

예비문제

45 회 국제화학올림피아드 (IChO-2013)

Chemistry Department
Moscow State University
Russian Federation

- ✓ 편집인: Vadim Eremin, Alexander Gladilin
- ✓ E-mail: vadim@educ.chem.msu.ru
alexander.gladilin@simeon.ru
- ✓ 발간일: 2013 년 1 월 31 일

출제자

Moscow State University, Chemistry Department

A. Bacheva
M. Beklemishev
A. Belov
A. Bendrishev
A. Berkovich
E. Budynina
A. Drozdov
V. Eremin
A. Garmash
A. Gladilin
Eu. Karpushkin
E. Lukovskaya
A. Majuga
V. Terenin
I. Trushkov
S. Vatsadze
A. Zhirnov

Bashkirian Medical State University

B. Garifullin

National Polytechnic Institute, Toulouse, France

D. Kandaskalov

Kazan' Federal University, A.Butlerov Institute of Chemistry

I. Sedov

목차

상수, 공식, 방정식	5
고급 난이도 분야	6
이론문제	
문제 1. 산화 흑연	7
문제 2. 광합성의 효율	10
문제 3. 전이 금속의 아민 착물	12
문제 4. 무기 화합물의 제조	13
문제 5. 무기 사슬과 고리	15
문제 6. 전이 금속 화합물	16
문제 7. 단순 화학평형	18
문제 8. 황산 구리와 그 수화물	20
문제 9. TOF 와 TON	22
문제 10. 반응 속도론 퍼즐	27
문제 11. 블랙 박스	29
문제 12. 스티렌의 염소화반응	30
문제 13. 밀도가 높고 뜨거운 얼음	32
문제 14. 광합성에서의 산화환원 반응	34
문제 15. 무기 이온 결정을 위한 착물 반응	37
문제 16. Malaprade 반응	39
문제 17. 크롬그린 분석	40
문제 18. 페놀의 화학	42
문제 19. 크리산테믹산	44
문제 20. 헤테로고리 화합물	47
문제 21. 사이클로뷰테인	50
문제 22. 단백질 번역 - 서론	52
문제 23. Intriguing translation	56
문제 24. 희귀한 아미노산: 새로운 성질의 탐색	60
문제 25. 클로스트리디움 세균 대사의 특징	63

문제 26.	착물 생성 반응 분석	66
문제 27.	무기 고분자: 폴리인산염(polyphosphate)과 폴리실리콘	70

실험문제

문제 28.	착물화법 적정을 이용한 구리와 아연 함량 결정	72
문제 29.	질산암모늄과 질산 함량 결정을 위한 전기전도도 적정	77
문제 30.	전위차 적정법을 이용한 방화재 분석	81
문제 31.	탄소-질소 이중결합 형성	85
문제 32.	포도당의 오사존 형성 반응	90
문제 33.	아세톤 보호기	94
문제 34.	점성도 측정을 이용한 분자량 결정	101
문제 35.	고분자 용액의 협동 상호작용	106

상수, 공식 및 방정식

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

기체 상수: $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

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

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

파라데이 상수: $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

표준 압력: $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

섭씨 0 도 = 273.15 K

1 나노미터 (nm) = 10^{-9} m

1 전자볼트 (eV) = $1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 96485 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

파장이 λ 인 광양자의 에너지: $E = hc / \lambda$

광자 1몰의 에너지: $E = hcN_A / \lambda$

깁스 에너지: $G = H - TS$

평형상수, 표준 깁스에너지, 표준 전위의 관계: $K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right)$

“상전이”에서의 클라페이론 방정식: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$

기체를 포함하는 “상전이”에서의 클라우시우스-클라페이론 방정식: $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$

반응 농도와 깁스에너지 변화와의 관계: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c_{\text{prod}}}{c_{\text{reag}}}$

전극 전위와 농도와의 관계: $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$

고급 난이도 분야

이론

1. 간단한 상전이 도표, 클라페이론 (Clapeyron) 및 클라우시우스-클라페이론 (Clausius-Clapeyron) 방정식, 삼중점
2. 정상상태 (steady-state) 와 유사-평형상태 (quasi-equilibrium) 를 가정한 복잡한 반응의 분석, 촉매 반응 메커니즘, 복잡한 반응에서의 반응 차수 결정
3. 평형상수-표준 깃스에너지-표준 전위의 관계; 등온에서 깃스에너지-반응혼합물 조성 (composition) 의 관계
4. 펩티드 및 단백질의 생합성: 번역, 유전자 코드, 일반 아미노산 (canonical amino acids), mRNA 및 tRNA, 코돈-안티코돈 상호작용, 아미노아실 tRNA 합성효소
5. 고리가 1 개인 6 각형 이하의 탄소고리 및 헤테로고리 화합물의 반응
6. 하이드록실, 케톤, 알데히드 작용기의 산화-환원 반응

실험

1. 전기전도도 (문제 29 번, 77 쪽)
2. 점성도 (문제 34 번, 101 쪽)

규정에 분명하게 언급되어 있지는 않지만 학생들이 기본적인 합성기술 (감압 여과, 침전물 건조, 녹는점 측정, 혼합되지 않는 용매의 추출 등) 에 익숙하다고 생각한다.

이론문제

문제 1. 산화 흑연(Graphite oxide)

산화 흑연(GO)은 흑연을 강산화제로 처리하여 얻는 화합물이다. GO 탄소의 벌집층(그림 1a)은 여러 형태의 산소를 포함하는 작용기로 장식되어 있다. GO의 알짜 분자식은 CO_xH_y 이며, 이 때 x 와 y 는 산화 방법에 의존한다. 최근에 GO는 독특한 전기적 성질을 가져 가장 유명한 2차원 탄소 나노재료인 그래핀의 유망한 선구 물질로서 주목을 받고 있다. 산화 흑연을 박리(exfoliation)하면 원자수준으로 얇은 산화 그래핀 박판(그림 1b)가 생성된다. 이 산화 그래핀을 환원하면 그래핀이 만들어진다.

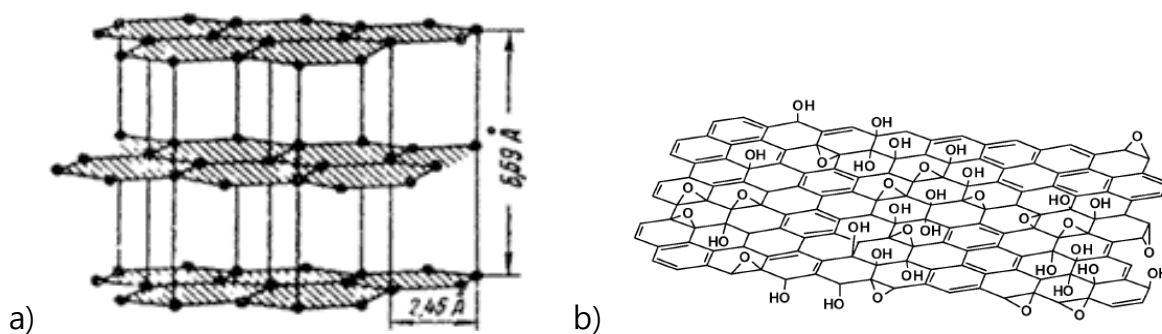


그림 1. a) 흑연의 결정 격자. GO는 흑연 층 구조를 유지하고 있으나 층간 공간이 거의 2배 크며, (그림의 6.69 Å 대신 ~12 Å) 일부 탄소 원자가 산화되어 있다. b) GO 결정 격자의 단일 층. 작용기를 포함하는 여러 종류의 산소가 나타나 있다. 작용기의 절대적, 상대적 수는 특정 합성 방법에 따라 달라진다.

1. 흑연에 비하여 GO가 더 좋은 그래핀 전구 물질인 이유를 두 가지 적으시오. 그래핀의 전구 물질로서 GO의 가장 심각한 단점은 무엇이라고 생각하는가?

2. 가장 단순한 GO 박판 모델(Hoffman 모델)이 그림 2a 에 제시되어 있다. 흑연을 산화시킨 결과로 탄소 평면에 단지 한 종류의 작용기, 즉 (-O-)만이 형성된다고 가정하자. 만약 25%의 GO 가 sp^2 혼성화를 유지하고 있다면, GO 의 알짜 식 CO_x 의 X 를 계산하시오. Hoffman 모델에서 X의 최대값은 얼마인가?

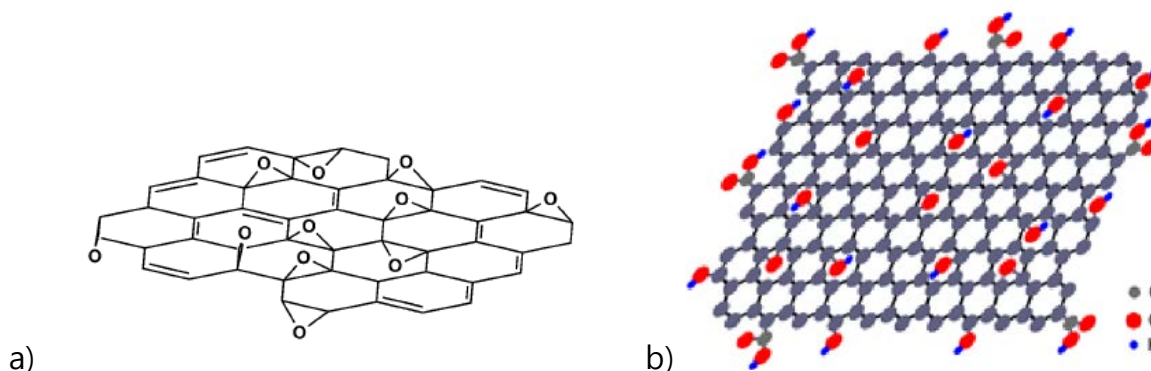


그림 2. (a) GO 박막의 Hoffman 구조 모델/ (b) Lerf-Klinowski 모델

3. GO 단일층(Lerf-Klinowski 모델)의 최신 모델이 그림 2b 에 제시되어 있다. 그림에 나온 4 가지 작용기의 이름을 쓰시오.

4. GO 격자의 모든 박막이 the Lerf-Klinowski 모델에서 예측한 대로 보인다고 하자.(그림 2b) 재료의 알짜 식이 $CH_{0.22}O_{0.46}$ 이다. 산화되지 않은 탄소 원자의 양을 %로 예측하시오. 상한값과 하한값을 쓰시오.(육각형에 있는 탄소 원자들만 고려하시오.)

5. GO 는 GO 박막 사이에 물을 흡수한다. 이것은 이 재료의 가장 중요한 성질 중의 하나이다. 물 분자와 작용기(그림 3) 사이에 수소 결합의 결과로 흡수가 일어난다. GO 의 알짜 식 $CH_{0.22}O_{0.46}$ 이라고 하자. 이 경우에 탄소 원자 당 흡수할 수 있는 물 분자의 최대 양은 얼마인가? 해당하는 GO 수화물의 알짜 식은 무엇인가? Lerf-Klinowski 의 모델을 사용하시오.

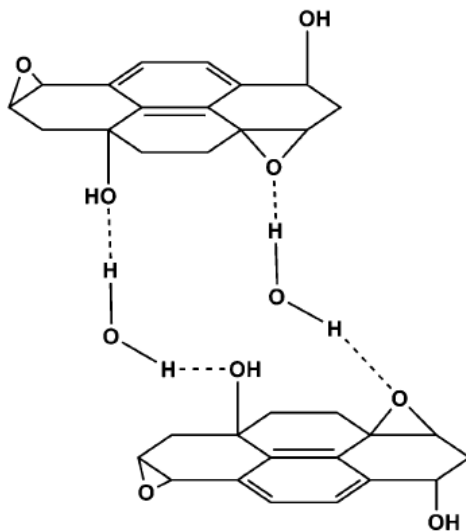
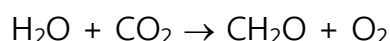


그림 3. GO의 산소 작용기와 물 사이에 형성된 수소 결합에 관하여 제안된 네트워크

문제 2. 광합성의 효율 (Efficiency of photosynthesis)

광합성은 빛 에너지를 전환하는 효과적인 방법이다. 이 문제에서는 광합성의 효율을 다양한 관점에서 확인해보자. 녹색 식물에서 일어나는 다음과 같은 화학 반응식을 고려해 보자.



여기서 CH_2O 는 생성된 탄수화물이다. 글루코스가 광합성의 주요 유기 생성물은 아니지만, CH_2O 를 1/6(글루코스)로써 생각하는 것이 일반적이다. 아래에 주어진 정보들을 이용하여, 질문에 답하시오.

1. 위 반응의 298 K 온도에서 표준 엔탈피와 표준 깃스 에너지를 계산하시오. 이 반응은 빛 에너지에 의해서만 일어날 수 있다고 가정하고, 한 개의 산소 분자를 생성하는데 필요한 광자의 최소 개수를 계산하시오.
2. 표준 깃스 에너지는 모든 기체의 부분압이 1 bar (표준 부분압)일 경우에 해당한다. 대기에서 산소의 평균 부분압은 0.21 bar 이고 이산화탄소의 평균 부분압은 $3 \cdot 10^{-4}$ bar 이다. 이러한 조건에서 위 반응의 깃스 에너지를 계산하시오 (온도 298 K).
3. 녹색 식물이 한 개의 산소 분자를 내어 놓는데 적어도 10 개의 광자가 필요하다. 흡수한 빛 에너지의 몇 퍼센트가 깃스 에너지 형태로 저장되는가? 이 퍼센트를 태양 에너지 전환 효율로 생각할 수 있다.

4. 흡수된 광자의 수, 생성된 생물량 (biomass, kg 으로)과 산소 (25 °C, 1 atm 에서 m^3 단위로)의 양을 계산하시오.

- a) 모스크바에서 10 일간의 IChO 기간동안;
- b) MSU 캠퍼스에서 이론 시험 기간 (5 시간) 동안;

5. 전체 면적에 흡수된 빛 에너지의 몇 퍼센트가 화학 에너지로 전환되는지 계산하시오.

- a) 모스크바;
- b) MSU;

이것은 광합성 효율을 측정하는 또 다른 방법이다.

필요한 정보:

평균적으로 (24 시간 동안) 여름에 모스크바 지역에서 흡수되는 태양에너지 - 150 $W \cdot m^{-2}$;

모스크바 면적- 1070 km^2 , 녹색 식물 영역의 비율 - 18%;

MSU 캠퍼스 면적- 1.7 km^2 , 녹색 식물 영역의 비율- 54%;

녹색 식물은 주어진 태양에너지의 약 ~10%를 사용한다. (평균 빛의 파장은 680 nm)

물질	$H_2O(l)$	$CO_2(g)$	$O_2(g)$	$C_6H_{12}O_6(s)$
표준 연소 엔탈피, $\Delta_c H_{298}^\circ$, $kJ \cdot mol^{-1}$	-	-	-	-2805
표준 엔트로피, S_{298}° , $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	70.0	213.8	205.2	209.2

문제 3. 전이 금속의 아민 착물

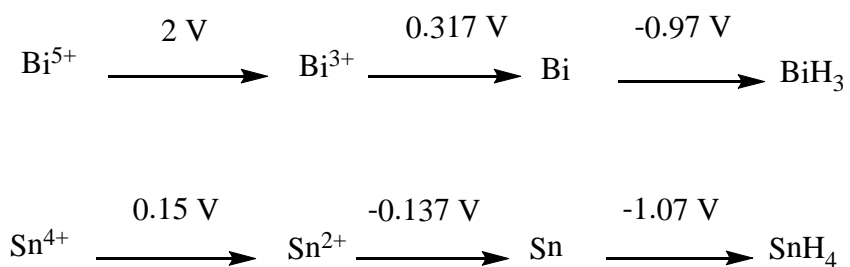
1. 크로뮴(+3) 아민 착물의 합성은 일반적으로 즉석에서(in situ) 바로 준비한 크로뮴(+2) 염 용액으로부터 출발한다. 이 금속 크롬을 사용하는 용액은 어떻게 만들 수 있을까? 조건을 명시하시오.
2. 크로뮴(+2) 염 용액에 암모니아 용액과 고체 염화 암모늄을 첨가한다. 그 다음, 공기를 용액에 흘려준다. 28.75 질량%의 N 을 함유하는 붉은색 침전이 형성된다. 침전의 조성을 결정하고, 반응식을 쓰시오.
3. 같은 생성물을 얻기 위하여 산소 대신 어떤 산화제를 사용할 수 있을까? 제안하는 산화제에 대한 이유를 쓰시오.
4. 위에 설명한 실험을 산소 없는 비활성(inert) 환경에서 수행한다면 어떤 생성물이 형성될까? 반응식을 쓰시오.
5. 크로뮴(+3) 염의 용액으로부터 물과 암모니아 작용으로 크로뮴(+3)의 아민 착물이 만들어질 수 없는 이유를 설명하시오.
6. 산성 수용액에 대한 안정성이 증가하는 순서대로, 철(+2), 크로뮴(+3), 루테튬(+2)의 헥사아민 착물들을 배열하시오. 그렇게 답한 이유를 설명하시오.
7. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 의 경우에 가수분해 속도는 산을 첨가할수록 증가한다. 메커니즘을 제안하고 속도식을 유도하시오.

문제 4. 무기 화합물의 제조

물질 X 를 다음 방법으로 만들어 왔다. 황산 구리(II) 이수화물 (약 10 g)을 증류수(80 cm³)와 진한 황산(4 cm³)의 혼합 용액에 녹인다. 이 용액을 분석 등급의 금속 주석(10 g)과 함께 용액이 무색이 될 때까지 끓이면, 석출되는 구리는 주석의 회색 코팅으로 덮이게 된다. 결과적으로 생긴 용액을 거른 다음, 생성물이 완전히 침전될 때까지 암모니아-물 용액을 가한다. 이것을 거르고 암모니아 냄새가 나지 않을 때까지 물로 씻는다. 얻은 침전을 소량씩 질산 용액에 계속 저으면서 첨가하여 포화용액이 되게 한다. 현탁액(suspension)을 2 분간 끓인 후 따뜻하게 단열된 플라스크 속으로 걸러내고 천천히 식힌다. 1.05 g 의 결정성 생성물 X 을 얻는다. X 를 갑자기 가열하면 17.49%의 질량 손실과 함께 분해한다. 형성되는 찌꺼기는 일반 주석 미네랄과 동일한 이성분 화합물이다. 휘발성 분해 생성물을 1.00 g 의 무수(anhydrous) 황산 구리(II) 위로 통과시키면 그 질량이 6.9% 증가한다.

1. X 의 조성을 결정하시오.
2. 실험 방법을 설명하는데 어떤 중요한 지시가 빠졌는가?
3. X 에 들어 있는 모든 금속 원자들이 동일하다는 것을 고려하여 X 에 있는 양이온의 구조를 예측하시오.
4. X 의 용액에 산이나 염기를 첨가하면 어떤 입자가 형성되는가?

5. 1 M HCl 에 삼염화 비스무트를 녹인 1 M 용액을 1 M 염화 주석 용액에 첨가하면 무슨 일이 일어날까? 반응의 평형 상수를 계산하시오. 아래의 라티머(Latimer) 도표로부터 필요한 자료를 찾아 사용하시오.



문제 5. 무기 사슬과 고리

1. -30°C 에서 싸이오닐 클로라이드(thionyl chloride)과 소듐 아자이드(sodium azide)의 반응으로 36.4 질량 %의 염소를 포함하는 무색 결정 X 이 얻어진다. 이 결정은 고리형 삼합체로 구성되어 있다. X의 조성을 찾고 반응식을 완성하시오.
2. X의 두 입체이성질체를 그리시오.
3. X와 플루오르화 안티모니(III) 간의 반응으로 무색 액체 Y가 만들어진다. 1.00 g의 Y를 과량의 아세트산 바륨 수용액에 첨가하면 3.96 g의 질량을 가진 침전이 얻어진다. Y의 화학식을 결정하고, 그 구조를 그리고, 반응식을 쓰시오.
4. Y는 메틸아민과 같은 전형적인 친핵체와 치환 반응을 한다. Y와 과량의 메틸아민 간의 반응에서 무슨 생성물이 형성되는가? 그 구조를 그리시오.
5. Y와 등전자 구조를 가진 두 개의 분자나 이온 예를 들고, 그 구조들을 그리시오.
6. Y와 등전자 구조를 가진 물질 중의 하나는 미량의 물이 존재하면 고분자 Z로 변한다. 1.00 g의 Z를 물에 녹인 후 그 용액을 과량의 아세트산 바륨 용액에 첨가하면 2.91 g의 질량을 가진 침전이 형성된다. Z의 화학식을 결정하고 그 구조를 그리시오.

문제 6. 전이 금속 화합물

전이 금속 X의 몇 가지 화합물들의 합성 방법이 다음과 같이 주어져 있다.

