectra (in CDCl₃ unless otherwise indicated)
 pfpF-H2 (in CD₃OH)



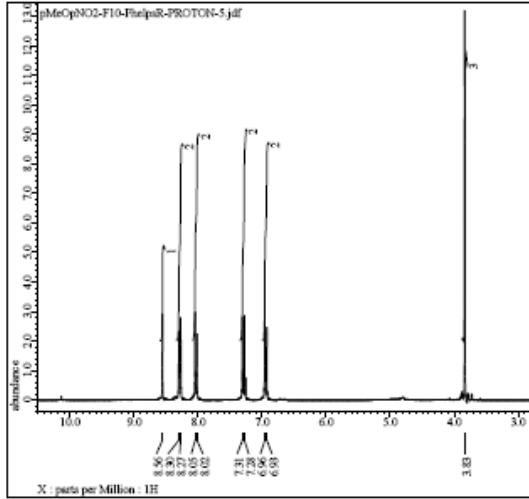
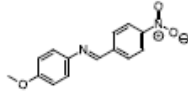
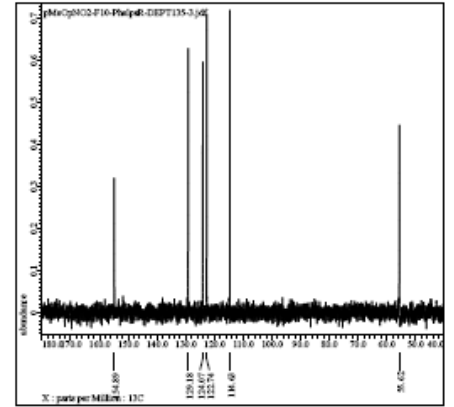
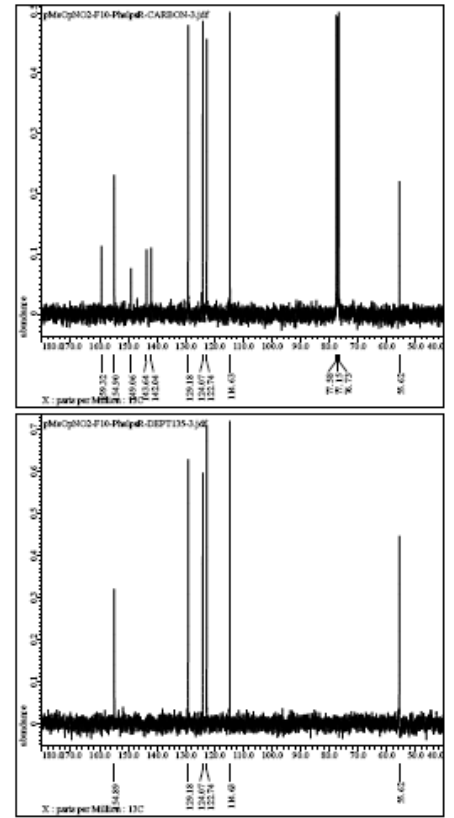
Amine NMR Spectra (in CDCl₃ unless otherwise indicated)



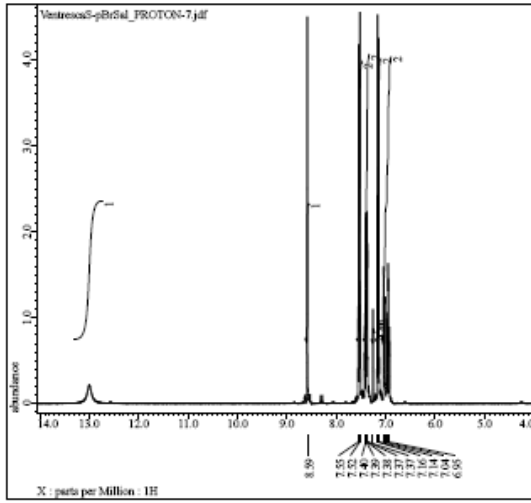
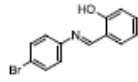
이민의 NMR

Imine NMR Spectra (In CDCl₃ unless otherwise indicated)

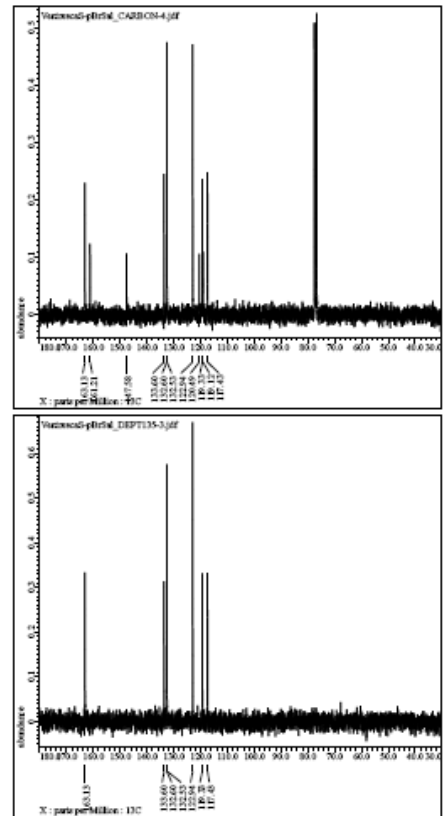
pMeOpNO2

Imine NMR Spectra (In CDCl₃ unless otherwise indicated)

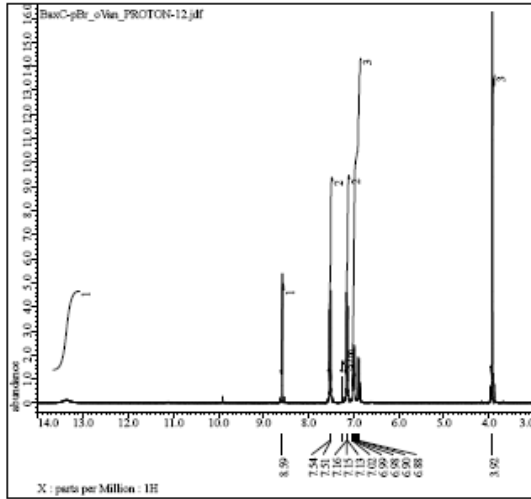
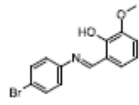
Imine NMR Spectra (In CDCl₃ unless otherwise indicated)
pBrSal



