

46 회 국제 화학 올림피아드

2014 년 7 월 25 일

베트남, 하노이

이론 시험



Country (국가):	Korea
Name as in passport (여권 성명):	Eunsong Lee
Student Code (학생번호):	KOR_01
Language (언어):	Korean

화학: 삶의 향기

일반적 유의사항

- 시험시작 전 15분간 전체 시험문제를 읽을 시간이 주어진다.
- 이 시험지에는 총 9 문제가 있다. 주어진 5 시간 안에 답안작성을 끝내라. 종료 명령 (stop) 이후에도 답안을 작성하면 이론시험 점수가 0점이 될 수 있다.
- 반드시 주어진 답안박스 안에 정답과 풀이과정을 써라.
- 주어진 필기구와 계산기만을 사용하라.
- 연습지가 제공된다. 연습지가 더 필요하면 뒷면을 사용하라. 뒷면과 연습지에 기록한 답은 채점하지 않는다.
- 이 시험지는 답안박스, 표지, 주기율표를 포함하여 50 페이지 이다.
- 번역이 불분명할 때는 공식 영어 문제지를 요구하라.
- 화장실에 가고 싶을 때는 손을 들어라.
- **종료 명령(STOP signal)** 이 내려지면 이 시험지를 봉투에 넣은 후 (봉하지는 말 것), 책상에 두어라. 허락없이 수험장을 나갈 수 없다.

Good luck !



화학: 삶의 향기

물리 상수값, 단위 및 공식들

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	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
표준 압력	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
대기압	$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$
섭씨 0 도	273.15 K
전자의 질량	$m_e = 9.1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$

1 nanometer (nm) = 10^{-9} m ; 1 angstrom (\AA) = 10^{-10} m

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

파장이 λ 인 광자 에너지 (Energy of a light quantum with wavelength λ)	$E = hc / \lambda$
1 몰 광자의 에너지 (Energy of one mole of photons)	$E_m = hcN_A / \lambda$
깁스 에너지(Gibbs energy)	$G = H - TS$
화학 평형 상수와 깁스 에너지 관계식 (Relation between equilibrium constant and standard Gibbs energy)	$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$
반트호프 식의 적분 형태 (van't Hoff equation in integral form)	$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$
내부에너지, 열, 일 사이의 상관관계	$\Delta U = q + w$
일정 부피에서의 몰열용량 (Molar heat capacity at constant volume)	$C_{v,m} = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v$
$C_{v,m}$ 이 일정할 때, T_1 에서 T_2 로의 온도변화에 따른 내부에너지 변화	$U(T_2) = U(T_1) + nC_{v,m}(T_2 - T_1)$,
홀전자 개수와 유효 자기모멘트 관계를 나타내는 스핀만의 식(spin only formula)	$\mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)} \text{ B.M.}$

이론 문제 1 총 60 점 중 5 점	학생번호:		문제	1	2	3	4	5	합계
	Examiner		배점	3	7	6	4	7	27
			Grade						

문제 1. 상자 속 입자: 폴리엔 (polyenes)

양자역학에서, 공쥬게이션 되어 있는 선형 중성 분자의 π 전자 움직임은 '상자 속 입자 (particle in a box)' 모델로 예측할 수 있다. π 전자의 에너지는 다음 식으로 주어진다:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

이 때 n 은 양자수 ($n = 1, 2, 3, \dots$), h 는 플랑크 상수, m 은 전자의 질량이고, L 은 $L = (k + 2) \times 1.40 \text{ \AA}$ (이 때 k 는 탄소 사슬의 이중결합 수)으로 표시되는 상자의 길이이다. 파장 λ 인 광자(photon)는 HOMO (highest occupied molecular orbital) 준위에 있는 π 전자를 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 준위로 여기시킬 수 있다. 위 식에 기초하여 파장 λ 와 이중결합수 k 를 연계하는 대략적인 반-경험적(semi-empirical) 식은 아래 식 1로 표시되며, 이 식에서 B 는 상수이다:

$$\lambda \text{ (nm)} = B \times \frac{(k + 2)^2}{(2k + 1)} \quad \text{식 1}$$

1. 위의 반-경험적 식에서 $B = 65.01 \text{ nm}$ 일 때, octatetraene 에 대한 파장 λ (nm) 를 계산하라. (octatetraene : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$)

2. k 와 기본 상수들로 표시되는 식 1 (HOMO 에서 LUMO 로 전자를 전이시키는데 필요한 파장 λ (nm) 에 대한 식)을 유도하고, 이로부터 계산된 상수 B_{calc} 값을 구하라.

3. HOMO 에서 LUMO 로 π 전자를 여기시키는데 600 nm 정도의 흡수파장이 필요한 선형 폴리엔을 합성하려고 한다. 2 번 문제에서 얻은 식을 이용하여 콘쥬게이션된 폴리엔의 이중결합 수(k)를 구하고 그 화학식을 써라. [2 번 문제를 풀지 못했을 경우, 식 1 과 $B = 65.01 \text{ nm}$ 를 사용하라.]

4. 3 번 문제의 폴리엔에 대해, HOMO 와 LUMO 사이의 에너지 차이 ΔE 를 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 단위로 계산하라.

3 번 문제를 풀지 못했을 경우, $k = 5$ 로 놓고 이 문제를 풀어라.

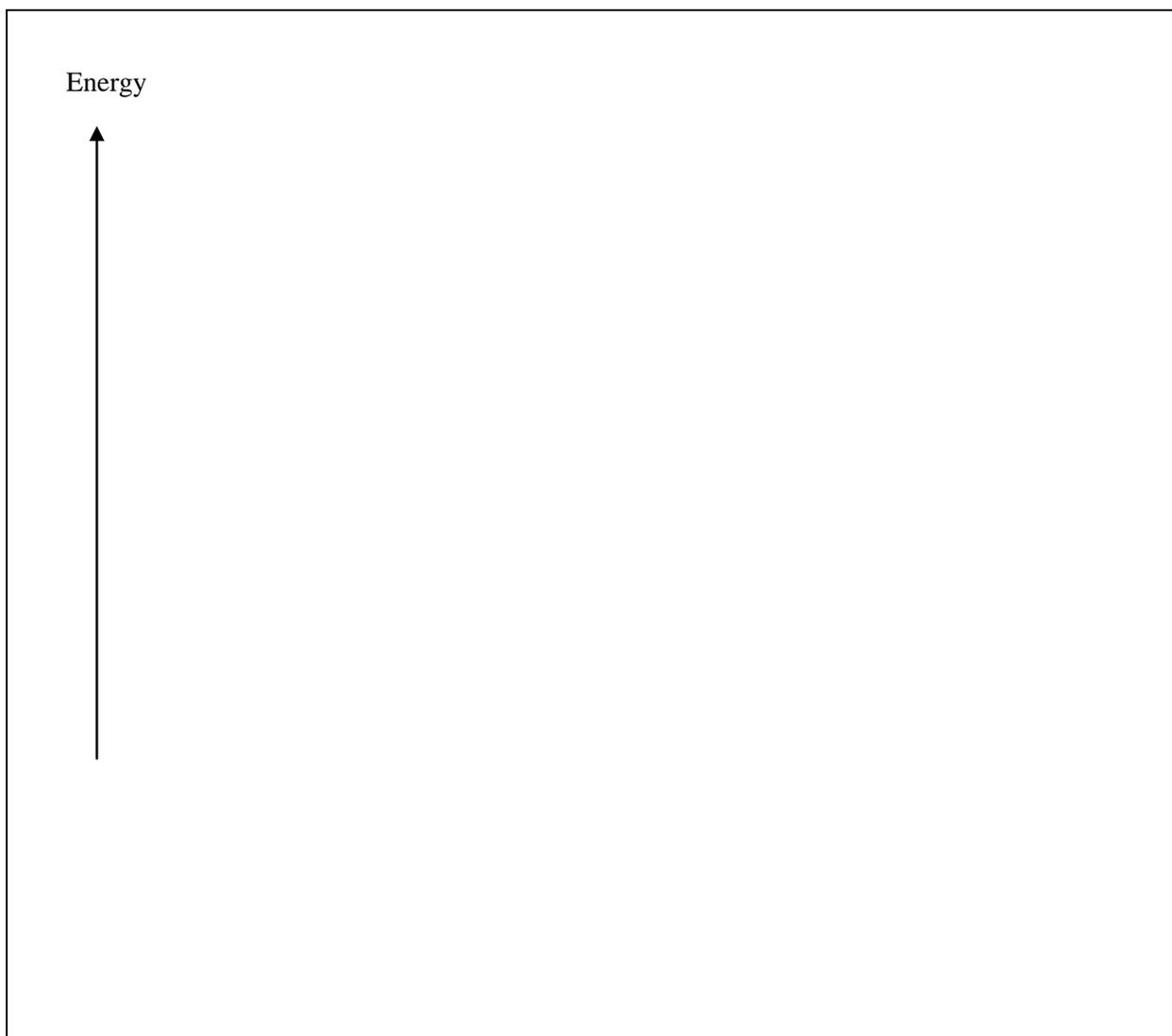
5. 1 차원 상자 안의 입자 모델은 세 변의 길이가 각각 L_x, L_y, L_z 인 3 차원 직육면체 상자로 확장할 수 있는데, 이 때 허용되는 에너지 준위는 아래 식으로 표시된다:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

세 양자수 n_x, n_y, n_z 는 서로 독립적인 정수값이다.

5.1 한 변의 길이가 L 인 정육면체 상자에서 허용되는 서로 **다른** 세 개의 에너지 준위에 해당하는 식을 가장 낮은 에너지부터 써라.

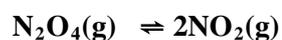
5.2 같은 에너지를 갖는 에너지 준위를 축퇴(degenerate)되었다고 한다. 정육면체 상자에서 양자수가 1 또는 2 일 때, 축퇴를 포함하여 모든 에너지 준위를 그림으로 표시하라.



이론문제 2 총 60 점 중 5 점	학생번호:		문제	1a	1b	2	3	총점
	Examiner		배점	12	8	3	10	33
			Grade					

문제 2. 분해되는 기체의 순환 (Dissociating gas cycle)

사산화이질소는 이산화질소와 다음과 같은 평형상태의 혼합물을 형성한다:



1.00 mol 의 N_2O_4 가 24.44 dm³의 일정한 부피를 가진 빈 용기에 주입되었다. 298 K 에서 평형상태의 기체압력은 1.190 bar 였다. 348 K 에서 평형상태의 기체 압력은 1.886 bar 로 증가하였다.

1a. 298 K 에서 이 반응의 ΔG^0 를 계산하라. 단 모든 기체들은 이상기체이다.

1b. ΔH^0 와 ΔS^0 를 계산하라. 이 값들은 온도에 따른 변화가 거의 없다고 가정한다.

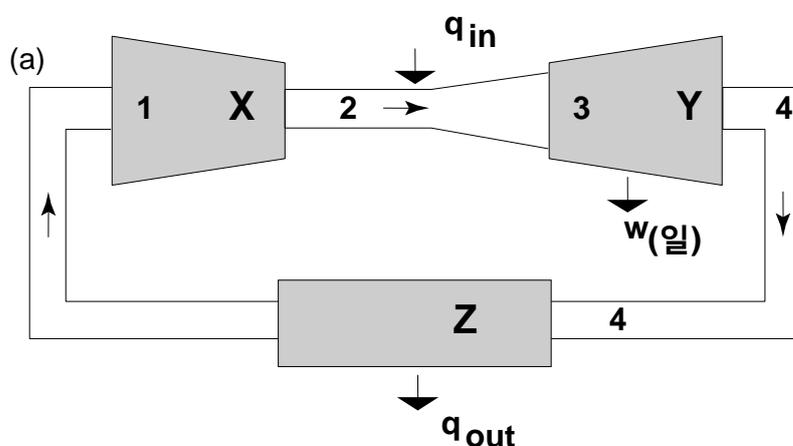
$$\Delta G^0 (298 \text{ K}) = \underline{\hspace{15em}}$$

$$\Delta H^0 = \underline{\hspace{15em}}$$

$$\Delta S^0 = \underline{\hspace{15em}}$$

ΔH^0 를 계산하지 못했다면, 다음 문제에서는 $\Delta H^0 = 30.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 값을 사용하라.