“50 mL의 28% 수산화 소듐에 2 g의 매우 고운 가루 **A**를 넣은 용액을 아주 급게 같은 $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 이 든 작은 삼각 플라스크에서 뿜는다; 플라스크는 얼음 중탕에 세워놓는다. 얼은 파란색 결정 슬러리가 얻어질 때까지 뿜는 것을 약 10 분간 계속한다. 그런 다음 혼합물을 얼음으로 식힌 유리 필터에 진공 하에서 옮기고 0°C 에서 28%의 수산화 소듐 용액으로 깨끗하게 씻는다. 젖은 것을 갓 준비한 점토의 얇은 층 위에 재빠르게 펴고 0°C 의 진공 데시케이터에 보관한다.(건조제는 넣지 않는다.) 이 모든 준비 절차는 실리케이트나 알루미늄에 의해 오염되지 않도록 디자인되어야 한다. H_2O 와 CO_2 가 없는 한, 생성물 **B**는 잘 결정화된 하늘색 막대형으로 0°C 에서 안정하게 존재한다. 50%의 수산화 포타슘에 있는 **B** 용액은 가열이나 뭉힘에 의해 풀빛 녹색으로 변하며, 동시에 **C**가 침전된다.

순수한 형태에서 염인 **D**는 **B**의 주요 구성 물질인데, 다음 방법에 따라 만든다: «NaOH를 400°C 의 은도가니에서 가열하여 완전히 무수화한(수분을 없앤) 다음, Na:**X**의 몰비율이 3:1이 되도록 **C**와 섞는다. 은도가니에서 혼합물을 800°C 로 가열하면서 산소 흐름 속에서 5시간을 둔다. 형성된 생성물 **D**를 상온에서 빠르게 식힌다». 염 **D**는 CO_2 에 비활성인 검은 녹색 화합물이다.

50 mL의 물에 30 g의 KOH를 녹인 용액을 준비한다; 10 g의 **A**를 더한 다음, 순수한 녹색 용액이 얻어질 때까지 열린 250 mL의 삼각 플라스크에서 혼합물을 끓인다. 증발로 잃게 된 물이 대체되고 플라스크를 물에 넣는다. 침전된 검은 녹색의

결정은 자외선 광택을 나타내는데, 이를 파이렉스 유리 필터로 거른 다음 1 M 수산화
포타슘 용액으로 씻고(빠른 뽑아내기) P_2O_5 위에서 건조시킨다. 형성된 화합물 E 는
물은 KOH 에 용해시켜 재결정하고 진공에서 건조시킨다”.

1. 원소 **X** 를 결정하고 다음 자료를 이용하여 **A-E** 의 분자식을 구하시오: a) B 에서
Na 의 무게 함량은 18.1%; b) **A, B, C, D, E** 에서 원소 X 의 무게 함량은 34.8, 13.3, 63.2,
29.3, 27.9% 이다.
2. 반응식들을 쓰시오.

문제 7. 단순 화학평형 (Simple equilibrium)

기체 물질 A_2 와 B_2 가 몰수 비 2:1로 온도 T_1 의 닫힌 용기에 혼합되어 있다. $A_2(g) + B_2(g) = 2AB(g)$ 반응이 화학 평형에 도달할 때, 이종핵 (heteronuclear) 분자 개수와 동종핵 (homonuclear) 분자 개수가 서로 같다.

1. 위 반응의 화학 평형 상수 K_1 을 계산하시오.
2. T_1 온도에서 1:1의 비율로 혼합된 경우, 평형상태에서 이종핵 분자수와 동종핵 분자수 비율을 계산하시오.

$A_2 : B_2 = 2 : 1$ 의 비율로 섞인 혼합물이 평형 상태에 도달한 뒤 가열되었더니, 화학 평형 상수(K_2)가 $K_2 = K_1 / 2$ 의 관계식을 만족한다.

3. 온도 T_1 의 평형 상태와 같은 양의 A_2 와 AB 를 유지하기 위해 추가해 주어야 하는 B_2 의 양을 구하시오. 초기 양에 대한 퍼센트로 답하시오.

반응 수율 $\eta = n_{\text{eq}}(AB) / n_{\text{max}}(AB)$ 를 고정된 온도에서 초기 몰수비 $A_2 : B_2 = x : 1$ 의 함수로 생각하자 (n_{max} 는 화학 반응식으로 계산된 최대 양이다). 정확한 화학 평형 계산 없이 아래의 질문에 정성적으로 답하시오.

4. 수율이 극값 (최소 또는 최대) 이 될 때의 x 를 구하시오.
5. 다음의 경우 수율은 얼마인가: A) $x \rightarrow \infty$; B) $x \rightarrow 0$?
6. $\eta(x)$ 의 그래프를 그리시오.

전체 압력이 고정된 경우 변수 비율 $A_2 : B_2 = x : 1$ 을 고려하시오.

5. 평형상태에서 AB의 양이 최대가 되는 x 값을 구하시오.

문제 8. 황산 구리와 그 수화물 (Copper sulfate and its hydrates)

영국의 예술가 Roger Hiorn 는 아파트를 과포화 황산구리 수용액으로 완전히 채웠다. 수용액을 제거하였더니 푸른색 결정이 벽, 마루와 천정에 남아 있었다.



1. 이 결정의 화학식을 적으시오.
2. 이 아파트의 습도는 매우 낮은 수준에서 유지된다. Clausius-Clapeyron 식을 이용하여, 습도가 35% (같은 온도에서 물의 포화 증기압)가 되는 온도를 계산하시오.

황산 구리는 실험실에서 건조제로 자주 사용되며, 예를 들면, 무수 에탄올을 얻기 위해 사용된다.

3. 수성 에탄올 (aqueous ethanol)를 정류하면 95.5 wt.%보다 높은 농도의 에탄올을 얻을 수 없다. 그 이유를 다음의 보기에서 고르시오.
 - a) 물과 에탄올의 증기압이 같다
 - b) 기체상과 액체상의 에탄올 몰분율이 서로 같다
 - c) 물은 에탄올과 안정한 복합체를 형성한다
 - d) 에탄올이 공기중의 물 분자를 흡수한다

수성 에탄올에서 물을 추가적으로 제거하기 위해서, 무수 황산 구리를 더한다. 이 액체를 다른 용기에 옮겨 붓고, 새로운 무수 황산 구리를 더한다. 이러한 과정을 황산 구리의 색깔이 푸른색으로 변하지 않을 때까지 2-3 번 반복한다. 그리고 나서 에탄올을 거른 뒤 증류한다.

4. 이러한 방법으로 상온에서 얻을 수 있는 잔존 물의 최소량은 얼마인가? (질량 퍼센트로 답하시오)

두 화학자가 잔존 물의 양을 낮추기 위해서 위 과정이 어떤 온도에서 수행되어야 하는지를 (높은 온도인지 낮은 온도인지) 논쟁하였다.

5. 위 과정이 0 °C 와 40 °C 에서 수행되었을 때, 잔존 물의 최소량을 계산하시오.

필요한 정보. 묽은 에탄올 수용액 위 물의 증기압은 $p = p_{\text{sat}} \gamma x$ 로 주어진다. 여기서 p_{sat} 물의 포화 증기압이고, x 는 수용액의 물의 몰분율이며, γ 는 물의 활성도계수이다. 활성도 계수는 온도에 크게 영향을 받지 않고, 2.45 의 값을 지닌다고 가정할 수 있다.

	$\Delta_f H_{298}^\circ / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$p_{\text{sat}} / \text{Pa at 298K}$
$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-2277.4	1047
$\text{CuSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-1688.7	576
$\text{CuSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$	-1084.4	107
CuSO_4	-770.4	
$\text{H}_2\text{O (l)}$	-285.83	3200
$\text{H}_2\text{O (g)}$	-241.83	

문제 9. TOF 와 TON

전환 빈도수 TOF (turnover frequency)와 전환수 TON (turnover number)는 촉매의 두 가지 중요 특성이다. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)에서 정의한 바에 따르면, *TOF*는 단위 시간 당 촉매 자리 당 촉매가 생성물로 변환하는 반응물의 최대 분자 수이다. *TON*은 1몰의 촉매 (또는 촉매 자리)가 비활성화되지 전까지 변환하는 반응물의 몰수 (또는 분자수) 이다. *TON*은 촉매의 안정성(수명)을 나타내고, *TOF*는 촉매의 가장 좋은 효율에 대한 측정값이다. 제일 중요한 것은 *TOF*의 정의에 있는 “최대”라는 단어이다!



러시아어로 TOF와 TON은 두 명의 광대 이름처럼 들린다.

1. *TON*은 단위가 없는 값이다. *TOF*의 단위는 무엇인가? *TON*과 *TOF*의 관계를 유도하십시오
2. 촉매 반응 $A + \text{Cat} \rightarrow B$ 가 닫힌 계에서 일어난다. A와 B는 기체이고 Cat는 고체 촉매이다.
 - (a) 1 cm^2 의 촉매 표면에서 생성되는 B의 양에 대한 시간 의존성이 그림 1a에 주어져 있다. 1 cm^2 의 표면에 10^{15} 개의 촉매 자리가 있다. *TOF*를 예측하십시오.

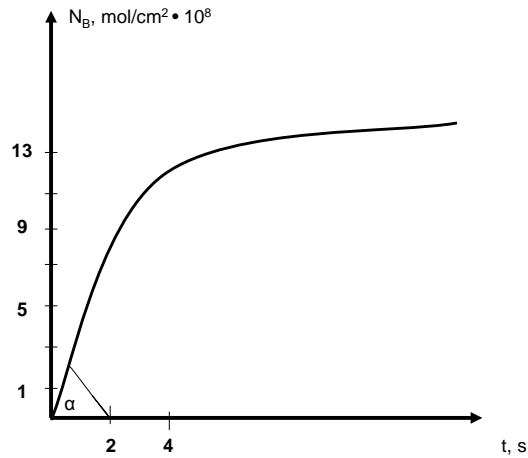


그림 1a. 시간의 함수로 나타낸 생성물의 양 N_B

(b) 1cm^2 의 촉매 표면에 형성된 B의 양에 대한 시간 의존성이 그림 1b에 주어져 있다. 서로 다른 곡선은 반응물 A의 서로 다른 초기 압력에 해당한다. 이들 압력(임의의 단위)은 붉은 색으로 나타나 있다. 1cm^2 의 표면에는 10^{15} 개의 촉매 자리가 있다. 촉매의 *TOF*를 계산하시오. 이 촉매는 40분간 활성을 띠다가 비활성화되었다. *TON*을 예측하시오.

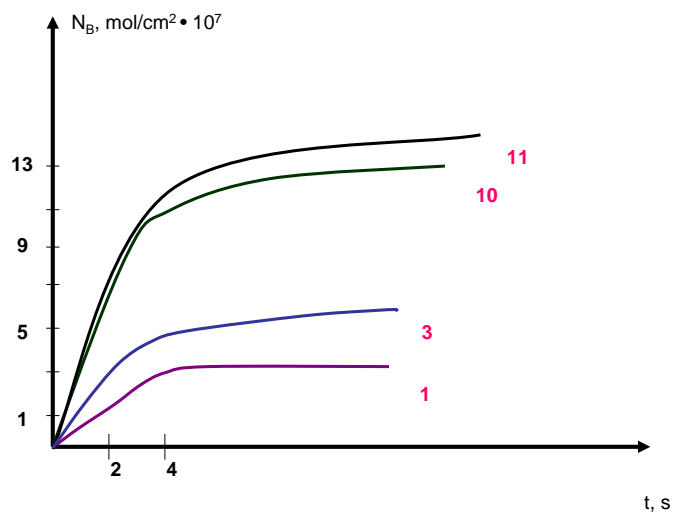


그림 1b. 시간의 함수로 나타낸 생성물의 양 N_B

3. ((a) TOF 는 종종 증착된 촉매의 활동을 설명하는데 사용한다. 증착된 촉매를 만들기 위해서는 비활성 표면에 금속 원자들을 증착해야 한다. 이들 원자가 촉매 자리를 형성한다. 1 cm^2 의 표면에 증착한 금속 원자의 양에 따르는 촉매 반응 1의 속도 의존성이 그림 2a에 나와 있다. TOF 를 계산하라.

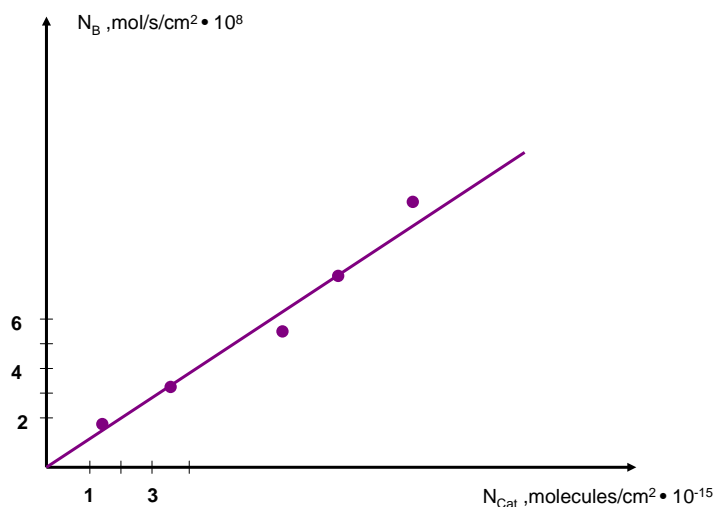


그림 2a. N_{Cat} 에 대한 N_B 의 의존성

(b) 러시아 과학자인 Nikolay I. Kobozev 교수는 N_{Cat} 에 대한 N_B 의 의존성이 훨씬 더 복잡할 수 있다는 것을 보였다. 그림 2b에 제시된 해당 곡선은 최대값을 갖는다! Kobozev의 이론에 따르면 단일 원자보다 n 개의 증착된 원자로 구성된 구조가 촉매 자리를 형성한다. (단위 표면 당 증착된 원자 수)/(단위 표면 당 촉매 자리 수) = n 일 때 촉매 반응의 최대 속도가 관측되었다.

그림 2b에 제시된 자료로부터 촉매 자리를 형성하는 원자수인 n 을 계산하십시오. 그림 2b의 최대 속도 점에 대한 TOF 는 SI 단위계로 주어져 있다.

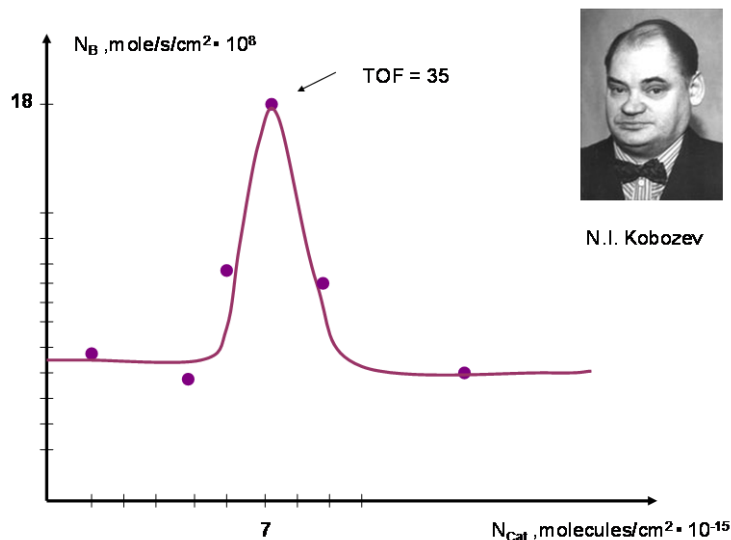
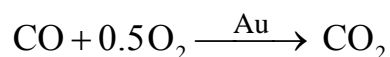


그림 2b. N_{Cat} 에 대한 N_B 의 의존성

4. Mo-TiO_x 지지체에 증착된 Au 원자들은 CO 산화에 대하여 탁월한 촉매 활성을 나타낸다.



(M. S. Chen and D. W. Goodman, Science, v.306, p.254, 2004).

그림 3a 에 제시된 이중층 원자 구조에 대하여 반응의 최대 속도 r_1 {mol/cm²/s}가 관측되었다. 붉은색과 노란색 구는 Au 원자이다. 단일층 구조(그림 3b)에 대해서는 반응이 4 배 느렸다. 즉, $r_2 = \frac{1}{4} r_1$. 그림 3b 의 단일층(모든 노란색 구형 입자들에 의한 TOF 에 대비하여 그림 3a 의 위층에 있는 Au 원자(모든 붉은색 구형 입자들에 의한 TOF 의 비율을 계산하시오. 전자(붉은색)의 경우에 모든 단일 Au 원자는 하나의 촉매 자리이다.

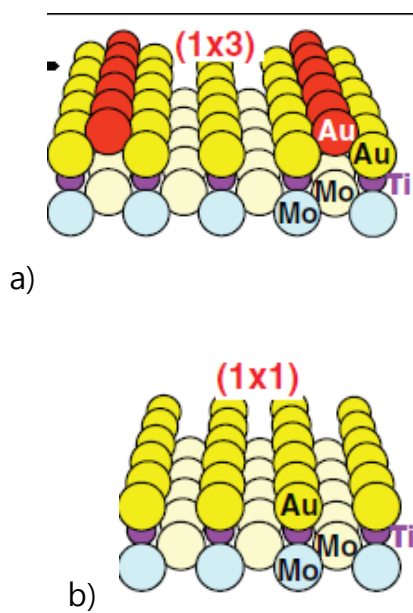


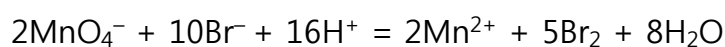
그림 3. Mo-TiO₂ 지지체에 증착된 금 촉매의 구조.

a) 이중층 구조; b) 단일층 구조

문제 10. 반응 속도론 퍼즐(Kinetic puzzles)

아래에 주어진 반응들의 메커니즘을 제안하시오. 제안된 메커니즘이 실험적으로 관찰된 반응 속도 법칙과 일관됨을 증명하시오. 필요하다면 적절한 근사를 사용하시오.

1. 산성 수용액에서 과망간산염을 이용한 브롬화 이온의 산화 반응



- a) 낮은 농도의 Br^- 과 H^+ 에서,

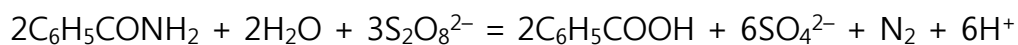
$$r = k c(\text{MnO}_4^-) c^2(\text{Br}^-) c^3(\text{H}^+)$$

- b) 높은 농도의 Br^- 과 H^+ 에서,

$$r = k c(\text{MnO}_4^-) c(\text{Br}^-) c(\text{H}^+)$$

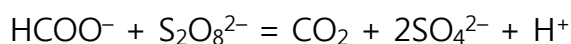
여기서 c 는 반응물의 전체 농도이다. 두 경우 모두에서, $c(\text{MnO}_4^-) \ll c(\text{Br}^-), c(\text{H}^+)$.

2. Ag^+ 이온이 있는 물-아세트산 수용액에서, peroxydisulfate 에 의한 benzamide 의 산화 반응



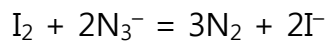
$$r = k[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

- 3 수용액에서 peroxydisulfate 에 의한 포름산염의 산화반응



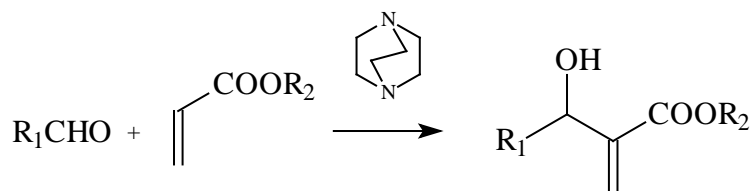
$$r = k[\text{HCOO}^-]^{1/2}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

4. 이황화탄소 용액에서 요오드에 의한 azide 이온의 산화반응



$$r = k[\text{N}_3^-]$$

5. tetrahydrofuran 용액에서 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) 염기가 있는 경우 acryl esters 와 aldehyde 의 축합반응.



$$r = k[\text{aldehyde}]^2[\text{ester}][\text{DABCO}]$$

6. 수용액에서 peroxyacid 의 분해반응



$$r = c^2(\text{RCO}_3\text{H}) \frac{k_1[\text{H}^+]}{(k_2 + [\text{H}^+])^2}$$

여기서 $c(\text{RCO}_3\text{H})$ 는 산의 전체 농도이다. 다음을 고려하여 답하시오: 동위원소로 표지된 $\text{RCO}-^{18}\text{O}-^{18}\text{O}-\text{H}$ 와 그렇지 않은 보통의 $\text{RCO}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 가 혼합된 peroxyacid 가 반응물로 사용되면, 생성되는 산소는 주로 $^{16}\text{O}_2$ 와 $^{18}\text{O}_2$ 이다.

문제 11. 블랙 박스(Black box)

물질 P는 정류 반응기 (constant-flow reactor)에서 물질 X와 Y로부터 합성된다. 정류 반응기는 시약 용액 공급을 위한 두 개의 공급용 배관과 반응의 결과로 얻어진 용액의 배출구 한 개로 구성되어 있다 (모든 용액은 액체상태이다). 정류 반응기의 관리자는 시약의 정류 속도를 뜻대로 조절할 수 있으며, 정류 반응기 내를 주의를 기울여 제어주기 때문에 정류 반응기 내에 물질의 농도는 균일하다. 작동하고 있는 반응기의 매개 변수들이 측정되었으며 아래 표와 같다.

