

예비문제

47 회 국제화학올림피아드 (IChO-2015)

모스크바 국립대학교
바쿠 분교
아제르바이젠

편집자: Vadim Eremin, Alexander Gladilin

이메일:

vadim@educ.chem.msu.ru

alexander.gladilin@simeon.ru

배포

2015 년 1 월 31 일

출제자**Moscow State University, Baku Branch**

M. Beklemishev
A. Drozdov
A. Dubenskiy
V. Eremin
A. Gladilin
E. Karpova
I. Kas'yanov
M. Korobov
M. Kovalchuk
E. Lukovskaya
P. Matveev
V. Nikitina
A. Prokhorova
G. Rusakova
E. Skokan
I. Trushkov
V. Zelikman

Medical clinincs No 33, Ufa, Russia

B. Garifullin

Belarusian State University, Minsk, Belarus'

Yu. Halauko

Aix-Marseille University, Marseille, France

D. Kandaskalov

Kazan's Federal University, A.Butlerov Institute of Chemistry, Russia

I. Sedov

Institute of Organic Chemistry, National Academy of Science of Ukraine, Kiev

D. Volochnyuk

Multidisciplinary Lyceum, Vologda, Russia

A. Z. Lisitsyn

서문

제 47 회 국제 화학 올림피아드의 예비문제를 제공하게 되어서 기쁩니다. 출제위원들은 흥미있는 주제들을 준비하는데 최선을 다했습니다. 이 문제들은 현대 화학의 주요한 모든 부분들을 망라하고 있습니다. 일부 문제들은 고급 난이도의 주제들과 관련되어 있지만, 모든 문제들은 기본적으로 화학의 기초적인 지식을 적용해서 풀 수 있습니다. 우리는 여러분들 스스로 시간과 노력을 들여서 올바른 답을 찾아내기를 기대합니다. 그 결과 몇 개월 후에 우리는 그러한 여러분들의 노력의 시간들을 알 수 있게 될 것입니다. 여러분이 이 문제들을 즐기길 바라며, 언제나 잊지 마십시오

인생은 커다란 실험실이다!

문제 이외에, 이 책자는 다음의 것들을 포함하고 있습니다.

- 고급난이도 주제 목록
- 국제화학올림피아드 위원회에서 제정한 안전 규칙과 권고사항
- 위험 경고 표지와 설명

답안은 2015 년 5 월에 웹사이트에 공지될 예정입니다.

안전에 유의합니다. 실험예비문제 앞에 안전 예방과 절차가 제공됩니다. 바쿠에서 등록할 때 모든 나라의 위원장은 학생들이 안전 수칙을 잘 알고 훈련 받았다는 양식에서명하게 될 것입니다. 실험 시험 전에 모든 학생들은 자국어로 번역된 안전 수칙을 읽고 서명하게 될 것입니다.

이 자료 준비를 위해서 많은 노력을 하였지만 잘못된 곳이 있을 수 있습니다. 문제 및 답안에 대한 질문이나 의견은 icho2015@msu.az 이나 <http://www.icho2015.msu.az> 로 해 주십시오. 예비문제에 관한 수정이나 업그레이드는 공식 웹사이트에서 이루어질 예정이니 정기적으로 방문해 주시길 바랍니다.

운영위원회를 대신하여, 최근에 열린 홈페이지 <https://www.ichosc.org/> 방문을 권합니다. 또한 sc@ichosc.org 에 글을 쓰면 운영위원회와 직접 연락할 수 있습니다.

감사합니다.

IChO-2015 위원회 일동

목차

출제자	2
서문	3
상수, 공식 및 방정식	6
고급 난이도 주제	7

이론문제

문제 1.	브레이턴 사이클	8
문제 2.	액화 천연가스	10
문제 3.	카르노 사이클	12
문제 4.	준-평형 모델	13
문제 5.	화학반응에 열역학 제 2 법칙 적용하기	16
문제 6.	단일 나노입자 위에서 일어나는 단일 분자의 촉매 변환	19
문제 7.	다이카복실 산의 에스터화 반응	21
문제 8.	세 가지 원소	22
문제 9.	염화구리(II)를 사용한 단순한 실험	22
문제 10.	아제르바이젠 이화산의 전형적인 원소는 물을 배출하였다.	23
문제 11.	프루시안 블루	24
문제 12.	사각평면형 착화합물에서의 치환	24
문제 13.	수용액에서 산화-환원 평형	25
문제 14.	아세틸살리실 산의 순도 결정	26
문제 15.	화학 선량계	27
문제 16.	원유 속의 물 함유량 측정	30
문제 17.	산화와 영감	33
문제 18.	필수적인 오존	36
문제 19.	하나 안에 두 개	37
문제 20.	기침을 억제하는 "나르코틴"	38
문제 21.	피롤리지딘 알칼로이드	39
문제 22.	송로버섯의 즐거운 향기	40
문제 23.	큰 고리들의 합성. 마술 또는 평이한 일?	41

문제 24.	바쿠는 몇시? 또는 죽음의 속임	42
문제 25.	1 번 효소	45
문제 26.	Four Horsemen of the Apocalypse 에 대항하는 성전	48