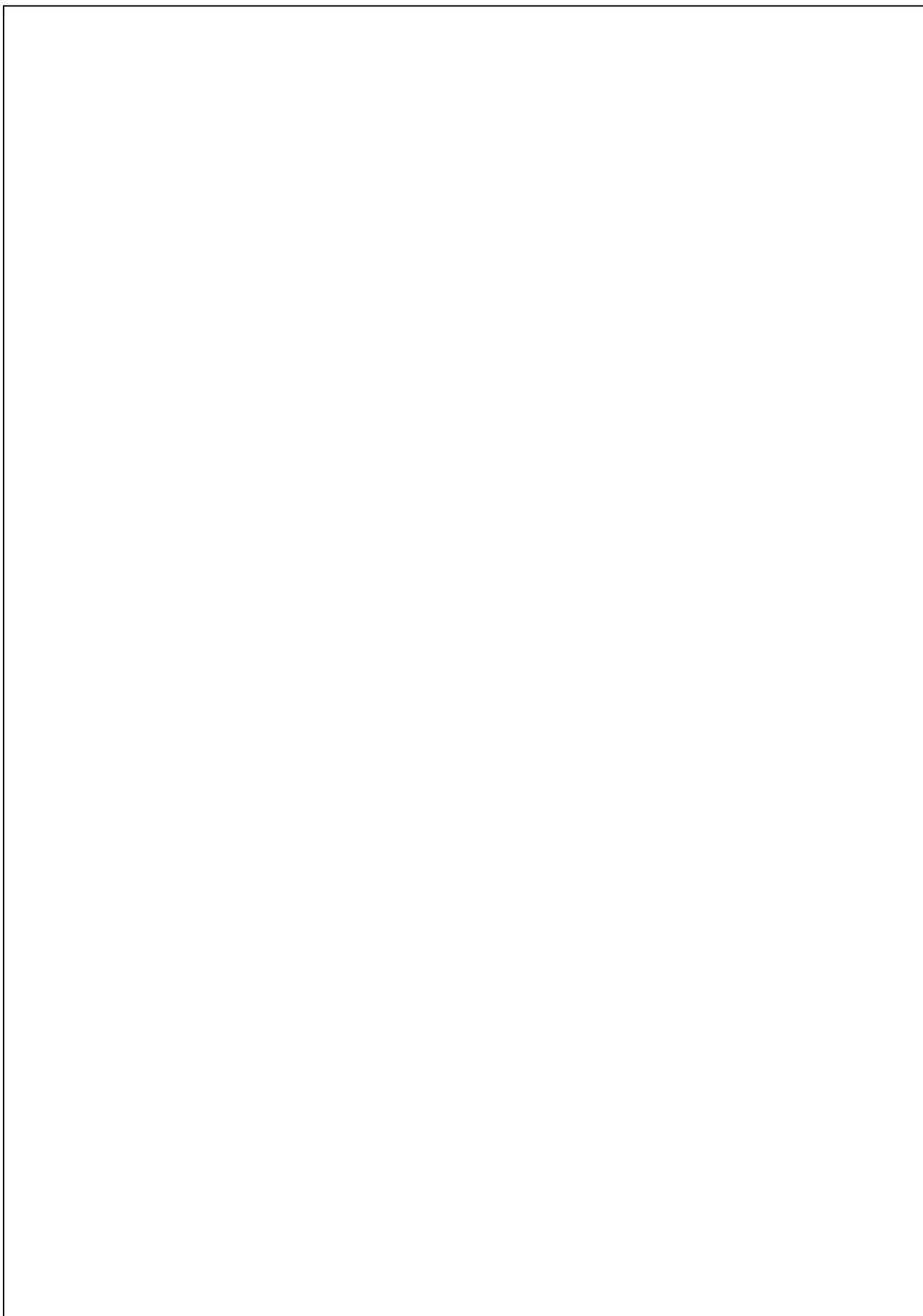
N_2O_4 가 NO_2 로 가역적으로 분해되는 성질은 차세대 동력 시스템 (advanced power generation system)에 활용될 수 있다. 그림 (a)는 그러한 동력시스템의 간단한 모형이다. 처음에 "차가운" N_2O_4 는 압축기(X)에서 압축된 후 (1→2), 가열된다 (2→3). 일부 N_2O_4 는 NO_2 로 분해된다. 뜨거운 혼합기체는 터빈(Y)에서 팽창하여 (3→4), 그 결과 온도와 압력이 모두 감소한다. 그 후 혼합기체는 방열기(Z, heat sink)에서 더 냉각되어 (4→1), N_2O_4 가 다시 생성된다. 이로 인해 압력이 감소되고, N_2O_4 의 압축부터 시작하는 새로운 순환(cycle)이 가능해진다. 이 모든 과정은 가역적으로 일어난다고 가정한다.



N_2O_4 와 같이 분해되는 기체를 사용할 때의 장점을 이해하기 위해, 분해되지 않는 공기(air) 1 mol 을 이용해 3 → 4 과정을 주목하여 비교하려고 한다. 터빈에서 이 가역적인 단열 팽창 (reversible adiabatic expansion) 과정 동안 **열의 출입은 전혀 없다.**

2. 3 → 4 과정에서 공기 1 mol 이 가역 단열 팽창할 때, 시스템이 한 일인 $w_{(air)}$ 를 계산하는 **식을 써라**. $C_{v,m}(air)$ (공기의 일정 부피 몰열용량)은 상수이고, 온도는 T_3 에서 T_4 로 변화한다고 가정한다.

3. $w_{(N_2O_4)}/w_{(air)}$ 값을 구하라. 이 때 $w_{(N_2O_4)}$ 는 N_2O_4 1 mol 로 시작하는 시스템에서 3→4 과정의 가역 단열 팽창이 일어날 때 기체가 한 일이다. T_3 와 T_4 는 문제 2 에서의 값과 같다. 상태 3 에서 $T_3 = 440$ K, $P_3 = 12.156$ bar 이다. 또한 (i) 상태 3 에서 기체는 평형상태에 있으며, (ii) 공기와 기체의 $C_{v,m}$ 은 동일하고, (iii) 터빈에서 단열 팽창할 때 기체($N_2O_4+NO_2$)의 조성은 팽창이 끝날 때까지 변하지 않는다고 가정한다.



이론 문제 3 총 60 점 중 9 점	학생번호:		문제	1	2	3	4	총점
	Examiner		배점	8	14	2	12	36
			Grade					

문제 3. 큰 산화수를 가진 은(silver) 화합물들

은에 대한 화학은 주로 Ag(I) 화합물들에 의해 일어난다. 산화수가 더 큰 (+2 부터 +5 까지) 은 화합물들은 환원되기 쉬워 불안정하므로 흔하지 않다. 산화수가 큰(high-valent) 은 화합물들은 반응성이 매우 크며, 전기화학적 산화나 강력한 산화제를 사용한 화학적 산화를 통하여 Ag(I)의 화합물로부터 합성될 수 있다.

1. Ag⁺ 를 촉매로 사용하는 일부 peroxydisulfate (S₂O₈²⁻) 산화 반응에서 AgO 조성을 갖는 검은색 고체 (**A**)가 분리될 수 있다.

1a. **A** 가 Ag^{II}O 로써 존재할 경우, **A** 의 자기적 성질로 옳은 것을 골라라.

<input type="checkbox"/> 반자성	<input type="checkbox"/> 상자성
---------------------------------	---------------------------------

단결정 X-선 연구에 의하면 **A** 격자에는 서로 다른 두 종류의 Ag 원자 위치(site)가 같은 비율로 존재하는데, 그 중 하나는 Ag1 으로, 다른 하나는 Ag2 로 표시한다. Ag1 은 선형의 O 원자 배위(O-Ag-O)를 갖고, Ag2 는 평면사각형의 O 원자 배위를 갖는다. 결정구조에서 모든 O 원자들은 동일한 환경에 놓여 있다. 따라서 **A** 는 Ag^{II}O 보다는 Ag^IAg^{III}O₂로 나타내야 한다.

1b. Ag1 과 Ag2 의 산화수를 각각 구하라.

Ag1 의 산화수:

Ag2 의 산화수:

1c. A 의 격자에서 O 원자들의 배위수는 얼마인가?

산소 원자의 배위수 =

1d. A 의 격자에서 하나의 O 원자에 결합된 Ag^I과 Ag^{III}의 개수는 각각 얼마인가?

Ag^I의 수 =

Ag^{III}의 수 =

1e. A 의 자기적 성질을 예측하여 옳은 것에 표시하라.



반자성



상자성

1f. 화합물 A는 peroxydisulfate를 넣은 Ag⁺ 수용액을 가열하여 만들 수도 있다. A의 생성에 대한 화학반응식을 완성하라.

2. 결정학적으로 확인된 산화 은들 중, 화합물 **A** 가 단순한 $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 가 아니라는 것은 매우 놀라운 사실이다. 열역학적 순환(thermochemical cycle)은 이 사실을 이해하는 데 유용하다. 다음은 (298 K 에서의) 몇 가지 표준 엔탈피 변화이다.

원소	표준 생성엔탈피 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1차 이온화에너지 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	2차 이온화에너지 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	3차 이온화에너지 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1차 전자친화도 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	2차 전자친화도 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Cu(g)	337.4	751.7	1964.1	3560.2		
Ag(g)	284.9	737.2	2080.2	3367.2		
O(g)	249.0				-141.0	844.0

화합물	ΔH_f° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2(\text{s})$	-24.3
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}(\text{s})$	-157.3

단원자 이온 격자에 대한 **격자 해리에너지** (U_{lat})와 **격자 해리엔탈피** (ΔH_{lat}) 사이의 관계는 다음과 같다: $\Delta H_{\text{lat}} = U_{\text{lat}} + nRT$

여기에서 n 은 화학식 단위(formula unit)에 있는 이온의 수이다.

2a. 298 K 에서 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ 와 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ 의 U_{lat} 를 계산하라. 단, 이들은 이온성 화합물이다.

$U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2)$

$U_{\text{lat}} (\text{Cu}^{\text{II}}\text{O})$

$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ 와 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ 의 U_{lat} 를 구하지 못했다면, 앞으로의 계산에 다음 값들을 사용하라:
 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ 의 $U_{\text{lat}} = 8310.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ 의 $U_{\text{lat}} = 3600.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

여러 화합물들에 대하여 격자 해리에너지는 다음의 단순한 식으로 추정할 수 있다.

$$U_{\text{lat}} = C \times \left(\frac{1}{V_m} \right)^{\frac{1}{3}}$$

여기에서 V_m (nm^3)은 화학식 단위의 부피, C ($\text{kJ}\cdot\text{nm}\cdot\text{mol}^{-1}$)는 격자 형태와 이온의 전하에 의해서만 결정되는 실험상수이다.

화학식 단위 부피는, 단위세포의 부피를 그 안에 존재하는 화학식 단위수로 나눈 비율이며, 일부 산화물의 값은 결정학적 데이터로부터 계산되어 아래에 제시되어 있다.

산화물	V_m (nm^3)
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$	0.02030
$\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_3$	0.06182
$\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4$	0.08985

2b. 가상 화합물 $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 에 대한 U_{lat} 를 계산하라. $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 와 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ 는 같은 격자 형태를 가지며, $V_{\text{m}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = V_{\text{m}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4) - V_{\text{m}}(\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_3)$ 라고 가정한다.

$U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})$

2c. 적절한 열역학적 순환을 구성하여, 가상 고체 $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 에서 1 mol 고체 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ 로 변환되는 엔탈피 변화를 추정하라.

(문제 2b 에서 $U_{\text{lat}} \text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 를 계산하지 못했다면, $U_{\text{lat}} \text{Ag}^{\text{II}}\text{O} = 3180.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $U_{\text{lat}} \text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2 = 8310.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 값을 사용하라.)

$\Delta H_{\text{rxn}} =$

2d. 다음 중 어느 화합물이 열역학적으로 더 안정한지 옳은 것에 표시하라.

$\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ <input style="width: 30px; height: 20px; border: 1px solid black;" type="checkbox"/>	$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ <input style="width: 30px; height: 20px; border: 1px solid black;" type="checkbox"/>
---	--

3. $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ 가 HClO_4 수용액에 녹으면, 먼저 상자성 화합물 (**B**)가 형성되고, 그 후에 서서히 분해되어 반자성 화합물 (**C**)가 생성된다. 이들 반응에서 은을 포함한 화합물로는 오직 **B**와 **C**만 형성될 경우, **B**와 **C**의 형성에 대한 화학반응식을 완성하라.

