

46 회 국제 화학 올림피아드

2014 년 7 월 23 일

베트남, 하노이

실험 시험



46th IChO
HANOI, VIETNAM 2014

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

화학: 삶의 향기

일반적 유의사항

안전

- 실험실에서 **안전**은 가장 중요하다. IChO 규정에 주어진 안전 규칙을 반드시 따라야 한다. **보안경과 실험복은 항상** 착용하여야 한다.
- 안전하지 않은 행동을 하면 **1차 경고**를 받고, 두 번째에는 **퇴실 조치**될 것이다. 퇴실 조치를 당하면, 남은 실험이 0점으로 처리된다.
- 실험실 안에서 **음식물이나 음료수 섭취, 흡연, 화학약품 맛보기** 등은 **엄격히 금지**된다.
- 입으로 피펫을 사용하는 것은 **엄격히 금지**된다.
- 액체나 고체 폐기물은 근처에 제공된 **waste container** 라고 표기된 폐기병에 버린다. 유·무기폐기물은 각 실험대에 제공된 폐기통(플라스틱 캔)을 사용할 수도 있다. 사용한 모세관은 고체 폐기통에 버린다.
- 응급상황의 경우, 실험 조교의 지시에 따른다.

실험 진행

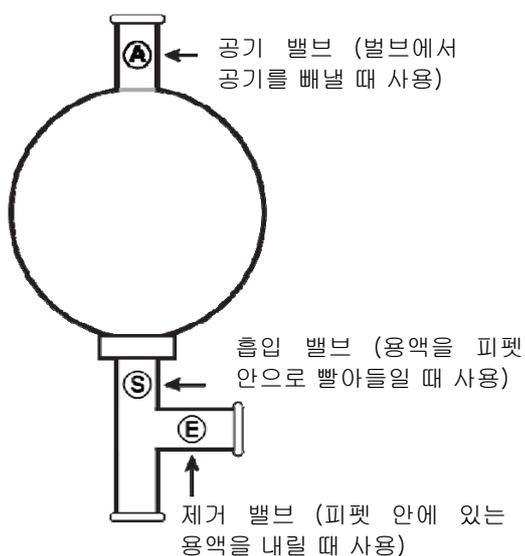
- 실험 문제는 총 **3** 문제로 전체 **33 쪽**이다. 주기율표는 문제지 끝에 있다. 문제지 철을 분리하지 않는다.
- **5 시간** 안에 실험과 답안 작성을 완료하여야 한다. 실험 **시작(START)** 전에 **30 분간** 문제지를 읽을 시간이 주어진다.
- 실험 **시작(START)** 지시가 있기 전에 실험을 시작하지 않는다.
- 실험 **종료(STOP)** 지시가 있으면 하던 실험을 **즉각 중지**해야 한다. **이를 이행하지 않으면 실험 점수 평가 대상에서 제외**될 수 있다.
- 실험 **종료(STOP)** 지시 후에는 일단 실험하던 장소에서 기다린다. 감독관이 실험대를 검사할 것이다. 아래 결과물들을 실험대 위에 놓아 둔다.
 - 실험 문제지 철 (이 문제지 철)
 - 선택한 TLC 플레이트 (문제 2 번, 학생번호가 적혀 있는 페트리 접시 안에 둘 것)
- 실험 조교의 지시가 있을 때까지 **실험실을 벗어나서는 안 된다**.
- 실험 동안 유리기구들을 다시 사용해야 할 필요가 있을 때는 가까운 싱크대에서 조심스럽게 세척한다.
- **꼭 필요하다면 시약이나 기구**는 새로 받을 수 있다. 첫 번째 요청 사항은 감점이 없다. 하지만 두 번째부터는 각 요청 사항당 실험 시험 총점 40 점 중 **1 점씩 감점**한다. 단, 세척병의 물을 다시 채우는 것은 감점이 없다.

기타 주의사항

- 답안은 주어진 필기구를 사용하여 **답안지 박스 안에** 적는다. 주어진 계산기와 자를 사용할 수 있다. 답안 작성시 샤프펜슬을 사용하지 않는다.

- 모든 결과, 답안, 계산과정은 반드시 지정된 부분에 써야 한다. 지정된 부분이 아닌 곳에 쓴 내용은 점수를 받을 수 없다. 대략적인 계산이 필요하다면, 연습장이나 답안지의 뒷면을 사용하며, 이 내용들은 **채점 대상이 아니다**.
- 답안을 쓸 때 유효숫자에 신경 쓰고, 단위를 함께 쓴다.
- 휴식/화장실을 가고 싶으면, 감독관에게 부탁한다.
- **문제를 전체적으로 다 읽고** 실험을 시작한다.
- 실험 번역이 불분명하면, 이 실험 시험의 공식 영문판(English version)을 요청하여 볼 수 있다.

주의: 입으로 피펫을 사용하는 것은 엄격히 금지되며, 주어진 피펫 밸브를 사용한다.



3 구 피펫 밸브의 그림

피펫 사이즈에 따라 밸브 아래 끼워진 어댑터를 분리 혹은 부착하여 사용할 수 있다.

디지털온도계 사용법

1. **[ON/OFF]** 버튼을 눌러 화면에 온도가 섭씨 단위로 표시되는지 확인한다.
2. 스테인레스 탐침봉을 측정하려는 측정 용액 안에 넣는다 (적어도 5 cm 잠기도록).
3. 온도가 안정화될 때(온도값이 3 초 이상 유지될 때)까지 기다려 온도를 읽는다.
4. **[ON/OFF]** 버튼을 다시 눌러 온도계를 끄고, 증류수로 탐침봉을 세척한다.

화학: 삶의 향기

화학 물질 목록

용기에 적혀 있는 농도는 근사값으로, 정확한 농도는 아래 표의 가장 왼쪽 칸에 적혀 있다.