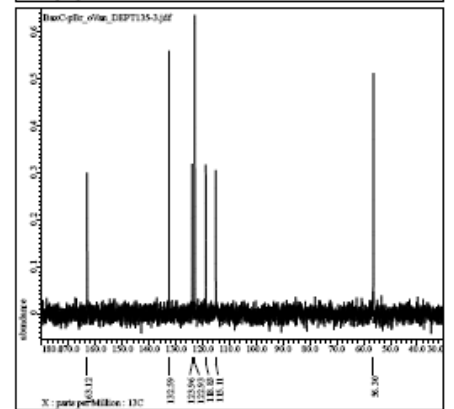
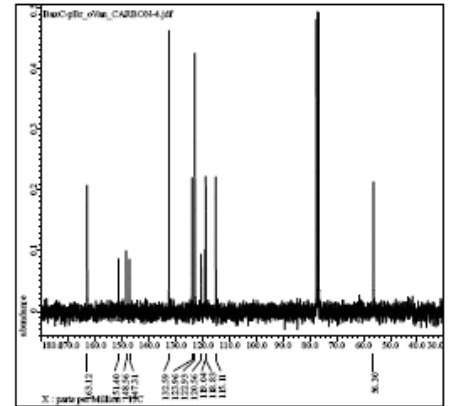
Imine NMR Spectra (In CDCl₃ unless otherwise indicated)



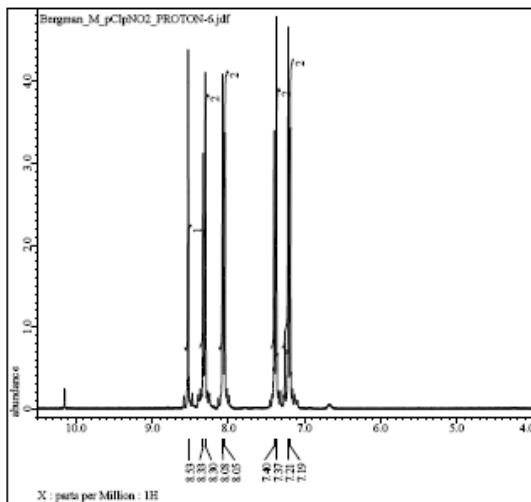
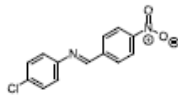
Imine NMR Spectra (In CDCl₃ unless otherwise indicated)
pBr-oVan



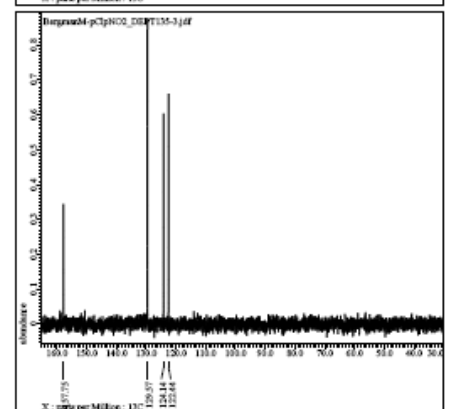
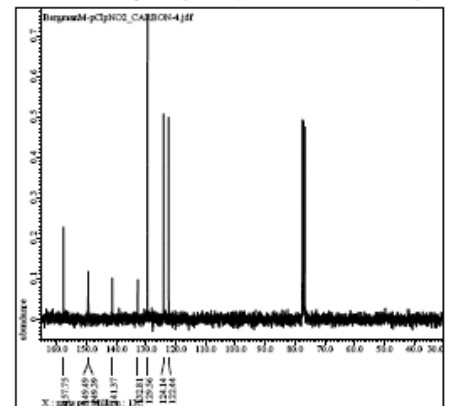
Imine NMR Spectra (In CDCl₃ unless otherwise indicated)



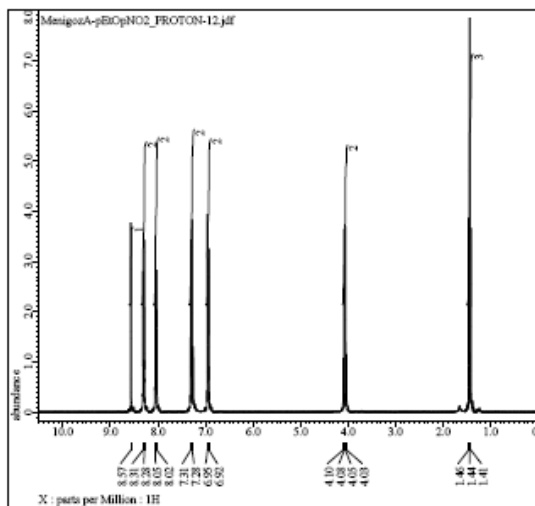
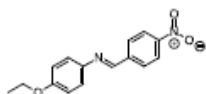
Imine NMR Spectra (In CDCl₃ unless otherwise indicated)
pClpNO2



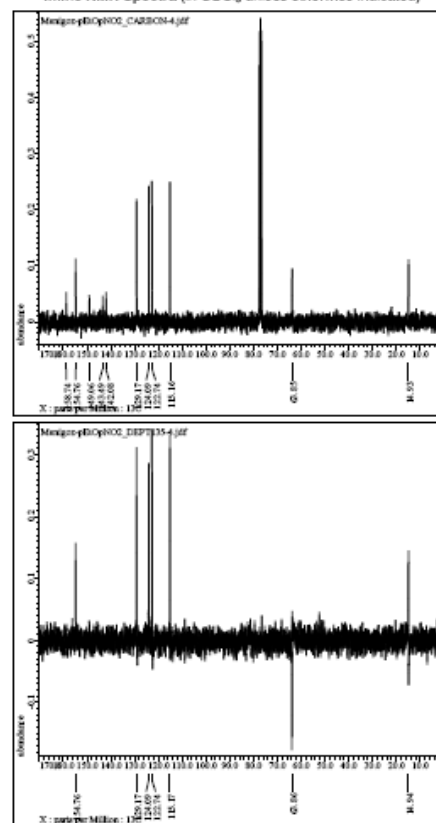
Imine NMR Spectra (In CDCl₃ unless otherwise indicated)