IChO 에서 적용하는 안전 수칙과 규정	51
-------------------------------	----

실험문제

문제 27.	착화합물 적정법을 이용한 니켈과 구리니켈합금에서의 니켈 정량분석	58
문제 28.	혼합물 내의 납과 은의 적정을 통한 정량분석	66
문제 29.	합금의 철, 크롬, 아연의 착이온법 적정을 통한 정량분석	70
문제 30.	3-(4-methylbenzoyl)propionic acid 의 합성	75
문제 31.	4-(4-methylphenyl)-4-hydroxybutanoic acid 의 합성	80
문제 32.	succinic acid 의 다이에틸 에스터의 합성	85
문제 33.	염기성 매질에서 과망가니즈산 음이온에 의한 Norfloxacin 산화 반응의 반응속도론적 연구	91
문제 34.	불균등화 반응의 반응 속도에 대한 온도 의존성	99

상수, 공식 및 방정식

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

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

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

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

대기압: $1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar}$

섭씨 0 도 = 273.15 K

1 나노미터 (nm) = 10^{-9} m

열역학 제 1 법칙: $\Delta U = Q - W^1$

이상기체의 가역단열 과정: $pV^{1+R/C_V} = \text{const}$

단열 과정에서 이상기체에 의해 행해지는 일: $W = nC_V(T_1 - T_2)$

가역단열 과정에서 이상기체에 의해 행해지는 일: $W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$

깁스에너지: $G = H - TS$

평형상수, 표준기전력, 표준깁스에너지 사이의 관계식: $K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \exp\left(-\frac{nFE^\circ}{RT}\right)$

농도에 따른 반응깁스에너지 변화: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c_{\text{prod}}}{c_{\text{reag}}}$

농도에 따른 전극 전위 변화: $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$

¹ IUPAC 에서 제시한 열역학 제 1 법칙 공식인 $\Delta U = Q + W$ 를 사용할 수도 있습니다.

(이 경우, 계(system)에 일이 행해졌다면 W 는 양수입니다.)

고급 난이도 주제

이론

1. 열역학 제 1 법칙: 열역학 사이클, 단열 과정, 단열 과정에서의 일.
2. 열역학 제 2 법칙: 농도에 따른 반응깁스에너지 변화, 평형상수, 기전력, 표준 깁스에너지 사이의 관계, 라티머 도표.
3. 1 차반응의 적분속도식과 반감기. 정류상태근사와 준-평형 근사를 이용한 복잡한 반응의 분석, 촉매 반응의 메커니즘, 복잡한 반응의 반응상수 결정.
4. 무기화합물: 구조와 이성질화. 결정장이론. 트랜스-효과.
5. 카보닐 화합물의 합성과 화학적 성질
6. 뉴클레오티드와 생체이물의 산화환원효소- 및 전이효소-촉매 반응

실험

1. 유기합성의 고급공정: 환류조건 가열, 감압여과, 감압증류, 굴절을 측정, 노모그램의 사용
2. 반응속도론: 광도 측정과 마이크로소프트 엑셀 영어판을 이용한 데이터 처리, 분석

Note: 예비문제에서 만나게 되는 아래와 같은 주제들이 있다.

- 상전이에 대한 클라페이론 방정식 (Clapeyron equation)
- 불균일 반응 (heterogeneous reactions)의 반응속도
- 클라이젠 재배열 (Claisen rearrangement)
- 녹는점 측정
- 착화합물이 존재할 때의 용해도 계산
- 회전증발기
- 액체-액체 추출
- NMR 과 질량분석 데이터를 이용한 화합물 구조의 해석

이것들은 실험 시험이나 이론시험에 나오지 않기 때문에 학생들이 위 실험과 개념에 대해 추가적인 훈련을 받을 필요는 없다.

이론문제

문제 1. 브레이턴 사이클

여러분들이 이상적인 브레이턴 사이클 (Brayton cycle)에 가까운 모드에서 작동하는 기기를 만들었다. 이 열역학적 사이클은 내부 연소 엔진의 개발에서 제안된 바 있다. 이 기기는 1 몰의 헬륨 기체가 들어있는 실린더로 만들어지며, 실린더에는 컴퓨터로 제어되는 피스톤이 달려 있다. 실린더 벽에는 기체를 가열하거나 냉각하기 위한 펠티에 소자 (Peltier element)가 붙어 있다. 기기는 다음의 모드로 작동한다: 가역단열 (reversible adiabatic) 팽창 혹은 압축, 가역등압 (reversible isobaric) 냉각 혹은 가열.

여러 번의 냉각과 압축 단계를 거쳐, 압력 1 bar 와 온도 298 K 인 초기 상태의 헬륨은 압력 8 bar 와 온도 298 K 인 최종 상태로 바뀐다. (냉각과 압축 횟수는 2 번에서 무한대까지 가능하다.)

1. 이 변화를 위해 기체에 해야 할 최소 일(work)은 얼마인가? 이 값을 동일 변화를 가역등온 (reversible isothermal) 압축으로 했을 때의 일과 비교하시오.
2. 이 과정에서 기체에 할 수 있는 최대 일은 얼마인가?
3. 이 과정이 3 번의 냉각/압축 단계를 거쳐 이루어진다고 하자. 각 단계에서 헬륨은 우선 냉각된 후 압축된다. 각 단계 끝에 압력은 두 배로 증가하고 온도는 298K 로 돌아간다. 펠티에 소자에 의해 기체로부터 빠져 나오는 전체 열(heat)은 얼마인가?