시약(Chemical/Reagent)	양(Quantity)	용기	라벨	안전
실험 문제 1				
0.100 M KI 용액	120 mL	유리병	0.1 M KI	H320
용액 #A1: 증류수에 KI, Na ₂ S ₂ O ₃ , 녹말(starch)지시약 녹임	40 mL	유리병	Solution #A1	H314, H302, H315, H319
용액 #B1: 증류수에 Fe(NO ₃) ₃ , HNO ₃ 녹임	40 mL	유리병	Solution #B1	H314, H315, H319, H335
용액 #A2-1: 증류수에 5.883 × 10 ⁻⁴ M Na ₂ S ₂ O ₃ , KNO ₃ , 녹말지시약 녹임	360 mL	유리병	Solution #A2-1	H314 H272
용액 #B2: 증류수에 0.1020 M Fe(NO ₃) ₃ , HNO ₃ 녹임	100 mL	유리병	Solution #B2	H314, H272, H315, H319
증류수(distilled water)	1 L	유리병	H ₂ O (Practical Problem 1)	
실험 문제 2				
아르테미시닌(Artemisinin)	1.000 g	작은 병	Artemisinin	
Sodium borohydride, NaBH ₄	0.53 g	작은 병	NaBH ₄	H301-H311
메탄올(CH ₃ OH)	20 mL	유리병	Methanol	H225, H301
<i>n</i> -헥산(<i>n</i> -Hexane)	30 mL	유리병	<i>n</i> -Hexane	H225
TLC 용 세륨 발색 시약	3-5 mL	유리병	Ceri reagent	
아세트산(CH ₃ COOH)	1 mL	1.5 mL 바이알	Acetic Acid	H226, H314
에틸 아세테이트(Ethyl acetate)	5 mL	유리병	Ethyl acetate	
소금 봉지 (냉각용 소금)	0.5 kg	플라스틱 얼음용기	NaCl bag	
CaCl ₂ 건조튜브(drying tube)	5-10 g	건조튜브	CaCl ₂	H319
실험 문제 3				
~ 30 wt% 황산(H ₂ SO ₄) 수용액	40 mL	유리병	~30 wt% H ₂ SO ₄	H314
과망간산 칼륨(KMnO ₄) 수용액	50 mL	유리병	~0.01 M KMnO ₄	H272, H302,
2.00×10 ⁻³ M EDTA 수용액	40 mL	유리병	2.00×10 ⁻³ M EDTA	H319
pH = 9-10 완충용액 (NH ₄ Cl + NH ₃ 수용액)	40 mL	유리병	pH = 9-10 Buffer Solution	H302 , H319
~20 wt% 수산화 나트륨(NaOH) 수용액	20 mL	플라스틱병	~20 wt% NaOH,	H314
~3 M 인산(H ₃ PO ₄) 수용액	15 mL	유리병	~3 M H ₃ PO ₄	H314
KCl 과 함께 섞인 ETOO 지시약 (고체)	약 0.5 g	플라스틱병	ETOO	H301

실험 기구와 장치 목록

문제	개인 실험대에 있는 물품 (Item on every working place)	수량
실험 문제 1-3 공통	가열용 자석교반기 (hotplate stirrer)	1
	교반 자석(Magnetic stirring bar) (Kit #1 로 표시된 곳에서 찾아라)	1
	증류수가 들어 있는 플라스틱 세척병 (더 필요하다면 1L 유리병에 주어진 증류수를 추가로 채운다)	1
	무기 폐수(inorganic waste liquid)용 1-L 유리 비커	1
	유기 폐수(organic waste liquid)용 250-mL 삼각 플라스크	1
	다음 기구들이 꽂혀 있는 피펫 랙(rack):	1
	1-mL 눈금 피펫 (graduated pipette)	1
	5-mL 눈금 피펫 (라벨이 없는 것은 문제 1 용, 'MeOH' 라벨이 붙어 있는 것은 문제 2 용)	2
	10-mL 눈금 피펫 (graduated pipette)	1
	10-mL 부피 피펫 (volumetric pipette)	1
	25-mL 눈금 피펫 (graduated pipette)	1
	피펫 밸브가 끼워져 있는 파스퇴르 피펫 (Pasteur pipette)	2
	유리 spatula spoon (Glass spatula spoon)	2
	세척 브러쉬 (Cleaning brush)	1
	교반용 유리 막대 (glass stirring rod)	1
	유리 깔대기 (Glass funnel)	1
	종이 타올 (paper towel) 봉지	1
	보안경 (Goggles)	1
	디지털온도계 (Digital thermometer)	1
	3 구 피펫 밸브(Three-way pipette bulb) (큰 피펫용 고무 어댑터가 아래에 끼워져 있는 상태)	1
고무마개(rubber bung)가 끼워진 세라믹 뷰흐너 깔대기(Büchner funnel)	1	
뷰흐너 깔대기용 플라스크 (Büchner flask)	1	
라텍스 장갑 한 벌 (Pair of rubber gloves)	1	
면장갑 한 짝 (One cotton glove)	1	
KIT # 1	실험 문제 1 (KIT # 1)	
	디지털 스톱워치 (Digital stop watch)	1
	I.P.라고 적힌 자석교반기용 단열판	1
	100-mL 유리 비커	6

KIT # 2	실험 문제 2 (KIT # 2)	
	5-mL 눈금실린더 (graduated measuring cylinder)	1
	50-mL 눈금실린더 (graduated measuring cylinder)	2
	100-mL 2-구 둥근바닥 플라스크(two-neck round bottom flask)와 플라스틱 마개 (플라스틱 얼음 용기 내)	1
	100-mL 삼각플라스크 (conical (Erlenmeyer) flask)	1
	헤어 드라이어	1
	TLC 플레이트 1 개, 종이에 끼워진 모세관 2 개가 들어 있는 페트리 접시와 뚜껑 (Petri dish with cover)	1
	플라스틱 얼음 용기 (Plastic pot for ice bath)	1
	스탠드와 클램프 (Stand & clamp)	1
	뚜껑 있는 TLC 전개용기 (TLC developing chamber with glass lid)	1
	핀셋 (Tweezers)	2
	금속 spatula (Metal spatula)	1
	TLC 용 아주 작은 시험관 (Very small test tubes for TLC in container)	2
	지퍼백 (솜(cotton wool), 둥근여과지(round filter paper), 시계접시(watch glass), 흰색 학생번호 라벨이 들어 있음)	1
	뚜껑 있는 빈 페트리 접시 (Empty Petri dish with cover)	1
KIT # 3	실험 문제 3 (KIT # 3)	
	50-mL 유리 비커 (EDTA 와 KMnO_4 수용액을 뷰렛에 넣을 때 사용)	2
	파란 눈금 25-mL 뷰렛 (burette with BLUE graduation marks)	1
	갈색 눈금 25-mL 뷰렛 (burette with BROWN graduation marks)	1
	250 mL 유리 비커	2
	250 mL 삼각 플라스크	2
	뚜껑(stopper) 있는 100 mL 부피플라스크 (volumetric flask)	2
	10 mL 눈금실린더 (graduated measuring cylinder)	1
	100 mL 눈금실린더 (graduated measuring cylinder)	1
	뷰렛 스탠드와 클램프 (Burette stand & clamp)	1
	pH 페이퍼 (Reel of pH paper)	1
	지퍼백 (유리 깔대기용 크고 둥근 여과지가 들어 있음)	1
공용 테이블 물품 (Items on the tables for the common use):		
0.1-mg 단위 전자저울 (6-8 학생당 1 대)		

Replacement or extra chemicals	Lab assistant's signature	Student's signature	Penalty
_____ _____ _____	_____ _____ _____	_____ _____ _____	_____ _____ _____

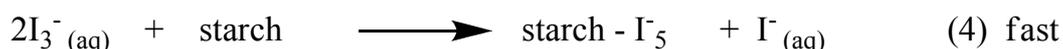
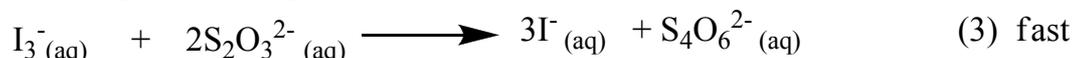
주의: 문제 1, 2, 3 번 순서로 실험을 진행해야 한다.
(이것은 문제 순서에 따라 실험 온도가 높아지기 때문에
자석교반기의 온도를 용이하게 조절하기 위해서이다.)