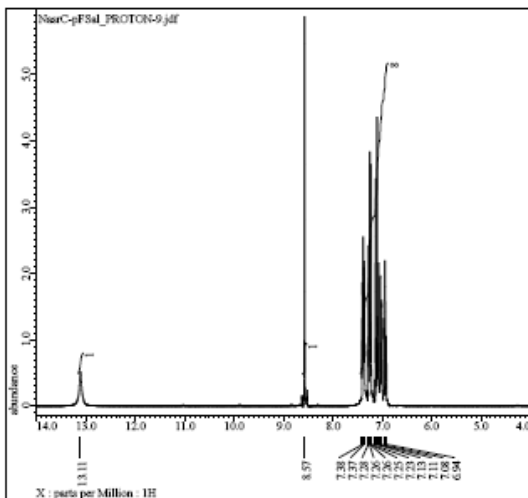
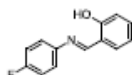
Imine NMR Spectra (In CDCl_3 unless otherwise indicated)
pEtOpNO2



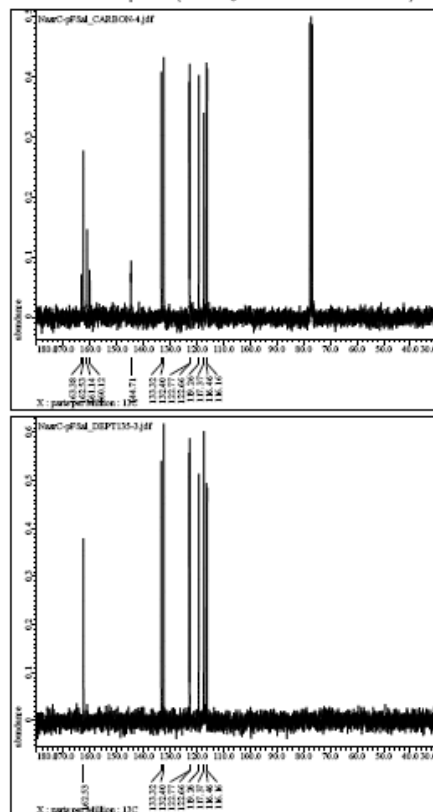
Imine NMR Spectra (In CDCl_3 unless otherwise indicated)



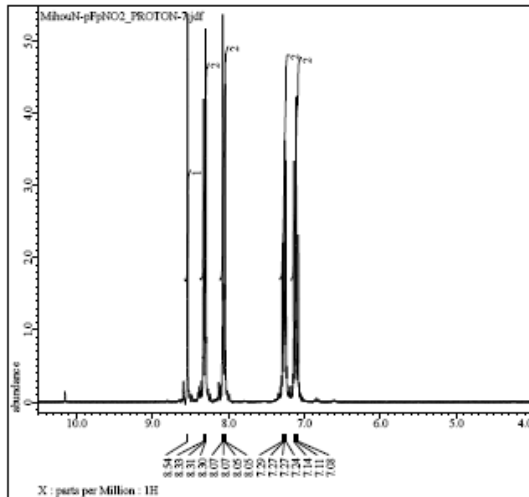
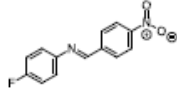
Imine NMR Spectra (In CDCl_3 unless otherwise indicated)
pFSal



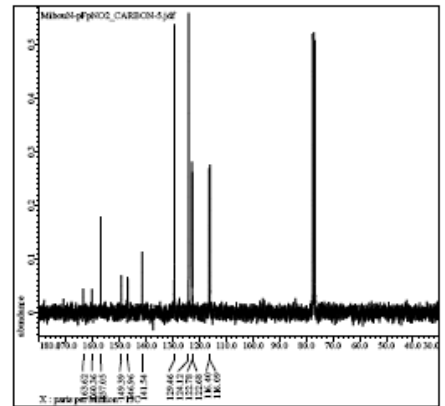
Imine NMR Spectra (In CDCl_3 unless otherwise indicated)

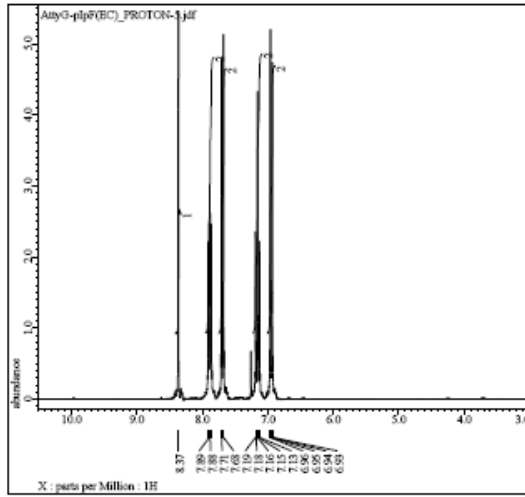
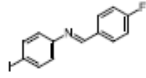
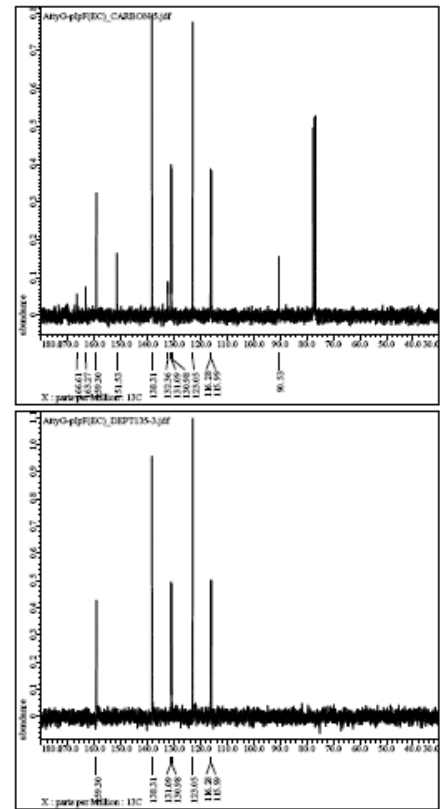