기체가 완전히 압축된 후 기체는 한 번씩의 가열과 팽창을 거쳐 초기 상태 (1 bar, 298K)로 돌아간다.

4. 이 사이클의 공식효율, η 값의 범위는 얼마인가? η 값은 가열 과정 동안 기체에 주어진 열 (heat)의 양에 대해 기체가 행한 유효 일 (useful work)의 비로 정의된다.

5. 한 실험에서 기체는 여러 번의 냉각/압축 단계를 거쳐 1 bar, 298K 인 초기 상태에서 8 bar, 298K 인 상태로 압축되었다 (마치 3 번 문제처럼). 각 단계 끝에 압력은 x 배로 증가하고 온도는 298K 로 돌아간다. 압축이 끝난 후 기체는 한 번씩의 가열과 팽창을 거쳐 초기 상태로 돌아갔다. 이 사이클의 이론적 η 값이 0.379 라면 몇 번의 냉각/압축 단계가 사용된 것인가?

사실, 펠티에 소자는 냉각 과정 동안에도 전기 에너지를 소비하게 된다. 이 때 소비되는 전기에너지가 기체로부터 빠져나오는 에너지와 같다고 가정하자.

6. 냉각 과정 동안의 에너지 소비까지 고려하였을 때, 이 사이클의 최대 가능 효율은 얼마인가?

힌트: 가역단열 과정에서 헬륨의 $pV^{5/3} = const$ 이다. 헬륨의 정적(isochoric) 몰열용량은 $3R/2$ 이다.

문제 2. 액화 천연가스

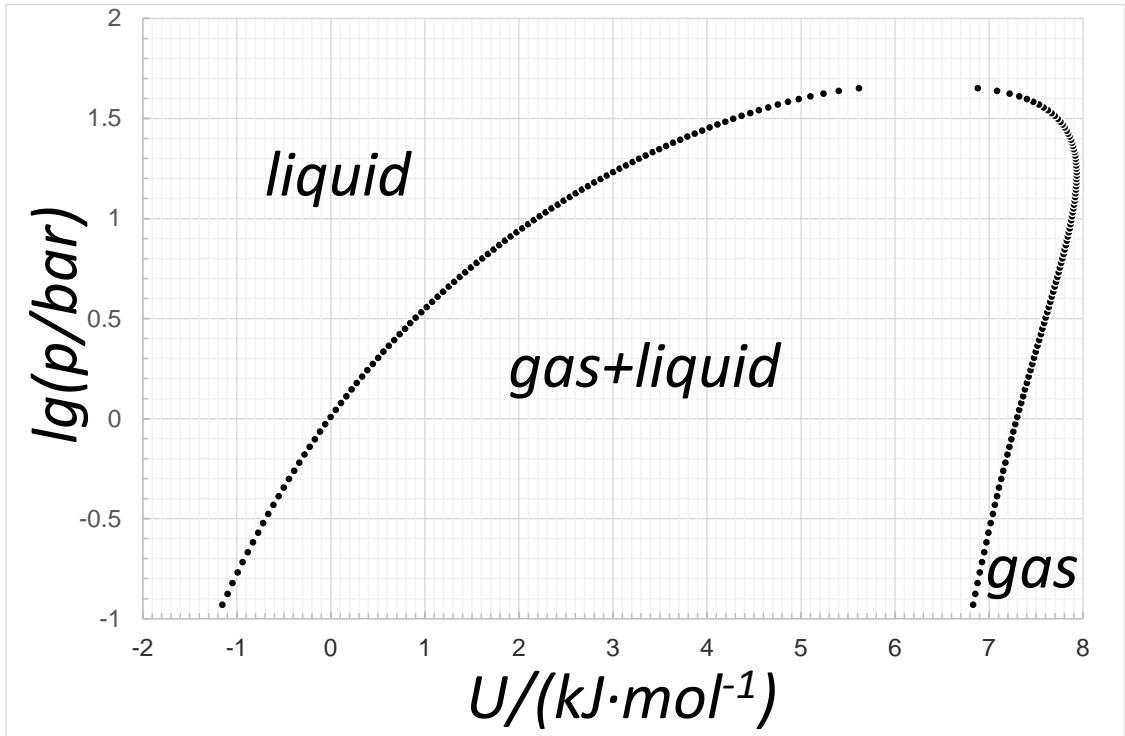
액화 천연가스 (liquefied natural gas, LNG)의 생산량이 세계적으로 증가하고 있다. 천연가스를 액화(liquefaction)하는 것은 압축 기체로 만드는 것에 비해서 에너지밀도가 높아지기 때문에 바다를 통해서 이동하는 장거리 운송에 유리하다. LNG의 대부분(> 95%)은 메테인(methane)이다. 압력에 따른 메테인의 끓는점은 아래의 경험적인 식으로 잘 표시된다.

$$\log (p/\text{bar}) = 3.99 - 443 / (T/\text{K} - 0.49)$$

1. 대기압 하에서 메테인의 끓는점은 얼마인가?