실험 시험

실험 문제 1 (총점의 14 %)	학생번호:		문제	1	2	3	4	5	6	합계
	Examiner		배점	2	4	50	2	2	10	70
			Grade							

실험 문제 1. 철(III) 이온에 의한 요오드 이온의 산화 - 싸이오설페이트 시계 반응(clock reaction)을 이용한 반응 속도 연구

시계 반응은 눈으로 쉽게 확인할 수 있어 선생님들이 시범 실험으로 자주 사용한다. 약산성 조건에서 철(III) 이온을 사용하여 요오드 이온을 산화시키는 반응은 시계 반응으로 변형시킬 수 있는 반응이다. 싸이오설페이트와 녹말 존재 하에서 이 시계 반응의 화학적 변화는 다음 반응식들로 나타낼 수 있다.



반응 (1)은 철(III) 이온과 싸이오설페이트 이온이 들어있는 반응 혼합물에서 일어나는 빠른 가역 평형이다. 반응 (2)에서 생성된 삼요오드 이온(I_3^-)은 반응 (3)에서 싸이오설페이트에 의해 즉시 소모된다. 그러므로 싸이오설페이트 존재 하에서는 요오드가 축적되지 않는다. 싸이오설페이트가 완전히 없으면 삼요오드 이온이 축적되고, 이것은 반응 (4)에 따라 녹말 지시약으로 감지할 수 있다.

반응 (2)의 반응속도는 초기 속도법을 사용하여 쉽게 측정할 수 있다. 여러분은 두 용액을 섞은 직후부터 급격한 색 변화까지의 시간을 측정해야 한다.

철(III) 이온에 의한 요오드 이온의 산화(반응 2)에 대하여 반응 속도는 다음과 같이 정의할 수 있다:

$$v = -\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} \quad (5)$$

그러면 초기 반응속도는 반응 초기에 철(III) 이온의 농도 변화인 $\Delta[\text{Fe}^{3+}]$ 를 사용하여 다음과 같이 근사할 수 있다:

$$v_0 \approx -\frac{\Delta[\text{Fe}^{3+}]}{\Delta t} \quad (6)$$

시간 Δt 가 측정된 시간이라면, $\Delta[\text{Fe}^{3+}]$ 는 혼합한 순간부터 싸이오설페이트가 완전히 소모된 순간까지의 철(III) 이온 농도 변화이다. (반응 속도는 싸이오설페이트 농도변화에 무관하다고 가정한다.) 결국 반응의 화학양론으로부터 다음 식이 나온다:

$$-\Delta[\text{Fe}^{3+}] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 \quad (7)$$

그리고 결과적으로:

$$v_0 \approx \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{\Delta t} \quad (8)$$

싸이오설페이트의 초기 농도는 상수값이며, 철(III) 이온 및 요오드 이온의 농도보다 매우 작다. 위의 식들을 이용하면, 급격한 색 변화가 일어나는 데에 필요한 시간(Δt)을 측정하여 초기 반응 속도를 결정할 수 있다.

반응 속도는 $[\text{Fe}^{3+}]$ 에 대하여 1차이며, 여러분은 $[\text{I}^-]$ 에 대한 차수를 결정할 것이다. 이는 초기 반응속도가 다음과 같이 표현될 수 있다는 것을 의미한다:

$$v_0 = k[\text{Fe}^{3+}]_0[\text{I}^-]_0^y \quad (9)$$

여기에서 k 는 속도 상수이고, y 는 $[\text{I}^-]$ 에 대한 차수이다.

단, 반응 속도는 싸이오설페이트의 농도나 Fe^{3+} 와 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 사이의 반응에 영향을 받지 않는다. 여러분은 시계 반응 동안의 색 변화를 신중하게 관찰하고, $[\text{I}^-]$ 에 대한 반응 차수를 결정하여, 시계 반응의 속도 상수를 구해야 한다.

실험 Set-up

디지털 타이머(스톱워치)를 사용하는 방법

1. 00:00:00 아이콘이 나올 때까지 [MODE] 버튼을 누른다.
2. 시간 측정을 시작할 때 [START/STOP] 버튼을 누른다.
3. 시간 측정을 끝낼 때 [START/STOP] 버튼을 다시 누른다.
4. 화면을 재시작하려면 [SPLIT/RESET] 버튼을 누른다.

유의 사항

- 온도 변화를 줄이기 위하여 실험대 위에 있는 증류수(세척병과 1 L 유리병)만을 사용하라.
- 가열용 자석교반기의 가열 기능은 (아래 그림 1에 제시한 바와 같이) 반드시 **꺼져 있어야 하고**, 실험을 시작하기 전에 교반기 윗판이 뜨거워서는 안 된다. 단열을 확실하게 하기 위하여 교반기에 단열판(I.P.라고 써 있음)을 놓아라.
- 용액 #A와 #B를 섞자마자 곧바로 스톱워치를 시작하라. 용액이 갑자기 진한 청색으로 바뀌는 즉시 스톱워치를 멈춰라.
- 교반자석(제공된 핀셋으로 집을 것)과 비커는 증류수로 씻고 행군 다음, 재사용을 위해 종이 타올로 닦아서 건조하라.

일반적인 실험 방법

($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KI, KNO_3 , 녹말을 포함하는) 용액 #A를 비커에 먼저 넣고 교반자석을 사용하여 젖는다. 젖는 속도는 그림 1에 나와 있듯이 레벨 8로 맞춰라. ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 와 HNO_3 를 포함하는) 용액 #B를 재빨리 용액 #A에 더하는 동시에 스톱워치를 시작하라.

용액이 갑자기 진한 청색으로 바뀌는 순간까지의 시간을 기록하라. 디지털 온도계를 사용하여 용액의 온도를 기록하라.