Imine NMR Spectra (in CDCl₃ unless otherwise indicated)
pFpNO2

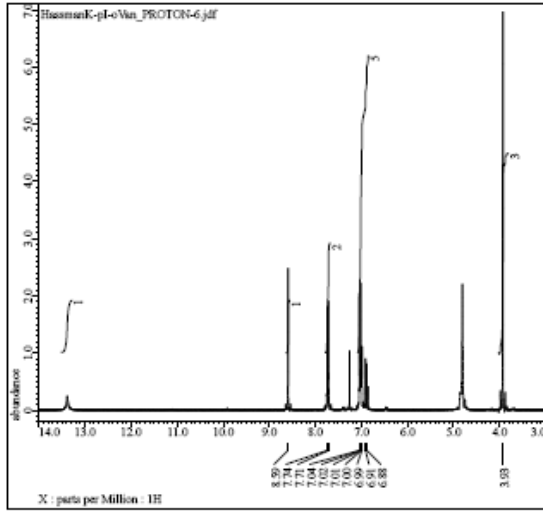
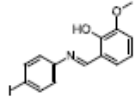


Imine NMR Spectra (in CDCl₃ unless otherwise indicated)

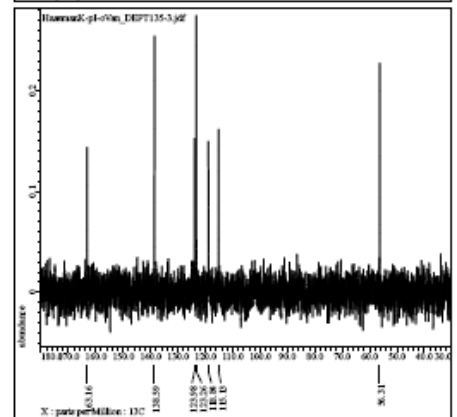
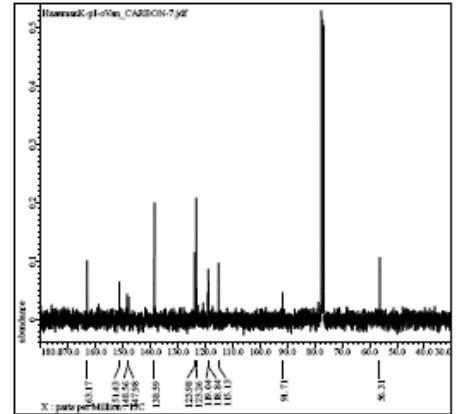


Imine NMR Spectra (in CDCl₃ unless otherwise indicated)
pipFImine NMR Spectra (in CDCl₃ unless otherwise indicated)

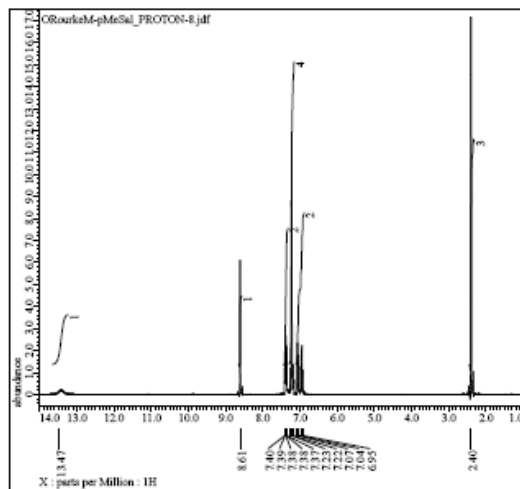
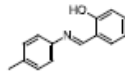
Imine NMR Spectra (In CDCl_3 unless otherwise indicated)
 pI-oVan (In CD_3OH)



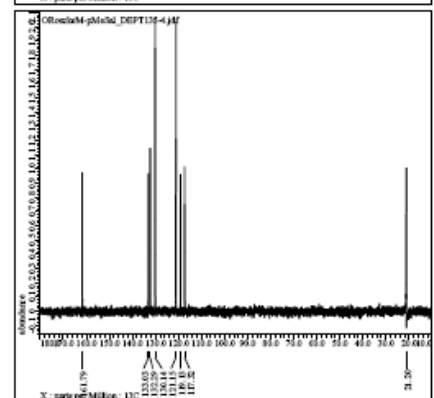
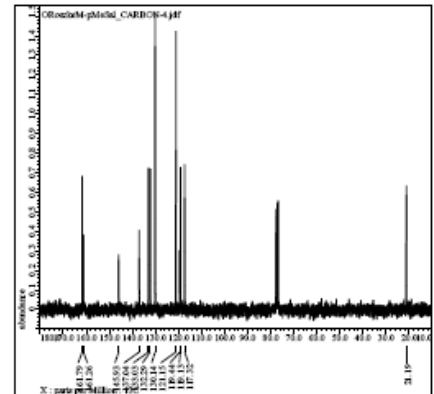
Imine NMR Spectra (In CDCl_3 unless otherwise indicated)

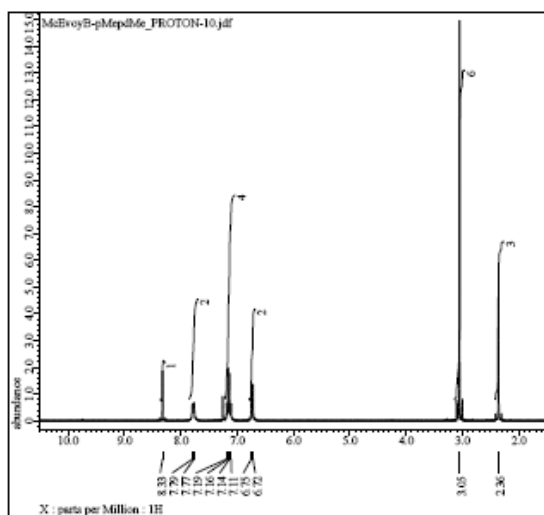
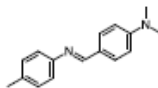
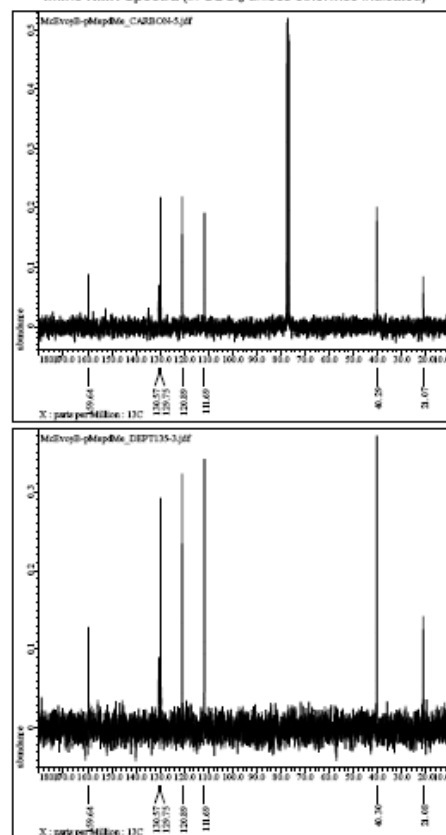