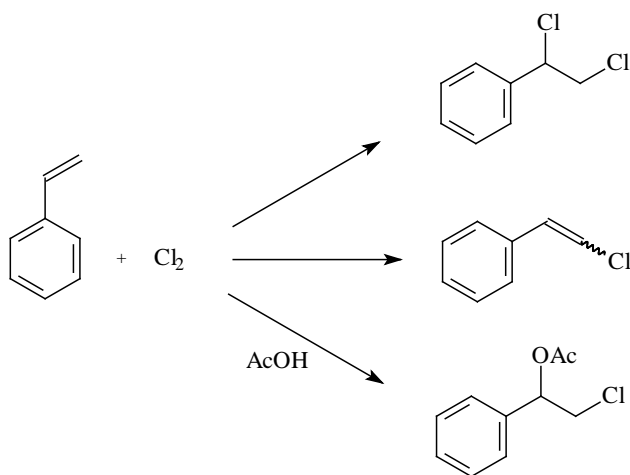
실험 번호	반응물 용액의 입력 유량, m ³ /s		입력 유동 내 반응물의 농도, mol/m ³		출력 유동의 물질의 농도, mol/m ³		
	X	Y	X	Y	X	Y	P
1	0.0100	0.0100	1600	2100	299	48.2	501
2	0.0200	0.0100	1600	2100	732	30.9	335
3	0.0100	0.0200	1600	2100	8.87	351	524
4	0.0200	0.0200	1600	2100	308	66.6	492

위의 데이터를 이용하여, 가능한 한 많은 정보를 이 시스템에 대해서 확보하십시오. 예를 들어, 반응기의 부피, 반응 속도 상수, 반응 차수 등. 만일 반응 차수를 구하였다면, 발견된 반응 속도 법칙과 부합하는 메커니즘을 제안하십시오.

힌트: 반응은 액체상에서 진행되기 때문에, 입력 체적 유량(input volumetric flows)의 총합이 출력 체적 유량(output volumetric flow)과 같다.

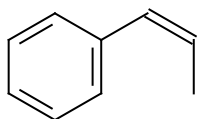
문제 12. 스티렌의 염소화반응

스티렌과 염소(Cl_2)의 첨가반응에서는 흔히 2-클로로스티렌이 함께 생성된다. 어떤 용매에서는 용매가 반응에 참여한 생성물이 관찰되기도 한다. 예를 들면, 스티렌과 염소(Cl_2)의 첨가반응에서 초산 용매를 사용하면 1-아세톡시-2-클로로 유도체가 생성된다. 이 모든 과정을 아래의 그림에 요약하였다.



그리고 각각의 생성물을 형성하는 반응들은 모두 스티렌에 1 차, 염소(Cl_2)에 1 차인 반응속도식을 따른다.

25°C 에서 시스-1-페닐프로핀(cis-1-phenylpropene)의 염소 첨가반응에서 생성물 분포는 아래와 같다

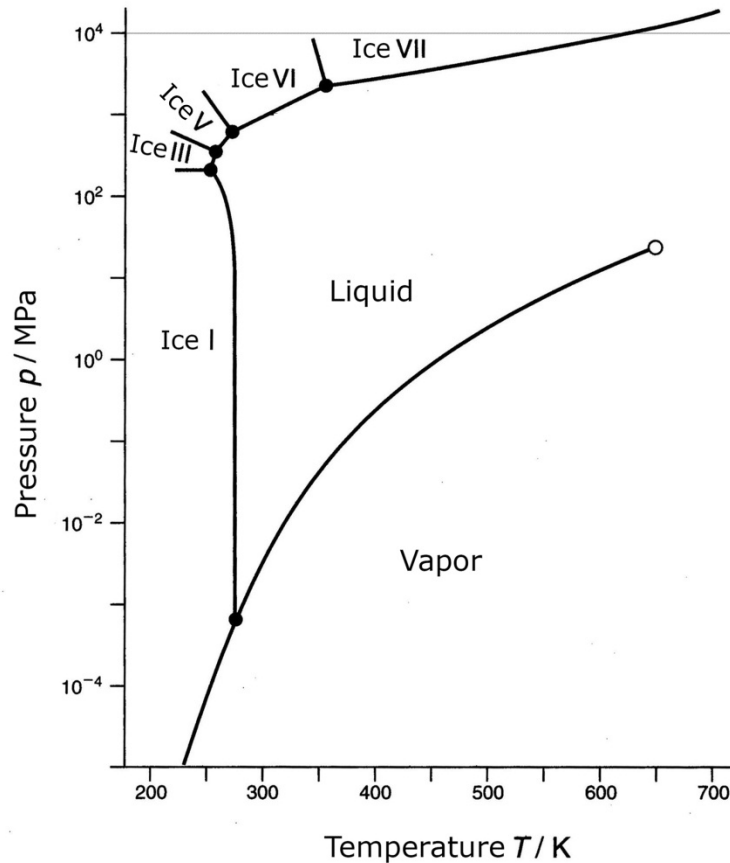


생성물	1,2-dichloro	1-acetoxy-2-chloro	2-chlorostyrene
몰 %	61	30	9

-
1. 25°C 에서 전체 반응의 반응속도상수는 $1.45 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이다. 1,2-다이클로로 생성물, 1-아세톡시-2-클로로 생성물, 그리고 2-클로로스티렌을 형성하는 반응의 반응속도상수를 각각 구하시오.
 2. 위 반응의 생성물들은 크로마토그래피(chromatography)로 분리할 수 있다. 이 때 비키랄성 흡착제를 사용하면 시스-1-페닐프로핀과 염소의 첨가반응에서는 총 6 개의 봉우리(peak)를 관찰할 수 있는데 그 이유를 설명하시오. 또한 키랄성 흡착제를 사용하는 경우에 관찰할 수 있는 최대 봉우리(peak) 숫자를 예측하시오.

문제 13. 밀도가 높고 뜨거운 얼음 (The dense and hot ice)

순물질의 압력-온도 상평형 그림은 여러 평형 상들이 공존하는 조건을 기술한다. 물의 상평형 그림이 아래에 주어졌 있다 (압력은 로그 스케일로 표시되었다).



세미 로그 스케일로 나타낸 물의 상평형 그림

이 상평형 그림과 상변화를 기술하는 열역학 관계식을 이용하여 아래의 질문에 답하여라.

1. 물의 끓는점과 평범한 얼음인 ice I 과 ice V 의 녹는점이 온도에 따라 어떻게 변화하는가? 이를 르 샬리에의 원리를 이용하여 정성적으로 설명하시오.

2. 다음의 온도에서 압력이 10 Pa 로부터 10 GPa 까지 서서히 증가한다면, 수증기에는 어떤 변화가 있는지 기술하시오: a) 250 K, b) 400 K, c) 700 K
3. 물(액체상)이 존재할 수 있는 최저 온도는 물(액체상), ice I 그리고 ice III 의 삼중점에 해당한다. 이 삼중점에서 압력은 210 MPa 이면, 삼중점의 온도를 구하시오.
4. 여러 형태의 얼음이 물(액체상)과 평형상태에서 공존한다. 얼음의 형태와 무관하게 용융열이 모두 같다고 가정하고, 어떤 얼음 형태가 가장 큰 밀도를 가지는지 기술하시오. 그리고 이 얼음의 녹는점을 10 GPa 압력에서 계산하시오.
5. 가장 밀도가 높은 얼음은 입방 결정 구조를 가지며, 단위세포당 두 개의 물 분자가 존재한다. 단위 세포 모서리의 길이는 0.335 nm 이다. 이 얼음의 밀도를 계산하시오.
6. 가장 밀도가 높은 얼음의 용융 엔탈피를 구하시오.

필요한 정보:

평범한 얼음과 물의 밀도: 0.917 and 1.000 g/cm³;

평범한 얼음의 용융 엔탈피: +6010 J/mol;

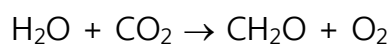
삼중점 «물(액체상) – 얼음 VI – 얼음 VII»: 압력 2200 MPa, 온도 355 K.

힌트. 응집상의 밀도와 상전이 엔탈피는 압력과 온도에 따라 변하지 않는다고 가정하시오.

문제 14. 광합성에서의 산화환원 반응

광합성에서 산화환원 반응은 핵심 요소이다. 이 들 중 일부 반응은 자발적으로 일어나며, 일부는 빛이나 복합 화학 반응에 의하여 일어난다. 전자의 경우 에너지 방출 반응($\Delta G < 0$)이고 후자의 경우 에너지 흡수 반응($\Delta G > 0$)이다.

모든 산화환원 반응은 반쪽 반응인 산화 과정과 환원과정의 복합되어 구성된다. 광합성에서 종종 이 들 반쪽 반응들은 공간적으로뿐만 아니라 시간적으로 분리되어 일어난다. 생체 내에서 이 과정들은 효소나 인자 등의 생유기 물질들이 관여하는 많은 산화환원 과정의 형태로 일어나게 된다. 모든 반쪽 반응은 1M, 1 기압 상태인 표준환원 전위, E° 로 특징지어진다. 광합성 과정에 관여하는 다양한 반응에 대한 표준산화환원 전위 값이 표에 나타나 있다. 생화학자들은 표준산화환원전위를 pH 7 인 상태에서의 전위 E'° 로 보정하여 사용한다. 녹색 식물과 조류에서의 광합성 반응은 다음 식으로 나타낼 수 있다. (문제 2 참고):



이 반응에서 물은 산소로 산화되고, 이산화탄소는 탄수화물로 환원된다. 산화 반응은 빛의 작용에 의해 일어나며 명반응 과정이고 후자는 발열화학반응에 의해 일어나며 암반응 과정만 일어난다.

반쪽 반응	표준산화환원 전위, E° (V)
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23

$S + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2S$	0.14
$\text{Plastoquinone} + 2H^+ + 2e \rightarrow \text{Plastoquinone}\cdot H_2$	0.52
$\text{Cytochrome } f(Fe^{3+}) + e \rightarrow \text{Cytochrome } f(Fe^{2+})$	0.365
$NADP^+ + H^+ + 2e \rightarrow NADP\cdot H$	-0.11
$P680^+ + e \rightarrow P680$	1.10
$\text{Chlorophyll}^+ + e \rightarrow \text{Chlorophyll}$	0.78

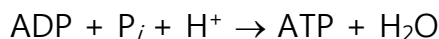
1. 위 표에 있는 반쪽 반응의 표준 생화학 산화환원 전위, E° 를 계산하시오.
2. 문제 2의 정답을 이용하여 CO_2 가 CH_2O 로 환원되는 반쪽 반응의 표준산화환원 전위, E° 와 표준 생화학 산화환원 전위, E° 를 구하시오.

일부 박테리아는 이산화탄소를 유기물질로 전환하는데 산소 분자는 생성하지 않는다.

이들 생명체들은 물 대신에 이산화황이나 수소 등이 산화된다.

3. 황화수소를 황으로 산화시키는 녹색황 박테리아에서 일어나는 광합성의 총 반응식을 쓰시오. 총 반응식을 산화과정과 환원과정을 분리하시오. 298K 에서 총반응식의 표준깁스에너지를 구하시오. 반응이 빛 에너지에 의해서만 일어난다고 가정할 때 황화수소를 산화시키기 위해 필요한 광자(840 nm)의 최소 개수를 구하시오.

녹색식물에서 명반응 과정 중 물이 산화되고, $NADP^+$ 가 $NADP\cdot H$ 로 환원되며, ADP와 $HPO_4^{2-}(P_i)$ 로부터 ATP가 생성된다. ATP 생성과정은 다음 식으로 나타낼 수 있다.



4. 녹색식물에서 광합성 중 명반응 단계의 총 반응식을 쓰시오.

명반응 과정에서 빛에너지는 화학에너지로 전환하여 ATP 와 NADH·H 에 저장되며 발열반응인 암반응 단계에서 소모된다 .

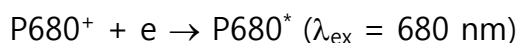
5. ATP 형성 반응에 대한 표준 생화학 깃스에너지가 +30.5 kJ/mol 일 때, 광합성 중 명반응 과정에 대한 전체 반응의 깃스에너지를 구하시오.

들뜬상태 분자의 산화환원 특성은 바닥 상태 분자와 매우 다르다. 들뜬 상태의 분자는 바닥 상태의 분자보다 더 강한 산화제와 환원제가 동시에 될 수 있다.

6. 들뜬 상태가 되는 과정은 HOMO 에서 LUMO 로 전자 전이가 일어나는 과정임을 고려하여 이 효과를 정성적으로 설명하시오.

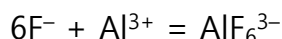
알려진 모든 광합성 유기체에서 들뜬 상태는 강환원제이다

7. 들뜬 상태의 산화환원 전위, 바닥 상태의 산화환원 전위, 들뜸 에너지, $E_{\text{ex}} = h\nu$ 에 대한 관계식을 구하시오. 이 식을 이용하여, 다음 반응에 대한 표준산화환원 전위를 계산하시오. (*는 들뜬 상태를 나타냄.)



문제 15. 무기 이온 결정을 위한 착물 반응

다양한 무기 이온을 결정하기 위한 적정 방법에 착물형성 반응이 종종 사용된다. 예를 들어, 불소 이온은 알루미늄 이온과 반응하여 안정한 착물을 형성한다.



물 속에서 착물은 중성 용액 상태를 유지한다. 이 과정은 불소 이온의 직접 적정이나 다른 화학종의 간접 적정에 사용된다.

처음 실험에서, 불소 이온을 포함하는 시료 용액은 메틸레드로 중화시키고 고체 NaCl 을 첨가하여 포화상태로 만든 뒤 용액을 70–80°C 까지 가열한다. 0.15 M AlCl₃ 을 이용하여 지시약 색이 노란색에서 분홍색으로 변할 때까지 적정한다.

1. 종말점에서 어떤 반응이 일어나는가?
2. 용액을 가열하면 왜 종말점이 더 확실하게 보이는가?
3. NaCl 을 첨가하는 목적은 무엇인가?

두 번째 실험에서, 칼슘의 함량은 다음과 같은 방법을 통해 결정된다. 0.500g 의 NaF 와 과량의 NaCl 을 시료에 첨가한 뒤, 메틸레드를 지시약으로 사용하여 반응 생성물을 0.1000M AlCl₃ 표준 용액으로 적정할 때, 적정점은 10.25 mL 이다.

4. 실험 과정 기술에서 적정점을 정확하게 얻기 위해 반드시 필요한 과정 중 어떤 과정이 생략되었는가? 앞에 기술된 첫 번째 실험 과정과 비교하시오.
5. 이 과정에서 발생하는 반응에 대하여 쓰시오.

6. 시료 중 칼슘의 양을 계산하시오.

실리시익산(silicic acid)의 함량을 결정하는데 비슷한 원리가 적용된다. 중성화된 콜로이드 시료 용액에 0.5g 의 KF 를 첨가하고, 과량 상태를 만들기 위해 0.0994M HCl 10.00mL 를 첨가한다. 반응 혼합물을 0.1000M 수산화나트륨 표준용액을 이용하여 페닐레드 존재하에서 적정할 때, 적정점은 5.50mL 이다.

7. 함량 결정을 위해 사용된 화학반응식을 쓰시오. 실리시익 산의 화학식은 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 를 사용하시오.

8. 적정 전에 실리시익산을 중화시키기 위해 사용할 수 있는 지시약을 결정하시오. 지시약의 pK_a 값은 다음과 같다. methyl red, 5.1; phenol red, 8.0; thymolphthalein, 9.9.

9. 시료용액에 함유된 실리시익산의 함량을 계산하시오.

문제 16. Malaprade 반응

과량의 과요오드산나트륨(NaIO_4)를 이용하여 1-(3,4,5-trimethylphenyl)butane-2,3-diol 를 산화 반응시키면 3,4,5-trimethyl phenylacetaldehyde 와 acetaldehyde 가 생성된다. 다른 α -dions 와 α -diols 역시 비슷한 유형의 산화 반응(Malaprade 반응)이 일어나게 된다. 그러나, 같은 조건 하에서 카복실, 에스터, 알데히드 그룹은 산화되지 않는다.

1. 글리세롤과 butane-1,2-diol(혼합물 A)이 과요오드산염(Periodate)와 반응하는 경우 반응 생성물의 구조를 그리시오.
2. 과량의 과요오드산나트륨(NaIO_4)를 이용하여 질량 ($m_A = 1.64 \text{ g}$)인 혼합물 A 를 반응시키고, 생성된 알데히드 그룹을 산성 용액 상에서 과망간산 칼륨으로 적정한다. (KMnO_4 ($1/5 \text{ KMnO}_4$) $n_{\text{Mn}} = 0.14 \text{ mol}$ 소요됨). 산성 용액 조건에서 혼합물 A 와 과요오드산염의 산화 반응에 의한 생성물과 과망간산염과의 반응식을 쓰시오. 혼합물 A 의 몰 조성을 결정하시오.
3. 아미노 그룹을 가진 화합물 B ($m_B = 105.0 \text{ mg}$) 의 무게를 재고, 물에 녹인 후 산 처리를 한다. 그리고 과량의 과요오드산나트륨을 첨가한다. 반응이 완성되었을 때, 혼합물에는 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 의 카복실 그룹(카복실 산의 일부)과 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 의 암모늄 이온이 존재한다. 생성물을 과망간산 적정 시 $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 의 MnO_4^- 이 소모된다. 만일 B 가 에테르나 에스터가 아닌 경우, B 의 구조를 결정하시오. 제안된 구조 중 한 개를 예로 사용하여 과요오드산염에 의한 B 화합물의 산화 반응 도식도를 그리시오.

문제 17. 크롬그린 분석

크롬그린 안료는 크롬산 납(lead(II) chromate)과 헥사시아노철(III)산철(iron(II) hexacyanoferrate(III))을 혼합하여 얻는다. 크롬그린 적정 분석 과정은 다음과 같다. 먼저 안료의 정확한 무게를 측정하고 시료를 가열하면서 탄산나트륨 용액으로 처리하고 그 후 필터로 걸러낸다.

1. 크롬 그린을 탄산으로 처리할 때 일어나는 반응 과정을 쓰시오. 필터에 남는 것은 무엇인가?

크롬산 염을 결정하기 위해 요오드 적정이 사용된다. 과량의 KI 용액을 산성화된 시료 용액에 첨가하고, 이 때 생성된 요오드를 녹말을 지시약으로 사용하여 표준 티오황산나트륨 용액으로 적정한다.

2. 이 방법으로 크롬산 염을 적정될 때 일어나는 반응을 쓰시오. 왜 중크롬산염을 티오황산으로 직접 적정하지 않는가?

티오황산 나트륨은 적정 시약으로 사용 전 표준화해야 한다. 위에 언급된 크롬산 염 함량 적정에 기술된 것과 같은 방법으로 중크롬산칼륨 표준 용액을 이용하여 표준화한다. 만일 용액의 산 농도가 0.4 M 보다 크게 높을 때, 중크롬산염과 요오드 간의 반응은 공기 중 산소에 의해 요오드를 산화시키는 반응을 유발하게 된다.

3. 유발 반응 과정에 대한 도식을 제안하시오. 티오황산 농도를 결정할 때 어떤 영향을 미치게 되는가?

걸러진 크롬그린 용액 중 일부(총 50.0mL 중 10.00mL)는 위에 기술된 요오드 적정을 이용하여 크롬산 염의 함량을 결정하는데 사용된다. 0.0485 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5.01mL 가 소모되었다.

4. 시료 중 크롬산 납의 함량을 계산하십시오. (mg PbCrO_4).

산성 용액을 첨가 시 크롬(VI)와 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 이 반응할 수 있다.

5. 이 부반응에 의해 발생할 수 있는 분석 오차에 대하여 예측하십시오.

걸러진 용액 중 일부(총 50.0mL 중 5.00mL)를 0.0300M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 용액 10.00mL 와 혼합하고 황산을 pH 0 이 되도록 산성화 시킨 뒤 KMnO_4 를 이용하여 적정하였을 때 2.85mL 가 소모되었다.

6. 시료를 산성화할 때 어떤 반응이 일어나는가? 과망간산 염으로 적정할 때 어떤 반응이 일어나는지 쓰시오.

7. 시료 중 프루시안 파랑(Prussian Blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)의 함량(mg)을 계산하십시오.