B에 대한 화학반응식:

C에 대한 화학반응식:

4. 적당한 리간드 존재 하에서 강력한 산화제로 Ag^+ 를 산화시키면, 큰 산화수를 가진 은 착물들이 형성된다. 다음과 같은 방법으로 착물 **Z**를 합성하여 분석하였다:

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 5.000 g이 들어 있는 얼음-냉각 수용액을 저어주면서, AgNO_3 0.500 g과 피리딘(pyridine) ($d = 0.982 \text{ g/mL}$) 2 mL 을 포함한 수용액을 더한다. 반응 혼합물은 노란색을 띤 다음, 오렌지색 고체 (**Z**)가 생성되는데, 이를 건조시키면 질량은 1.719 g이다.

Z의 원소 분석 결과, C, H, N 원소의 질량 백분율이 각각 38.96%, 3.28%, 9.09%이다.

Z 0.6164 g을 NH_3 수용액에 첨가한다. 이 현탁액을 맑은 용액이 될 때까지 끓여서, 착물을 완전히 분해시킨다. 이 용액을 과량의 HCl 수용액으로 처리한 후, 생성되는 현탁액을 거르고 씻고 말려서(어두운 곳에서 수행), 흰색 고체 (**D**) 0.1433 g을 얻는다. 여과액을 모아 과량의 BaCl_2 용액과 반응시켜서, 흰색 고체 (**E**) 0.4668 g (건조 질량)을 얻는다.

4a. **Z**의 실험식을 구하고, **Z**를 생성하는 반응의 퍼센트 수득률을 계산하라.

4b. Ag(IV)와 Ag(V) 화합물은 매우 불안정하여 소수의 플루오르화 염으로만 발견된다. 따라서 수용액에서 이들과 유기 리간드의 착물 형성은 무시할 수 있다. **Z** 에서 은의 산화수를 확인하기 위하여 유효 자기모멘트(μ_{eff})를 측정하였더니 그 값이 1.78 BM 이었다. 스핀만 고려한 식(Spin only formula)을 사용하여 **Z** 의 홀전자 수를 구하고, **Z** 의 화학식을 결정하라. (**Z** 는 단핵(mononuclear) 착물을 포함한다. 단, 단핵 착물은 한 종류의 Ag 화학종과 한 종류의 리간드만으로 구성된다.)

4c. **Z**를 생성하는 과정과 이의 분석에 대한 모든 화학반응식들을 적어라.

Z의 생성 반응:

NH_3 에 의한 **Z**의 분해 반응:

D의 생성 반응:

E의 생성 반응:

이론 문제 4 총 60 점 중 4 점	학생번호:		문제	1a	1b	2a	3a	3b	3c	총점
	Examiner		배점	4	1	10	2	6	4	27
			Grade							

문제 4. Zeise's Salt

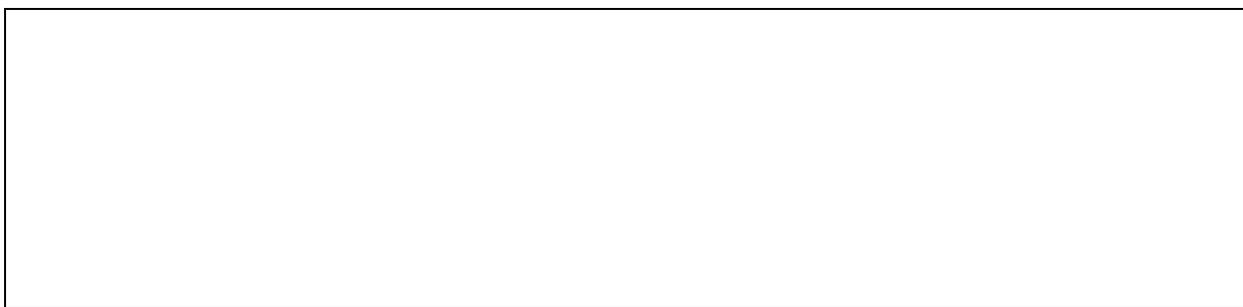
1. Zeise 염(Zeise's Salt) ($K[PtCl_3C_2H_4]$)은 첫 번째로 보고된 유기금속 화합물 중의 하나이다. 1827 년에 코펜하겐의 교수였던 W. C. Zeise 가 끓는 에탄올과 $PtCl_4$ 를 반응시키고, 염화 칼륨을 넣어 이 화합물을 만들었다 (방법 1). 또한 이 화합물은 $K_2[PtCl_6]$ 와 에탄올 혼합물을 가열환류(Reflux)시켜 만들 수 있다 (방법 2). 상용화된 Zeise 염은 $K_2[PtCl_4]$ 와 에틸렌의 반응으로부터 만든다 (방법 3).

1a. 위에 언급한 Zeise 염을 만드는 각각의 방법에 대한 균형 화학반응식들을 써라. 이 때, 방법 1 과 2 에서 Zeise 염 1 mol 생성 시에 에탄올 2 mol 이 소모된다.

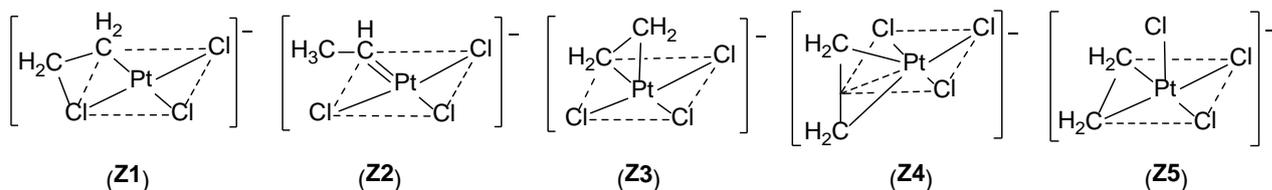
1b. $[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]^-$ 음이온의 질량분석 결과, 다양한 세기로 질량수 325~337 를 갖는 한 세트의 피크가 나타났다.

(주어진 아래의 데이터를 사용하여) 가장 풍부한 자연존재비를 가진 동위원소들로 구성된 음이온의 질량수를 계산하라.

동위원소	$^{192}_{78}\text{Pt}$	$^{194}_{78}\text{Pt}$	$^{195}_{78}\text{Pt}$	$^{196}_{78}\text{Pt}$	$^{198}_{78}\text{Pt}$	$^{35}_{17}\text{Cl}$	$^{37}_{17}\text{Cl}$	$^{12}_6\text{C}$	$^{13}_6\text{C}$	^1_1H
자연존재비, %	0.8	32.9	33.8	25.3	7.2	75.8	24.2	98.9	1.1	99.99



2. Zeise 염 음이온에 대해 제안된 몇 가지 초기 구조는 다음과 같다:



구조 **Z1**, **Z2**, **Z5** 에서 두 탄소는 모두 점선사각형과 같은 평면에 있다. [이들 구조에서는 두 개 이상의 위치가 서로 바뀌는 유동성(fluxional) 과정이 일어나지 않는다고 가정한다.]

2a. NMR 분석 결과 Zeise 염의 구조는 **Z4** 로 결정되었다. 각 구조 **Z1-Z5** 에 대하여, 수소 원자와 탄소 원자는 환경에 따라 몇 개의 그룹으로 나눌 수 있는지 다음 표에 나타내라.

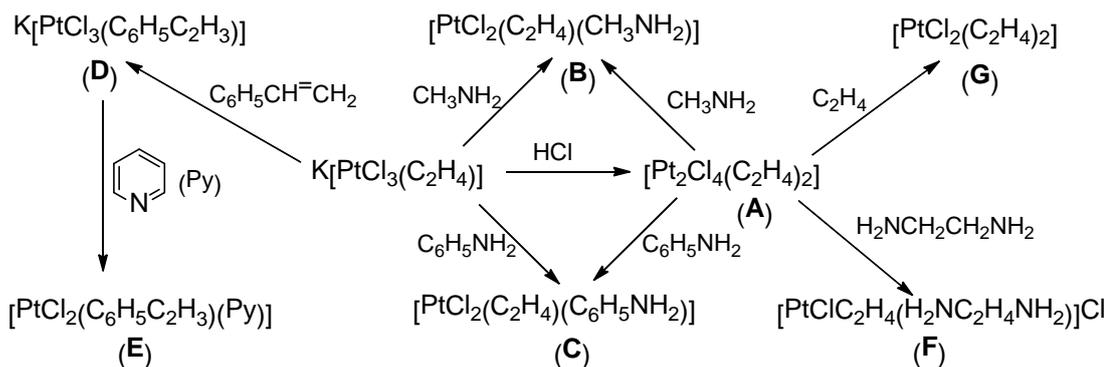
구조	수소 원자의 서로 다른 그룹수	탄소 원자의 서로 다른 그룹수
Z1		
Z2		
Z3		
Z4		
Z5		

3. 사각 백금(II) 착물의 치환 반응에서, 리간드는 *trans* 위치에 있는 자리의 치환이 쉬운 순서대로 배열할 수 있다(트랜스 효과). 리간드의 트랜스 효과 순서는 다음과 같다:



위의 서열에서 왼쪽 리간드가 오른쪽 리간드보다 더 큰 트랜스 효과를 갖는다.

Zeise 염 및 $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ 착물에 대한 몇 가지 반응들이 아래 주어져 있다.



3a. 착물 **A** 분자가 대칭 중심을 가지며, Pt-Pt 결합이 없고, 다리결합 알켄 (bridging alkene)이 없다고 가정할 때, **A**의 구조를 그려라.

A

3b. **B, C, D, E, F, G**의 구조를 그려라.

B	C	D
E	F	G

3c. **D**와 **F**의 생성에 대한 원동력(driving force)(들) 각각에 대해 다음 중 하나 또는 그 이상을 선택하라. (예: i과 ii)

- i) 기체 생성
- ii) 액체 형성
- iii) 트랜스 효과
- iv) 킬레이트(chelate) 효과

구조	D	F
원동력(들)		

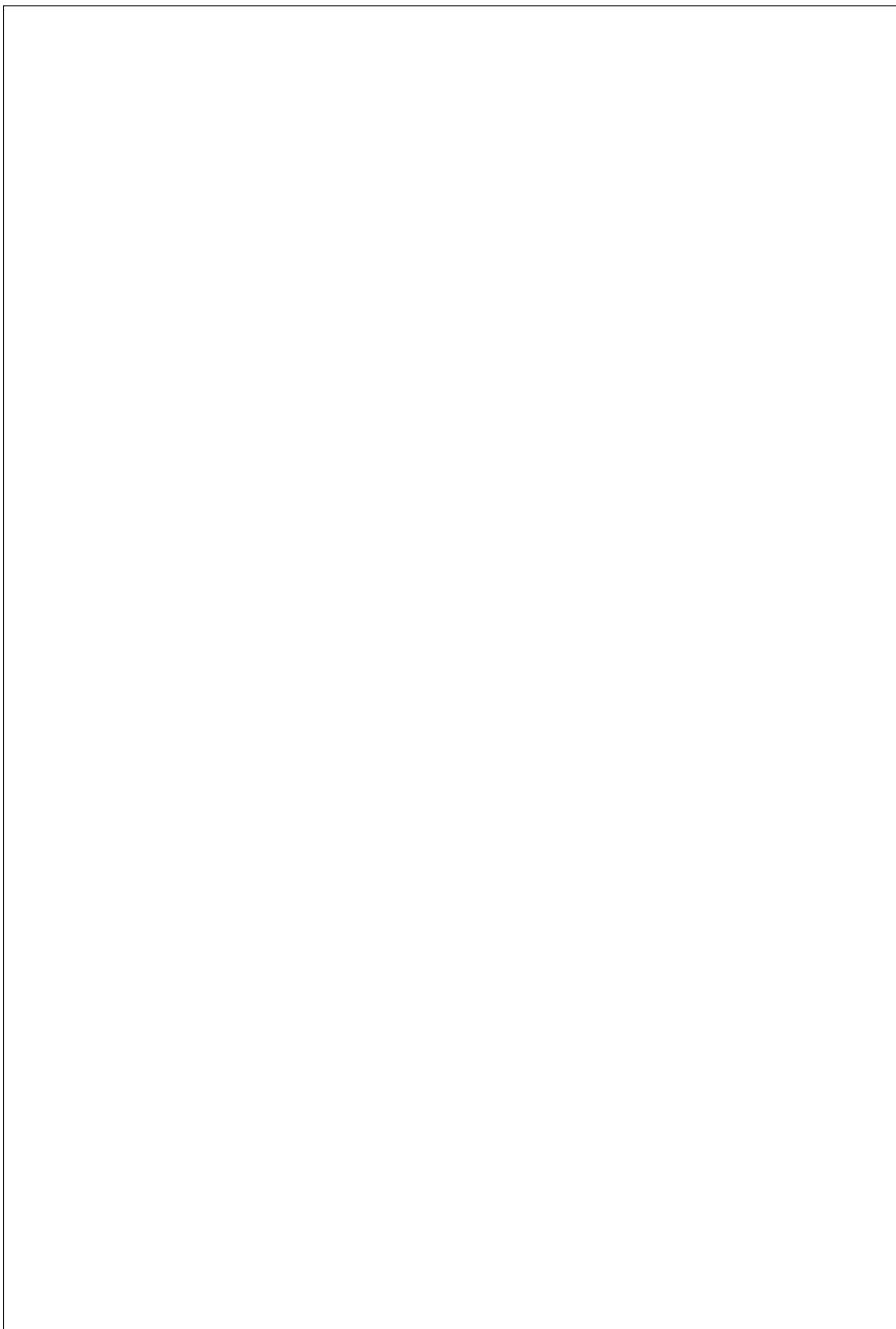
이론 문제 5 총 60 점 중 6.5 점	학생번호:		문제	1	2	3	4	총점
	Examiner		배점	6	4	4	6	20
			Grade					