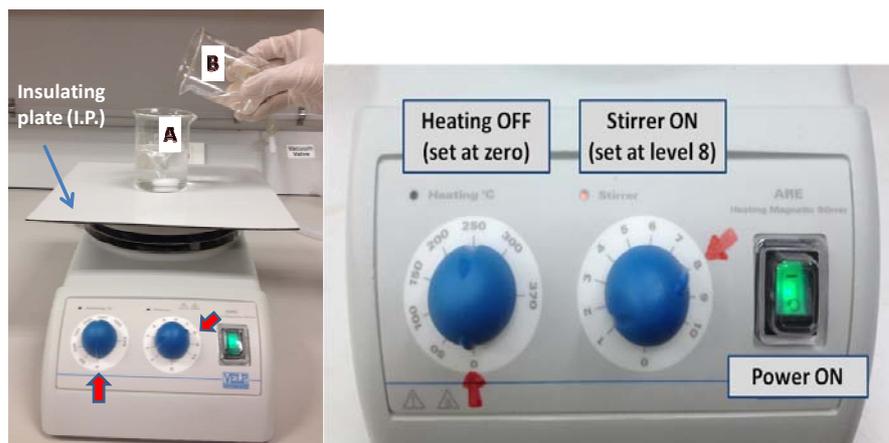


그림 1. 시계 반응의 반응속도 연구를 위하여 사용하는 장치들

1. 색 변화를 관찰하기 위한 예비 실험

- 이 부분에서는 사용하는 용액의 부피를 정확하게 측정할 필요가 없다 - 비커의 표시선을 대략적으로 사용하면 된다.
- 교반자석이 들어 있는 100 mL 눈금 비커에 (증류수에 담긴 KI, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 녹말을 포함한) #A1 용액 약 20 mL를 부어라.
- 또 다른 100 mL 눈금 비커에 (증류수에 담긴 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 와 HNO_3 를 포함한) #B1 용액 약 20 mL를 부어라.
- 용액 #B1을 용액 #A1에 재빨리 붓고 동시에 스톱워치를 시작하라. 혼합물의 색이 변한 순간 스톱워치를 멈춰라. 이 시간을 기록할 필요는 없다. 다음 질문에 답하라.

문제 1.1: 주어진 시계 반응에서 한계 반응물의 화학식을 써라.

문제 1.2: 이 실험에서 관찰된 색 변화를 일으킨 이온이나 화합물은 무엇인가?
적절한 곳에 표시하라.

색	화합물
자주색	<input type="checkbox"/> Fe^{3+} <input type="checkbox"/> $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$ <input type="checkbox"/> Fe^{2+} <input type="checkbox"/> starch- I_5^- <input type="checkbox"/> I_3^-
진한 청색	<input type="checkbox"/> Fe^{3+} <input type="checkbox"/> $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$ <input type="checkbox"/> Fe^{2+} <input type="checkbox"/> starch- I_5^- <input type="checkbox"/> I_3^-

2. $[I^-]$ (y) 에 대한 차수와 속도 상수(k) 결정하기

이 부분에서는 다음 표에 따라 KI의 서로 다른 초기 농도에 대한 Δt 를 결정한다. 필요하다면 각각의 KI 농도에서 실험을 반복할 수 있다.

힌트: 용액 #A2-1 용으로 25 mL 눈금 피펫을, KI 용으로 10 mL 눈금 피펫을, #B2 용으로 5 mL 눈금 피펫을, 증류수 용으로는 뷰렛 중의 하나를 사용하라. (매번 측정할 때마다 세척병의 증류수를 뷰렛에 채운다.)

- 교반자석이 들어 있는 100 mL 비커에 용액 #A2 55 mL를 아래 표와 같이 5종류 만든다.
각각의 용액 #A2는 용액 #A2-1, 증류수, KI를 아래 표의 각 항목 부피대로 넣어 만든다.
교반기 위의 단열판에 용액 #A2 비커를 놓는다.
- 또 다른 100 mL 비커에 용액 #B2 5 mL를 넣는다.

용액 #A2에 위의 용액 #B2를 재빨리 붓는다. 스톱워치로 색 변화에 필요한 시간(Δt)를 측정하라. 용액의 온도를 기록하라.

문제 1.3: 아래 표에 각각의 실험에 대하여 시간(Δt)을 기록하라. (각 실험번호마다 최소 1회의 실험이 필요하나 3 회 모두를 수행할 필요는 없다.) KI의 각 농도마다 여러분이 가장 적절하다고 판단되는 실험값을 선택하여 반응 시간($\Delta t_{\text{선택}}$)과 온도($T_{\text{선택}}$)를 기록하라. 점수를 매길 때에는 $\Delta t_{\text{선택}}$ 와 $T_{\text{선택}}$ 값만 채점할 것이다.

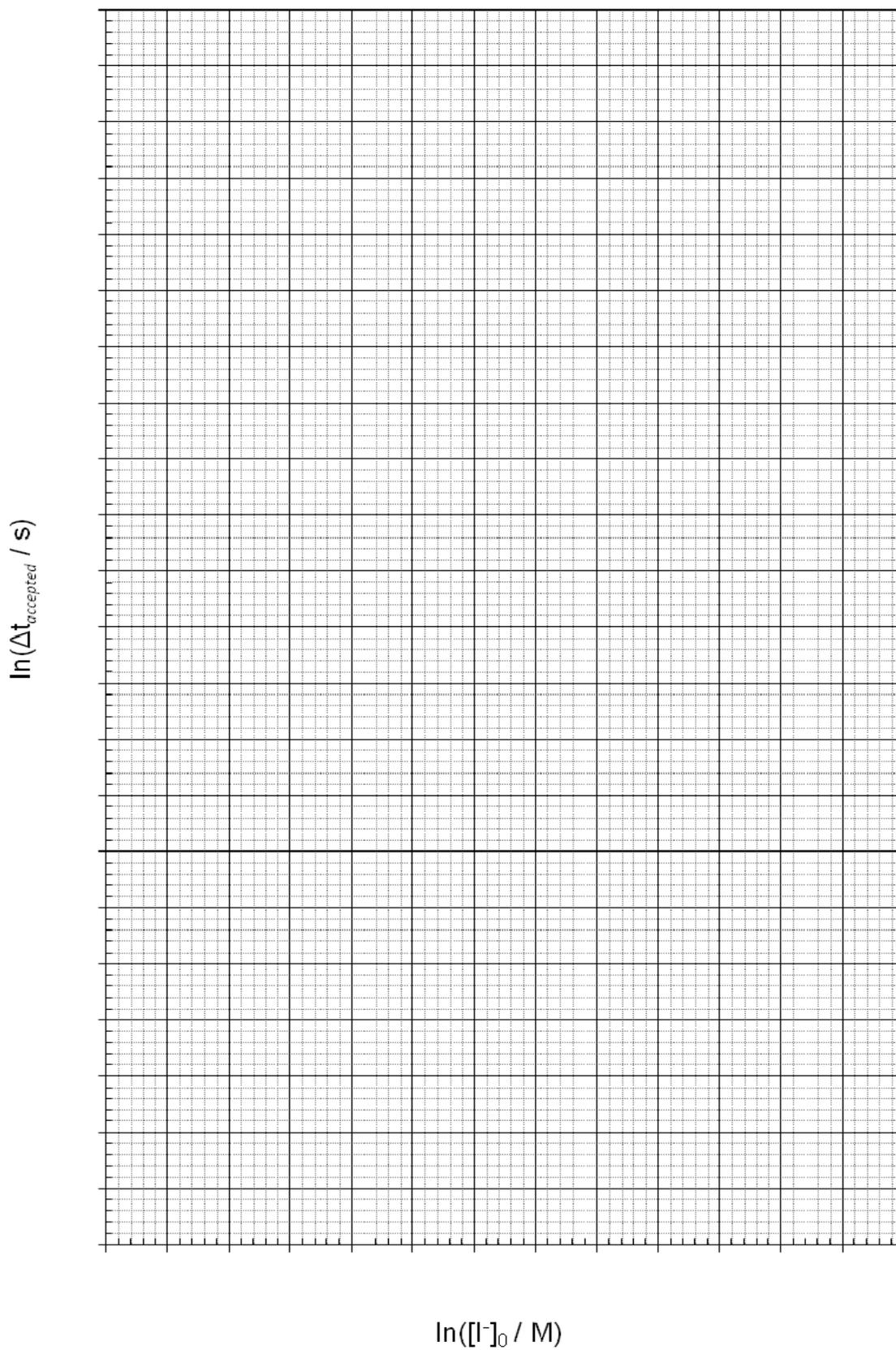
번호	용액 #A2 55 mL			실험 횟수						$\Delta t_{\text{선택}}$ (s)	$T_{\text{선택}}$ (°C)
	#A2-1 (mL)	H ₂ O (mL)	0.100M KI (mL)	1 회		2 회		3 회			
				Δt (s)	T (°C)	Δt (s)	T (°C)	Δt (s)	T (°C)		
1	20.4	31.6	3.0								
2	20.4	30.1	4.5								
3	20.4	28.6	6.0								
4	20.4	27.4	7.2								
5	20.4	25.6	9.0								