LNG의 해상운송을 위해, 40,000 m³의 부피를 가지며 -159°C로 보관되는 냉각탱크를 생각해 보자. 이 탱크는 외부 냉각설비를 갖지 않고, 내부 압력은 일정하게 유지된다. 초기에 탱크는 16,800 톤의 액체 메테인으로 가득 차 있었지만, 항해가 계속됨에 따라 일부 액체 메테인이 증발하게 되며, 내부 압력을 일정하게 유지하기 위해 증발된 기체는 배의 원료로 사용된다.

2. 액화 메테인은 상온(298K)에서 300 bar의 압력으로 압축된 기체 메테인에 비해 단위 부피당 에너지 밀도가 몇 배 더 큰가? (이 조건에서 메테인의 압축인자는 1에 가깝고, 따라서 이상기체방정식이 적용된다.)



위 그림은 메테인의 압력(단위: bar)로그값-내부에너지(U) 상평형도로 실험적 데이터이다 [Setzmann and Wagner, 1991]. 검정색 점들로 둘러 싸인 영역에서는 액체 메테인과 기체 메테인이 공존하고 있고 그 밖에서 메테인은 모두 액체이거나 모두 기체로 존재한다. 위 그림을 이용하여 아래 질문에 답하시오

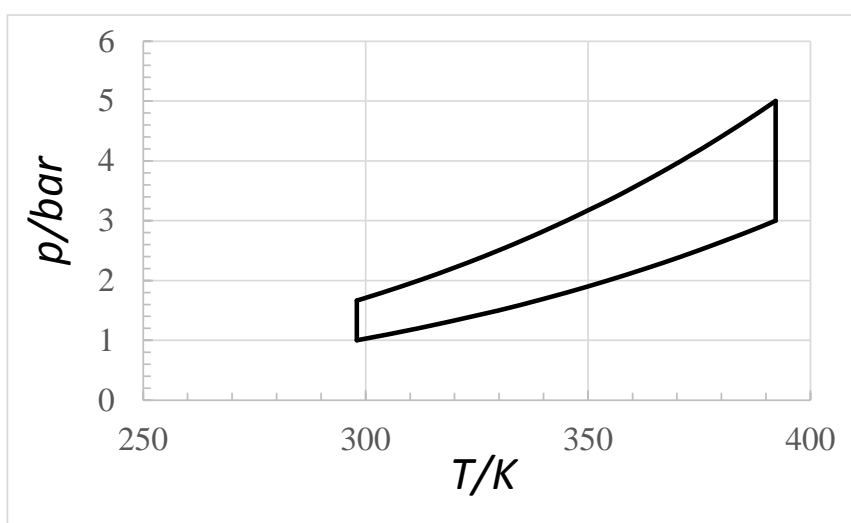
3. 이 운송 조건에서 메테인의 기화엔탈피 (enthalpy of vaporization)는 얼마인가?
4. 15 일 향해 후에 몇 %의 메테인이 증발하는가? 단, 냉각탱크를 통해 이동하는 열량은 50 kW 로 가정한다.

5. LNG의 장기 보관을 위해, 증발하는 메테인을 빼 내는 대신, 탱크를 밀봉하는 방법이 제안되었다. 같은 탱크를 사용하여 예비실험을 하기로 하고, 초기에 온도 -159°C 의 액체 메테인을 탱크 부피의 $1/3$ 까지 정확하게 채웠다. 9개월 동안 보관후 탱크 안의 압력은 16.4 bar 로 올라갔다. 몇 %의 메테인이 증발한 것인가? 단, 탱크를 통해 이동하는 열량은 앞 문제와 같다고 가정하라.

6. 액화 메테인의 가능한 최대 온도는 몇 도인가? 그 때 용기의 압력은 얼마인가?

문제 3. 카르노 사이클

다음 그래프는 압력과 온도를 축으로 하는 이상기체의 가역 카르노 사이클이다. 사이클은 두 개의 등온 과정과 두 개의 단열 과정으로 이루어진다.



이 그래프를 이용하여 다음 물리량들의 값 또는 그 정도를 구하시오. 구할 수 없다면 왜 구할 수 없는지를 설명하시오.

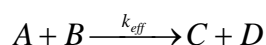
1. 사이클의 유효 일 (useful work)
2. 사이클의 효율, η
3. 기체의 정적몰열용량 (isochoric molar heat capacity)
4. 기체 분자 하나에 들어 있는 원자 수

힌트: 가역단열 과정에서 이상기체의 $pV^{(1+R/C_V)} = \text{const}$ 이다. 이 때 C_V 는 정적몰열용량이다.

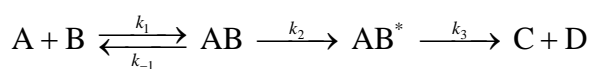
문제 4. 준-평형 모델

평형상수는 복잡한 반응의 반응속도를 표현할 때 자주 사용된다. 전체 반응이 진행중이고 아직 화학적 평형에 도달하지 않았다 하더라도 전체 반응 중 빠른 가역 단계에서는 반응물 농도에 대한 생성물 농도의 비율이 이미 평형상수와 같다고 볼 수 있다. 이러한 준-평형(quasi-equilibrium)의 개념이 반응속도식을 보다 단순하고 유용하게 만들 수 있다.

다음과 같은 복잡한 반응의 반응속도 문제를 생각해 보자.



아래와 같은 반응 메커니즘이 제안되었다.