문제 5. 물에서의 산염기 평형

용액(X)는 두 개의 약한 일양성자산 (한 개의 산성 양성자를 가진 산)을 함유하고 있다. 하나는 HA 로 $K_{HA} = 1.74 \times 10^{-7}$ 이고, 다른 하나는 HB 로 $K_{HB} = 1.34 \times 10^{-7}$ 이다. 용액 X의 pH는 3.75 이다.

1. 용액 X 100 mL를 적정하는 데 0.220 M NaOH 수용액 100 mL가 필요하다.

용액 X에서 각 산의 초기(총) 농도($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)를 계산하라. 필요하다면 근사법을 적절하게 이용하라. [298 K 에서 $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$.]

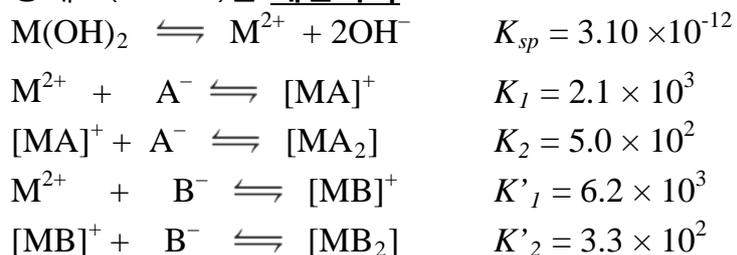


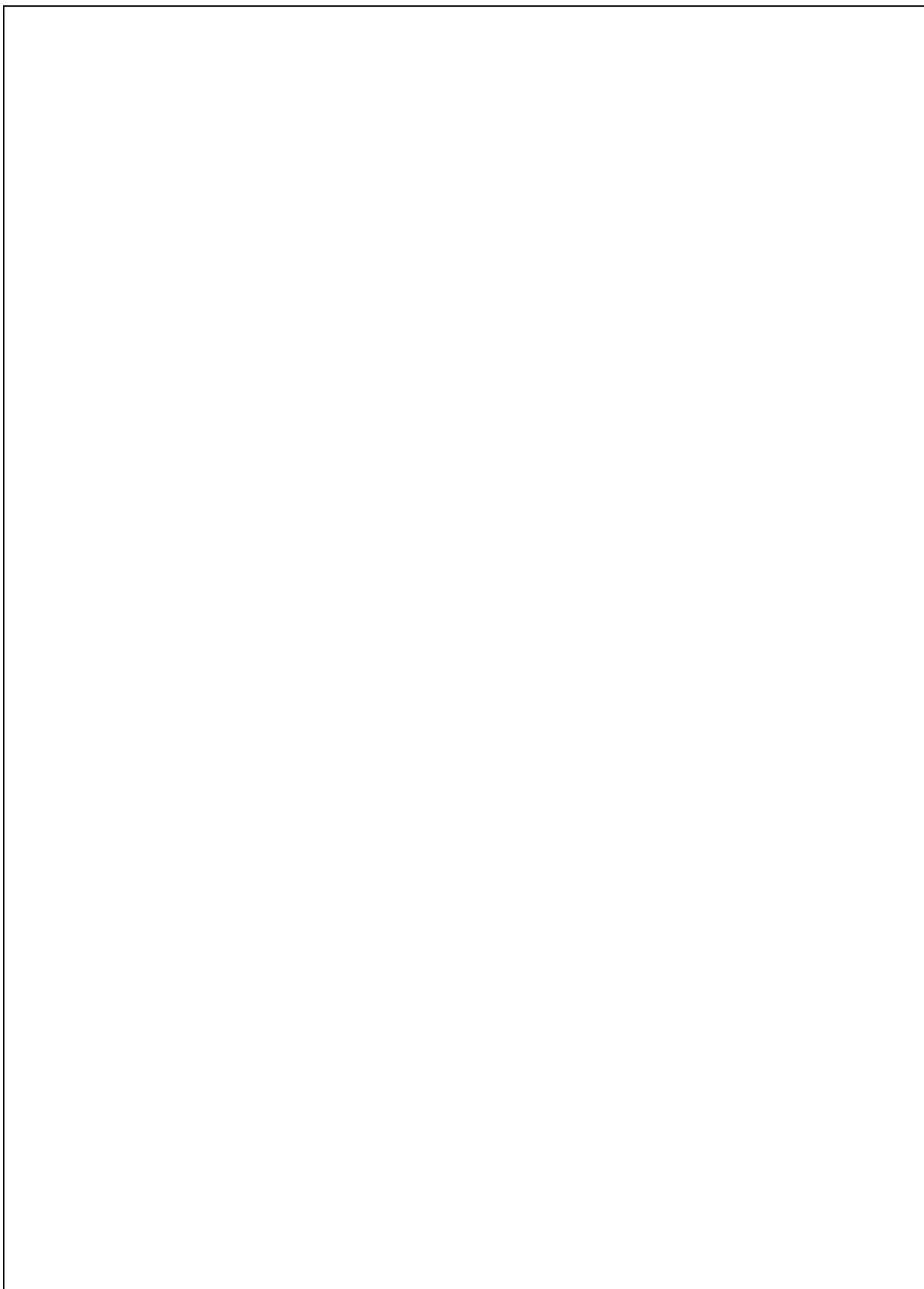
2. 초기에 $\text{NaA } 6.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ 과 $\text{NaB } 4.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ 을 포함한 수용액 Y의 pH를 계산하라.

3. 용액 X에 다량의 증류수를 첨가하여, 산들의 전체 농도를 0으로 볼 수 있는 매우 (무한히) 묽은 용액을 제조하였다. 이 묽은 용액에서 각 산이 해리되는 퍼센트를 계산하라.

4. 용액 Y에 완충용액을 첨가하여 pH를 10.0으로 만들었다. 이렇게 제조된 용액 Z의 부피는 변화가 없다고 가정한다.

다음과 같이 A⁻와 B⁻가 M²⁺와 착물을 형성할 때, 용액 Z에서 M(OH)₂의 용해도(mol·L⁻¹)를 계산하라.





이론 문제 6 총 60 점 중 7 점	학생번호:		문제	6a	6b	6c	6d	6e	총점
	Examiner		배점	6	8	4	12	2	32
			Grade						

문제 6. 반응속도론

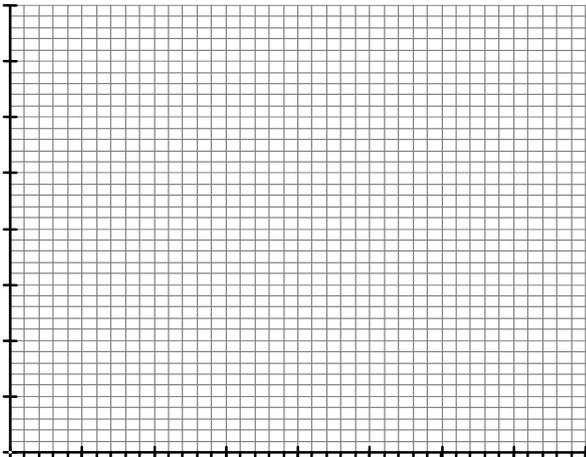
전이금속 촉매를 사용한 방향족 할로겐화물(aryl halide)의 아민화(amination) 반응은 방향족 아민(arylamines)을 만드는 좋은 방법이다. 염기성 조건에서 방향족 염화물(aryl chloride)의 니켈-촉매 아민화 반응에 대한 전체 반응식은 아래와 같다:

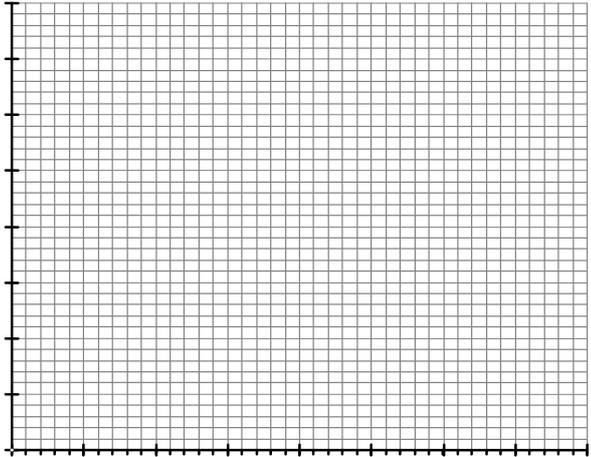


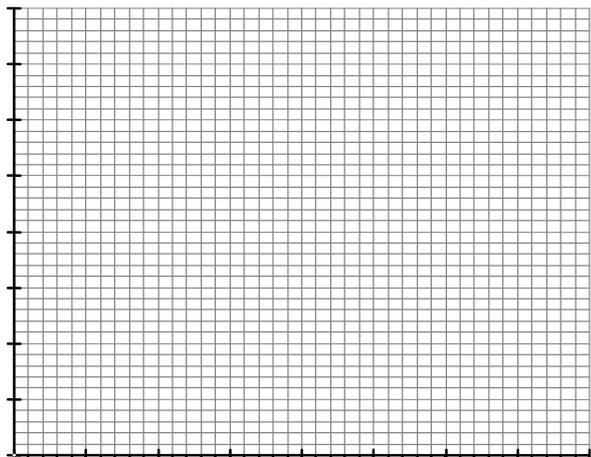
여기에서 NiLL'는 니켈 착물 촉매이다. 반응은 여러 단계(step)를 거쳐 일어나며, 각 단일단계반응에는 촉매, 반응물, 용매분자 등이 관여할 수 있다.

6a. 반응물들의 반응차수를 결정하기 위해 각 반응물의 농도를 바꾸어 가며 초기 반응속도를 측정하였다. 이 때 나머지 다른 반응물들은 과량으로 넣어 준다. 298 K에서 측정한 반응속도는 아래 표와 같다. (꼭 원하면 옆의 모눈 그래프를 이용해도 된다.)

[ArCl] (M)	초기 속도 (M s ⁻¹)
0.1	1.88×10^{-5}
0.2	4.13×10^{-5}
0.4	9.42×10^{-5}
0.6	1.50×10^{-4}



[NiLL'] (M)	초기 속도 (M s ⁻¹)	
6×10^{-3}	4.12×10^{-5}	
9×10^{-3}	6.01×10^{-5}	
1.2×10^{-2}	7.80×10^{-5}	
1.5×10^{-2}	1.10×10^{-4}	

[L'] (M)	초기 속도 (M s ⁻¹)	
0.06	5.8×10^{-5}	
0.09	4.3×10^{-5}	
0.12	3.4×10^{-5}	
0.15	2.8×10^{-5}	

각 반응물에 대해 반응차수를 써라. 단 반응차수는 정수이다.