문제 1에서 필요한 모든 데이터를 확보했으면 추가실험을 더 하기 전에, 1시간의 반응이 필요한 문제 2의 실험 시작을 강력히 추천한다.

문제 1.4: 아래 표를 채우고 그래프에 결과들을 그려라.

힌트: 제공된 공간 안에서 데이터를 사용하여 가능한 한 크게 그래프를 그려라.

번호	1	2	3	4	5
$\ln([I^-]_0 / M)$	- 5.30	- 4.89	- 4.61	- 4.42	- 4.20
$\Delta t_{\text{선택}}$ (s)					
$\ln(\Delta t_{\text{선택}} / s)$					



문제 1.5: 여러분이 그린 그래프에 가장 적당한 선(best fit line)을 그려서, $[I^-](y)$ 에 대한 차수를 결정하라.

$y = \dots\dots\dots$

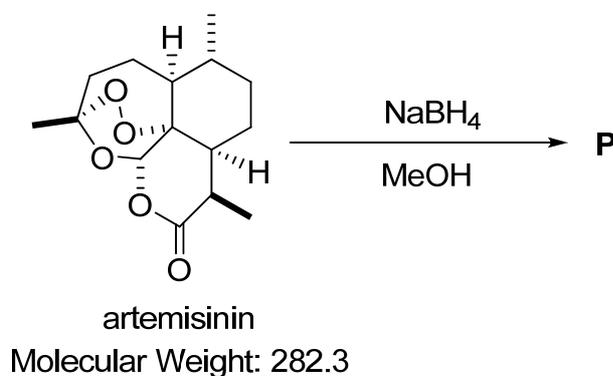
문제 1.6: 아래 표를 완성하고 요오드 이온의 농도 각각에 대한 k 를 계산하라. 속도 상수로 적절한 실험값을 선택하여 기록하라. ($k_{\text{선택}}$) 이 때 k 에 대한 적절한 단위를 꼭 적어라. $[Fe^{3+}]$ 에 대한 차수가 1 임을 기억하라.

번호	Δt 선택 (s)	$[Fe^{3+}]_0$ ($\times 10^{-3}$ M)	$[I^-]_0$ ($\times 10^{-3}$ M)	$[S_2O_3^{2-}]_0$ ($\times 10^{-3}$ M)	k
1			5.0		
2			7.5		
3			10.0		
4			12.0		
5			15.0		
$k_{\text{선택}} = \dots\dots\dots$					

실험 문제 2 (총점의 13%)	학생번호:		질문	1	2	3	4	5	합계
	Examiner		배점	35	15	20	4	2	76
			Grade						

실험 문제 2. 아르테미시닌(Artemisinin) 유도체의 합성

아르테미시닌은 항말라리아성 약물로서, 베트남의 개똥쑥(*Artemisia annua* L.)에서 분리된다. 이 약물은 클로로퀸 약물에 내성을 갖는 악성 말라리아 원충(*Plasmodium falciparum*)에 대하여 매우 효과적이다. 그러나 아르테미시닌은 기름과 물에서의 용해도가 매우 낮기 때문에, 이 약물의 응용성을 높이기 위하여 새로운 유도체를 합성할 필요가 있다. 아르테미시닌의 환원은 이 물질의 새로운 유도체를 합성하는 매력적인 방법이다 (Scheme 1).

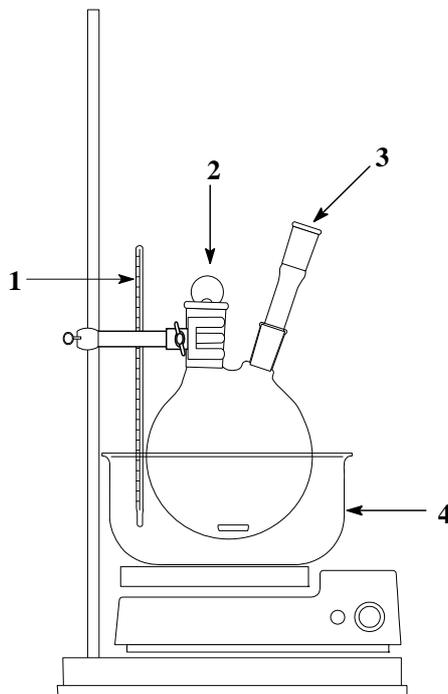


Scheme 1

여기에서는 아르테미시닌을 환원하여 생성물 **P**를 얻고, TLC를 이용하여 생성물의 순도를 확인하는 실험을 수행한다.

실험 Setup

- 실험 setup 은 그림 2.1 에 있다.
- 클램프를 이용하여 2 구 둥근바닥 플라스크의 위치를 조정한다.



1: 디지털 온도계; 2: 플라스틱 마개(stopper); 3: CaCl_2 건조 튜브; 4: 얼음용기

그림 2.1. 실험문제 2 의 실험장치

실험 방법

단계 1. 아르테미시닌 유도체의 합성

1. 플라스틱 용기에 소금(NaCl)과 잘게 부순 얼음을 1 : 3 정도로 섞어서 얼음용기의 온도를 $-20\text{ }^\circ\text{C} \sim -15\text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지한다. 디지털 온도계를 사용하여 온도를 확인한다. 얼음용기를 자석교반기 위에 놓는다. 자석교반기와 얼음용기 사이에 3 장의 종이타올을 깔아준다.
2. 둥근바닥 플라스크의 작은 입구(neck)에 CaCl_2 건조 튜브를 연결하고, 큰 입구는 플라스틱 마개로 막는다.