문제 18. 페놀의 화학 (Chemistry of phenol)

페놀은 유용한 성질을 갖는 다양한 종류의 물질과 화합물의 합성에 사용되는 소중한 산업용 원자재로서, 1 년 생산량이 수백만 톤에 이른다. 예로부터 산업체에서 사용하는 페놀 합성법으로 1942 년 소련의 화학자 Udris 가 개발한 두 단계 합성법이 있다. 우선 벤젠(**A**) 과 프로펜(propene, **B**) 혼합물을 산 촉매 하에서 가열하면서 압축시킨다. **A** 와 **B** 는 동일한 몰 비율로 반응하여 생성물 **C** 가 되고, **C** 를 공기 중에서 산화시키고 산 처리 과정을 진행하면 최종 생성물인 페놀과 화합물 **D** 를 얻는다. 생성물 **D** 는 산업체에서 매우 광범위하게 사용되는 화합물이다.

고분자, 약물, 염료 등의 합성에 있어서 페놀의 중요성은 아래의 예에서 쉽게 확인할 수 있다.

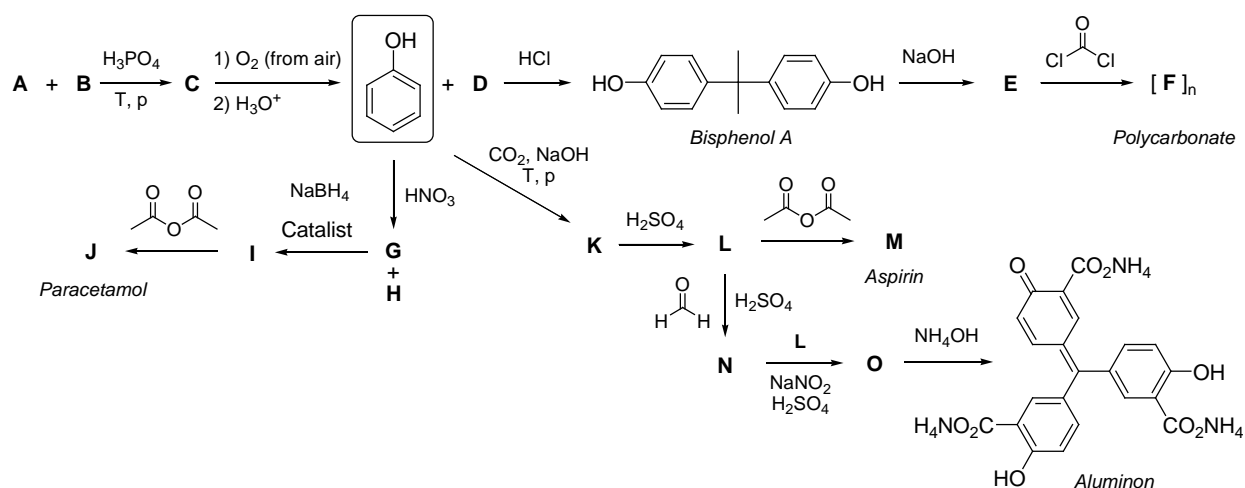
산 존재 하에서 페놀과 **D** 가 반응하면 비스페놀 A (bisphenol A)가 생성되는데, 이 화합물은 1891 년 소련의 화학자 A. Dianin 가 최초로 합성하였다. 비스페놀 A 를 NaO 로 처리하면 생성물 E 가 얻어지고, E 를 포스젠(phosgene) 과 반응시키면 단위체 F 의 폴리카보네이트(polycarbonate) 가 생성된다.

페놀을 묶은 질산과 반응시키면 이성질체인 **G** 와 **H** 가 생성되는데, **G** 와 **H** 는 수증기 증류 (steam distillation) 법으로 분리할 수 있다. 생성물 **G** 는 2 개의 대칭면, **H** 는 1 개의 대칭면이 있으며 **G** 에서 두 단계 과정을 진행하면 paracetamo (**J**) 이 얻어진다.

아스피린 (Aspirin, **M**) 은 페놀에서 3 단계 반응으로 얻을 수 있다. 우선, 페놀을 고온 및 고압 조건에서 NaOH 와 CO₂ 와 반응시키면 1 개의 대칭면을 갖는 생성물 **K** 가

얻어진다. 생성물 **K** 를 중화시키기 위해서는 2 당량의 산이 필요한데, 이렇게 생성된 물질 **L** 에 아세틸 반응을 진행하면 아스피린 (Aspirin, **M**)을 합성하게 된다.

이 외에도 **L** 은 암모늄 및 다른 금속의 양 결정하는데 사용되는 Aluminon 염료의 전구체로 이용된다. 즉, 산성 조건에서 **L** 2 당량과 포름알데히드 (formaldehyde) 1 당량이 반응하면 **N** 이 생성된다. NaNO_2 와 황산이 존재하는 조건에서 **N** 1 당량과 **L** 1 당량이 반응하면 **O** 가 얻어지고, **O** 를 암모니아와 반응시키면 최종적으로 Aluminon 을 합성하게 된다.

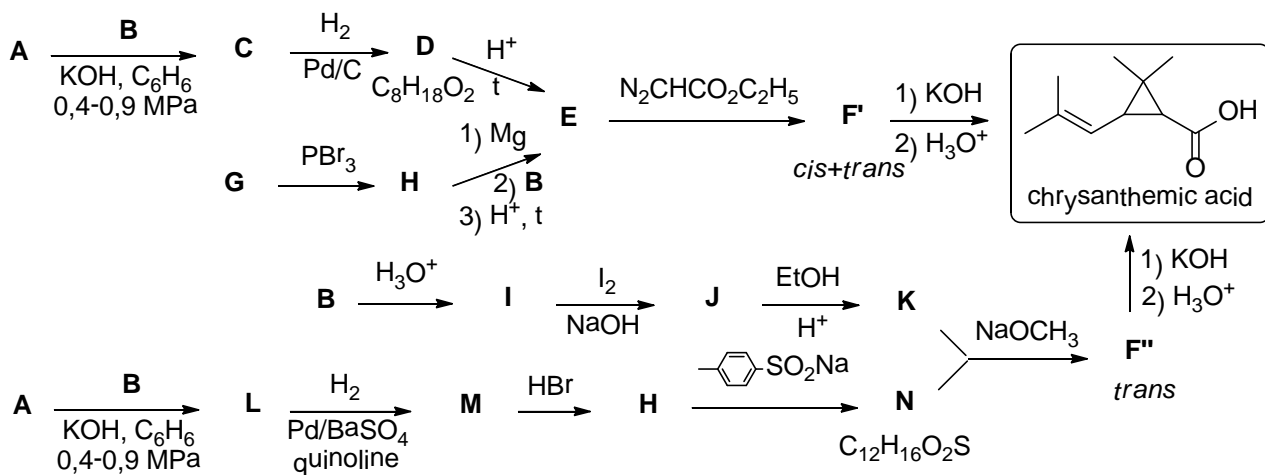


1. 생성물 **A-E** 및 **G-O** 의 구조를 그리시오.
2. 단위체 **F** 의 구조를 그리시오.

문제 19. 크리산테믹산 (Chrysanthemic acid)

살충제 (Insectide) 는 곤충을 죽이거나, 쫓아 버리거나, 또는 방해함으로써 곤충의 피해를 예방하는 물질이다. 살충제의 사용은 20 세기 농업 생산성의 향상에 기여한 중요한 요인 중의 하나이다. 살충제는 의약, 제조업, 살림 등에도 사용된다. 니코틴과 크리산테믹산 에스터 등의 천연 살충제는 식물에서 합성된다. 니코틴과는 다르게 크리산테믹산 에스터들은 인간과 다른 포유동물에게 독성이 없다.

지금까지 많은 크리산테믹산 합성법이 알려져 있다. 이 중에서 두 개의 합성법이 아래의 그림에 요약되어 있으며, 두 합성법의 첫 번째 반응은 1905 년 러시아의 화학자 A. Favorskii 가 개발한 반응이다).

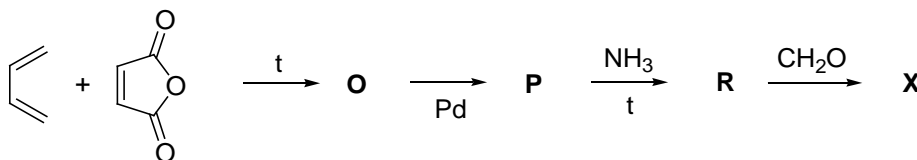


1. 화합물 A-M 의 구조를 그리시오. 단, A 는 공기보다 밀도가 작은 기체 상태의 탄화수소이고, G 는 천연 알코올이고, F' 는 이성질체 혼합물이며, F'' 는 트랜스-형태만 생성된다.

위의 합성법을 적용하면 크리산테믹산이 입체이성질체의 혼합물로 얻어지는데, 천연 크리산테믹산은 (1R,3R)-형태를 갖고 있다.

2. 천연 크리산테믹산의 구조를 그리시오.

테트라메트린 (Tetramethrin) 은 많은 가정용 살충제의 핵심 물질로 사용된다. 테트라메트린은 1 세대 피레트로이드 (pyrethroid) 계열의 화합물로서, 크리산테믹산과 알코올 **X** 의 에스테르화 반응에 의하여 얻을 수 있다. 알코올 **X** 는 아래와 같이 협상한다.



3. 화합물 **O-R** 및 **X** 의 구조를 그리시오. 단, **O** → **P** 반응은 탄소고리 골격을 유지하면서 열역학적으로 가장 안정한 이성질체가 생성되는 반응이다

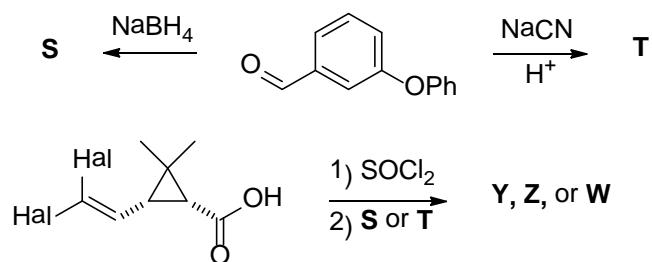
테트라메트린은 중간체 **X**와 크리산테믹산 또는 크리산테믹산의 유도체와의 반응으로 완결된다.

4. 알코올과 반응하여 에스터를 쉽게 형성하는 산 유도체를 고르시오.

- (a) 무수물, (b) 메틸 에스터,
(c) 아미드, (d) 하이드라자이드 (hydrazide)

1 세대 피레트로이드 (pyrethroid) 계열 화합물들은 광화학적으로 불안하기 때문에 2 세대, 3 세대 등 새로운 피레트로이드 계열 화합물의 개발이 촉진되었다. 특히 크리산테믹산에서 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 부분을 $-\text{CH}=\text{C}(\text{Hal})_2$ 로 치환하면 피레트로이드

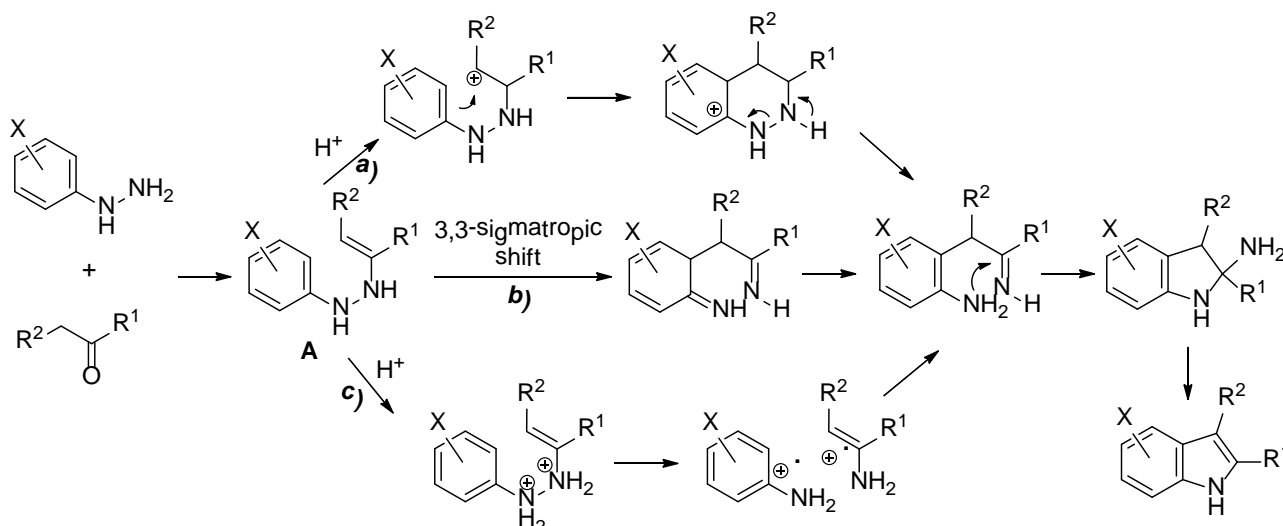
화합물들의 광학 안정성이 증가한다. 실제로 세 가지 화합물 *cis*-permethrin, **Y**), 시퍼메트린 (cypermethrin, **Z**), 델타메트린 (deltamethrin, **W**) 은 *cis*-2,2-(dihalovinyl)-3,3-dimethylcyclopropane-1-carboxylic acid 와 3-phenoxybenzaldehyde 로부터 합성할 수 있다.



5. 화합물 **S**, **T**, **W**, **Y**, **Z** 의 구조를 그리시오. 단, **W**, **Y**, **Z** 에서 할로겐의 질량비는 각각 31.6, 18.1, and 17.0 % 이다.

문제 20. 헤테로고리 화합물 (Heterocycles)

피롤 (pyrrole) 과 인돌 (indole, 벤젠과 연결된 피롤 유도체) 은 다른 물질로 다양하게 전환될 수 있고 또한 다양한 종류의 생활성도를 갖고 있기 때문에 150 년 이상 화학자들의 관심을 받아 왔다. 피셔 합성법은 아릴하이드라진과 케톤을 이용하여 다양한 구조의 인돌을 합성하는 고전적인 방법이다. 이 반응의 메커니즘은 오랜 동안 논의의 대상이었으며 아래의 세 개 경로가 각각 제시되었다.



1. 엔하이드라진(enhydrazine) **A** 의 생성 메커니즘을 그리시오.

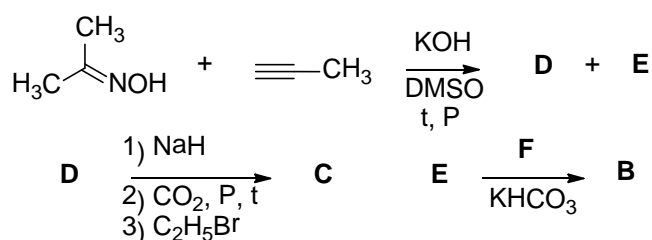
1970 년대에 러시아 과학자 I. Grandberg 는 *N,N*-다이아릴하이드라진 (Ar¹Ar²NNH₂) 과 케톤이 반응하면 두 종류의 인돌이 1 : 1 비율로 얻어지고, 이 비율은 아릴 치환체의 성질 (전자 주개 및 전자 받개) 과는 무관함을 발견하였다. 이 실험은 피셔 인돌 합성법의 메커니즘을 확실하게 증명하였다.

2. Grandberg 의 실험에서 증명한 메커니즘 (**a**, **b**, **c**) 을 명시하시오.

팔-노르 반응 (Paal-Knorr reaction) 은 아민과 1,4-다이케톤으로부터 피롤 골격을 합성하는 고전적인 반응이다. 그러나 일부 아민들은 1,3-다이케톤과 반응해서 피롤 구조를 제공할 수 있다. 실제로 산 촉매 조건에서 글라이신 (아미노아세트산) 에틸 에스터가 헥산-2,5-다이온과 반응하면 피롤 **B** 가 생성되고, 염기 촉매 조건에서 글라이신 (아미노아세트산) 에틸 에스터가 펜탄-2,4-다이온과 반응하면 피롤 **C** 가 얻어진다.

3. 생성물 **B** 와 **C** 의 구조를 그리시오

러시아 화학자 B. Trofimov 는 옥심 및 알카인(alkyne) 으로부터 피롤을 합성하는 방법을 개발하였다. 즉, 고온-고압 조건에서 아세톤 옥심과 프로파인의 혼합물을 DMSO 용매에 녹이고 KOH 와 반응시키면 피롤 **D** 와 **F** 가 생성된다.

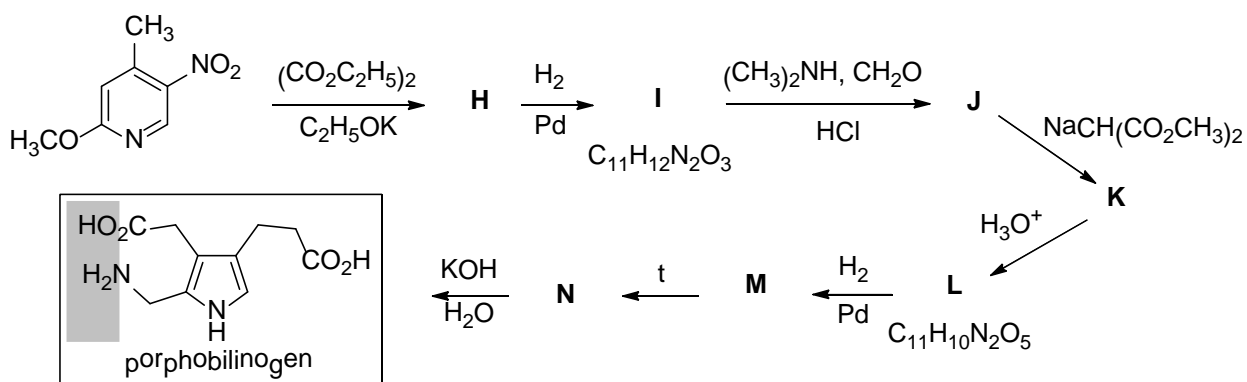


4. 화합물 **D-F** 의 구조를 그리시오. 단, F 에서 탄소의 질량비는 28.7% 이다.

전자 받기 치환체가 있는 알카인을 사용하면 보다 온화한 조건에서 반응이 진행된다. 즉, 아세토페논옥심 (acetophenoneoxime) 과 ethyl propynoate 의 톨루엔 용액에 4-(다이메틸아미노)피리딘을 넣고 마이크로파 반응 (microwave reaction) 을 진행하면 단 하나의 생성물 **G** 가 얻어진다.

5. 화합물 **G** 의 구조를 그리시오.

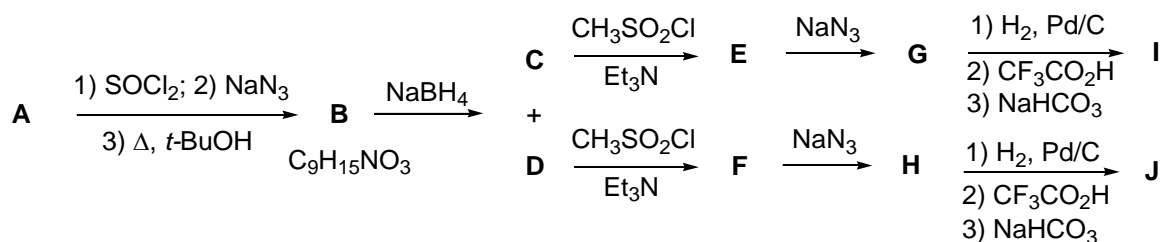
피롤 골격은 헴 (heme) 과 클로로필 생합성의 중간체인 포보빌리노젠 (porphobilinogen) 을 포함하여 많은 생리활성 천연물에서 발견되는 중요한 구조이다. 실험실에서 포보빌리노젠은 아래의 경로를 따라서 합성한다.



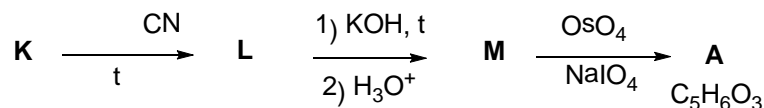
6. 반응 경로를 이용하여 화합물 H-N 의 구조를 그리시오.

문제 21. 사이클로뷰테인 (Cyclobutanes)

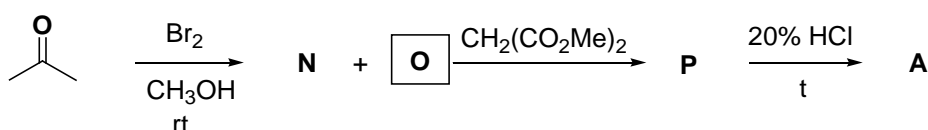
1894 년 Emil Fischer 는 약물과 표적분자 사이의 상호작용을 설명하기 위하여 열쇠-자물쇠 (lock and key) 원리를 제안하였다. 이러한 상호작용은 약물이 표적분자에 딱 맞는 특정한 상보적 구조를 갖는 경우에만 효과적으로 일어난다. 이 모델에 의하면, 잠재적인 약물은 작용기가 필요한 곳에 위치하는 특정한 형태를 가져야 한다. 이러한 목적을 달성하는 한가지 방법은 분자의 형태적 유동성을 제한하는 것이다. 최근에 우크라이나 화학자들은 형태가 고정된 다이아민 **I** 와 **J** 를 아래의 경로를 따라서 합성하였다.



출발 물질 **A** 는 1958 년 J. D. Roberts 와 F.F. Caserio (유기화학 교재의 저자들) 들이 아래의 과정으로 합성하였다.