- [ArCl]의 반응차수 =
- [NiLL']의 반응차수 =
- [L']의 반응차수 =

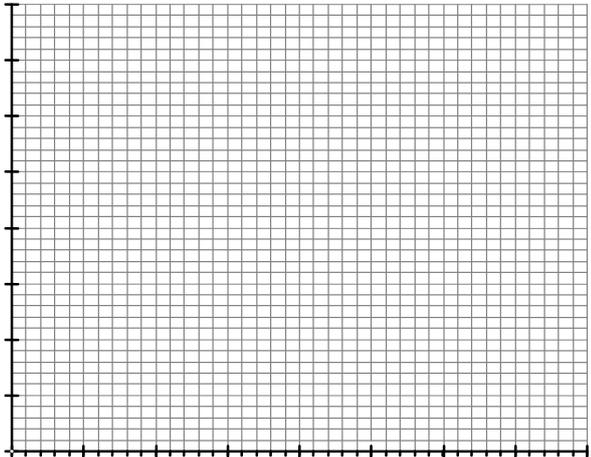
6b. 이 반응의 메커니즘 연구를 위해서, 용액 중의 주된 전이금속착물을 ^1H , ^{31}P , ^{19}F , ^{13}C NMR로 확인하고, 초기속도를 반응 열량계(calorimeter)로 측정하였다. 우선, 중간체인 $\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}$ 을 상온에서 분리할 수 있다. 전체 반응의 첫 두 단계에서 1단계는 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 NiLL' 로부터 리간드의 분해반응이고, 2단계는 상온에서 NiL 에 방향족 염화물의 산화첨가반응이다.



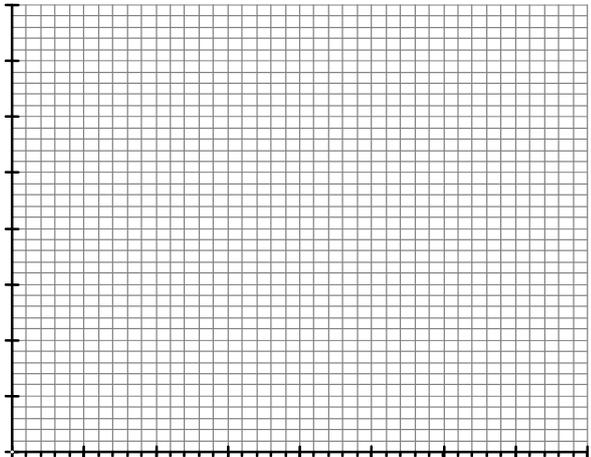
정류상태 근사법을 사용하여 $[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]$ 생성 반응속도식을 유도하라.

전체 반응의 다음 단계들에서는 아민(RNH₂)과 ^tBuONa를 사용한다. RNH₂와 ^tBuONa의 반응차수를 결정하기 위해 이 반응물들의 농도를 바꾸어 가며 초기 반응속도를 측정하였다. 이 때 나머지 다른 반응물들은 과량으로 넣어 준다. 결과는 아래 표와 같다.

[NaO ^t Bu], (M)	초기 속도 (M·s ⁻¹)
0.2	4.16×10^{-5}
0.6	4.12×10^{-5}
0.9	4.24×10^{-5}
1.2	4.20×10^{-5}



[RNH ₂] (M)	초기 속도 (M s ⁻¹)
0.3	4.12×10^{-5}
0.6	4.26×10^{-5}
0.9	4.21×10^{-5}
1.2	4.23×10^{-5}



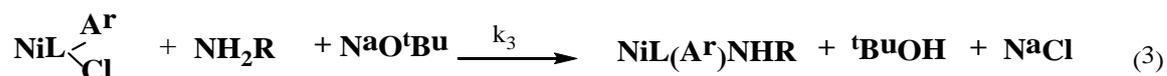
6c. 각 반응물의 반응차수를 써라. 단 반응 차수는 정수값이다. (꼭 원하면 표 옆의 모눈 그래프를 이용해도 된다.)

- [NaO^tBu]의 반응차수 =

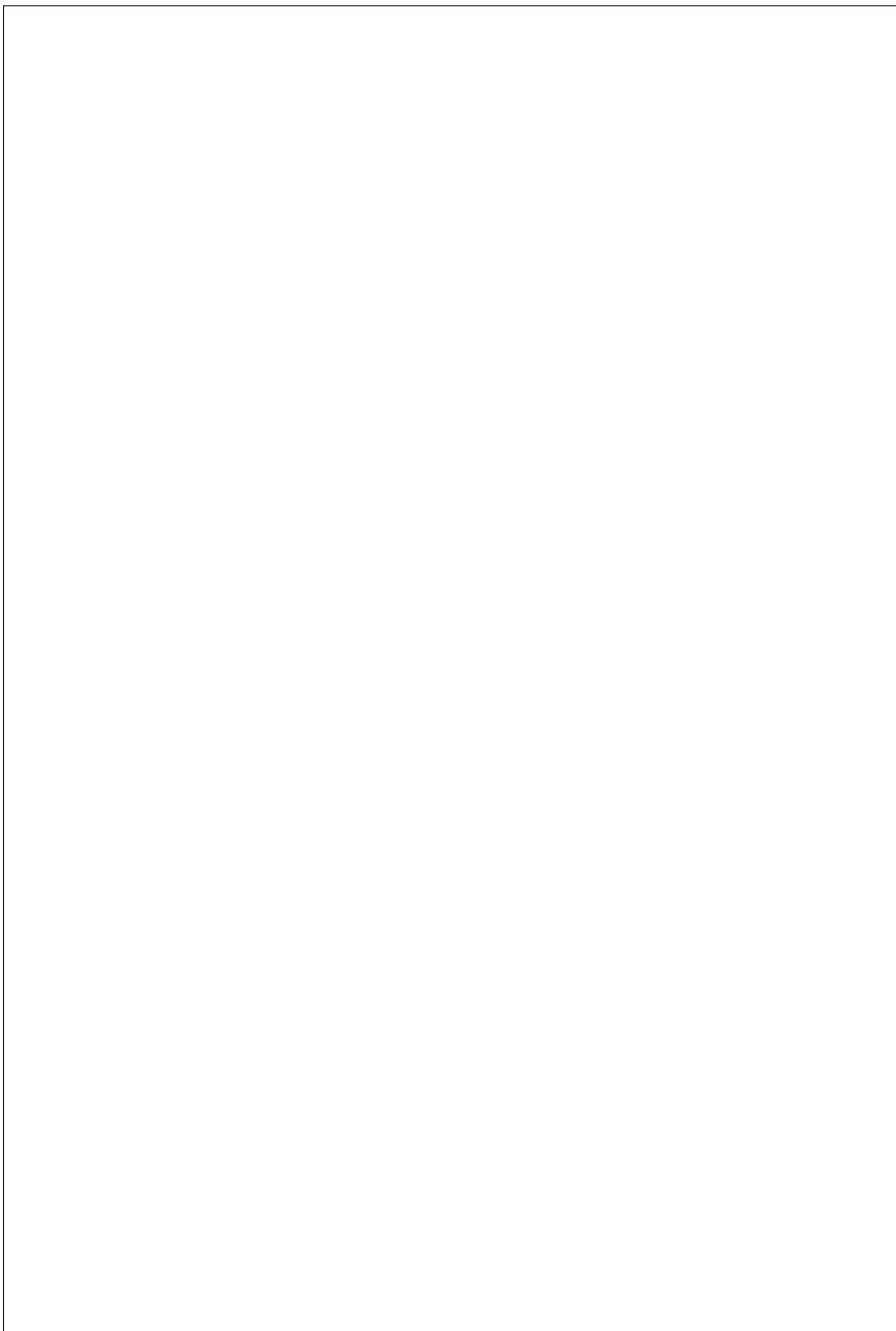
- [RNH₂]의 반응차수 =

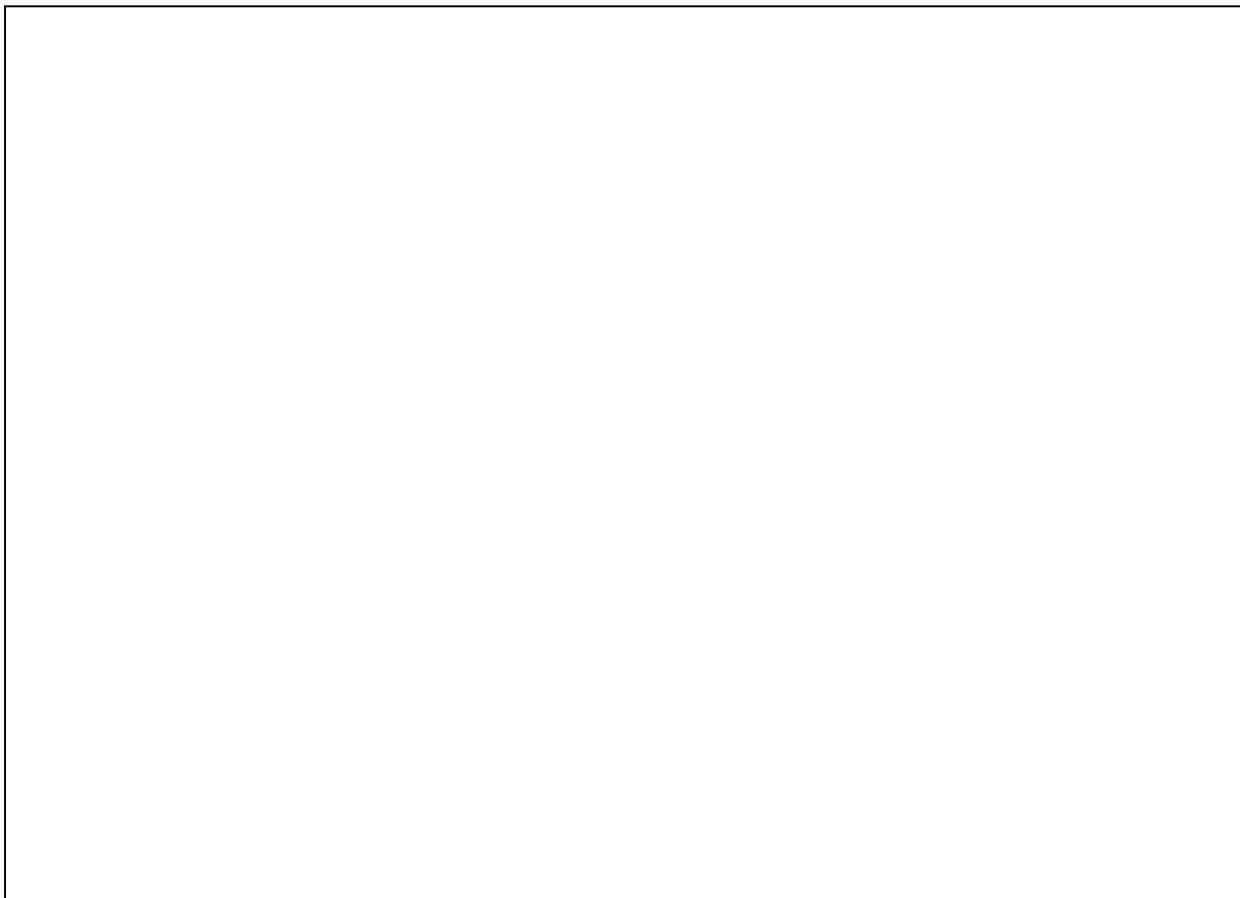
촉매 반응 사이클에서 촉매는 여러 가지 구조를 가질 수 있다. 반응 사이클 중 한 단계가 속도결정단계이다.