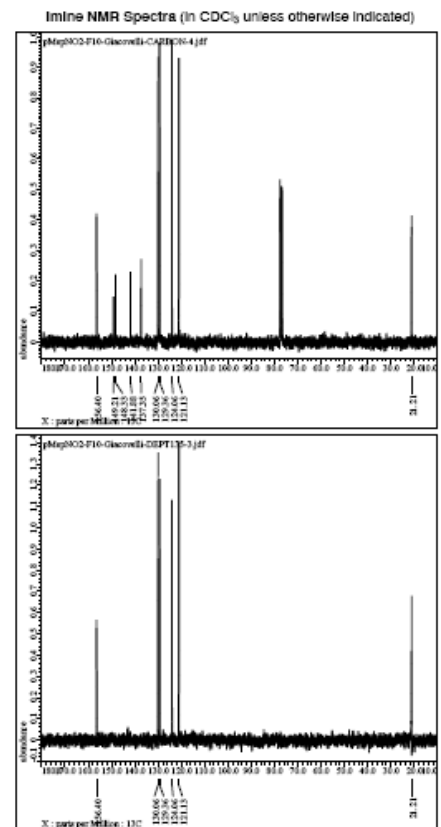
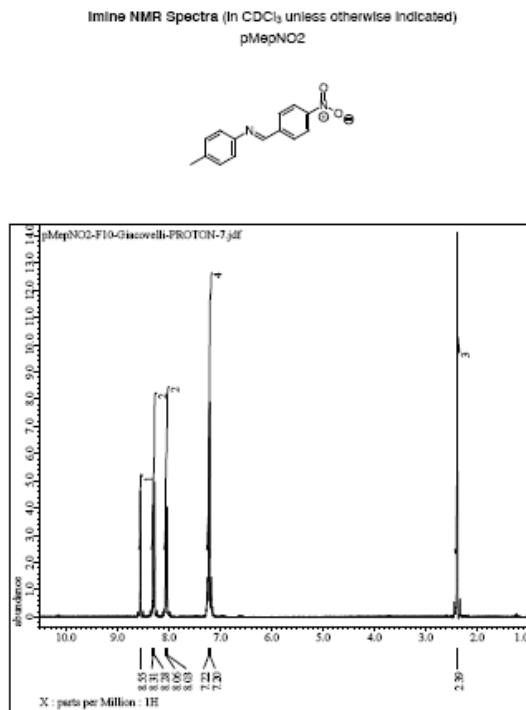
Imine NMR Spectra (In CDCl_3 unless otherwise indicated)
 pMeSal



Imine NMR Spectra (In CDCl_3 unless otherwise indicated)



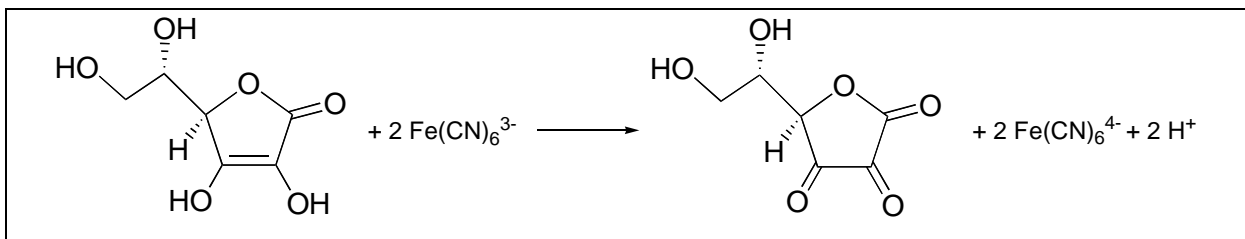
Imine NMR Spectra (In CDCl₃ unless otherwise indicated)
pMepdMeImine NMR Spectra (In CDCl₃ unless otherwise indicated)



문제 32 페리시안 화합물(Ferricyanide)에 의한 아스코르빈산의 산화 동력학

질문 및 자료분석

a)



b)

모든 실험 결과는 18.2 °C에서 얻음; stock [HAsc] = 0.0608 mol dm⁻³; stock [Fe(CN)₆³⁻] = 6.26 × 10⁻³ mol dm⁻³.

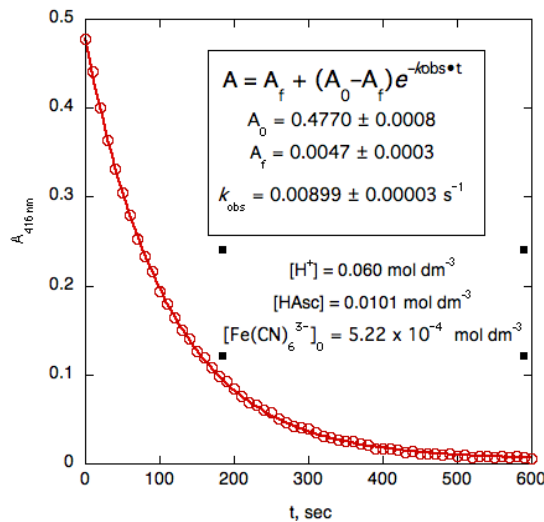
이 반응에서 모든 반응물은 헥사시아노철(III) 이온보다 적어도 10배 이상이다. 따라서 반응이 진행됨에 따라 급격한 농도 변화가 일어나는 것은 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ ("유사 1차 반응 조건"). 헥사시아노철(III) 이온의 반응차수는 시간에 따른 흡광도 변화를 분석하여 구할 수 있다. (흡광도는 농도에 비례한다.) 요즘은 시간에 따른 416nm에서의 흡광도, A_{416} , 를 그래프로 나타내고 컴퓨터를 사용하여 비선형 최소제곱법으로 식을 구한다. 만일 반응이 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ 에 대해 1차 반응이면, $A(t) = A_f + (A_0 - A_f)e^{-k_{\text{obs}}t}$ 이 된다.