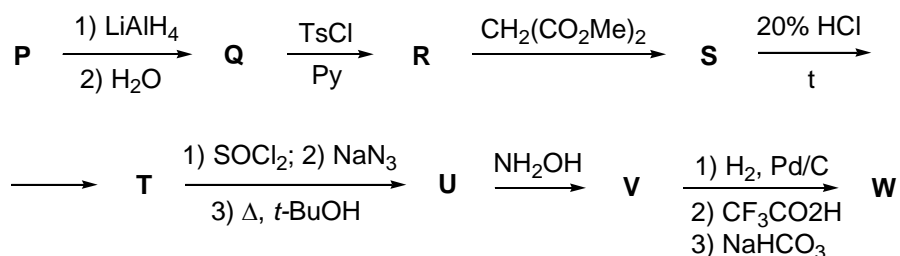
A 를 합성하는 또 다른 방법은 아래와 같다.



- 반응 경로와 아래의 내용을 참고하여 화합물 **A-P** 의 구조를 그리시오.

- a) **C** 와 **D** 는 이성질체이고, **J** 는 두 개의 대칭면을 갖는다.
- b) **K** 는 탄화수소 화합물이고, 동일한 형태의 수소 원자를 가지며, 수소의 질량비는 10.0% 이다.
- c) **N** 과 **O** 는 이성질체이고, 수소 및 탄소의 질량비는 각각 3.8% 및 22.9% 이다.

출발물질 **P** 에서 매우 관심 있는 화합물 **W** 를 합성하였다.



2. 화합물 **Q-W** 의 구조를 그리시오.
3. **W** 를 거울상 이성질체로 분리할 수 있는가?

문제 22. 단백질 번역 - 서론 (Introduction to translation)

단백질 생합성 (번역, translation) 은 리보솜 RNA (rRNA) 와 단백질로 구성된 거대 다성분 초분자 복합체인 리보솜에서 진행된다. 번역의 첫 번째 단계 (개시, initiation) 는 그림 1 에서와 같이 크고 작은 리보솜의 하부 단위들과 메신저 RNA (mRNA) 를 조립하는 과정을 포함한다.

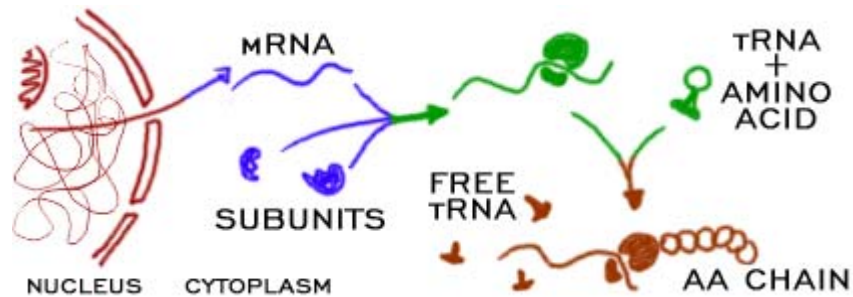


그림 1. 세포에서의 일반적인 단백질 번역 과정

1. 모든 아미노산은 코돈 (codon), 즉 mRNA 의 3 개 뉴클레오티드 배열) 에 의하여 표현된다. 중요한 4 개의 리보뉴클레오티드만을 고려한다면 몇 개의 코돈이 가능한가? 모든 코돈이 아미노산을 표현하는가?

2. 알려진 아미노산 배열을 갖는 단백질을 합성하기 위하여 단 하나의 리보뉴클레오티드 배열이 가능한가?

아미노산은 선택성을 갖는 한 (transfer RNA, 전이 RNA) 에 의하여 반응이 진행되는 리보솜에 배달된다. 각각의 tRNA 는 단 하나의 유일한 코돈을 갖는다.

3. 각각의 아미노산을 리보솜에 배달하기 위하여 몇 개의 서로 다른 tRNA 가 존재하는가? 루신 (leucine) 과 메티오닌 (methionine) 을 고려하시오.

아미노산이 리보솜에 배달되기 위해서는 아미노산과 tRNA 가 공유결합으로 연결되어야 한다. 이 반응은 APT 의 가수분해 반응에서 제공되는 에너지가 필요하고, 특정 아미노산에 선택적인 아미노아실 tRNA 합성효소 (aminoacyl-tRNA synthetase, aaRS) 에 의하여 촉매 반응이 진행된다. 연결된 아미노산의 결사슬은 tRNA 와의 공유결합에는 참여하지 않는다.

4. aaRS 의 촉매작용에 의하여 tRNA 와 아미노산이 공유결합을 형성할 때 반응식을 쓰시오. 공유결합 형성에 관여하는 tRNA 와 아미노산의 작용기를 나타내시오.
5. 유전 암호표를 이용하여 올리고펩티드에서 유래되는 아미노산 배열을 쓰시오.
 - a) 주어진 mRNA
 - b) 주어진 mRNA 에서 첫 번째 및 마지막 C 가 U 로 대체된 경우
 - c) 주어진 mRNA 에서 첫 번째 G 가 C 로 대체된 경우
 - d) 주어진 mRNA 에서 끝에서 두 번째 G 가 U 로 대체된 경우

5'AUGGAUCACGCCAUCAAUGUUGUCGGUUGGAGUGUGGAUACGUUGGAUGAUGGAA
CUGAAGCU3'.

6. 펩티드 Met-Asp-Val-Asn-His-Pro-Glu-Tyr-Gly-Lys 을 합성할 수 있는 mRNA 뉴클레오티드 배열을 쓰시오. 특정 위치에서 뉴클레오티드가 1 개로 확정되면 A, U, G, C 를 사용하고, 2 개가 가능하면 N1/N2 를 사용하며 (N1 과 N2 는 A, U, G, C 가 모두 가능), 4 개가 모두 가능하면 N 으로 나타내시오.
7. 대장균 단백질의 분자량은 약 51 kDa 이다. 이 단백질을 암호화한 mRNA 의 길이를 정수로 나타내시오 (nm 단위). 단, 아미노산의 평균 분자량은 110 g/mol 이고,

1 개 리보뉴클레오티드 잔여기의 길이는 0.34 nm 이다. 리보솜이 1 초당 20 개의 리보뉴클레오티드 잔여기를 읽는다면 세포에서 이 단백질을 합성하기 위해서 필요한 시간을 계산하시오.

연구자들은 무세포 조건에서 즉 시험관에서 (*in vitro*) 단백질 합성을 수행하였다. 필요한 요소 (리보솜, tRNA, ATP, GTP, 염, 아미노산, aaRS, 번역인자 등) 들은 모두 시험관에 넣어주었다. A 와 C ($A : C = 1 : 5$) 만으로 이루어진 합성 폴리리보뉴클레오티드를 mRNA 로 사용하였고, mRNA 에서 A 와 C 는 임의로 배열되어 있다.

8. 합성된 단백질에서 아미노산의 조성을 결정한다. 단백질에서 아미노산의 비율을 계산하시오.

tRNA 의 3 차원 구조는 아래와 같다. tRNA 에는 두 개의 핵심 구역이 있는데, 첫 번째는 아미노산과 결합하는 CCA3' 말단이고, 두 번째는 mRNA 코돈과 정확하게 일치하는 안티코돈 (anticodon) 이다.

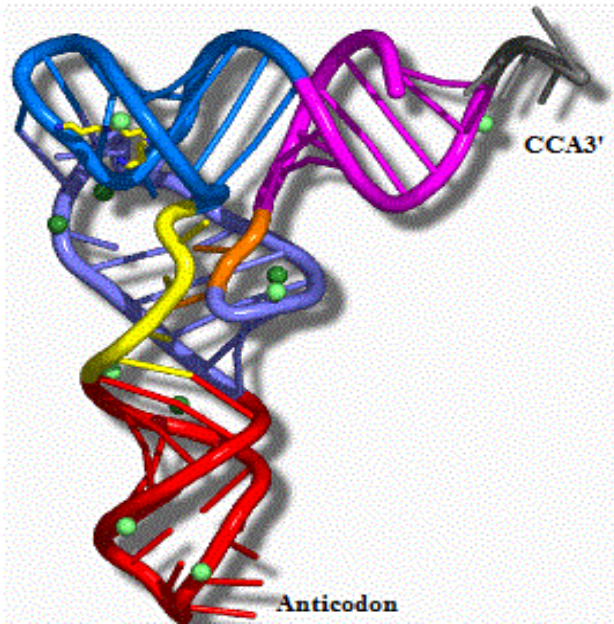


그림 2. tRNA 의 3 차원 구조

9. 원래는 Tyr 에 선택적인 tRNA 이었지만 Ser 코돈에 선택성을 갖도록 안니코돈이 변형된 돌연변이 tRNA^{Tyr} 가 있다. 이 돌연변이 tRNA^{Tyr} 를 넣었을 때 생성되는 단백질에는 어떠한 변화를 예상할 수 있는가?

단백질 화학을 전공하는 생화학자가 분자 유전학자에게 Glu 가 His 로 치환된 새로운 돌연변이 단백질을 발견하였다고 설명하였다. 분자 유전학자는 깜짝 놀라서 다시 한번 확인하라고 충고를 하였다.

10. 유전학자가 이러한 돌연변이의 가능성에 대하여 왜 의심을 하였는가? 또한 돌연변이가 보다 합리적일 수 있는가?

문제 23. Intriguing translation

비고리형 올리고펩티드 **X** 는 단백질을 구성하는 두 개의 아미노산 **A** 와 **B** 로 구성되어 있다. pH 4.7 수용액에서 **X** 의 일반적인 이온 형태는 25 개의 원자로 이루어진다.

1. **X** 를 구성하는 아미노산의 숫자를 계산하시오. Wikipedia 에 있는

http://en.wikipedia.org/wiki/Proteinogenic_amino_acid 또는

http://en.wikipedia.org/wiki/Amino_acid 에 있는 정보를 이용하시오 (힌트: 아미노산 곁가지 그룹의 pKa 값을 생각하시오)

2. 얼마나 많은 숫자의 펩티드가 이 정보와 일치하는가?

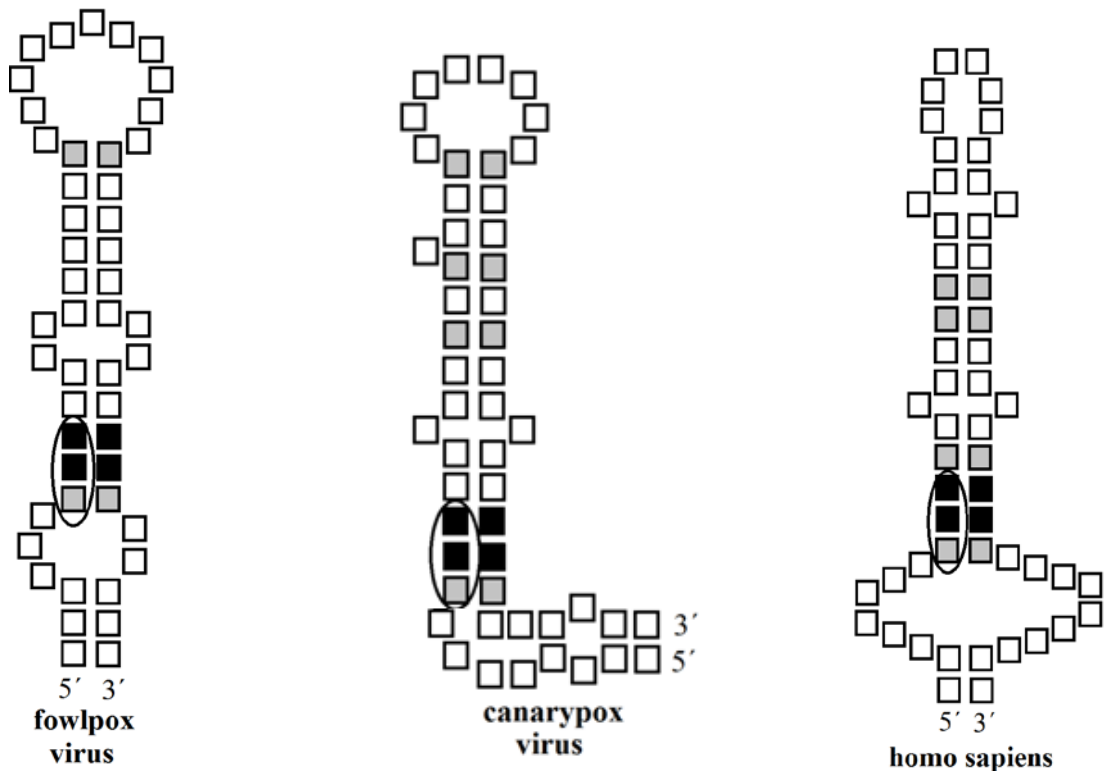
과량의 산소 하에서 **X** 1.000 g 을 연소시키고, 연소 생성물을 과량의 Ca(OH)_2 에 흡수시키면 3.273 g 의 침전물이 얻어진다. 침전물을 모두 수거하여 10% HCl 수용액에 넣으면 STP (표준 온도 및 압력) 조건에서 0.496 L 의 기체가 발생한다.

3. 적절한 계산을 수행한 후, 이에 근거하여 **X** 의 입체구조를 그리시오. 이 때 키랄 중심의 절대 배열 (R 또는 S) 도 명시하시오.

4. 아미노산 **A** 는 아미노산 **B** 와는 다르게 살아있는 세포에서 발견되지 않는다. 그 이유를 설명하시오.

번역과정에서 성장하는 폴리펩티드 사슬에 아미노산 **A** 을 넣기 위해서는 mRNA 이차 구조에서 특별한 모티프 (motif, **요인 X**) 가 있어야만 가능하다. **요인 X** 는 두 개의 루프 (loop) 가 있는 머리핀 (hairpin) 구조를 가지며, 60 개 정도의 뉴클레오티드로 구성된다. 세 개의 다른 생명체에서 글루타치온 과산화효소의 조각 합성을 결정하는 세 개의

이러한 모티브를 아래의 그림에 표현하였다 (왼쪽에서 오른쪽으로: 계두(fowlpox)에 감염된 폭스바이러스 숙주 세포, 카나리아두 바이러스에 감염된 폭스바이러스 숙주 세포, 그리고 인간 세포).



사각형 박스들은 각각 아데닌 (A), 구아닌 (G), 우라실 (U), 또는 사이토신 (C) 중의 하나를 포함하는 한 개의 뉴클레오티드 잔여기이다. 수소 결합은 반대편 박스에 있는 염기들과의 상보성 원리 (Chargaff 규칙) 에 따라서 형성된다. 예외가 되는 경우를 보면 다음과 같다.

- 회색 박스 - 회색 박스 상호작용은 피리미딘 염기 사이에서 진행되거나, 또는 비정상적으로 A-C 또는 G-U 쌍에서 일어난다.
- 검은 박스 - 검은 박스 상호작용은 퓨린 염기 사이에서 진행된다.
- 머리핀 구조를 그리는 방법 때문에 있을 수 있겠지만 위쪽 루프의 중간에 있는 뉴클레오티드들이 그림상으로는 가깝게 위치한다.

세 개의 뉴클레오티드 배열이 같은 mRNA 삼중자 (codon) 를 타원으로 표시하였다.

세 개의 다른 생명체에 속하는 mRNA 배열의 일부가 무작위로 아래와 같이 주어졌다.

이 배열들은 위 그림에서 설명한 **요인 X** 를 포함한다.

№	Nucleotide sequence (5'→3')
1	...GCUGCUAAUGAAGAAAUGACUAUAAAUAGAUGGGUCAUGCCUGACACGC AAAG...
2	..AGGCACUCAUGACGGCCUGCCUGCAAACUGCUGGUGGGGCAGACCCGAAAA UCCCAC...
3	...GACGAGAUAAUGAAGAAAUGGUCCUAAACAGAUGGGUCGUUCCUGACAC CCCGG...

5. 위 자료를 이용하여 세 개의 모티프에 있는 박스를 모두 채우고, 각각의 모티프와 이에 해당하는 mRNA 조각을 연결하십시오. 단, 표에 주어진 배열은 요인 X 에 해당하는 것보다 조금 더 길게 주어져 있다.

6. 머리핀 구조에서 발견되는 비정상적인 구아닌-우라실의 염기쌍 구조를 그리고, 수소 결합을 표시하십시오.

7. (사람을 제외한) 폭스바이러스에서 타원을 친 코돈의 역할은 무엇인가? 인접한 삼중자가 성장하는 폴리펩티드 사슬에 아미노산의 삽입을 결정함을 참고하십시오.

번호	답
1	아미노산 A 의 tRNA 와 상호 작용한다.

2	리보솜에서 바이러스의 폴리펩티드 생합성 종결을 결정한다
3	낮은 루프에서 "foot"를 형성하는 순수한 구조적인 역할을 한다
4	아미노아실 tRNA 와 상호작용을 하지 못한다. 따라서 다음 코돈부터는 리보솜에서 아미노산이 첨가되지 않는다.

RNA 를 포함하는 바이러스는 변화하는 환경 조건에 더 잘 적응하기 위하여 돌연변이가 자주 일어나는 특징이 있다.

8. 각각의 세가지 배열에서 하나의 뉴클레오티드를 다른 뉴클레오티드로 전환할 때 번역과정 또는 글루타치온 과산화효소의 작용에 영향이 없는 돌연변이를 제안하십시오.

http://en.wikipedia.org/wiki/Genetic_code. 에 제시된 코돈 테이블을 사용하십시오.

문제 24. 흔하지 않은 아미노산: 새로운 성질의 탐색

(Unusual amino acids: search for new properties)

항암제 잠재력을 갖는 천연물의 탐색 분야는 현대 과학에서 빠르게 발전하는 분야의 하나이다. 아래에서 최근 연구 결과들에 대하여 생각해 보자.

X 는 잠재적인 항종양성 (antineoplastic) 약물로서, 서로 다른 전구체에서 **X** 가 생성되는 메커니즘을 연구하기 위하여 다음의 실험을 하였다. 실험실에서 합성한 **A**, **B**, **C** 혼합물을 생쥐 (rat) 에게 “63.5, 58.5, 39.6 $\mu\text{g} / \text{kg}$ (체중)” 의 비율로 각각 경구투여(입으로 투여) 하였다. **A** 와 **B** 는 자연계에서 발견되는 안정한 α -아미노산이다. 이 화합물 중에서 하나는 단백질에서 발견된다. **A**, **B**, **C** 에 대한 정보를 아래의 테이블에 요약하였다.

화합물	내용 (질량 %)			화합물을 구성하는 원소의 수	키랄 원자의 수
	C	H	O		
A	31.09	5.74	16.57	5	1
B	26.67	5.04	17.77	5	1
C	9.24	3.10	존재함	4	0

다음과 같은 사실들이 또한 알려져 있다.

- **A**, **B**, **C** 는 모두 분자량이 250 G/MOLE 보다 작다.
- **A**, **B**, **C** 는 C, H, N, O 를 포함하고 (이 밖의 다른 원소도 포함할 수 있음), 이들의 동위원소 비율은 일반적인 비율과 같다.
- 질소 원자의 수는 $N_{\text{NITROGEN}}(\mathbf{B}) \geq N_{\text{NITROGEN}}(\mathbf{A})$ 을 만족한다.

- A** 와 **B** 에서 가능한 질소 원자의 숫자를 고려하여 원소들의 조성을 계산하십시오.
- 1 번 문항에서 답을 구하지 못했다면 다음의 힌트를 사용하십시오 (힌트: **A** 와 **B** 는 동일한 숫자의 질소 원자를 갖는다).
- B** 의 모든 가능한 구조를 그리시오. 단, 입체 배열은 무시한다.
- 만약 제공된 정보가 충분하다면, 3 번 문항의 구조에서 모든 키랄 중심의 절대 배열 (R 또는 S) 을 표시하십시오.

실험 중간에 테스트 동물들의 호흡에서 배출되는 공기 시료를 일정한 시간 간격을 두고 모았다. 다른 대사체 이외에도 다음의 물질들이 발견되었다.

검출된 기체 화합물	상대적인 밀도(기준: H ₂ 기체)	투여 화합물
A1	53	A
B1	53.5	B
C1	56	C

- A1** 과 **B1** 의 구조를 그리시오. 단, **A1** 과 **B1** 은 동일한 수의 수소 원자가 있으며, 파이-결합을 갖지 않는다.

C 에서 **C1** 의 형성은 두 가지의 효소 반응 (**C** 가 환원되어 중간체 **X** 가 되고, 계속해서 중간체 **X** 가 **C1** 으로 전환되는 반응) 에 의하여 일어난다.

6. **C** 에는 C-O 결합이 없다는 가정하에서 **C**, **C1**, **X** 의 구조를 그리시오.

A 에서 **A1**, 그리고 **B** 에서 **B1** 의 형성도 두 단계 반응으로 진행된다. 이 때 **X** 에서 **C1** 의 전환에 관여하는 효소가 **B** 에서 **B1** 으로의 전환에도 참여한다..