니켈-촉매에 의한 방향족 염화물과 아민의 짝지음(coupling) 메커니즘은 아래와 같다:



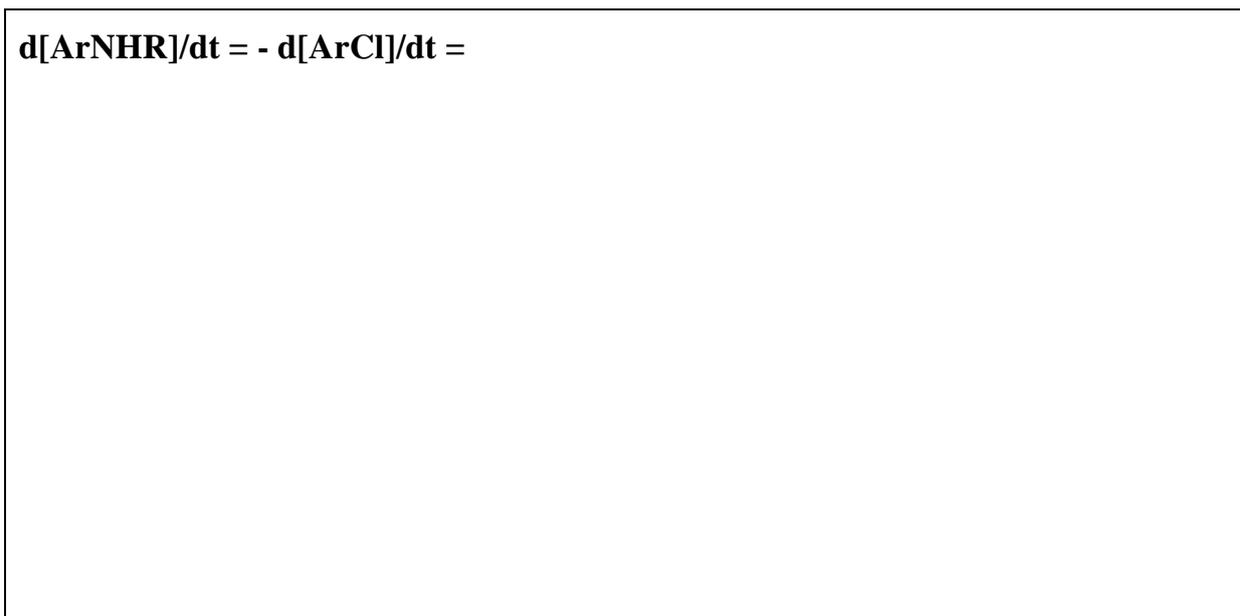
6d. 정류상태 근사법과 물질 균형식(material balance equation)을 이용 하여 위 메커니즘에서 $d[\text{ArNHR}]/dt$ 에 대한 속도식을 써라. 이 때, 촉매의 초기농도인 $[\text{NiLL}']_0$ 및 $[\text{ArCl}]$, $[\text{NH}_2\text{R}]$, $[\text{NaO}^t\text{Bu}]$, $[\text{L}']$ 을 사용하여 식을 구성하라.





6e. k_1 이 아주 작으면, 6d 에서 얻어진 속도식이 간단하게 된다. 간단해진 속도식을 써라.

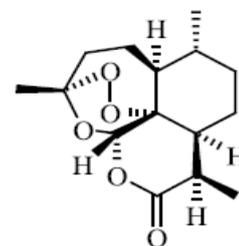
$$d[\text{ArNHR}]/dt = - d[\text{ArCl}]/dt =$$



이론 문제 7 총 60 점 중 8 점	학생 번호:		문제	7a	7b	7c	7d	7e	7f	총점
	Examiner		배점	12	8	8	12	12	12	64
			Grade							

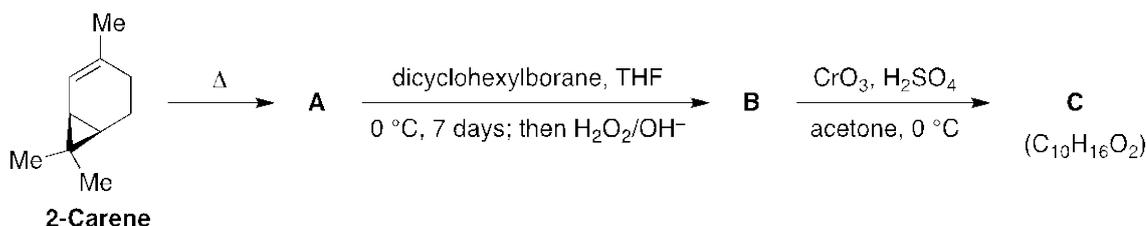
문제 7. 아르테미시닌(Artemisinin)의 합성

(+)-아르테미시닌은 말라리아 내성균에 대하여 효과적으로 작용하는 약물로서, 개똥쑥(*Artemisia annua* L.)에서 분리된다. 아르테미시닌의 간단한 합성법을 아래에 요약하였다.



(+)-Artemisinin :

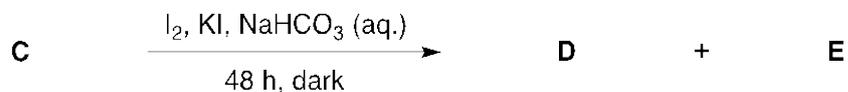
첫 번째로 (+)-2-Carene를 열분해(pyrolysis)하면, 삼각형 고리가 깨지면서 (1*R*)-(+)-*trans*-isolimonenone **A** (C₁₀H₁₆)이 된다. **A**에 dicyclohexylborane를 사용하여 위치 선택적인 수소화붕소 첨가반응을 하면 알코올 **B**가 부분입체 이성질체의 혼합물로 생성된다 (82%). 다음 단계에서 **B**에 Jones's oxidation을 진행하여 γ,δ -불포화 산 **C**를 얻는다 (80%).



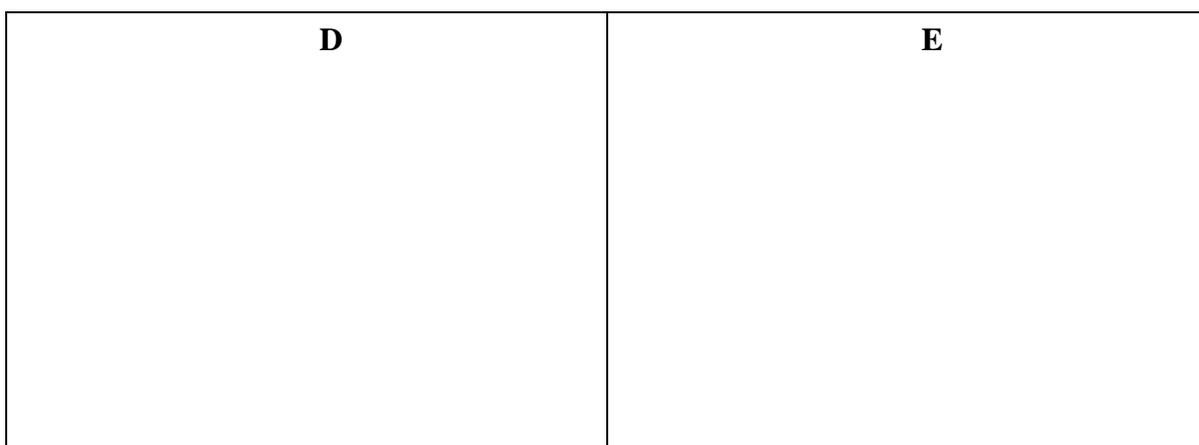
7a. 화합물 **A**, **B**, **C**의 구조를 (입체화학을 포함하여) 그려라.

A	B	C

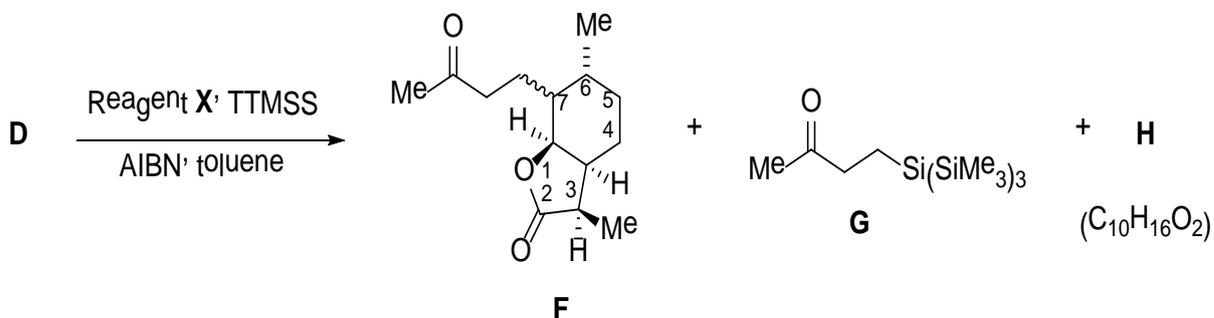
NaHCO_3 수용액에서 산 **C** 를 KI , I_2 시약으로 iodolactonization 하면, 부분입체 이성질체인 iodolactone **D** 와 **E** (입체화학이 C_3 에서만 다름)가 생성된다 (70%).



7b. 화합물 **D**, **E** 의 구조를 (입체화학을 포함하여) 그려라.



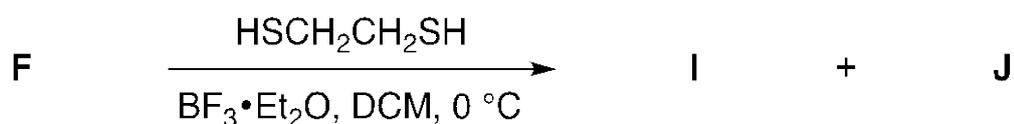
Tris(trimethylsilyl)silane (TTMSS), 촉매량의 AIBN (azobisisobutyronitrile) 존재 하에서, iodolactone **D** 와 케톤 **X** 사이에 분자간 라디칼 반응을 진행하면, 알킬화 반응 생성물 **F** (72%), 화합물 **G** (~10%), 환원 생성물 **H** ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, <5%) 가 생성된다. 이 때, 락톤 **F** 는 C_7 에서만 입체화학이 다른 부분입체 이성질체 혼합물이다.



7c. 화합물 **H** 와 시약 **X** 의 구조를 (입체화학을 포함하여) 그려라.

X	H

0 °C, 다이클로로메탄(dichloromethane, DCM) 용매에서 **F** 의 케토 작용기를 ethanethiol 및 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 와 반응시키면, 부분입체 이성질체인 thioketal lactone **I** 와 **J** 가 거의 정량적으로 얻어진다 (98%). Thioketalization 이 진행된다면 주 생성물 **J** 를 분리할 수 있는데, **J** 는 thioketal 그룹과 인접한 methyl 그룹이 고리의 반대 편에 위치한다.

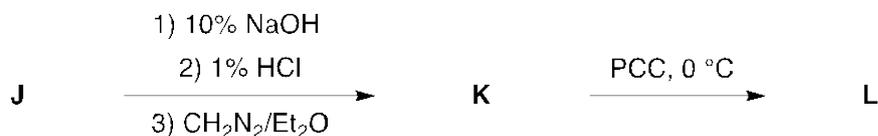


7d. 화합물 **I**, **J** 의 구조를 (입체화학을 포함하여) 그려라.

I	J

이성질체 **J** 를 염기성 조건에서 가수분해하고, 계속해서 diazomethane 으로 에스터 생성반응을 진행하여, 하이드록시 메틸 에스터 **K** 를 얻는다 (50%). 다이클로로메탄(DCM) 용매에서 **PCC** (Pyridium ChloroChromate) 산화제를 사용하여 하이드록시 메틸 에스터 **K** 를 케토 에스터 **L** 로 전환한다.

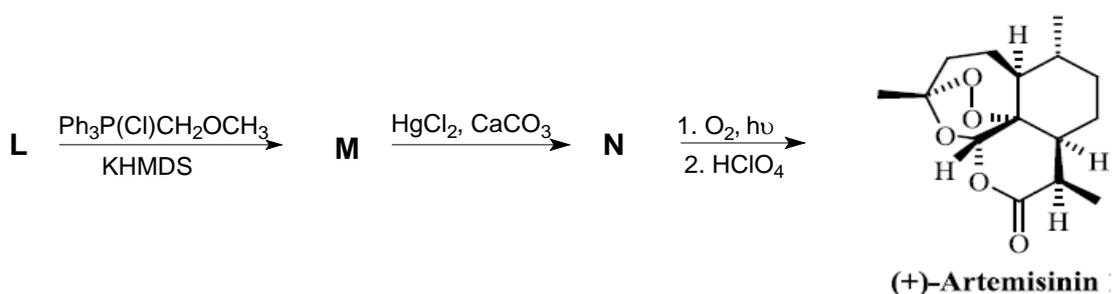
화합물 **L**의 2D-NMR 연구에 의하면, 새롭게 생성된 카보닐 탄소에 인접한 두 수소가 서로 *시스(cis)* 관계임이 밝혀졌다. 이로부터 화합물 **L**의 구조를 확립하였다.