A_0 : 초기 흡광도

A_f : 최종 흡광도 ($t = \infty$)

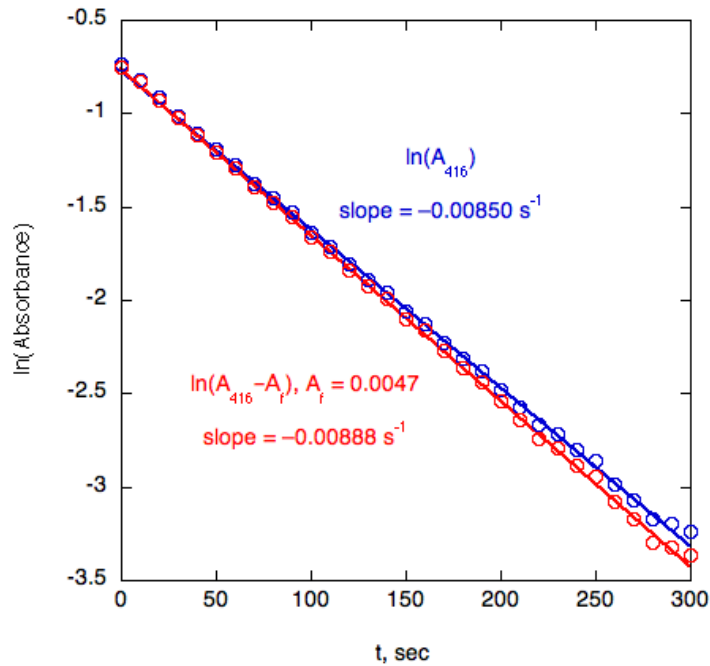
k_{obs} : 1차 속도상수

다음 그래프는 시간에 대한 흡광도 변화를 도식한 것이다.



고전적인 방법으로 시간 t 에 대한 $\ln(A - A_f)$ 그래프를 이용하여 위 결과를 분석할 수 있다. 이 그래프는 네 반감기에 대해 직선이며 직선의 기울기의 음수 값이 k_{obs} 이 된다. 이 반응에서 결과물은 무색이므로 최종 흡광도 A_f 는 0에 가까워야 하나 일반적으로 양의 흡광도를 보이게 된다. 이를 무시하면 속도상수 값에서 약 5%의

시스템 오차를 보이게 된다. 컴퓨터를 이용한 직접적으로 상수를 구하면 A_f 는 변수로 처리되고 초기 시간에서의 값을 더 중요시하므로 측정된 A_f 에 상대적으로 덜 민감하다. 반면에 자연로그를 이용한 식에서는 $A - A_f$ 차가 작으므로 작은 오차가 로그값에서는 큰 변화를 주므로 나중 결과를 과도하게 다루게 된다.



$\ln(A - A_f)$ 를 이용한 그래프나 지수 감소 함수를 이용한 직접적인 계산 결과 모두 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 에 대한 1차 함수임을 알 수 있다.

c)

HAsc의 농도를 변화시키면, $[\text{HAsc}]$ 에 따른 k_{obs} 변화를 관찰할 수 있으며 HAsc의 반응차수를 구할 수 있다. 일정한 $[\text{H}^+]$ 하에서,

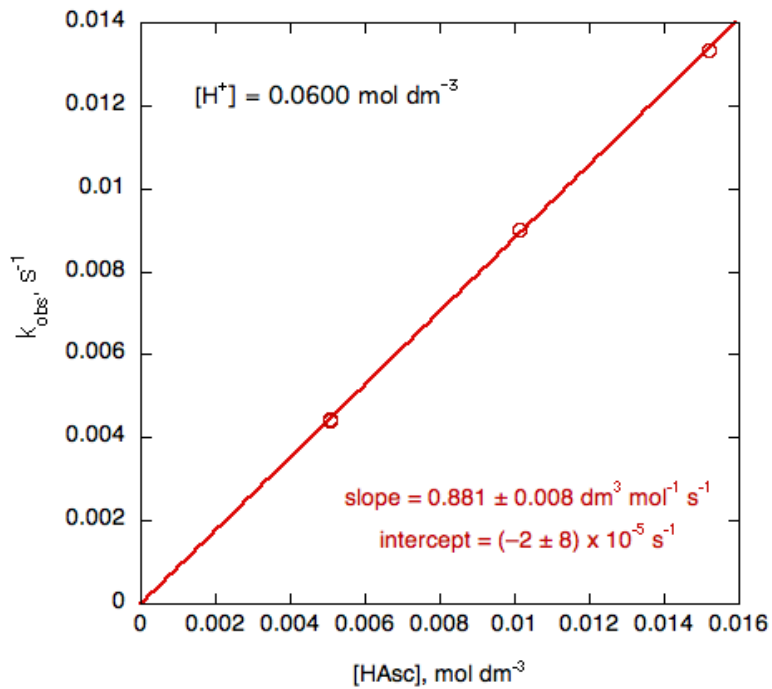
$$\text{rate} = k[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{HAsc}]^n$$

$$k_{\text{obs}} = k[\text{HAsc}]^n$$

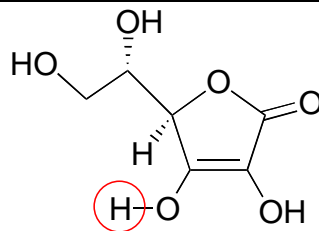
다음 표와 같이 HAsc의 농도를 변화시킨다. ($[\text{H}^+] = 0.0600 \text{ mol dm}^{-3}$ 로 고정)

[HAsc]을 x축으로 k_{obs} 를 y축으로 그림을 그리면 y절편이 0인 직선이 나온다. 이는 HAsc 에 대한 반응이 1차 반응임을 의미한다.