7. **A** 와 **B** 의 구조를 그리시오.

8. 생쥐에게 투여한 혼합물에서 **A**, **B**, **C** 의 선택에 대하여 언급하시오.

위에서 논의하였던 아미노산 중에서 하나의 아미노산은 단백질에서 발견될 수 있다. 그리고 이 아미노산을 전달하는 tRNA 는 존재하지 않는다고 알려져 있다.

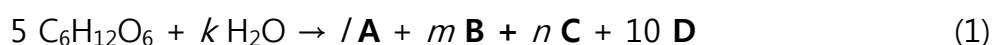
9. 아미노산 A 또는 B 중에서 단백질에서 발견될 수 있는 것, 그리고 그 아미노산이 단백질에서 어떻게 발견되는가를 올바르게 기술한 것을 선택하시오.

No	Variant
1	A , 일반적인 아미노산의 한 단계 번역 후 수정 (one-step post-translational modification)의 결과
2	A , 구조가 일반적인 아미노산과 비슷하여, 번역하는 도중에 오류로 삽입됨
3	A , 아미노아실 tRNA 를 형성하지 않으면서 리보솜에서의 단백질 생합성에 참여
4	B , 구조가 일반적인 아미노산과 비슷하여, 번역하는 도중에 오류로 삽입됨
5	B , 아미노아실 tRNA 를 형성하지 않으면서 리보솜에서의 단백질 생합성에 참여

문제 25. 클로스트리디움 세균 대사의 특징

(Specific features of *Clostridium* metabolism)

1993 년 산을 생성하는 (acidogenic) 클로스트리디움 박테리아가 어떤 조건에서는 포도당의 발효를 할 수 있다고 발표되었다. 균형화학방정식은 아래와 같다 (단, k , l , m , n 은 정수).



A 와 **B** 는 결가지가 없는 포화 카복실산이고, **C** 와 **D** 는 C-H 결합이 없고 STP 조건에서 기체인 물질이다. 생성된 **C** 와 **D** 의 혼합물은 상대적인 밀도(기준: H_2 기체)가 10.55 이다.

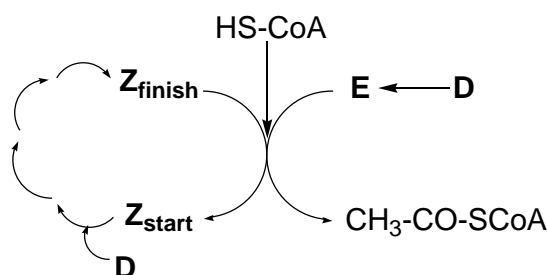
1. 생성물 **C** 와 **D** 의 구조를 그리시오.
2. 수학적 계산을 진행하여 **A** 와 **B** 가 모노카복실산임을 증명하시오.
3. 반응 (1) 에서 적절한 $l : m$ 비율을 아래에서 고르시오.

문항	$l : m$ 비율
a.	1 : 1
b.	1 : 2
c.	1 : 3
d.	1 : 4
e.	1 : 5
f.	다른 비율

발효 생성물의 탄소 원자 숫자는 출발 물질보다 작다는 사실을 유념하자.

4. **A** 와 **B** 의 모든 가능한 구조를 그리시오

클로스트리디움 박테리아는 드물게 **D** 를 이용하여 아세틸-CoA (보조효소 **A**) 를 합성할 수 있다. 이 과정은 아래의 그림에서와 같이 비타민 유도체인 **Z** 의 순환고리 대사과정과 연계되어 있다.



Z_{start} and Z_{finish} 는 동일한 숫자의 질소 원자를 가지고 있다. 질소와 수소의 몰분율 (χ) 은 아래 주어져 있다.

화합물	χ (H),%	χ (N),%
Z_{start}	43.103	12.069
Z_{finish}	41.818	12.727

5. Z_{start} 와 Z_{finish} 를 구성하는 원자의 숫자가 각각 100 개 이하라는 가정하에서 Z_{start} 와 Z_{finish} 에 있는 원자의 총 숫자를 계산하시오.

1952 년 비방사성 **D** isotopologue (**D1** + **D2**) (isotopologue : H_2O 과 D_2O 처럼 동위원소 조성만 다른 물질들의 집합을 지칭하는 용어) 이 존재하는 무산소 (anaerobic) 조건에서 클로스트리디움 써모아세티쿰 (*Clostridium thermoaceticum*) 을 배양하였더니 질소의 질량비 (12.08%) 가 동일한 아세틸-CoA isotopologue 가 얻어졌다. 또한 비방사성 아세틸-CoA ($M=809.6$ g/mol) 는 미량도 검출되지 않았다.

6. 아세틸-CoA 가 생성되는 반응의 균형 화학 방정식에서 계수가 모두 1 이라고 할 때 **D1, D2, E** 의 구조식을 추론하시오.

클로스트리디움의 전사체 (transcriptome) 연구에서는 G 와 C 만으로 구성되고, G 와 C 가 동일한 몰수로 있으나 위치는 무작위인 100 개 내외의 짧은 코딩 서열이 발견되었다.

7. 위의 코딩 서열로부터 합성되는 올리고펩티드에서 아미노산의 비율은 얼마일까? 아래의 답지에서 가장 옳은 것을 고르시오.

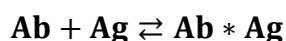
문항	비율	문항	비율
1	1:1:2	4	1:1:4:2
2	1:1:3	5	1:2:2:2:1
3	1:1:1:1	6	정보가 더 필요함

클로스트리디움에서 합성되는 특정 단백질에 대하여 논의하도록 하자. 이 단백질은 238 개의 아미노산으로 구성되어 있고, N-말단에서 230-234 번 아미노산 배열은 Trp-His-Met-Glu-Tyr 이다. 위에서 기술한 펩티드 조각의 근원이 되는 유전자 배열에서 단 하나의 뉴클레오티드에서 돌연변이가 일어났다. 그 결과 합성된 단백질의 길이는 234 아미노산으로 줄었고, 230-234 번 아미노산 배열은 Trp-Thr-Tyr-Gly-Val 이 되었다.

8. 이러한 펩티드 조각을 암호화할 수 있는 (돌연변이 이전의) 원래 mRNA 배열을 쓰시오.

문제 26. 착물 생성 반응 분석 (Analysis of complex formation)

항체 **Ab** 는 특정 항원 **Ag** (대부분의 경우 단백질이거나 다당류)와 선택적으로 결합할 수 있는 단백질이며, 소위 면역 착물 **Ab*Ag** 를 생성한다. 이 반응의 결합 상수 (binding constant) K_b 는 매우 크지만 (약 10^9), 결합은 가역적이다.



생물학적 연구 대상이 겉으로 매우 복잡해 보이지만, **Ag** 와 **Ab** 를 리간드와 착화제로 취급하고 **Ab*Ag** 착물 생성 반응의 관점에서 살펴 본다면, 생물학적 연구 대상의 기능적 특징들을 분석해 낼 수 있다. 게다가, 단백질과 다른 리간드들 (효소 억제제, 지질, 금속 이온 등)의 선택적 결합도 같은 방법으로 분석할 수 있다.

1. K_b 를 평형 농도 $[AB]$, $[AG]$, $[AB*AG]$ 로 표현하시오 (1:1 $AB*AG$ 가 형성된다고 가정하시오).

매개 변수 \bar{n} 은 한 개의 AB 분자에 결합한 AG 분자의 평균 숫자이다. AB 에 한 개의 결합자리가 있는 경우, $0 \leq \bar{n} \leq 1$ 이다.

2. AB 분자에 한 개의 결합자리가 있는 경우, \bar{n} 을 K_b 와 결합하지 않은 리간드의 농도 $[AG]$ 로 나타내시오. K_b 는 결합 과정 중에 변하지 않는다고 가정하시오. \bar{n} 을 $[AG]$ 의 함수로 고려하여 \bar{n} vs. $[AG]$ 그래프를 그리시오. (AG 를 이용한 AB 의 "적정" 곡선).

더 간편하고 신뢰도가 높은 분석을 위해서, 적정 곡선을 특정 좌표계에서 선형으로 나타낼 수 있다.

3. a) 실험 데이터 A (아래 테이블 참조)를 $[\text{Ab}^*\text{Ag}]/[\text{Ag}]$ vs $[\text{Ab}^*\text{Ag}]$ 그래프로 그리시오.

b) $[\text{Ab}^*\text{Ag}]/[\text{Ag}]$ 를 $[\text{Ab}^*\text{Ag}]$ 의 함수로 나타내시오.

c) 실험 데이터 A 세트에 있는 데이터 중 한 포인트가 부정확하게 결정되었다. 이 부정확한 포인트를 그래프에서 동그라미로 표시하시오.

d) 그래프를 이용하여 K_b 를 결정할 수 있는 방법을 제안하시오.

e) 같은 그래프에, ADP와 다른 리간드의 경우를 도식적으로 그리시오. 이 경우 K_b 의 값이 $\text{ADP}^*\text{Mg}^{2+}$ 착물 형성 반응의 경우에 비해 10 배 더 크다.

실험 데이터 세트 A

ADP 단백질이 Mg^{2+} 과 1:1 착물을 형성한다. (1 개의 결합자리, 각 결합 자리 당 한 개의 Mg^{2+}). K_b 는 \bar{n} 의 값과 무관하다. ADP의 전체 농도는 80 M로 유지된다.

Mg^{2+} 전체 농도, \square M	결합된 Mg^{2+} 농도, \square M
20.0	11.6
50.0	26.0
100	42.7
150	52.8
200	59.0

300	61.1
400	69.5

어떤 항체는 한 개의 항원 분자와 결합하는 반면, 다른 항체들은 두 개 (또는 그 이상)의 항원 분자와 결합한다. 한 개의 **Ab** 에 결합할 수 있는 **Ag** 분자의 최대수를 **Ab** 결합가 (**Ab** valence)라고 한다.

4. a) **Ab** 결합가를 $[\text{Ab}^*\text{Ag}]/[\text{Ag}]$ vs $[\text{Ab}^*\text{Ag}]$ 그래프로부터 구할 수 있는 관계식을 유도하시오.

b) 위의 좌표계 ($[\text{Ab}^*\text{Ag}]/[\text{Ag}]$ vs $[\text{Ab}^*\text{Ag}]$)를 이용하여, 실험 데이터 B 를 그리시오. 효소의 결합가를 구하시오.

실험 데이터 세트 B

효소가 억제제 **I** 와 결합한다. 다른 결합자리에 결합하는 것은 독립적이며, K_b 는 동일하다. 효소의 전체 농도는 $11 \mu\text{M}$ 유지된다.

I 전체 농도, μM	자유 (결합하지 않은) I 농도, μM
5.2	2.3
10.4	4.95
15.6	7.95
20.8	11.3
31.2	18.9
41.6	27.4
62.4	45.8

Ab 샘플은 종종 **Ag** 와 결합할 수 없는 이종의 단백질도 함유하고 있는 혼합물이다.

따라서, 알려진 **Ab** 전체 농도는 활성 항체와 비활성 단백질 모두를 포함한다.

5. a) $[\text{Ab}^*\text{Ag}]/[\text{Ag}]$ vs $[\text{Ab}^*\text{Ag}]$ 그래프로부터 **Ab** 의 실제 농도를 결정하는 방법을 제안하시오.

b) 실험 데이터 세트 A 에서 ADP 샘플은 화학 반응을 일으키지 않는 (unreactive) 이종의 단백질을 포함하는가?

c) 실험 데이터 세트 B 에서, 화학 반응을 일으키지 않는 이종 단백질의 존재에 대해서 명료하게 결론을 내리지 못하는 이유는 무엇인가? 어떤 정보가 이 혼합물의 농도를 결정하는데 필요한가?

문제 27. 무기 고분자: 폴리인산염(polyphosphate)과 폴리실리콘

긴 사슬 분자를 가진 단일 물질을 형성할 수 있는(역자 주: 동일 원소로 긴 사슬을 형성할 수 있는) 원소는 많지 않다.

1. 선형(또는 선형에 가까운) 사슬 분자 (원자 10 개보다 긴)를 가진 단일 물질을 형성할 수 있는(역자 주: 동일 원소로 긴 사슬을 형성할 수 있는) 원소를 3 가지 쓰시오.

이러한 긴 사슬 단일 물질들은 아주 흔하지 않다. 그러나 많은 원소들은 이종 원자 (heteroatomic)의 긴 사슬 분자를 형성한다. 고중합체 무기 폴리인산염을 그 예로 들 수 있다. 이들 화합물은 오르쏘인산염 잔기(orthophosphate residues)로 구성된 선형 고분자이다. 축합 반응은 이러한 고분자 형성의 방법들 중 하나이다.

2. 오르쏘인산염 전구체로부터 이인산염을 형성하는 축합 반응을 쓰시오.

3. 일반적으로 축합 반응은 가역적이다. 다른 정도의 고분자화(단분자 포함)에 의한 폴리인산염 화학종이 동력학적으로 구분되지 않는다고 가정하고, 인산염 올리고머 간의 축합 반응 평형 상수를 쓰시오. 이 때, 계에 존재하는 각각의 (폴리)인산염 이온은 단 하나의 양성자를 가진다고 가정하라.(즉, $\text{P}_n\text{O}_{3n}\text{OH}^{(n-1)-}$ 로 표현할 수 있다.)

4. 아래 적힌 긴 사슬 폴리인산의 합성 방법들 중 에너지적으로 가장 선호되는 것과 가장 나쁜 것을 선정하시오. P-O 결합은 macroergic 함(역자 주: 에너지 계산 시 평균값으로 계산 가능하다는 뜻?)을 고려하라. (예로써, 아데노신 삼인산 염이 아데노신 이인산염과 무기 인산염으로 가수 분해되는 반응의 ΔG° 는 약 -31 kJ/mol 로 한다.)

i) 상온의 1 M 수용액에 있는 H_3PO_4 의 축합.

ii) 상온의 진한 용액에 있는 H_3PO_4 의 축합

iii) 높은 온도에서 이염화인산 HPO_2Cl_2 으로 H_3PO_4 의 축합.

여러 경우에 축합 반응의 평형 상수는 너무 작아서 고분자량 생성물이 형성되기 어렵다. 또 다른 축합 반응은 너무 빨라서 이것의 조절이 복잡해지기도 한다. 이들 단점을 극복하기 위하여 해당 전구 물질로부터 즉석에서(*in situ*) 축합 화학종을 형성하는 실험 방법이 개발되었다.

5. 이들 중 어느 것도 Si-H 결합을 포함하지 않는 경우 이성질 화합물들 $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}_5\text{Si}$ 의 구조식들을 그리시오. (물이 존재하면) 긴 사슬 분자를 만드는 이들 화합물의 축합 스킴(scheme)을 쓰시오. 생성물의 주요 사슬을 형성하는 원자들은 무엇인가?

6. i. 5 에서 나오는 이성질 화합물 $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}_5\text{Si}$ 중 어느 것이 선형 생성물만을 만들까? 100% 완결되었다고 가정하고, 축합 반응의 최종 생성물 구조를 그리시오. 불완전 수화 또는 축합 반응 때문에 생성물에서 추가로 발견될 수 있는 작용기로는 어떤 것들이 있을까?

7. i. 5 로부터(i. 6 에서 선택되지 않은) 또 다른 이성질 화합물 $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}_5\text{Si}$ 의 축합 반응 동안 주요 사슬에서 가지치기가 발생하는 반응 스킴을 쓰시오.

실험문제

문제 28. 착물화법 적정을 이용한 구리와 아연 함량 결정

일상 생활에서 우리는 합금으로 구성된 많은 물건들을 볼 수 있다. 합금의 독특한 특성 (전도도, 기계적 저항성, 산화 저항성) 때문에 합금은 항공, 건축, 전자소자, 보석 등의 분야에 널리 사용된다. 따라서 신뢰성 있는 합금 성분 검출법 개발은 매우 중요하다. 대부분의 학생들이 친숙한 활동은 구리와 아연 합금이다.

이 실험에서는 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 를 이용하여 황동합금의 조성 물질인 구리와 아연의 함량을 착물화법 적정을 통해 결정하는 것이다. 이들 금속의 EDTA 와의 착물에 대한 안정화 상수가 비슷하기 때문에 구리에 대한 가리움제로 착물화제(티오황산염)가 사용된다. 첫 번째 적정에서 구리와 아연은 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 에 의해 적정된다. 두 번째 적정에서 티오황산나트륨을 첨가하여 구리 이온과 결합시킨 후 적정하게 되면 아연 이온만이 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 에 의해 적정된다.

화합물 및 시약

- 아닐린
- 황동시료, 학생 당 약 250mg, 또는 시료 용액 (황동 시료와 유사한 약 Cu^{2+} 이온 1.5g/L 과 Zn^{2+} 이온 1 g/L 을 포함하는 표준용액)
- 진한 질산, HNO_3 , (~70% w/v)
- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 표준용액, 0.0500 mol/L
- 아세테이트 완충 용액, pH 5.5–6.0, 아세테이트 농도 0.1 mol/L
- 티오황산나트륨 용액, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ~10% (w/v)
- 금속 검출 지시약 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR)¹, 0.1% 수용액(w/v)

¹ PAR 대신에 0.1% 자이레놀 오렌지 지시약 사용 가능함.

화합물 표

시약	상태	위험 분류	안전 분류
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	수용액	36 38	26
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	수용액		24 25
HNO_3	수용액	8 35	23 26 36 45
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$	수용액	36 37 38	26 37 39
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	수용액		24 25

장치 및 유기기구

- 분석용 저울 (± 0.0001 g)
- 비이커, 10 mL
- 가열교반기
- 부피 플라스크, 100 mL
- 뷰렛, 25 or 50 mL
- 부피 피펫, 2, 5 and 10 mL
- 삼각 플라스크, 100 mL (3 ea.)
- 눈금 실린더, 10 and 25 mL

A. 황동 용해 (digestion)

벤즈알데히드 0.42 g 을 둥근바닥 이구 플라스크에 넣고 환류 냉각기와 첨가 깔대기를 설치한다. 아닐린 0.37 g 을 첨가 깔대기에 넣고, 강하게 교반하면서 한 방울씩 첨가한다. 그러면 곧바로 노란색 침전이 생기기 시작하면서 반응 혼합물이 따뜻해진다. 아닐린을 다 넣고, 반응 혼합물을 15 분간 더 교반한다.

a) 황동 시료의 정확한 무게(약 250 mg)를 재고 비이커에 넣는다.

주의. 만일 검증된 황동이 없다면, 황동과 유사한 조성의 시료 용액을 제조해 사용할 수 있다.

b) 조심스럽게 진한 질산 5 mL 를 넣으시오. (질산 기체가 나오므로 실험은 후드 안에서 진행하시오.)

c) 효율적인 용해를 위해 가열교반기 위에서 비이커를 가볍게 가열하시오.

d) 시료의 용해가 완료되면, 대부분의 산을 제거하기 위해 용액을 증발시켜 거의 마른 상태로 만드시오. (가수분해 반응이 일어날 수 있으므로, 완전히 염 상태로 증발시키지 마시오. 만일 완전히 염 상태로 되면, 최소한의 염산을 첨가해 잔류물을 녹이시오.) 비이커를 상온까지 식히시오.

e) 비이커의 물질을 증류수로 녹이고 100.00 mL 부피 플라스크에 옮긴 뒤 표시선까지 증류수를 채우시오.

B. 구리와 아연의 총량 결정

f) 시료 용액 10.00mL 를 100mL 삼각 플라스크에 옮기고, 20mL 의 물과 아세테이트 완충용액 5mL, PAR 용액 3 방울을 첨가하고 완전히 섞어주시오.

g) 플라스크에 있는 시료 용액을 0.0500 mol/L 표준 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 용액을 이용하여 PAR 지시약의 색이 청보라색에서 파란색 또는 연녹색(greenish-yellow)이 될 때까지 적정하시오. (자이레놀 오렌지의 경우, 색 변화는 붉은 색에서 녹색으로 변함.) 필요하면 적정을 반복하시오.

C. 아연 이온의 함량 결정

h) 시료 용액 10.00mL 를 100mL 삼각 플라스크에 옮기고, 10mL 의 물과 아세테이트 완충용액 5mL, 티오황산나트륨 용액 2mL, PAR 용액 3 방울을 첨가하고 완전히 섞어주세요.

i) 플라스크에 있는 시료 용액을 0.0500 mol/L 표준 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 용액을 이용하여 색이 붉은색에서 노란색일 될 때까지 적정하시오. (자이레놀 오렌지의 경우도 색 변화는 동일함.)

D. 구리 이온 농도의 계산

j) 구리 이온을 적정하는데 필요한 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 부피는 적정 B 와 C 에 필요한 부피의 차이를 이용하여 계산한다.

질문 및 결과 분석

1. 다음 반응에 대한 균형화학방정식 쓰시오.