첫 단계 반응에서 정반응과 역반응의 반응속도는 거의 같다.

$$r_1 \approx r_{-1}$$

즉, 준-평형상태에 도달하였다.

1. $k_1/k_{-1} = 10 \text{ M}^{-1}$, $k_2 = 20 \text{ s}^{-1}$ 일 때 k_{eff} 를 계산하시오.

900K 에서 금속 백금(Pt) 표면에 불소 원자를 흘려 주면 백금과 불소가 반응하여 떨어져 나온다. 입사되는 불소 원자(F)의 분압은 백금 표면 부근에서 10^{-5} bar 이다. 그림 1 참조.

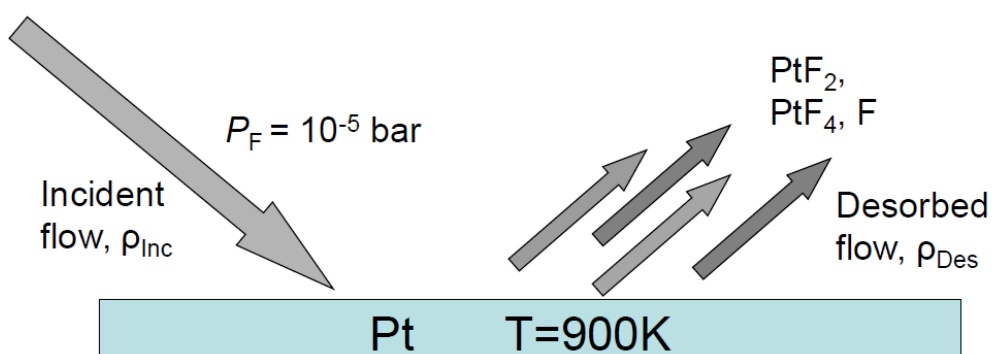


그림 1. 입사되는 불소 원자에 의한 표면 백금의 기체화(gasification) 반응

Pt 와 F 가 반응하여 생성되는 고체 생성물은 없다. 기체화 반응에 의해 만들어진 기체 생성물, PtF₄ 와 PtF₂ 가 표면으로부터 나오는 기체 흐름 속에서 관찰된다. $\frac{P_{PtF_2}^2}{P_{PtF_4}}$ 값은

입사되는 불소 원자와 관계없이 10^{-4} bar 로 일정하다.

아래 표의 데이터를 이용하여 다음 질문에 답하시오.

반응	K_p (900 K), bar^{-1}	기체생성물	p (900 K), bar
$2\text{F}(\text{g}) = \text{F}_2(\text{g})$	$1.7 \cdot 10^3$	PtF_2	$2 \cdot 10^{-6}$
$\text{Pt}(\text{s}) + 2\text{F}(\text{g}) = \text{PtF}_2(\text{g})$	$5 \cdot 10^8$	PtF_4	$4 \cdot 10^{-8}$

2.1. 기체화 반응이 일어나지 않는다면, 주어진 실험 조건 하에서 백금 표면 부근에서 불소 분자의 최대 분압은 얼마인가?

2.2. 왜 표면 근처에서 $\frac{P_{\text{PtF}_2}^2}{P_{\text{PtF}_4}} = 10^{-4} \text{ bar}$ 로 일정한 값을 갖는가?

2.3. 필요한 가정(assumption)을 만들고, 표면으로부터 나오는 기체 흐름 속의 불소 원자 분압을 구하여라.

2.4. 준-평형 모델을 세워 아래 Pt 의 기체화 반응 속도를 불소 원자의 평형확률과 유량에 관계된 식으로 쓰시오.

$$r_{\text{Pt}} = \frac{dn_{\text{Pt}}}{dt} \quad \{\text{Pt 물수} / \text{Pt 단위표면적} / \text{시간}\}$$

무차원의(dimensionless) *평형확률* α 는, 입사되는 불소 원자 중 기체화 반응에 관여하는 불소 원자의 비율로 정의되고, 기체화 반응의 다른 단계들은 준-평형으로 간주하시오.

어떤 기체종(gaseous species) i 의 유량(flow) ρ_i 는 아래 식과 같이 그 기체종의 분압 p_i 와 관계된다

$$\rho_i = c \frac{p_i}{(m_i)^{1/2}}$$

여기서 m_i 는 분자량, c 는 상수이다.

2.5. 위 표에 나와 있는 실험 조건하에서 *평형확률* α 를 구하시오.

2.6. 불소 원자의 입사 유량이 $2 \cdot 10^{18}$ atoms/cm²/s 라면, 15 분 동안 백금 표면 1 cm²에서 기체화되는 백금의 무게는 몇 g 인가?

문제 5. 화학 반응에 열역학 제 2 법칙 적용하기

화학 반응은 언제 자발적으로 일어날까? 열역학 제 2 법칙이 답을 준다.

아래 그림 1 과 같은 화학반응기 계(system)를 생각해 보자. 반응기 안의 압력 p 와 온도 T 는 일정하게 유지된다. 계 안으로 또는 밖으로 물질(matter)의 이동은 없다.