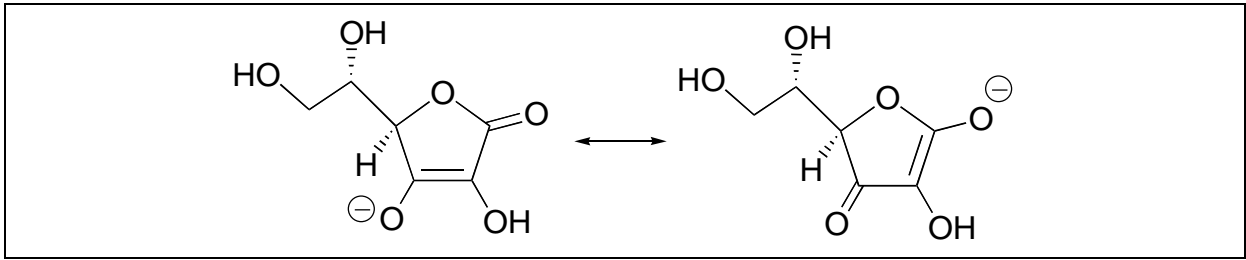
Run (all have 0.25 mL $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ soln added)	mL H_2O	mL HCl	mL HAsc	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
1	0.75	1.50	0.50	0.00899
2	1.00	1.50	0.25	0.00444
3	1.00	1.50	0.25	0.00441
4	0.50	1.50	0.75	0.01333



d)



아스코르빈산은 바이닐 위치의 카복시산인데, 표시된 수소가 이온화되어 짝염기를 형성하는데 공명에 의해 안정화된다.



e)

HAsc와 Asc^- 의 농도의 관계는 HAsc의 이온화 평형식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{[\text{Asc}^-][\text{H}^+]}{[\text{HAsc}]} = K_a$$

$$[\text{Asc}^-] = \frac{K_a[\text{HAsc}]}{[\text{H}^+]}$$

(이 실험에서 $[\text{H}^+] \gg K_a$ 이므로, 대부분의 아스코르빈산은 HAsc 형태로 존재하고, Asc^- 의 농도는 매우 낮다. 따라서 우리는 [HAsc]의 농도는 넣어준 아스코르빈산의 농도와 같다고 가정할 수 있다.) 만일 두 종류의 아스코르빈산이 다른 속도로 반응한다면,

$$k_{\text{obs}} = k_1[\text{HAsc}] + k_2[\text{Asc}^-] = k_1[\text{HAsc}] + \frac{k_2 K_a [\text{HAsc}]}{[\text{H}^+]}$$

$$k_{\text{obs}} = [\text{HAsc}] \left(k_1 + \frac{k_2 K_a}{[\text{H}^+]} \right)$$

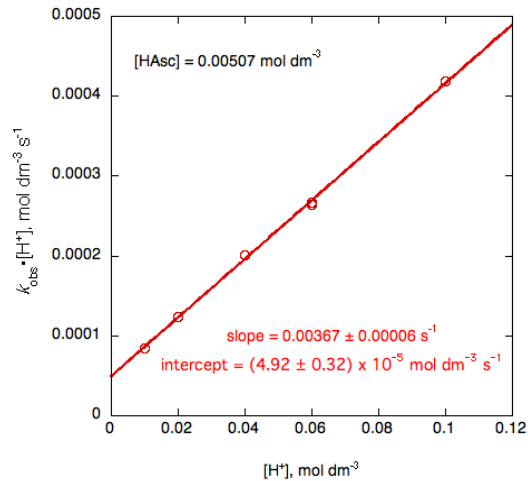
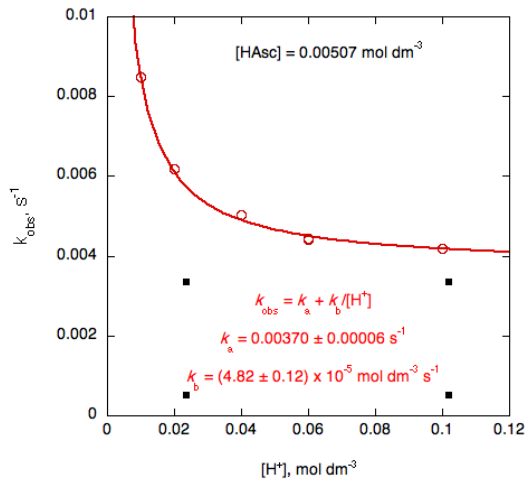
$[\text{H}^+]$ 를 곱하면 다음 관계식을 얻을 수 있다.:

$$k_{\text{obs}}[\text{H}^+] = [\text{HAsc}](k_1[\text{H}^+] + k_2 K_a)$$

동일한 [HAsc]에서 실험을 수행한 결과를 분석하면 반응 속도는 위 식에 나타난 바와 같이 $[\text{H}^+]$ 에 의존하게 된다.

Run (all have 0.25 mL $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)	mL H_2O	mL HCl	mL HAsc	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$

soln added)				
2	1.00	1.50	0.25	0.00444
3	1.00	1.50	0.25	0.00441
5	1.50	1.00	0.25	0.00503
6	2.00	0.50	0.25	0.00618
7	2.25	0.25	0.25	0.00848
8	0.00	2.50	0.25	0.00418



다음 직선 함수를 이용하여 k_1 , k_2 를 얻을 수 있다.

$$0.00367 \text{ s}^{-1} = k_1[\text{HAsc}]$$

$$k_1 = 0.724 \pm 0.012 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

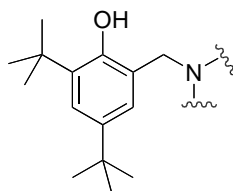
$$4.92 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} = k_2 K_a [\text{HAsc}]$$

$$k_2 = 123 \pm 8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$k_2/k_1 = 170$ 이므로, 헥사시아노철 이온에 의해 Asc^- 는 HAsc 보다 170배 쉽게 산화된다.