3. 건조된 2 구 둥근바닥 플라스크에 교반자석을 넣고, 그림 2.1 에서와 같이 클램프를 이용하여 반응 플라스크를 얼음용기에 잘 담근다. 디지털 온도계로 온도를 확인한다.
4. *TLC* 확인을 위하여 극소량(약 2 mg)의 아르테미시닌을 따로 보관한다. 플라스틱 마개를 열고, 큰 입구를 통해서 주어진 아르테미시닌 1 g 을 모두 넣는다.
5. 유리 깔대기를 이용하여 메탄올 15 mL 를 넣는다 (50 mL 눈금실린더를 이용해서 측정) 플라스크를 플라스틱 마개로 막은 후, 자석교반기를 작동한다. (자석교반기를 레벨 4 에 맞춘다.) 반응시간을 재기 위하여 스톱워치를 시작한다.
6. 약 5 분 후에 금속 spatula 를 사용하여 NaBH_4 0.53 g 을 여러 번에 나누어 15 분에 걸쳐서, 플라스틱마개를 여닫으며 조심스럽게 첨가한다. 시료를 첨가하지 않는 중간에는 플라스틱 마개로 반응 플라스크를 닫는다. (주의: NaBH_4 를 빠르게 첨가하면 부반응이 진행되거나 용액이 플라스크를 넘쳐 나올 수 있다.) 50 분간 교반을 더 진행한다. 이 때 얼음용기의 온도는 $-5\text{ }^\circ\text{C}$ 이하로 유지한다. 필요하다면 얼음용기에서 액체를 일부 빼내고, 그 대신 NaCl 과 잘게 부순 얼음 혼합물을 넣어준다. 아세트산 1 mL 가 들어 있는 바이알을 얼음용기에서 냉각한다.

이 반응을 기다리는 동안에, 실험 1 의 계산을 완료하고, 아래의 질문들에 답하고, 다음 실험 단계들을 준비하라.

7. 100 mL 삼각플라스크에 증류수 50 mL 를 넣고, 얼음용기에서 냉각한다. 50 mL 눈금실린더에 *n*-헥산 20~22 mL 를 넣고, 얼음용기에서 냉각한다. 반응이 완결된 후에도, 반응 플라스크는 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 이하의 얼음용기 속에 계속 둔다. CaCl_2 튜브와 플라스틱 마개를 제거한 후, 미리 냉각시킨 아세트산 약 0.5 mL 를 천천히 첨가하여 반응 용액의 pH 가 6~7 정도가 되도록 한다. (유리 막대로 반응 혼합물을 pH 페이퍼에 찍어본다.) 교반을 계속하면서, 2 분에 걸쳐서 냉각된 증류수 50 mL 를 천천히 첨가한다. 반응 플라스크에 흰색 고체가 침전된다.
8. 감압여과 장치를 준비한다. 뷰흐너 깔대기에 여과지를 깔고, 증류수로 여과지를 적신 후, 진공 밸브를 연다. 반응 침전물을 여과하고, 반응 플라스크에서 spatula 로 교반자석을 제거한다. 냉각 증류수를 10 mL (1 회당) 씩 사용하여 생성물을 3 번 씻는다. 냉각시킨 *n*-헥산을 10 mL (1 회당) 씩 사용하여 생성물을 2 번 씻는다. 계속 감압을 해서 여과지 위의 생성물을 건조시킨다. 약 5 분 후에, 건조된 분말 생성물만 학생번호가 기록된 시계접시로 옮기고, 이 전체를 라벨이 있는 페트리 접시에 보관한다. **사용하지 않을 때에는 진공 밸브를 잠근다!** 참고: 제출한 모든 시료들은 실험 조교가 건조시킨 후, 무게를 측정한다.

문제 2.1: 생성물의 수율(Yield). 단, 수율은 실험 후 조교가 측정할 것이다.

단계 2. 생성물의 TLC 분석

1. 사용하기 전에 TLC 플레이트를 검사한다. 사용하지 않았지만 문제가 있는 TLC 플레이트는 별점 없이 교환할 수 있다. 그림 2.2 와 완전히 일치하도록 연필로 출발선(start front line) 및 용매전선(solvent front line)을 표시하고, 연필로 TLC 플레이트 맨 위에 학생번호를 기록한다.

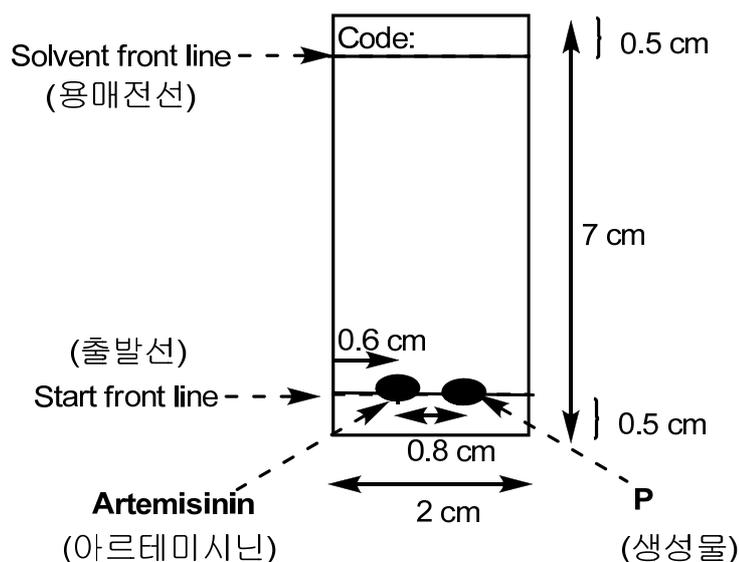


그림 2.2. TLC 플레이트 준비 안내

2. Artemisinin 라벨이 붙은 아주 작은 시험관에 약 1 mg 이상 (spatula 끝에 묻어 있을 정도의 양)의 아르테미시닌을 넣고, (MeOH 라벨이 붙은 5 mL 눈금 피펫을 사용하여) 약 0.5 mL의 메탄올에 녹인다. Product 라벨이 붙은 아주 작은 시험관에 약 1 mg 이상의 생성물을 넣고, 약 1 mL의 메탄올에 녹인다.
3. 그림 2.2 와 일치하도록 두 개의 서로 다른 모세관을 이용하여 아르테미시닌 용액과 생성물 용액을 TLC 플레이트에 spotting 한다.

4. TLC 전개용기를 준비한다. 5 mL 눈금 실린더를 사용하여 *n*-헥산/에틸 아세테이트 (부피비: 7/3) 혼합용액 5 mL 을 만든다. 이 혼합용액을 전개용기에 붓는다. (참고: 이렇게 혼합 용액을 준비하면, 용매는 TLC 출발선 아래에 있게 된다.) 전개용기를 시계접시로 막고, 둥글게 조금 움직여 준 후(swirling), 2 분간 그대로 둔다.