- 황동이 질산에 녹을 때;
- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 를 이용해 구리와 아연을 적정할 때;

-
2. 티오황산나트륨이 어떻게 구리이온 가리움제로 작용하는지 화학반응식을 이용하여 설명하시오.
3. 왜 적정되는 용액의 pH 값을 5-6 으로 유지해야 하는가?
4. pH 6 에서 $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ a 의 몰분율을 계산하시오. EDTA 는 다음 산해리상수를 가지는 약산이다. : $K_1 = 1.0 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 2.1 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 6.9 \cdot 10^{-7}$, $K_4 = 5.5 \cdot 10^{-11}$.
5. 시료 용액에서 구리와 아연의 농도를 계산하기 위한 식을 유도하시오. 합금의 구리와 아연의 질량비를 계산하시오.

문제 29. 질산암모늄과 질산 함량 결정을 위한 전기전도도 측정

전기전도도 측정은 반응물을 첨가할 때 반응 혼합물의 전기 전도도의 변화를 연속적으로 관찰하면서 측정하는 방법이다. 측정에서의 측정점은 용액의 전기 전도도의 변화를 이용하여 결정한다. 전도도의 급격한 변화는 전도도에 크게 영향을 미치는 수소 이온과 수산화 이온 농도의 변화와 상관있다. 이 측정법은 색을 가지는 용액이나 지시약을 이용하여 측정이 불가능한 현탁액을 측정할 때 사용 가능하다. 측정점을 결정하기 위해 전기 전도도를 측정하게 된다.

질산암모늄 생산은 암모니아와 질산의 산염기 반응에 의해 이루어진다. 전기전도도 측정법은 암모니아와 반응 후 용액에 존재하는 질산 농도를 조절할 때 사용할 수 있다.

이 실험에서는 질산과 질산암모늄 혼합물의 함량을 결정하기 위해 전기전도도 측정을 수행할 것이다.

시약 표

화합물	상태	위험 표시	안전 표시
HNO ₃	수용액, ~1 mol·L ⁻¹	24 25 34	23 26 36 37 39 45
NH ₃ (aq)	수용액, ~1 mol·L ⁻¹	10 23 34 37 41 50	23 24 25 26 36 37 39 45
NaOH(aq)	수용액, ~1 mol·L ⁻¹	35	26 37 39 45
NaCl	고체, 0.6 g	-	24/25

장치 및 유리 기구:

- 전도도 미터
- 분석용 저울 (± 0.0001 g)
- 뷰렛
- 부피 피펫, 10, 15 and 25 mL
- 피펫벌브 또는 피펫 펌프
- M 자석 교반기
- 막대 젓개
- 부피 플라스크, 100 mL (5 개)
- 유리 비이커, 100 mL

실험방법

a) 다음 표에 나온 부피에 해당하는 암모니아와 질산 용액을 **A, B, C** 로 표시된 세 개의 부피 플라스크에 넣으시오. 플라스크의 표시된 위치까지 증류수를 첨가하고 완전히 섞어주시오.

용액	1 mol/L HNO ₃ , 부피(mL)	1 mol·L ⁻¹ NH ₃ , 부피(mL)
A	10	15
B	10	10
C	20	10

- b) 용액 **A** 25.0mL 를 25mL 피펫을 이용하여 유리 비이커에 옮기시오.
- c) 시료 용액을 표준 수산화나트륨(~1 M, 정확한 농도 표시)을 이용하여 0.2mL 씩 첨가하면서 적정하시오. 적정용액을 첨가할 때마다 용액을 저어주시오. 전기전도도가 일정한 값을 유지할 때, 값을 기록하시오.
- d) 전도도가 증가할 때까지 시료 용액을 적정하시오. (직선을 그릴 수 있도록 적정 용액을 몇 구간 더 첨가하면서 적정하시오.)
- e) 용액 **B** 와 **C** 에 대해 (b – d) 과정을 반복하시오.
- f) 질산 용액 20mL 와 암모니아 용액 10mL 를 부피 플라스크 **D** 와 **E** 에 옮기시오. 플라스크의 표시된 위치까지 채우고 완전히 섞어주시오. 플라스크를 채울 때 **D** 플라스크의 경우는 증류수(탈염수 대신)를 사용하고 **E** 플라스크의 경우는 0.6g NaCl 을 포함하는 탈염수를 사용하시오.

g) 용액 **D**와 **E**에 대해 (b – d) 과정을 반복하시오.

질문 및 결과 분석

1. 적정시약을 첨가할 때 일어나는 반응의 균형화학방정식을 쓰시오.
2. a)~e) 과정에 대한 전기전도도-적정시약 부피 적정 곡선을 그리시오. 몇 개의 적정 곡선 불연속점이 관찰되어야 하는가? 어떤 적정곡선이 실질적으로 같아야 하는지 쓰고 이유를 설명하시오.
3. 적정 곡선에서 선형 구간에 대해 직선을 그리시오. 직선의 교차점에 해당하는 변곡점의 가로좌표의 값을 찾으시오.
4. 각각의 경우에 대해 변곡점을 이용하여 질산의 농도와 암모늄 염의 농도를 계산하시오. 농도를 알고 있는 질산과 암모니아를 이용해 계산한 값과 결과를 비교하시오.
5. 얻은 결과를 이용하여, 수산화 나트륨과 암모니아 혼합물을 염산으로 적정하는 경우의 적정 곡선 모양을 예측하시오.

문제 30. 전위차 적정법을 이용한 방화재 분석

이 실험의 목적은 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 와 NH_4Cl 를 함유하는 혼합물인 방화재의 조성을 결정하는 것이다. 먼저, 인산의 함량을 결정하기 위해 시료를 HCl 에 녹이고 NaOH 를 이용하여 결정한다. 전위차 적정을 이용하는 경우, 정밀도를 높일 수 있다. (pH 미터를 이용해 pH 값을 기록한다. pH 미터를 이용해 pH 값을 기록한다.) 일반적으로 염산과 인산 혼합물을 염기성 용액으로 적정하는 경우 두개의 적정점(적정 곡선에서 변곡점)을 가지게 된다. 첫 적정점은 염산과 인산의 총량에 해당하고, 두 번째 적정점은 인산의 중화가 완결되는 것을 의미한다. 이 실험에서, 암모늄 완충용액의 생성에 의해 두 번째 적정점은 관찰할 수 없다.

암모늄 염의 농도를 결정하기 위해 포름알데히드 방법이 사용된다. 포름알데히드와 암모늄 간의 반응에 의해 헥사메틸렌테트라암모늄 양이온($(\text{CH}_2)_6(\text{NH}^+)_4$)이 생성되고 이는 암모늄 양이온 보다 더 산성 특성을 가진다. 총 $(\text{CH}_2)_6(\text{NH}^+)_4$ 의 함량을 알기 위해 다른 전위차 적정법이 필요하다 이를 이용해 시료 중 인산암모늄과 염화암모늄 총량을 계산한다. 인산의 산해리상수는 다음과 같다.: $K_{a1} = 7.1 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 5.0 \times 10^{-13}$.

화합물 및 시약

- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 와 NH_4Cl 혼합물 (약 1:1 질량비)
- 수산화 나트륨, 0.1 M NaOH (aq)
- 염산, 0.1 M HCl (aq)
- 포름알데히드, 20 % HCHO (aq)

화합물 표

화합물	상태	위험 분류	안전 분류
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	고체	36/37/38	26
NH_4Cl	고체	22 36	22
HCl	액체	23 25 34 38	26 36 37 39 45
NaOH	액체	35	26 37 39 45
CH_2O	액체	23/24/25 34 40 43	1/2 26 36/37/39 45 51

장치 및 유리기구

- 분석용 저울 (± 0.0001 g)
- 부피 피펫, 10 mL
- 피펫 펌프
- 뷰렛, 25 mL
- 비이커, 100 mL
- 부피 플라스크, 100 mL
- 자석 교반기
- 막대 젓개
- pH 미터

A. 인산 형태의 인산염 함량 결정

- a) 혼합 시료 약 0.6 g 그램을 100 mL 부피플라스크에 넣는다. 표시선까지 물을 채운다.
- b) 준비된 용액 10 mL 를 10 mL 부피 피펫을 이용하여 새로운 100 mL 비커에 옮겨 넣는다. 10 mL 부피 피펫을 이용하여 0.1 M HCl 용액 (정확한 농도 확인) 10 mL 를 비커에 첨가하고 20 mL 증류수를 이용하여 희석한다. 비커를 자석교반기 위에 올려놓고 막대젓개를 넣는다.
- c) 시료를 0.1 M NaOH 를 이용하여 적정한다. pH 가 증가할 때까지 NaOH 를 0.5 mL 간격으로 첨가하고 이후 방울씩 첨가한다. pH 변화가 급격히 감소하면 다시 좀 더 많은 양의 NaOH 를 첨가하면서 계속 적정한다. 첨가한 NaOH 의 부피와 각각의 경우 측정된 pH 를 기록한다.
- d) 필요한 경우 정확한 결과를 얻기 위해 새로운 시료 용액을 이용하여 실험을 반복하시오.

B. 암모늄염의 총 함량 결정

- e) 포름산이 포함되지 않은 20% 포름알데히드 수용액을 준비하시오. 만일 필요하다면, 용액을 NaOH 를 이용하여 중화시키시오. 용액을 중화시키기 위해 필요한 NaOH 의 양을 결정하기 위해, 페놀프탈레인 존재하에서 용액을 적정하시오.

- f) 10mL 부피 피펫을 이용하여 10mL 시료를 100mL 비이커에 옮겨 넣는다. 5mL 포름알데히드를 넣고 2 분간 기다린다.
- g) 비이커를 자석 교반기에 올려놓고 막대 젓개를 넣는다. 지속적으로 저어주면서 과정 A 에 기술된 바와 같이 시료를 0.1M NaOH 용액으로 적정하시오.
- h) 필요한 경우 정확한 결과를 얻기 위해 새로운 시료 용액을 이용하여 실험을 반복하시오.

질문 및 결과 분석

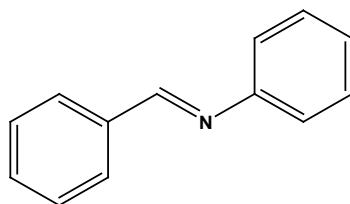
1. 인산과 염산 혼합물을 적정하는 경우 몇 번의 적정점이 나타나게 되는가?
2. 인산과 염산 혼합물의 농도를 결정하는 실험에서 색 변화 지시약을 사용할 수 있는가?
3. 실험 과정 중 일어나는 모든 반응식을 쓰시오 .
4. 첨가한 적정 용액의 부피 대 pH, $\Delta\text{pH}/\Delta V$, and $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$ 그래프를 그리시오 .
그래프 분석을 통해 적정점을 찾으시오 . 암모늄 이온이 존재하는 경우 왜 염산과 인산의 적정점은 한 개밖에 존재하지 않는가?
5. 시료 중 (a) 인산암모늄과 (b) 염화암모늄의 함량 (무게 %)을 계산하시오.

문제 31. 탄소-질소 이중결합 형성

이민 (카보닐 화합물의 질소 유사체) 은 1 차 아민이 적절한 조건에서 알데히드 또는 케톤과 반응할 때 생성된다. 메커니즘은 먼저 아민이 알데히드를 공격하여 중간체를 형성하고, 계속해서 탈수반응이 진행되어 이민이 얻어진다.

이민의 형성은 중성 근처에서 가장 빠르게 진행된다는 점에서 생체 내 반응과 유사하다. 많은 생체 내 과정들이 이민을 중간체로 한다. 세 개의 대표적인 예를 들면 옥소산 (oxoacid) 에서 아미노산의 합성, α -아미노산에서의 아미노기 전이반응 (transamination), 그리고 시력 메카니즘 등이 있다. 첫 번째 및 두 번째 과정은 아미노산과 비타민 B₆ 유도체 (피리독살) 사이에 이미노 중간체가 생성된다. 우리 눈에서 빛 에너지를 전기적인 신호로 전환하는 과정에서는 폴리엔 알데히드 계통 화합물인 레티날 (retinal) 의 시스-트랜스 광이성질화 반응이 일어난다. 이 때 레티날의 알데히드 작용기는 단백질의 아민과 반응하여 이민 형태로 존재한다. 이민은 카보닐 화합물을 아민으로 직접 전환시키는 "환원성 아미노화 반응 (reductive amination)" 의 중간체이기 때문에 유기화학에서도 우 중요하다.

이 과제에서는 벤즈알데히드의 아닐린 유도체를 합성할 것이다.



시약

- 아닐린
- 벤즈알데히드
- 96% 에탄올 수용액

화합물 표

화합물	상태	위험표시	안전표시
아닐린 (C ₆ H ₇ N)	액체	23/24/25 40 41 43 48/23/24/25 50 68	26 27 36/37/39 45 46 61
벤즈알데히드 (C ₇ H ₆ O)	액체	22	2 24
96% 에탄올 수용액 (C ₂ H ₆ O)	액체	11	2 7 16

장치 및 유리기구

- 자석교반기 (가열가능)
- 자석 젓개
- 비이커, 25 mL
- 둥근바닥 이구 플라스크, 50 mL
- 환류 냉각기
- 실험실 스탠드, 금속 링, 클램프
- 첨가 깔대기 (addition funnel)
- 분별 깔대기
- 여과 플라스크
- 다공성 유리 필터
- 물 펌프 또는 진공 펌프
- 분석용 저울 (± 0.001 g)
- 녹는점 측정용 모세관 (2-3 개)
- 모세관용 긴 유리관
- 녹는점 측정기
- 유리막대
- 얼음 용기

실험방법: N-[(E)-Phenylmethylene]aniline

벤즈알데히드 0.42 g 을 둥근바닥 이구 플라스크에 넣고 환류 냉각기와 첨가 깔대기를 설치한다. 아닐린 0.37 g 을 첨가 깔대기에 넣고, 강하게 교반하면서 한 방울씩 첨가한다. 그러면 곧바로 노란색 침전이 생기기 시작하면서 반응 혼합물이 따뜻해진다. 아닐린을 다 넣고, 반응 혼합물을 15 분간 더 교반한다.

25 mL 비이커에 96% 에탄올 수용액 3 mL 를 준비한다. 반응 혼합물을 비이커로 옮기고, 플라스크를 에탄올 1 mL 로 씻은 후 다시 비이커에 옮긴다. 비이커를 얼음 용기에서 10 분간 둔다. 침전물을 짓이긴 후 다공성 유리 필터로 옮긴다. 물 펌프를 작동시키고, 물-펌프를 여과 플라스크에 연결하여 침전물을 거른다. 효과적인 건조를 위해서는 여과액이 더 이상 떨어지지 않을 때까지 가끔씩 유리막대를 사용하여 침전물을 눌러준다. 생성물을 진공 상태에서 최소한 10 분 이상 건조시킨다.

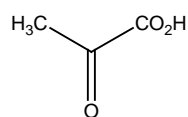
생성물의 무게를 재고 수율을 계산한다. 또한 생성물의 녹는점을 측정하기 위하여 생성물 결정을 조금 취한다.

녹는점 측정

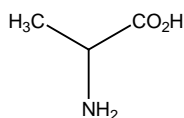
한 쪽이 막힌 유리 모세관을 이용한다. 한 쪽이 열린 모세관 끝을 이용하여 생성물 결정을 포집하고, 막힌 모세관 끝을 아래로 한 후, 모세관용 긴 유리관을 통하여 여러 번 아래로 떨어뜨린다. 막힌 모세관 끝이 생성물로 꽉 채워져 있는가를 확인하시오. 이 모세관을 녹는점 측정기에 적용하여 녹는점을 기록하시오.

질문

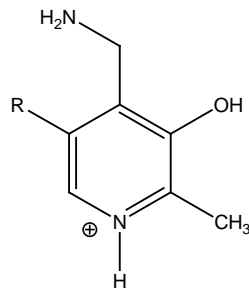
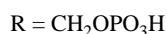
1. 이민 형성 메커니즘을 그리시오. 중간체를 어떻게 부르는가? 낮은 pH 및 높은 pH 조건에서 반응속도 결정단계는 어디인가?
2. 이민과 아세탈 형성반응 메커니즘에서 비슷한 점과 서로 다른 점은 무엇인가?
3. 비타민 B₆ 유도체인 피리독사민 포스페이트 (pyridoxamine phosphate) 는 피루빅산이 알라닌으로 전환되는 반응의 촉매로 사용된다. 메커니즘을 그리시오.



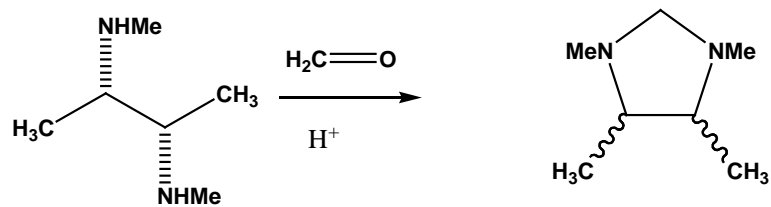
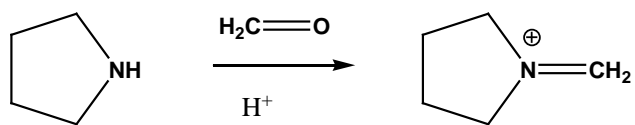
pyruvic acid



alanine

pyridoxamine phosphate,
⊕

4. 사이클로헥사논, 디메틸아민, Na(CN)BH₃ (sodium cyanoborohydride) 를 사용하면 환원성 아미노화 반응이 진행되어 N,N-디메틸사이클로헥실아민 (N,N-dimethyl cyclohexylamine) 이 얻어진다. 반응 메커니즘을 그리시오.
5. 아래의 두 반응에 대하여 메커니즘을 제안하시오. 두 번째 반응에서 생성물의 입체화학을 올바르게 명시하시오.

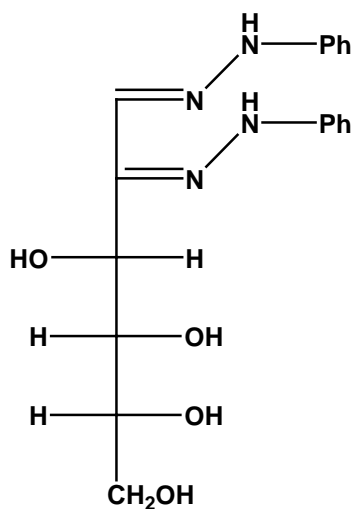


문제 32. 포도당의 오사존 형성 반응 (Osazone of glucose)

탄수화물은 생분자 화학에서 가장 중요한 위치에 있다. 탄수화물 및 이로부터 전환된 생성물들은 특징적인 녹는점이 없는 오일 및 시럽의 형태를 가졌기 때문에 거의 대부분 분석이 불가능하였다. 탄수화물의 복잡한 입체화학도 연구를 더 어렵게 하였다.

1880 년대 독일의 화학자 에밀 피셔 (Emil Fischer) 는 몇몇 단당류와 과량의 페닐하이드라진 (phenylhydrazine) 을 함께 가열하면 결정성의 생성물이 얻어짐을 발견하였고, 이들을 “오사존” 이라 불렀다. 다양한 기본 단당류에서 생성되는 페닐오사존들은 서로 구별이 가능한 결정으로 존재하며, 생성속도 또한 서로 다르다. 이들 생성물들의 결정성은 분석에 도움이 되었다. 그리고 두 번째 탄소 원자의 키랄성이 사라지는 특징은 많은 단당류의 입체화학을 확립하는데 매우 중요한 기여를 하였다.

이 과제에서는 D-포도당 (I) 의 페닐하이드라진 유도체를 합성할 것이다.



시약

- *D*-포도당 (*D*-Glucose)
- 페닐하이드라진
- 물
- 초산 용액, 50%
- 에탄올, 96%

화합물 표

화합물	상태	위험표시	안전표시
<i>D</i> -포도당 (C ₆ H ₁₂ O ₆)	고체	-	-
페닐하이드라진 (C ₆ H ₈ N ₂)	액체	23/24/25 43 45 48/23/24/25 68	45 53
초산 (C ₂ H ₄ O ₂) 용액, 50%	수용액	10 35	23 26 45
에탄올 (C ₂ H ₆ O), 96%	수용액	11	2 7 16

장치 및 유리기구

- 자석교반기 (가열가능)
- 자석 젓개
- 물 중탕 용기
- 둥근바닥 플라스크, 50 mL
- 환류 냉각기
- 실험실 스탠드, 금속 링, 클램프
- 여과 플라스크
- 다공성 유리 필터
- 물-펌프 또는 진공 펌프
- 분석용 저울 (± 0.001 g)
- 피펫 펌프 (Pipette pump)
- 녹는점 측정용 모세관 (2-3 개)
- 모세관용 긴 유리관
- 녹는점 측정기
- 유리막대

실험방법: D-포도당 오사존 (D-glucose osazone)

동근바닥 플라스크에 환류 냉각기와 물 증탕 용기를 설치한다. 포도당 200 mg, 물 4 mL, 페닐하이드라진 (유독성 물질이므로 주의할 것) 400 mg, 그리고 50% 초산 용액 0.4 mL 을 첨가한다. 자석교반기로 교반하면서 물 증탕 용기의 물이 끓기 시작할 때까지 반응 혼합물을 가열한다. 지금부터 약 5 분이 지나면 노란색의 오사존 침전물이 생성되기 시작할 것이다.