7e. 화합물 **K**, **L**의 구조를 (입체화학을 포함하여) 그려라.

K	L

케톤 **L**에 methoxymethyl triphenylphosphonium chloride 와 KHMDS (Potassium HexaMethylDiSilazid – 비친핵성 강염기) 를 사용하여 Wittig 반응을 진행하면, methyl vinyl ether **M** 이 생성된다 (45%). HgCl₂, CaCO₃를 사용하여 thioketal 보호기를 제거하면 핵심 중간체 **N** 을 얻는다 (80%). 마지막으로, 중간체 **N** 에 광-산화반응(photo-oxidation)을 진행하고, 계속해서 산성(70% HClO₄) 조건에서 가수분해하면, 목적 화합물인 아르테미시닌이 합성된다.



7f. 화합물 **M**, **N**의 구조를 (입체화학을 포함하여) 그려라.

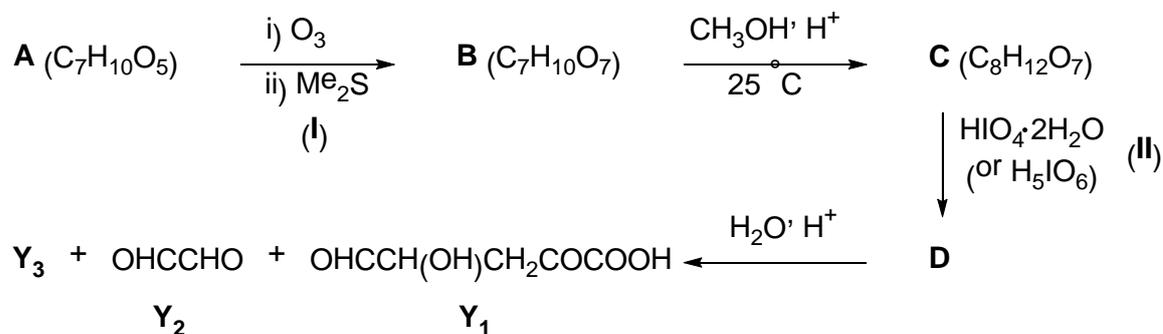
M	N

이론 문제 8 총 60 점 중 8 점	학생번호:		문제	8a	8b	8c	8d	총점
	Examiner		배점	15	2	12	10	39
			Grade					

문제 8. 대회향 (*Illicium verum* or *Star Anise*)

대회향은 베트남 북동부 지역에서 자라는 작은 토종 상록수이다. 대회향 열매는 전통적으로 베트남의 치료 약물로 사용되었고, 베트남을 대표하는 쌀국수 'pho'의 향신료를 만드는 중요한 재료이기도 하다.

산 **A** 는 대회향 열매에서 추출된다. **A** 의 구조식(constitutional formula)은 아래의 반응 결과로부터 추론하였다.



- (I): 이 단계에서는 C=C 결합의 분해가 일어나는데, 결국에는 각 탄소들이 산소와 이중결합을 한다.
- (II): 이 단계에서는 1,2-다이올의 산화성 분해반응이 진행되는데, 결국에는 각 탄소에 해당하는 카보닐 화합물이 생긴다.

8a. 화합물 **Y**₁, **Y**₂의 구조를 그려라. 이 결과를 기반으로 **Y**₃의 구조를 제안하라. **A**에서 이중결합에 수소가 1개만 있을 때, **A**, **B**, **C**, **D**의 구조를 제안하라.

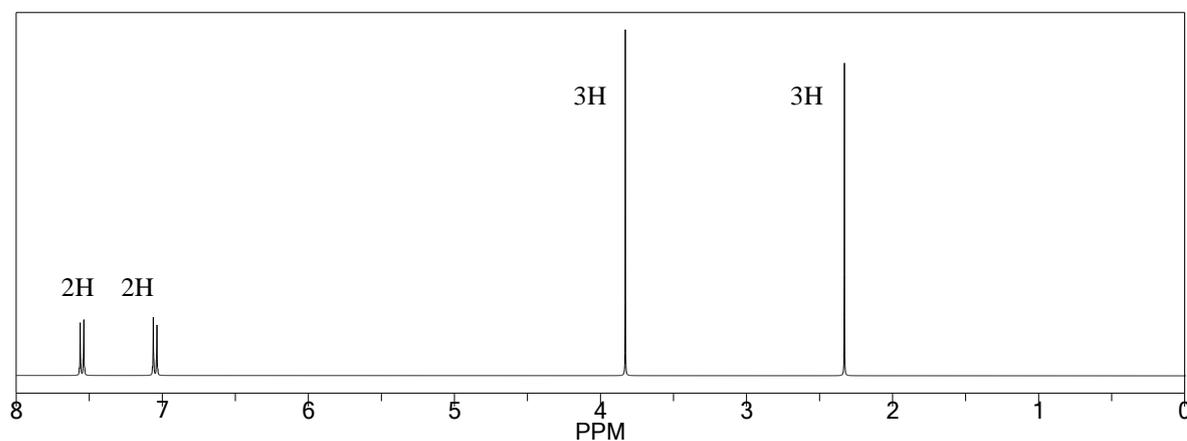
Y ₁	Y ₂	Y ₃
-----------------------	-----------------------	-----------------------

A	B
C	D

아네솔(anethole, 대회향 오일의 주성분)은 많은 의약품의 생산에 필요한 저렴한 전구체이다.



아세트산 용매 조건에서, 아네솔과 sodium nitrite 를 가열하면 결정성 고체 **E**($C_{10}H_{10}N_2O_3$)가 생성된다. **E**의 IR 스펙트럼에서는 비방향족(non-aromatic) C=C 이중결합 피크가 없다. **E**의 1H NMR 스펙트럼은 아래에 있다.

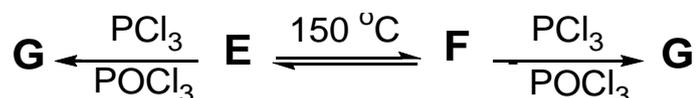


8b. ^1H NMR 스펙트럼으로부터 알 수 있는 아네솔과 화합물 **E** 의 구조적인 차이점은?

- i) **E** 는 *cis*-C=C 결합이 있고, 아네솔은 *trans*-C=C 결합이 있다.
- ii) **E** 는 비방향족(non-aromatic) C=C 결합을 가질 수 없다.
- iii) **E** 는 아네솔과 N_2O_2 의 첨가반응 생성물이다.
- iv) **E** 는 아네솔과 N_2O_3 의 첨가반응 생성물이다.
- v) **E** 는 아네솔에 있는 두 개의 *trans*-C=C 수소를 갖지 않는다.

	위의 예에서 <u>1개</u> 만 선택하라.
From ^1H NMR data	

E 를 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 몇 시간 가열하면 이성질체인 **F** 가 일부 생성된다. **F** 에게 동일한 조건을 적용하면 **E** 에서 얻어진 것과 동일한 평형 혼합물이 얻어진다. **E** 와 **F** 를 각각 phosphorus trichloride 와 가열하면, **E** 와 **F** 는 모두 산소 원자 1 개를 잃으면서 **G** 로 변한다. 화합물 **E** 와 **F** 는 동일한 작용기를 갖는다.



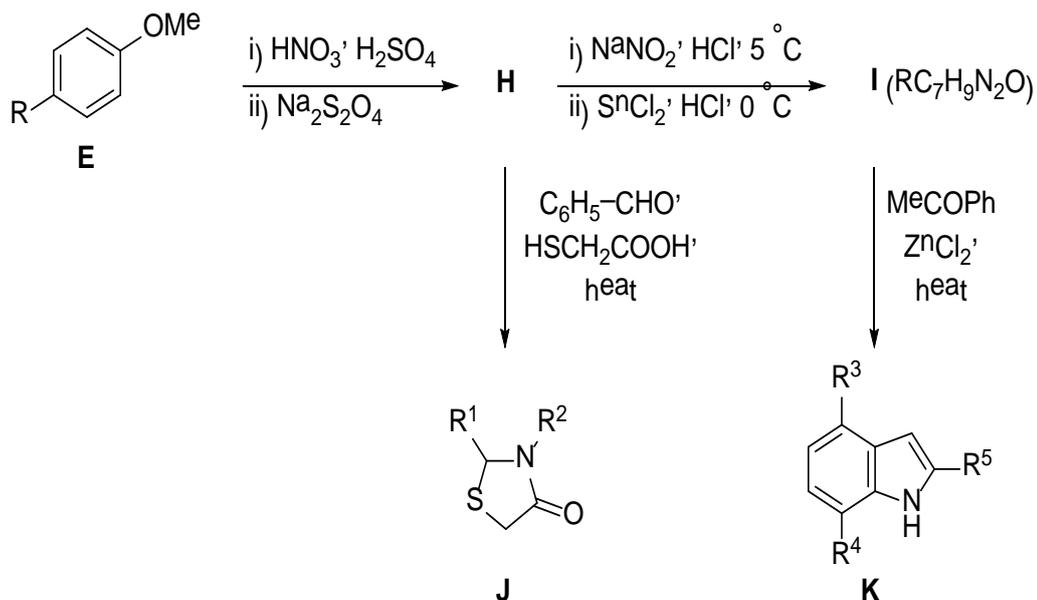
화합물 **E**, **F**, **G** 에서 메틸 수소의 chemical shift 값은 아래와 같다.

	E	F	G
$\text{CH}_3\text{-O}$	3.8 ppm	3.8 ppm	3.8 ppm
$\text{CH}_3\text{-C}$	2.3 ppm	2.6 ppm	2.6 ppm

8c. 화합물 **E**, **F**, **G** 에 삼각형 고리가 없다는 가정하에서, **E**, **F**, **G** 의 구조를 제안하라.

E	F	G

화합물 **E** 를 간단하게 표시한 구조가 아래에 있다. (R 그룹은 이 문제가 끝날 때까지 변하지 않는다.) 화합물 **E** 를 nitration 하고, 계속해서 sodium dithionite 로 환원하여 **H** 를 얻었다. 0-5 °C 에서 **H** 를 sodium nitrite 및 HCl 과 반응시키고, 계속해서 stannous chloride 로 환원시켜서, **I** ($R-C_7H_9N_2O$)를 합성하였다. **H**, 벤즈알데히드, 싸이오글리콜릭산 ($HSCH_2CO_2H$)을 혼합하여 반응(3 성분 one-pot reaction)시키면 **J**가 생성된다. $ZnCl_2$ 존재 하에서 **I**와 메틸 페닐 케톤을 반응시키면 **K**가 얻어진다.