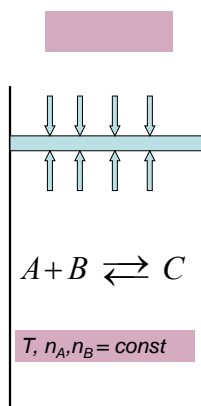


그림 1. 반응기 내에서 일어나는 화학 반응

열역학 제 2 법칙에 의하면 이러한 반응기 내에서 일어나는 모든 자발적 과정은 계의 깁스에너지(G_{system}) 감소를 가져 온다. 즉, $\Delta G_{system} < 0$.

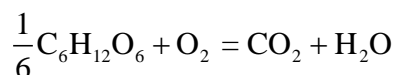
만약 $A + B = C$ (a) 라는 반응이 반응기 내에서 일어나는 유일한 과정이라면

$$\Delta G_{\text{System}} = \Delta G_{\text{Reaction}}(a) \Delta \xi(a)$$

$$\Delta \xi(a) = \Delta n_C = -\Delta n_A = -\Delta n_B$$

이다. 여기서 $\Delta G_{\text{Reaction}}$ 와 $\Delta \xi$ 는 각각 반응(a)의 반응깁스에너지와 *반응진척도*이고 Δn_A , Δn_B , Δn_C 는 각각 반응(a) 진행에 따른 A, B, C 의 몰수 변화이다.

1.1. 아래 반응에 있어, $\Delta \xi$ 를 반응물과 생성물의 Δn_i 의 식으로 쓰시오.



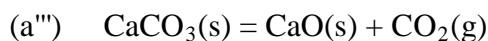
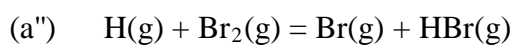
1.2. 열역학 제 2 법칙에 따라, 반응기 (그림 1) 안에서 일어나는 어떤 단일 자발적 반응에 대해서도 $\Delta G_{\text{Reaction}} < 0$ 임을 증명하시오.

2. 화학반응 (a)의 반응깁스에너지 변화는 아래 식으로 주어진다.

$$\Delta G_{\text{Reaction}} = \Delta G_{\text{Reaction}}^{\circ} + RT \ln \frac{[C]}{[A][B]} < 0 \quad (2)$$

여기서 [C], [A], [B]는 자발적 반응에 따라 반응기 내에서 시간에 따라 변하는 농도이다. 질량작용의 법칙(law of mass action)을 이용하여 $\Delta G_{\text{Reaction}}$ 을 반응(a)의 정반응속도 r_1 와 역반응속도 r_{-1} 의 비로 표시하시오. 정반응과 역반응은 모두 단일단계(elementary) 반응으로 생각한다.

3.1. 다음 화학 반응들에 대해 식(2)와 같은 $\Delta G_{\text{reaction}}$ 식을 쓰시오.



3.2. 이 세 반응 중 어느 것에 문제 2 의 답과 같은 $\Delta G_{\text{Reaction}}$ 와 r_1 , r_{-1} 사이의 관계식을 적용할 수 있는가?

4. 측정반응속도 r_{obs} 는 $r_{\text{obs}} = r_1 - r_{-1}$ 로 정의된다. 반응(a)가 자발적으로 일어나는 어느 순간에 $r_{\text{obs}} / r_1 = 0.5$, $[\text{A}] = 0.5 \text{ M}$, $[\text{B}] = 1 \text{ M}$, $[\text{C}] = 2 \text{ M}$ 이라면, 반응(a)의 평형상수 K 를 구하시오.

5. r_{obs} 를 다음에 대해 도시(plot)하시오.

a) r_1 , $\Delta G_{\text{Reaction}} = \text{상수일 때}$;

b) r_1 , $r_{-1} = \text{상수일 때}$;

c) $\Delta G_{\text{Reaction}}$, $r_1 = \text{상수일 때}$

6. 열역학 혹은 반응속도 관련 값들 중 어떤 것들이 촉매에 의해 영향을 받는가? 촉매가 그 값의 변화를 가져오면 아래 표에 (+)로, 그렇지 않으면 (-)로 표시하시오.

r	r_1	r_1/r_{-1}	$\Delta G_{\text{Reaction}}$	r/r_1

문제 6. 단일 나노입자 위에서 일어나는 단일 분자의 촉매 변환

촉매 활성을 갖는 나노입자의 사용은 촉매반응을 이해하고 연구하는데 새 지평을 열고 있다. 본 문제의 측정 결과는 코넬대학(뉴욕주, 미국)에서 수행되었던 것이다. 연구자들은 금(Au) 원자들로 만들어진 구형 나노입자 ($d = 6 \text{ nm}$) 표면 위에서 단일 분자의 촉매 변환을 관찰하였다.

실험 설계는 아래 그림 1 과 같다. 용해성 물질 A 는 유리판 위에 흡착된 금 나노입자 존재 하에서 용해성 물질 B 로 변환된다.