1 시간 동안 계속 가열한 후 조심스럽게 물 증탕 용기를 제거한다. 계속해서 환류 냉각기를 제거한 후 반응 혼합물을 상온까지 천천히 냉각시킨다.

플라스크의 침전물을 짓이긴 후 다공성 유리 필터에 옮긴다. 물-펌프를 작동시키고, 물-펌프를 여과 플라스크에 연결하여 침전물을 거른다. 여과액이 더 이상 떨어지지 않으면 물 펌프와 여과 플라스크의 연결을 해제한 후, 여과 플라스크와 유리 필터를 분리한다. 계속해서 여과 플라스크에 모인 여과액으로 반응 용기를 닦고, 여과 플라스크와 유리 필터를 다시 연결하고, 위 용액을 다시 유리 필터에 옮긴 후, 물 펌프에 연결하여 감압시킨다. 여과액이 더 이상 떨어지지 않으면 물 펌프와 여과 플라스크의 연결을 해제한다.

침전물에 에탄올 3 mL 을 첨가하고, 유리 막대로 눌러 주고, 다시 감압시킨다. 이러한 세척 과정을 한번 더 반복한다.

효과적인 건조를 위해서는 여과액이 더 이상 떨어지지 않을 때까지 가끔씩 유리막대를 사용하여 침전물을 눌러준다. 생성물을 진공 상태에서 최소한 10 분 이상 건조시킨다.

생성물의 무게를 재고 수율을 계산한다. 또한 생성물의 녹는점을 측정하기 위하여 생성물 결정을 조금 취한다.

녹는점 측정

문제 31 에서와 같은 방법으로 녹는점을 측정한다.

질문

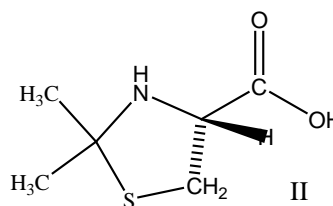
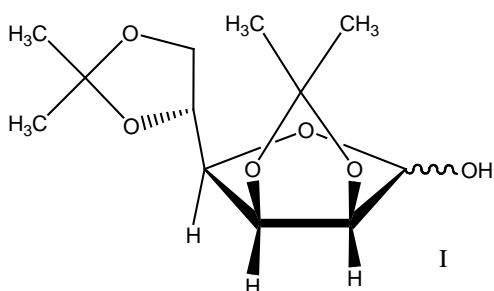
1. D-포도당과 페닐하이드라진이 반응하여 페닐오사존을 형성하는 반응의 균형화학반응식을 쓰시오. 이 반응의 다른 생성물로는 무엇이 가능한가?
2. 생성물의 수율을 계산하기 위해서는 출발물질로 무엇을 선택해야 하는가?
3. 온화한 조건에서 같은 몰수의 포도당과 페닐하이드라진이 반응한다면 어떤 생성물이 예상되는가?
4. D-글루코오스, D-만노스, D-프럭토오스의 오사존 구조를 그리시오. 이러한 결과로부터 출발 당류의 입체화학의 유사성에 대하여 무엇을 알 수 있는가?
5. 아래에 명시된 두 당류의 오사존이 같은지 또는 다른지를 판단하시오.
 - a) *D*-글루코오스 and *L*-글루코오스
 - b) *D*-알로스(allose) and *D*-탈로스(talose)
 - c) *D*-갈락토오스(galactose) and *D*-탈로스(talose)
 - d) *D*-리보스(ribose) and *D*-알로스(allose)

문제 33. 아세톤 보호기 (Acetone as a protecting agent)

보호기는 반응성이 큰 X-H (X= O, N, S) 작용기가 친핵체 및 산화제 등과 반응하는 것을 방지하기 때문에 현대 유기화학에서 매우 중요하다. 이와 동시에 다양한 작용기를 온화한 조건에서 특정 시약을 사용하여 더 쉽게 제거할 수 있다.

유기 용매로 잘 알려진 아세톤은 유기합성에서 보호기로 많이 이용된다. 아세톤은 하이드록시, 아미노, 티올 작용기 등과 두루 잘 반응하며, 친핵체인 X-H 작용기의 숫자 및 위치에 따라서 헤미케탈 또는 케탈 (그리고 이들의 N- 또는 S- 유사체) 등을 형성한다. 아세톤은 (헤테로)케탈의 형태, 자세히 언급하면 5 각형 포화 1,3-다이헤테로고리 화합물의 형태를 가지면서 특정 분자의 보호기로 작용한다.

이 과제에서는 탄화수소인 D-만노스 (I) 와 α -아미노산인 L-시스테인 (II) 의 아세톤 유도체를 유도체를 합성할 것이다.



시약

- *D*-만노스 (Mannose)
- 요오드 (I₂), 결정형
- 무수 아세톤
- 묽은 Na₂S₂O₃ 수용액
- 클로로포름
- Na₂SO₄
- *L*-시스테인-HCl
- 0.3 % 닐하이드린 (Ninhydrine) 용액 (n-부탄올 용매, 초산 나트륨 3% 포함)

화합물 표

화합물	상태	위험표시	안전표시
<i>D</i> -만노스 (C ₆ H ₁₂ O ₆)	고체	-	28
I ₂	고체	20/21 50	23 25 61
아세톤 (CH ₃ C(O)CH ₃)	액체	11 36 66 67	2 9 16 26
Na ₂ S ₂ O ₃	수용액	-	24/25
클로로포름 (HCl ₃)	액체	22 38 40 48/20/22	2 36/37
Na ₂ SO ₄	고체	-	-
<i>L</i> -시스테인-HCl (C ₃ H ₈ NO ₂ SCl)	고체	22 36/37/38	25 26 36/37/39
닐하이드린 (C ₉ H ₆ O ₄)	용액	22 36/37/38	26 28A 37/39
n-부탄올 (C ₄ H ₉ OH)	액체	10 22 37/38 41 67	2 7/9 13 26 37/39 46
초산 나트륨 (CH ₃ COONa)	용액	-	-

장치 및 유리기구

- 자석교반기 (가열가능)
- 자석 젓개
- 유리 비이커, 50 또는 100 mL (2 개)
- 둥근바닥 플라스크, 50 mL
- 환류 냉각기
- 실험실 스탠드, 금속 링, 클램프
- 온도계
- 첨가 깔대기 (addition funnel)
- 분별 깔대기
- 여과 플라스크
- 다공성 유리 필터 (2 개)
- 회전증발기 (Rotary evaporator)
- 물 펌프 또는 진공 펌프
- 분석용 저울 (± 0.001 g)
- 피펫 펌프 (Pipette pump)
- 녹는점 측적용 모세관 (2-3 개)
- 모세관용 긴 유리관
- 녹는점 측정기
- 여과지
- 유기막대
- 얼음 용기

실험방법 A. D-Mannose protection with acetone

비이커에 만노스 200 mg, 결정형 요오드 60 mg, 무수 아세톤 12 mL 를 넣는다. 온도계의 동그란 부분이 반응 혼합물에 잠기게 하고, 35°C 에서 약 30 분 교반한다. 만노스가 모두 녹으면 가열을 중지하고 반응 혼합물을 상온으로 냉각한다.

스탠드에 고정된 금속 링을 이용하여 비이커 위에 첨가 깔대기 (멈춤 꼭지가 잠겨있는지 확인) 를 설치한다. 깔대기에 묶은 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액을 넣은 후, 갈색의 반응 혼합물 색깔이 사라질 때까지 한 방울씩 떨어뜨린다.

물 10 mL 를 넣고, 반응물을 분별 깔대기로 옮긴 후 (멈춤 꼭지가 잠겨있는지 확인), 클로로포름 10 mL 를 넣고 일반적인 방법으로 추출한다. 이 과정을 2-3 번 반복한다. 깨끗한 분별 깔대기를 사용하여 하나로 합친 유기용매를 물 10 mL 로 씻어준다. 유기용매에 Na_2SO_4 를 넣고, 자석 교반기 및 자석 젓개를 사용하여 15 분간 교반시킨다. 건조제를 여과한 후, 환류 냉각기를 이용하여 용매를 제거한다.

하얀색 생성물의 무게를 재고 수율을 계산한다. 또한 생성물의 녹는점을 측정하기 위하여 생성물 결정을 조금 취한다.

실험방법 B. Modification of L-Cysteine with acetone

둥근바닥 플라스크를 스탠드에 고정하고, L-시스테인-HCl 100 mg 과 무수 아세톤 2 mL 을 넣는다. 환류 냉각기를 설치하고 가열하여 끓도록 한다. 출발물질인 아미노산-HCl 염은 쉽게 녹으며, 얼마 지나지 않아서 생성물이 침전된다.

환류를 약 30 분 진행한 후, 냉각기를 제거하고 반응 혼합물을 얼음 용기를 사용하여 냉각한다. 침전물을 짓이긴 후 다공성 유리 필터로 옮긴다. 물 펌프를 작동시키고, 물-펌프를 여과 플라스크에 연결하여 침전물을 거른다. 여과액이 더 이상 떨어지지 않으면 물 펌프와 여과 플라스크의 연결을 해제한 후, 여과 플라스크와 유리 필터를 분리한다. 계속해서 여과 플라스크에 모인 여과액으로 반응 용기를 닦고, 여과 플라스크와 유리 필터를 다시 연결하고, 위 용액을 다시 유리 필터에 옮긴 후, 물 펌프에 연결하여 감압시킨다. 여과액이 더 이상 떨어지지 않으면 물 펌프와 여과 플라스크의 연결을 해제한다.

침전물에 무수 아세톤 1 mL 을 첨가하고, 유리 막대로 눌러 주고, 다시 감압시킨다.

효과적인 건조를 위해서는 여과액이 더 이상 떨어지지 않을 때까지 가끔씩 유리막대를 사용하여 침전물을 눌러준다. 생성물을 진공 상태에서 최소한 10 분 이상 건조시킨다.

생성물의 무게를 재고 수율을 계산한다. 또한 생성물의 녹는점을 측정하기 위하여 생성물 결정을 조금 취한다.

테스트 반응

아세톤과 시트세인의 반응이 완결되었는가를 확인하기 위하여 다음의 테스트를 하시오.

닌하이드린 반응. 생성물 수 mg 을 취해서 아세톤 수용액에 녹이고, 곧바로 이 용액 한 방울을 여과지에 떨어뜨린다. 바로 그 위에 닐하이드린 용액을 한 방울 떨어뜨린 후, 여과지를 적당히 가열한다. 동일한 테스트를 출발물질에서 수행한다. 결과를 비교하고 차이점을 설명하시오.

녹는점 측정

문제 31 에서와 같은 방법으로 녹는점을 측정한다.

질문

1. 아세톤과 1,2-디올로부터 1,3-디옥솔란 (1,3-dioxolane) 고리가 생성되는 메커니즘을 그리시오. 산 및 염기 촉매 중에서 어떤 촉매를 사용하려 하는가? 그리고 그 이유는 무엇인가?
2. 아세톤과 트랜스- 및 시스-사이클로헥산-1,2-디올의 반응에서 얻어지는 생성물의 구조를 그리시오. 어느 생성물이 열역학적으로 더 안정한가?
3. 문제 2 번의 답을 근거를 참고하여 또한 D-만노스 (mannose) 에서 인접한 하이드록실 작용기들의 상대적인 입체화학 관계에 주목하면서 아세톤과 D-만노스의 반응 생성물의 성격과 입체화학에 대하여 설명하시오. 초기의 6 각고리 피라노스 (pyranose) 화합물이 5 각형 퓨라노오스 (furanose) 로 전환되는 이유는 무엇인가? 탄수화물 화학에서 이러한 전환은 어떻게 일어나는가?
4. 다이아세톤만노스 (diacetonemannose) 에서 아세톤 보호기를 제거하기 위하여 어떠한 반응 조건과 시약을 사용할 것인가?
5. 아세톤과 시스테인이 반응하여 얻어지는 생성물의 형성 메커니즘을. HCl 의 역할을 설명하시오.

6. 시스테인과 닐하이드린이 반응하여 얻어지는 생성물의 형성 메커니즘을 그리시오. 반응 혼합물에서 색깔을 띠게 만드는 생성물을 표시하시오.

Problem 34. 점성도 측정을 이용한 분자량 결정(Determination of molecular mass parameters (characteristics) by viscometry)

유체의 흐름(flow)에 대한 저항을 점성도 (viscosity)라고 한다. 점성도 계수를 이용하여 점성도를 정량화할 수 있는데, 점성도 계수가 높은 유체일수록 흐름에 대해 높은 저항을 가진다. 액체가 모세관을 통해 흘러나오는 속도를 측정함으로써, 점성도 계수를 실험적으로 측정할 수 있다.

분자량이 작은 분자 용액의 경우, 점성도 계수는 용액의 농도에 크게 영향을 받지 않는다. 반면에, 고분자 용액의 경우에는 점성도 계수가 고분자의 농도에 매우 큰 영향을 받기 때문에, 점성도 측정 데이터를 분석하면 고분자 용액의 성질을 측정할 수 있다.

묽은 고분자 용액의 경우에, 환산 점성도 계수 (the reduced viscosity) η_{red} 와 고분자 농도 c (g/mL) 간에는 다음과 같은 관계식이 성립한다:

$$\eta_{red} = \frac{t - t_0}{t_0 c}.$$

여기서 t 와 t_0 는 각각 용액과 용매의 유출 시간 (flow time)이다.

고유 점성도(intrinsic viscosity) $[\eta]$ 는 환산 점성도 계수를 고분자 농도가 0이 될 때까지 외삽하여 구할 수 있다:

$$\eta_{red}(c) = [\eta] + kc.$$

고유 점성도는 고분자와 용매의 종류에 의해 결정된다. 일반적으로, 고유 점성도는 고분자의 분자량과 밀접한 연관이 있는데, Mark-Kuhn-Houwink 식에 따르면 다음 식과 같다:

$$[\eta] = KM^a$$

용매와 고분자 사이에 친화도를 증가시키면 고분자를 펼쳐지게 하는 경향이 있는데, 이는 용액의 흐름에 대한 저항을 높여주게 된다. 따라서, 위 식의 지수 (a)는 용매와 고분자의 친화도가 증가하면 같이 증가한다.

일반적으로 고분자 샘플은 다분산이다. 즉, 고분자 샘플은 서로 다른 분자량을 지닌 고분자들의 혼합물이다. 따라서, 고분자 샘플은 평균 분자량 (평균을 구하는 방법에 따라 달라지는)으로 특징지어 진다. 점성도 평균 분자량(viscosity-average molar mass) M_v 는 실험을 통해 얻어진 $[\eta]$ 문헌을 통해 얻은 K 와 a , 그리고 위의 Mark-Kuhn-Houwink 식을 통해 구할 수 있다.

고분자 샘플의 다분산도 지수 (Polydispersity index)는 고분자와 친화도가 매우 다른 여러 용매에서 측정된 점성도 평균 분자량(viscosity-average molar mass)의 비율을 통해 구할 수 있다.

이 실험에서는 용매로 톨루엔 (toluene, $K = 0.017$ ml/g, $a = 0.69$)과 메틸에틸케톤 (methyl ethy ketone, $K = 0.039$ ml/g, $a = 0.57$)을 사용하고, 모세관 점성도계를 이용하여 폴리스티렌 (polystyrene)의 다분산도 지수를 측정한다. 주어진 상수는 모두 25 °C 의 경우이다.

화합물 및 시약

- 폴리스티렌 (수 평균 분자량(number-average molar mass) 약 100 000) 용액, 톨루엔이 용매이며 10g/L, 25 mL
- 폴리스티렌 (수 평균 분자량 약 100 000) 용액, 메틸에틸케톤이 용매이며 10g/L, 25 mL
- 톨루엔, 50 mL
- 메틸에틸케톤, 50 mL

화합물 표

화합물	상태	위험 표시	안전 표시
$(C_8H_8)_n$, 폴리스티렌	톨루엔과 메틸에틸케톤을 용매로 하는 용액	-	-
C_7H_8 , 톨루엔	액체	11 38 48/20 63 65 67	2 29 36/37 46 62
C_4H_8O , 메틸에틸케톤	액체	11 36 66 67	2 9 16

장치 및 유기기구

- 우베로데 점도계 또는 다른 모세관 점도계
- 눈금 실린더, 10 mL
- 20 mL 바이알 10 개
- 부피 피펫, 5 mL
- 디지털 시계

실험과정

- a) 두 고분자 수용액 모두 희석시켜 묽은 용액을 여러 개 준비하십시오 (농도 범위는 1 g/L 에서 10 g/L 로 하시오).
- b) 우베로데 점도계를 이용하여 용매 (톨루엔)의 흐름 시간(flow time)을 측정하십시오 (세 번 반복하십시오).
- c) 폴리스티렌-톨루엔 용액의 흐름 시간을 측정하십시오 (세 번 반복하십시오).
- d) 아래 테이블을 채우시오.
- e) 폴리스티렌-메틸에틸케톤 용액을 이용하여 위의 b) – d) 실험과정을 반복하십시오.

고분자 농도 c , g/L	흐름 시간 t , s	상대 점성도 $\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$	비 점성도 $\eta_{sp} = \frac{t-t_0}{t_0}$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$, L/g
10				

질문과 데이터 분석

1. 실험을 수행한 각 용액에 대해서, 상대 (relative) 점성도, 비 (specific) 점성도 그리고 환산 (reduced) 점성도를 계산하십시오.
2. 각 용매의 경우에 대해서 폴리스티렌 농도에 따른 환산 점성도 그래프를 그리시오.

-
3. 위 환산 점성도 그래프를 적절한 직선으로 근사하시오.
 4. 폴리스티렌-톨루엔 용액과 폴리스티렌-메틸에틸케톤 용액의 고유 점성도를 Y-절편으로부터 구하시오.
 5. Mark-Kuhn-Houwink 식을 이용해서, 폴리스티렌 샘플의 해당 점성도 평균 분자량(viscosity-average molar mass)을 구하시오.
 6. 폴리스티렌 샘플의 다분산도 지수를 구하시오.

Problem 35. 고분자 용액의 협동 상호작용(Cooperative interactions in polymer solutions)

용액 내 고분자간의 상호 작용이 많은 생명 현상에서 중요한 역할을 한다. DNA 가 이중 나선 구조를 형성하는 것이 좋은 예이다. 이러한 분자간 복합체는 엔트로피 증가에 의해 종종 주도된다. 이러한 현상을 poly(methacrylic acid)과 poly(ethylene glycol)의 혼합물과 같은 단순 모델을 이용해서 살펴볼 수 있다.

시약

- poly(methacrylic acid) (PMAA, 분자량 30000) 수용액, 2 g/L, 50 mL
- Poly(ethylene glycol) (PEG, 분자량 1000, 2000, 3000, 6000) 수용액, 1 g/L, 각각 10 ml
- 탈염수 (Deionized water)

화합물 표

화합물	상태	위험 표시	안전 표시
$(C_4H_6O_2)_n$ Poly(methacrylic acid)	수용액	-	-
$C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ Poly(ethylene glycol)	수용액	-	-

장치 및 유리기구

- 우베로데 점도계 또는 다른 온도조절장치가 달린 모세관 점도계
- 눈금 실린더, 10 mL
- 20 mL 바이알 10 개
- 부피 피펫, 5 mL
- 디지털 시계

실험과정

- a) PMMA 초기 용액을 희석시켜 1 g/L PMMA 수용액을 준비하시오.
- b) PMMA 초기 용액과 서로 다른 분자량의 PEG 초기 용액을 혼합하시오. 부피비는 1:1 이고 모두 4 개의 혼합물을 준비하시오.
- c) 25°C 에서 우베로데 점도계를 이용하여 물의 흐름 속도를 측정하시오 (세 번 반복하시오).
- d) 준비된 PMAA 용액과 혼합물들의 흐름 시간을 25°C 에서 측정하시오 (세 번 반복하시오).
- e) 아래 테이블을 채우시오.
- f) c)-e) 를 40°C 에서 반복하시오.

조성	온도, °C	흐름 시간, s	용액의 비 점성도
----	--------	----------	-----------

			(specific viscosity)
물	25		
PMAA, 1 g/l	25		
PMAA+PEG-1000	25		
PMAA+PEG-2000	25		
PMAA+PEG-3000	25		
PMAA+PEG-6000	25		
물	40		
PMAA, 1 g/l	40		
PMAA+PEG-1000	40		
PMAA+PEG-2000	40		
PMAA+PEG-3000	40		
PMAA+PEG-6000	40		

질문과 데이터 분석

1. 측정된 샘플 각각의 비 점성도를 계산하시오(문제 34 번을 참조하시오)
2. 각 온도의 경우에 비 점성도를 PEG 분자량의 함수로 그래프를 그리시오.
3. PEG의 분자량과 온도가 점성도에 미치는 영향에 대해 설명하시오.