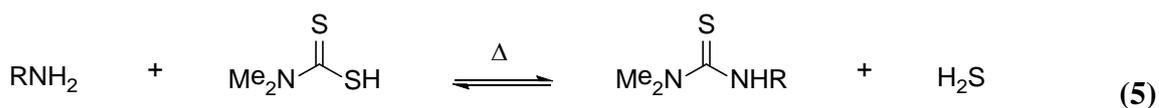
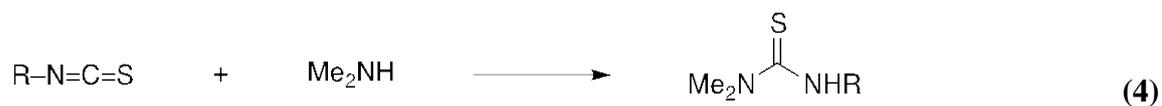
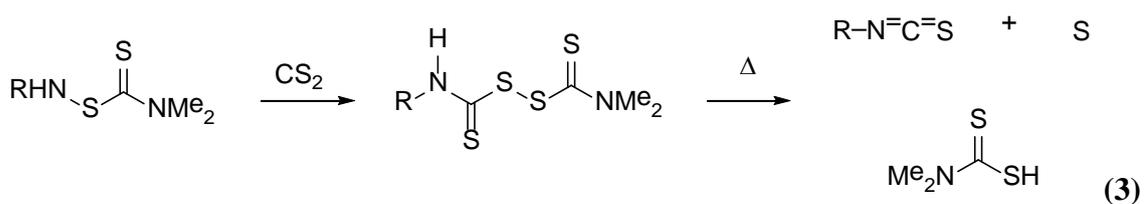
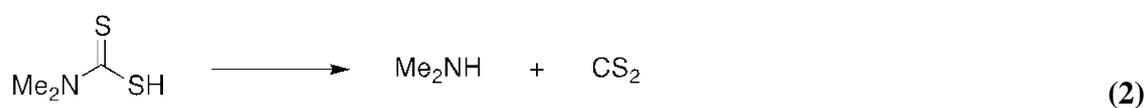
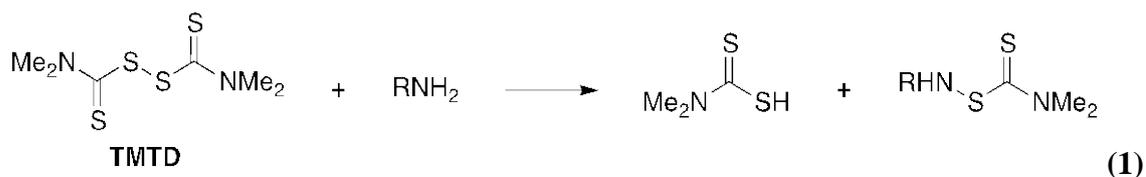
8d. 화합물 **H**, **I**, **J**, **K** 의 구조를 그려라.

H	I
J	K

이론 문제 9 총 60 점 중 7.5 점	학생번호:		문제	9a	9b	9c	9d	9e	9f	총점
	Examiner		배점	8	4	6	4	2	9	33
			Grade							

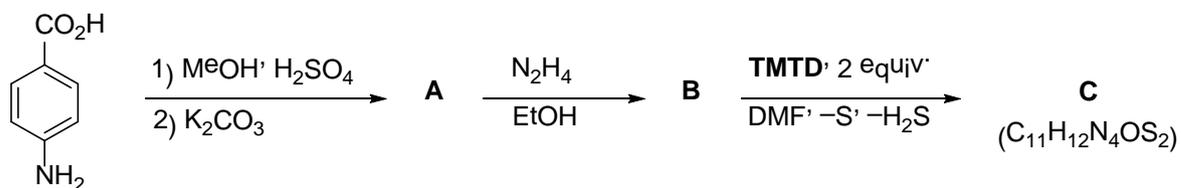
문제 9. 헤테로고리(Heterocycle) 합성

Tetramethylthiurame disulfide (TMTD) 시약은 황-질소 작용기 및 헤테로고리를 합성하는 데 사용되는 유용한 시약이다. TMTD와 1차 아민의 반응, 그리고 이후에 진행되는 전환 반응들이 아래의 scheme에 주어져 있다.

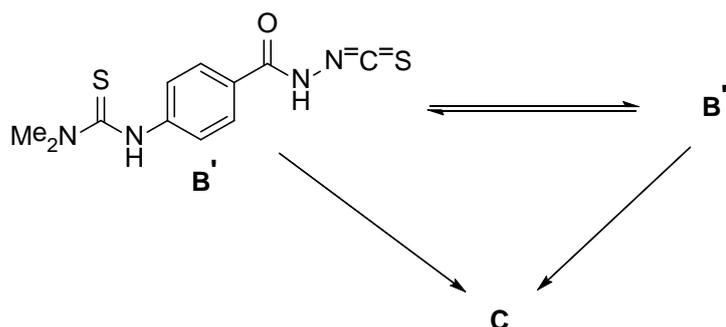


TMTD와 (친핵성 NH₂ 작용기가 있는) benzohydrazides 사이에도 유사한 반응들이 알려져 있다.

아래의 합성에서, aroyl hydrazine 과 **TMTD** 사이에 thiocarbamoylation 반응을 하면 **C** 가 생성되는데, **C** 는 *p*-아미노벤조산에서 유래한 헤테로고리를 갖고 있다.



B 에서 **C** 가 생성되는 과정에서 중간체 **B'**가 관찰된다. 이 중간체는 토토머 이성질체인 **B''** 가 된다. **C** 는 **B'** 및 **B''**로부터 합성될 수 있다.



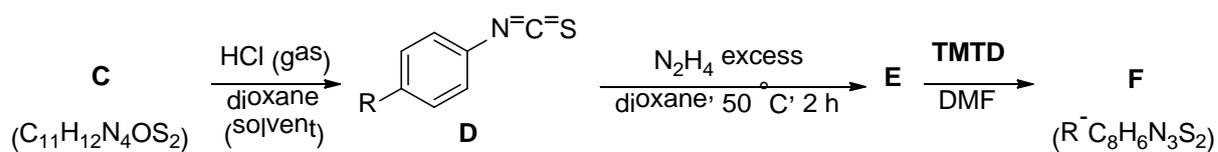
9a. 화합물 **A**, **B**, **C**의 구조를 그려라.

A	B	C

9b. 토토머 B''의 구조를 제안하라, 이로부터 C가 생성되는 메커니즘을 전자의 이동을 포함하여 그려라.

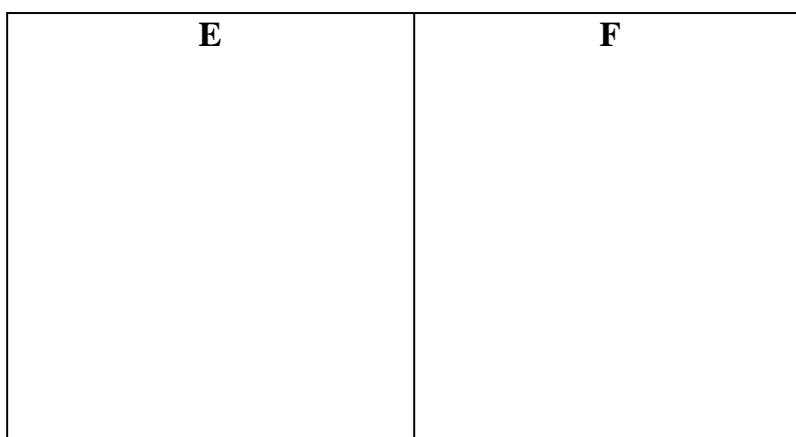


화합물 C는 다음의 경로를 따라서 F로 전환된다.



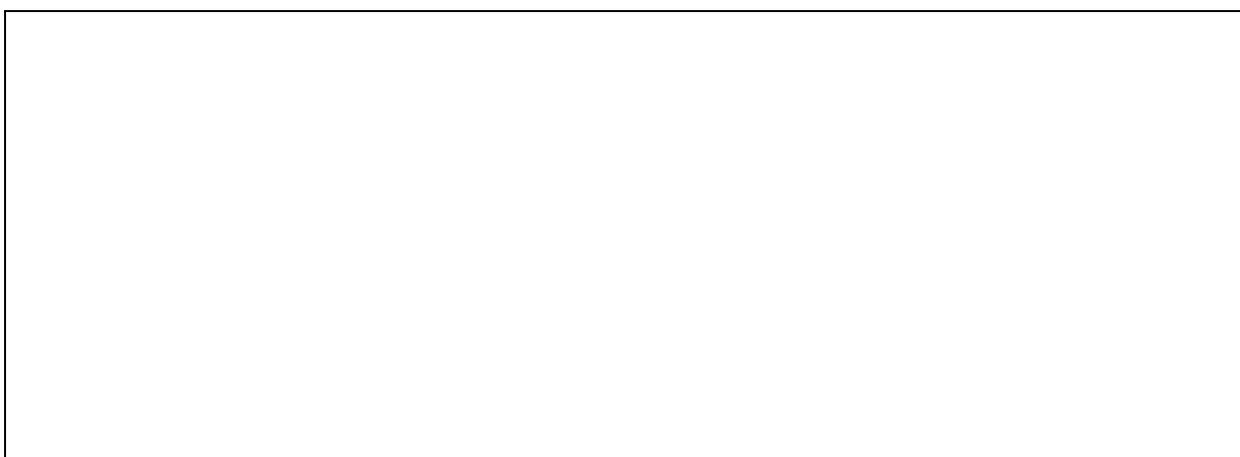
[R 그룹은 이 문제가 끝날 때까지 변하지 않는다.]

9c. 화합물 E, F의 구조를 그려라. (이 문제부터는 R 그룹의 구조를 그릴 필요가 없다)



E는 과량의 N_2H_4 가 있는 다이옥산 용액에 **D**를 천천히 첨가할 때에만 얻을 수 있다. 만약에 **D**가 있는 다이옥산 용액에 N_2H_4 를 첨가하면, 부생성물 **D'** ($R_2C_{14}H_{12}N_4S_2$)가 주로 생성된다.

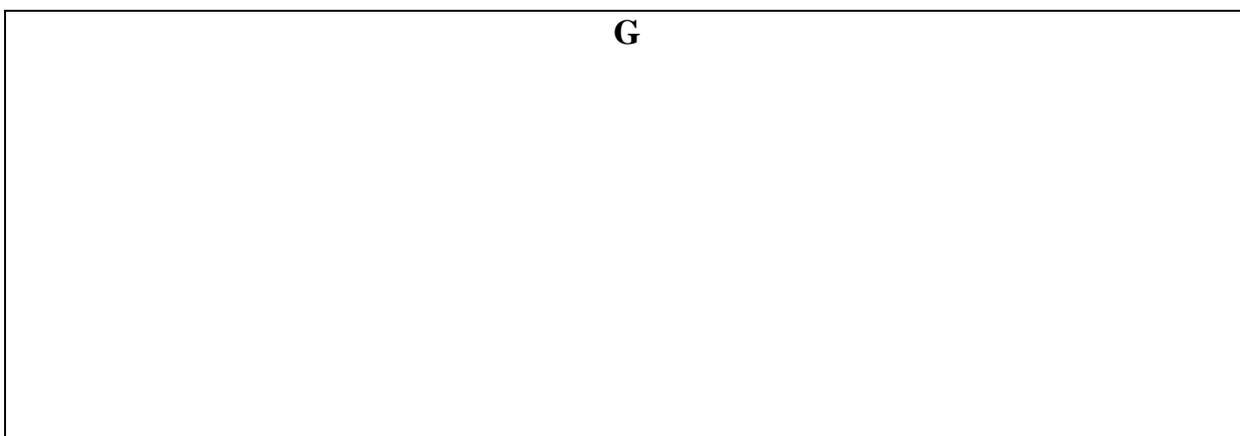
9d. 화합물 **D'**의 구조를 그려라.



다이옥산 용매에서 **D**와 에탄올아민($HOCH_2CH_2NH_2$)을 약하게 2시간 가열하면 **G** ($R-C_9H_{11}N_2OS$)가 생성된다.

9e. 화합물 **G**의 구조를 그려라.

G



9f. *p*-톨루엔술폰산(*p*-toluenesulfonic acid) 촉매 존재 하에서 **G** 를 가열하면 여러 가지의 5 각형 헤테로고리 생성물이 얻어진다.

i) 분자식이 다른 화합물 구조를 2 개 그려라.

--	--

ii) 구조이성질체(constitutional isomer) 관계에 있는 화합물 구조를 2 개 그려라.

--	--

iii) 입체이성질체 관계에 있는 화합물 구조를 2 개 그려라.

--	--

Periodic Table of the Elements

	1																18	
1	1 H 1.008																	2 He 4.003
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012	Transition Elements										5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.98	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.41	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (97.9)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209.0)	85 At (210.0)	86 Rn (222.0)
7	87 Fr (223.0)	88 Ra (226.0)	89 Ac (227.0)	104 Rf (261.1)	105 Db (262.1)	106 Sg (263.1)	107 Bh (262.1)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 Ds (271)	111 Rg (272)	112 Cn (285)	113 Uut (284)	114 Fl (289)	115 Uup (288)	116 Lv (292)	117 Uus (294)	118 Uuo (294)

6	Lanthanides	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (144.9)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 174.0
7	Actinides	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237.1)	94 Pu (244.1)	95 Am (243.1)	96 Cm (247.1)	97 Bk (247.1)	98 Cf (251.1)	99 Es (252.1)	100 Fm (257.1)	101 Md (258.1)	102 No (259.1)	103 Lr (260.1)