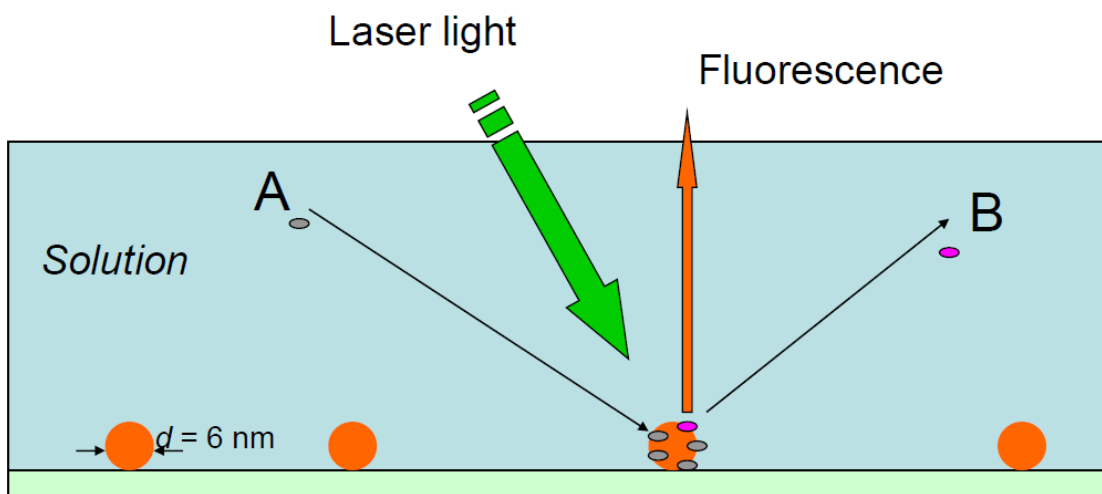


그림 1. 실험 설계

반응물 A 는 형광물질이 아니지만 생성물 B 는 형광물질이다. 형광을 만드는 레이저 빛을 한 개의 금 나노입자가 있는 좁은 영역에 지속적으로 조사해 주었다. 금 나노입자 위에 흡착되어 있는 B 의 특징적인 형광 파장에 대해서 시간에 따른 형광 세기 그래프가 아래 그림 2 와 같았다.

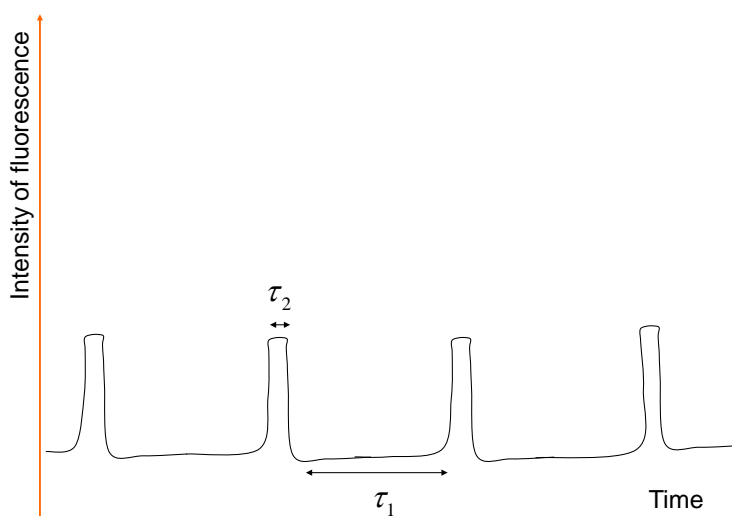


그림 2. 단일 나노입자에서 나오는 형광세기의 시간 의존성

이 실험 조건에서는 용액 중의 B에서 나오는 형광은 관찰되지 않는다. 그래프를 보면 같은 세기의 형광이 τ_2 의 시간을 가지고 규칙적으로 관찰된다. 피크 사이에 형광이 관찰되지 않는 시간은 τ_1 이다. 연구자들은 오랜 시간 동안 많은 단일 금 나노입자에 대해 측정을 반복하여 평균값인 $[\tau_1]$ 과 $[\tau_2]$ 를 얻었다.

이 실험과 결론에 대하여 아래 질문에 답하시오.

1. 금 나노입자의 밀도가 금의 밀도인 19.32 g/cm^3 와 같다고 하면, 금 나노입자 한 개 안에 들어 있는 금 원자의 수를 구하시오. 만약 한 개의 나노입자에 있어 금 원자 지름($d_{\text{Au}} = 0.350 \text{ nm}$) 두 배 두께의 표면층에서만 촉매 활성이 있다면 나노입자 전체 금 원자 중 촉매 반응에 관여하는 금 원자 수의 비율은?
2. 측정 장비의 분해능은 $1 \mu\text{m}^2$ 면적에서 나오는 형광을 측정할 수 있는 수준이다. 유리판 위의 금 나노입자의 수 밀도(number density)는 $0.035 \text{ particle}\cdot\mu\text{m}^{-2}$ 이다. 형광이 관찰되었을 때, 이것이 단일 금 나노입자로부터 나오는 형광일 확률은 몇 % 인가?

3. 연구자들은 그림 2 의 각 피크들이 금 나노입자 위에 흡착된 단일 분자 B 의 형광에 해당한다고 주장하였다. 그렇게 주장하는 근거는 무엇일까?

금 나노입자 위에 A 의 흡착은 빠른 가역 과정이다. 단일 나노입자 위에 m 개의 촉매 활성 자리가 있다고 하면 분자 A 에 의해 점유된 촉매 활성 자리의 비율은 아래와 같다.

$$\theta_A = \frac{K_{\text{ads}}[A]}{1 + K_{\text{ads}}[A]}$$

4. 단일 금 나노입자위에서 일어나는 촉매 반응에 의한 단일 분자 B 의 생성 속도와 탈착 속도를 $[\tau_1]$ 과 $[\tau_2]$ 를 이용하여 쓰시오.
5. 용액 중 A 의 농도 변화에 따른 $[\tau_1]^{-1}$ 와 $[\tau_2]^{-1}$ 를 그래프로 도시하시오.
6. 나노입자의 지름이 6 nm 에서 12 nm 로 증가한다면, $[\tau_1]^{-1}$ 와 $[\tau_2]^{-1}$ 는 각각 어떻게 바뀔까?