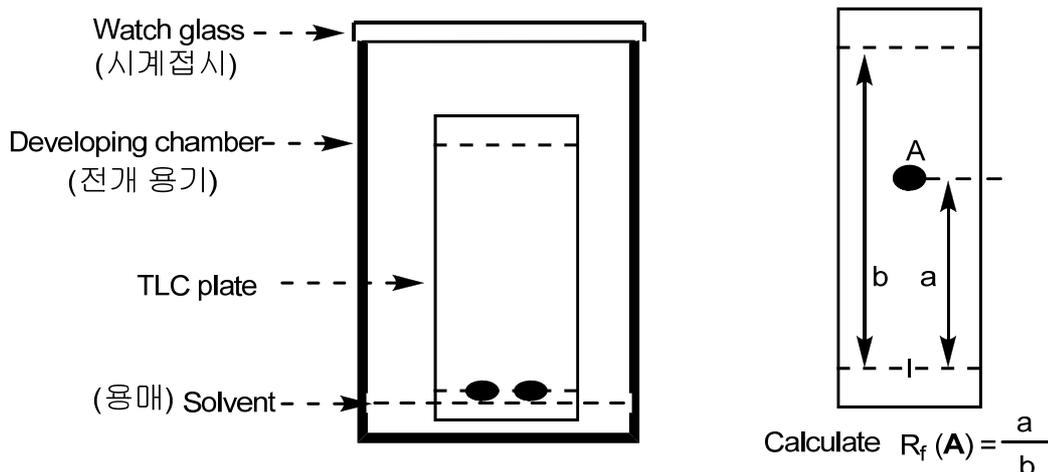


그림 2.3. TLC 전개 용기 안의 TLC plate 및 화합물 A 의 R_f 계산법

5. TLC 플레이트를 TLC 전개용기에 잘 세워 놓는다. 용매가 앞에서 표시한 용매전선에 도달할 때까지 기다린다. (참고: TLC 를 전개하는 동안에 다음 문제들을 풀어라)
6. 용매가 용매전선에 도달하면, 핀셋을 이용하여 TLC 플레이트를 빼낸다. 그리고 헤어드라이어 레벨 1 에서 용매를 건조한다.
7. 제공한 솜(cotton wool)을 세럼 발색시약에 담근다. 이 때 핀셋이 발색용액과 접촉하면 TLC 플레이트가 오염/발색될 수 있기 때문에, 핀셋이 발색용액과 서로 접촉하지 않도록 주의한다. 이 솜으로 발색용액을 전체 TLC 플레이트에 조심스럽게 발라준다.
8. 아르테미시닌 및 생성물의 파란색 점이 나타날 때까지 헤어드라이어 레벨 2 에서 TLC 플레이트를 가열한다. (주의: 헤어드라이어를 COLD 로 셋팅하면 안된다)
9. 실험조교에게 학생번호 및 최종 TLC 플레이트 사진을 함께 찍도록 요청한다.
10. 발색된 모든 점들을 원으로 표시하라. 아르테미시닌과 생성물의 R_f 값들을 계산하라. (그림 2.3 의 내용 참고) 최종 TLC 플레이트를 페트리 접시에 보관한다.

문제 2.2: 아래의 표에서 빈 칸을 채워라.

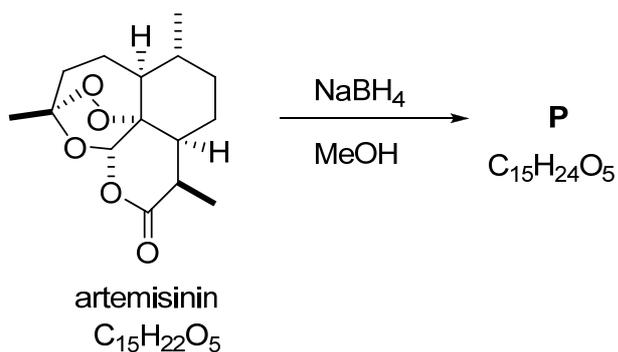
R_f 아르테미시닌	R_f 생성물	R_f 아르테미시닌/ R_f 생성물
-----	-----	-----

문제 2.3: TLC 플레이트에서 발색된 점들의 총 개수를 표시하라.

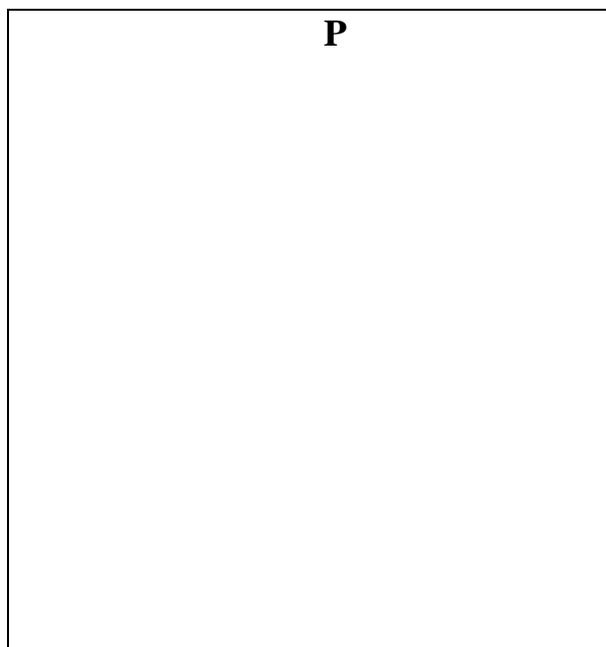
1	<input type="checkbox"/>	2	<input type="checkbox"/>	3	<input type="checkbox"/>	4	<input type="checkbox"/>	5	<input type="checkbox"/>
---	--------------------------	---	--------------------------	---	--------------------------	---	--------------------------	---	--------------------------

단계 3. 반응 생성물 P의 확인

아르테미시닌을 환원하면 두 개의 입체이성질체(P)가 생성된다. 두 이성질체 중에서의 한 화합물의 ^1H NMR 스펙트럼(용매: CDCl_3)을 아르테미시닌의 스펙트럼과 비교하면, $\delta_{\text{H}} = 5.29$ ppm의 doublet, $\delta_{\text{H}} = 2.82$ ppm의 broad singlet이 추가됨을 알 수 있다.



문제 2.4: 생성물 P로 예상되는 구조를 그려라. (화합물의 입체구조를 표시할 필요는 없다)



문제 2.5: P 는 두 입체이성질체의 혼합물이다. 두 화합물의 입체화학적인 관계는 무엇인가? 적절한 곳에 표시하라.

Z/E 이성질체

거울상 이성질체

부분입체 이성질체

구조 이성질체

실험 문제 3 (총점의 13%)	학생번호:		질문	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
	Examiner		배점	0	25	2	25	3	4	3	2	5	2	71
			Grade											

실험 문제 3. 수화된 아연·철(II) 옥살산 (zinc iron(II) oxalate) 겹염(double salt)의 분석

아연·철(II) 옥살산 겹염은 흥미로운 자기적 성질로 많은 전자 기기에 널리 활용되는 아연 페라이트(zinc ferrite) 합성의 전구체이다. 그러나, 이런 종류의 겹염은 합성 조건에 따라 다양한 조성을 가질 수 있다.

이 문제는 수화된 순수한 겹염(Z)를 분석해 실험식을 얻는 것이 목표이다.

실험방법

과망간산칼륨(KMnO₄) 표준용액의 정확한 농도는 실험실 칠판(벽)에 쓰여져 있다.