문제 33. Mannich Base 합성: Mannich 반응 추리

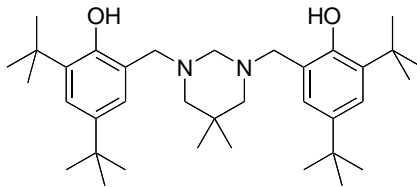
높은 온도에서의 스펙트럼을 먼저 고려해보기로 한다. 두 개의 방향족 피크가 있고 (δ 6.8 and 7.2 ppm) ~10 ppm의 낮은 필드에서 같은 크기의 피크가 있다, 두 개의 방향족 수소와 (OH 작용기의 *ortho* 위치에 있는 수소가 $\text{CH}_2\text{NRR}'$ 작용기와 치환되어 있기 때문) 페놀의 OH에 의한 것이다 (아민과의 분자내 수소결합에 의해 낮은 필드로 떨어졌다). 이러한 데이터는 아래의 구조 부분에 해당한다:



두 개의 *tert*-부틸 단일선(δ 1.3 and 1.4 ppm에서 관찰됨)과 벤질 CH_2 양성자들 (방향족 피크보다 두 배의 크기로, δ 3.6 ppm에서 관찰됨). 몇 개의 히드록시벤질 작용기가 아민에 첨가되었는지를 확인하기 위하여 δ 1.0 ppm에 나타나는 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 피크를 고려하면; it has an integral of 6H 디아민 구조체 하나당 6H 피크를 갖게 된다. 이 피크는 δ 3.6 ppm에 나타나는 벤질 피크의 1.5배가 되는 크기를 갖는다. 이것은 두 개의 히드록시벤질 작용기가 존재한다는 것을 의미한다. The presence of only a single peak for the $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ 에 해당하는 단일선 피크만 존재한다는 것은 (δ 2.2 ppm) 분자 구조가 대칭이라는 것을 의미한다, 즉, 한 개의 아민이 두 번 반응에 참여한 것이 아니라, 두 개의 아민이 각각 Mannich 반응에 참여했음을 보여주는 것이다.

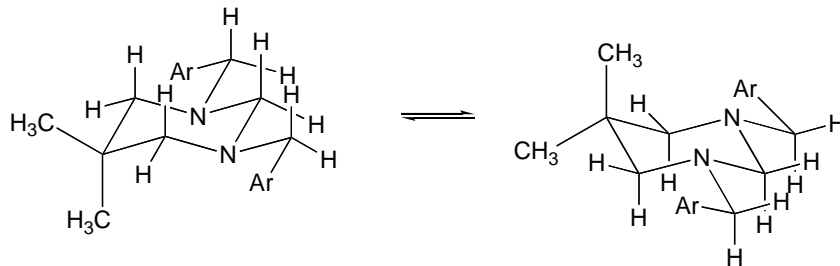
설명이 안된 피크는 δ 3.2 ppm의 피크이다 (2H). 언뜻 NH 수소들로 생각할 수 있을 것이다. 하지만 낮은 온도에서의 스펙트럼을 고려하면: 모든 지방족 피크는 (*tert*-부틸 피크는 예외) -40 °C의 온도에서 갈라져서 쌍을 이루는 피크로 나타난다. 확대된 부분에서 보면 δ 3.6 ppm의 피크는 이중선으로 갈라진다 ($J = 14$ Hz) δ 3.36와 3.96에서

나타남; δ 3.2 ppm의 피크는 이중선으로 갈라진다 ($J = 8$ Hz), δ 2.55 와 4.07에서 나타남; and the peak at δ 2.2 ppm 피크도 이중선으로 갈라진다 ($J = 11$ Hz) at δ 1.74 and 2.65. (+55 °C 에서 δ 1.0의 단일선도 δ 0.81 and 1.13 ppm에서의 두 단일선으로 갈라진다) 모든 이중선은 짝지움 상수가 HCH' 짝지움에 해당하는 geminal 2J 값에 합당하게 나타난다. 반면에, NH 양성자들은 이중선 쌍으로 갈라질 수가 없다. 이러한 점에서 두 개의 질소 원자에 연결된 CH_2 그룹이 존재함이 분명하다 (디아민과 포름알데히드와 축합되어 얻어짐):



b)

분자의 중심에 있는 6환 고리는 chair 구조를 갖게 된다. 낮은 온도에서, axial 메틸과 equatorial 메틸, 그리고 메틸렌 수소들은 구분되어 나타난다 (이 구조는 거울면을 가지게 되고, 두 부분은 서로 같게 된다). 두 개의 벤질 양성자는 서로 대칭에 관계되어 있지 않기 때문에 두 양성자는 서로 다르다 (부분입체이성질체). 메틸렌 위치의 두 개의 수소는 서로 다른 화학적 환경에 있어 짝지움 현상이 일어나게 되어 이중선 쌍이 나타나게 된다



온도가 오르면, 구조는 서로 chair-to-chair 구조간의 변형이 일어나게 되고 이러한 경우 axial 위치와 equatorial 위치간의 상호 변환이 일어나게 된다. (예외적으로

질소의 치환체는 질소원자에서의 반전이 아주 빠르기 때문에 벤질 그룹은 equatorial 위치에 있게 된다) 이러한 현상으로 axial 그리고 equatorial 수소, 메틸기, 벤질 양성자들이 모두 상호 변환된다. 이러한 과정이 빠르게 진행된다면, 이 피크들의 쌍은 시간적으로 평균화된 단일선으로 화학적 이동(chemical shift)을 보여주게 된다. +55 °C 에서 이러한 모습을 보여준다. 방향족에 있는 OH나 *tert*-부틸기의 양성자들은 이러한 변환에 따라 변하지 않는다. 결국 이러한 피크들은 온도에 전혀 영향을 받지 않는다. (높은 온도에서 OH 피크가 높은 자장으로 옮겨지는 것은 온도가 증가함에 따라 수소결합이 감소되는 때문이다)

c)

한계시약은 디아민이다, $0.35 \text{ g} = 3.4 \times 10^{-3} \text{ mol}$. 이론적 수득량은 ($\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_2$, FW = $550.87 \text{ g mol}^{-1}$) 1.89 g 이다. 일반적인 수득량은 0.46 g이다, 24%.

d)

mp = 231–234 °C. R_f (silica gel, 3:1 헥산:에틸 아세테이트) = 0.61.