저울 옆에 있는 조교에게 깨끗한 250 mL 비커를 가져가서 순수한 분석시료 Z를 받는다. 시약지를 이용해 0.7~0.8 g 정도의 질량을 정확히 측정하고(m , grams). 즉시 250 mL 비커에 Z를 모두 옮긴 후 아래 표에 정확한 질량을 기록한다.

문제 3.1: 측정된 분석시료 샘플 Z의 질량을 기록하라.

샘플의 질량, m (gram)	실험 조교의 서명 (Lab assistant's signature)
-----	-----

Z의 분석

- 100 mL의 눈금실린더를 이용하여, 30 wt% H_2SO_4 용액 약 30 mL를 시료 Z가 들어있는 250 mL 비커에 넣는다. 시료가 빨리 녹도록 가열용 자석교반기를 이용해 온도를 올려도 되지만 **끓지 않도록 주의해야 한다**. 디지털온도계는 산성 용액에 손상될 수 있어 사용을 금지한다. 고체가 완전히 녹은 후, 비커를 자석교반기에서 내려놓고 상온으로 식힌다. 녹은 시료 용액 모두를 100 mL 부피 플라스크에 옮긴다. 증류수를 부피 플라스크의 표시선까지 채운다. 이것이 **용액 C**이다.
- KMnO_4 transferring 이라고 적힌 비커를 이용해 **KMnO_4 표준용액을 갈색 눈금** 뷰렛에 옮긴다.
- EDTA transferring 이라고 적힌 비커를 이용해 **EDTA 표준용액을 파란 눈금** 뷰렛에 옮긴다.

KMnO_4 를 이용한 적정

- a) 5 mL 눈금 피펫을 이용해 **용액 C** 5.00 mL를 250 mL 삼각플라스크로 옮긴다.
- b) 이 삼각플라스크에 30 wt% H_2SO_4 용액 약 2 mL, 3.0 M H_3PO_4 용액 약 3 mL, 증류수 약 10 mL를 첨가한다. 자석교반기를 이용해 혼합물을 뜨거울 정도로 가열하되 **끓지 않도록 주의한다**.
- c) KMnO_4 표준용액을 이용하여 뜨거운 분석용액을 적정하라. 뷰렛의 눈금값을 다음 표에 기록하라. 종말점에서 용액은 분홍색으로 변한다. 원하는 횟수만큼 적정실험을 반복하고, 적정에 사용된 KMnO_4 의 부피 중 적절하다고 판단되는 부피값(accepted volume)을 표에 기록하라. (V_1 mL)

문제 3.2: 사용된 KMnO_4 표준용액의 부피를 기록하라.

(원하는 횟수만큼 반복실험하므로 표를 모두 채울 필요는 없음)

	실험 횟수			
	1	2	3	4
뷰렛의 초기눈금, KMnO_4 , mL				
뷰렛의 최종눈금, KMnO_4 , mL				
사용된 부피, KMnO_4 , mL				

선택한 부피값, $V_1 = \text{_____ mL}$

문제 3.3: 시료 Z 를 녹이는 과정과 추후 분석을 위해 H_2SO_4 을 HCl 이나 HNO_3 수용액으로 대체할 수 있는가?

HCl	YES <input type="checkbox"/>	NO <input type="checkbox"/>
HNO_3	YES <input type="checkbox"/>	NO <input type="checkbox"/>

EDTA 를 이용한 적정

- 다음 실험을 위해 250 mL 비커들을 깨끗히 세척하라. 피펫을 이용해 **용액 C** 10.00 mL 를 250 mL 비커에 옮긴다. 자석교반기를 이용해 용액을 저으면서 가열하되 **끓지 않도록 주의한다**. 20 wt% NaOH 용액 약 15 mL 를 비커에 첨가한 후 3-5 분간 더 가열한다. 그 결과 수산화 철(iron hydroxide)이 완전히 침전되고, 모든 Zn^{2+} 이온은 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 로 변환된다.
- 유리 깔대기와 큰 여과지를 250 mL 삼각플라스크 위에 놓고 뜨거운 현탁액(suspension)을 바로 거른다. **이제부터는 여과액(filtrate)으로 표준용액 100mL 를 정확히 제조하는 과정이므로 부피에 매우 주의를 기울여야 한다**. 현탁액을 거르는 동안, 250 mL 비커에 따뜻한 증류수 약 50 mL 를 준비한다. 거름종이 위의 침전물을 따뜻한 소량의 증류수(약 5 mL)로 적어도 5 번 씻어준다. 여과액을 식히고, 유리깔대기를 이용해 100 mL 부피 플라스크로 여과액을 모두 옮긴다. 증류수를 부피 플라스크 표시선까지 채워 정확히 100 mL 용액을 제조한다. 이것이 **용액 D** 이다.
- 피펫을 이용해 **용액D** 10.00 mL를 250 mL 삼각플라스크에 옮긴다. 암모니아 완충용액 (pH=9~10) 약 10 mL와 소량의 ETOO 지시약(유리 spatula 이용)을 삼각플라스크에 넣는다. 자주색 (purple) 용액이 될 때까지 잘 저어준다. 2.00×10^{-3} M EDTA 표준용액으로 적정하고, 다음 표에 뷰렛의 눈금을 기록하라. 종말점에서 용액은 파란색으로 바뀐다. 원하는 횟수만큼 적정을 반복하고 사용한 EDTA의 부피 중 적절하다고 판단되는 부피값(accepted volume)을 다음 표에 기록하라. (V_2 mL)

문제 3.4: 사용한 표준 EDTA의 부피를 기록하라.*(원하는 횟수만큼 반복실험하므로 표를 모두 채울 필요는 없음)*

	실험 횟수			
	1	2	3	4
뷰렛의 초기눈금, EDTA, mL				
뷰렛의 최종눈금, EDTA, mL				
사용된 부피, EDTA, mL				

선택한 부피값, $V_2 =$ _____ mL

Z의 실험식 결정

문제 3.5: 용액 C 100 mL 에 존재하는 Zn^{2+} 의 몰수 ($n_{Zn^{2+}}$) 를 계산하라.

$n_{Zn^{2+}}$ (mol):

문제 3.6: $KMnO_4$ 로 적정할 때 일어나는 산화환원 반응들의 이온반응식(ionic equation)을 모두 써라.

문제 3.7: 용액 C 100 mL 에 존재하는 Fe^{2+} 의 몰수($n_{Fe^{2+}}$)를 계산하라.

[계산시 실험실 벽에 게시된 $KMnO_4$ 의 농도를 이용할 것]

V_1 , mL =

$n_{Fe^{2+}}$ (mol):

문제 3.8: 용액 C 100 mL 에 존재하는 $C_2O_4^{2-}$ 음이온의 몰수($n_{C_2O_4^{2-}}$)를 계산하라.

$n_{C_2O_4^{2-}} = \dots\dots\dots$

문제 3.9: 순수한 시료 Z 에 포함되어 있던 물의 몰수(n_{H_2O})를 계산하라.

문제 3.10: Z의 실험식을 구하라.



Periodic Table of the Elements

1	1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	18 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	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	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	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)
---------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------