문제 7. 다이카복실 산의 에스터화 반응

촉매 존재 하에서 다이카복실 산을 에탄올과 몰비율 1: X ($X > 1$)로 혼합한다. 계가 평형에 도달하였다. 산과 에탄올로부터 모노에스터가 형성되는 평형 상수와, 모노에스터와 에탄올로부터 다이에스터가 형성되는 평형 상수 값은 같다: $K_1 = K_2 = 20$.

1. X 가 얼마일 때 모노에스터의 수득률이 최대가 되는가?

2. 최대 수득률을 구하시오.
3. 임의의 k_1 과 k_2 값에 대하여, 질문 1과 2에 답하시오.

문제 8. 세 가지 원소

세 가지 원소(A, B, C)가 3 가지 이성분 화합물을 형성한다. 이들 화합물에서 각 원소는 같은 원자수를 갖는다. A와 B가 이루는 화합물에서 A의 질량비는 75%이고, B가 C와 이루는 화합물에서 B의 질량비는 7.8%이다. A와 C가 이루는 화합물에서 C의 질량비를 구하고, A, B, C 원소가 무엇인지 모두 알아내시오.

문제 9. 염화구리(II)를 사용한 단순한 실험

염화구리(II)는 수용성인 갈색 결정을 형성한다.

1. 용액의 색은 농도에 따라 달라진다. 이 사실을 설명하시오.
2. 용액에 존재할 수 있는 구리 포함 화학종을 적어도 3 가지 이상 그 구조를 그리시오.
3. 4개의 시험관 각각에 염화구리(II) 용액을 조금씩 넣고 (a) 아연 가루, (b) 아이오딘화 소듐 용액, (c) 질산 소듐 용액, (d) 황화 소듐 용액을 방울방울 첨가한다. 각각의 경우에 어떤 변화가 일어나는가? 반응식들을 쓰시오. 어떤 경우에 구리가 완전히 또는 부분적으로 환원되는가?
4. 황산구리(II) 수용액으로부터 염화구리(II)를 만드는 합성 경로를 제안하시오.

문제 10. 아제르바이젠 이화산(mud volcanoes)의 전형적인 원소는 물을 배출하였다.

아제르바이젠은 이화산(화산 분출로 형성된 진흙 언덕)으로 유명하다. 육지와 연안 통틀어 전 세계의 절반 이상에 해당하는 약 400개의 활성 이화산이 이 지역에 존재한다. 이화산은 모양과 크기가 다양한데, 아제르바이젠에 흔한 대부분은 몇 개의 작은 콘이나 통풍구 모양이며 높이가 약 4 미터까지 이른다. 아제르바이젠 이화산의 분화는 대개 몇 시간 동안만 지속되고, 진흙 각력암, 탄화수소 기체, 물 등의 격렬한 분출이 그 특징이다. Bakhar는 휴면기에 있는 고침투 활성을 가진 진흙 화산이다. 화산 활동에 의해 형성된 호수는 배출한 물을 포함하고 있다. Bakhar 화산의 호수들은 주요 이온으로 Na와 Cl의 조성을 갖는다. 이 물의 분석 결과, 금속들과 불꽃 반응을 일으키는 원소 **X**가 풍부하다. 250 ppm의 침투수의 농도는 해수와 비교하여 55배의 농축을 의미한다. 농축되면서 배출한 물은 흰색 결정을 내어놓는데, 이 들 중에는 **X**의 주요 근원 중의 하나인 화합물 **Y**가 존재한다. **X**의 주요 산화물은 원소 **X**를 31.0% 포함하고, 화합물 **Y**는 **X**를 11.3% 포함한다.

1. 원소 **X**와 화합물 **Y**는 무엇인가?
2. 분출된 물 1L에서 얻을 수 있는 **Y**의 질량을 계산하라.
3. **Y**의 가능한 결정 구조를 그려라. 단 **Y**를 천천히 가열하면 37.8%의 질량 감소가 있다. **Y**에는 두 다른 형태의 **X** 원자(3-과 4-배위)가 존재한다.

문제 11. 프루시안 블루(Prussian blue)

프루시안 블루는 프린팅할 때 검고 푸른 잉크의 성분이다. potassium ferrocyanide를 염화철(III) 용액에 방울방울 첨가하여 형성되는 침전은 34.9%(질량)의 철 성분을 포함한다.

1. 침전의 화학식을 쓰고, 화학반응식을 완성하시오. (철의 원자량으로 55.8을 사용하시오.)
2. 결정장 이론을 이용하여 프루시안 블루에 있는 모든 Fe 원자들에 대한 d-오비탈 갈라짐 패턴을 나타내시오.
3. 무엇이 염료의 강한 색을 유발하는가?
4. potassium ferrocyanide와 염화철(III) 용액의 혼합 순서를 반대로 할 경우(inverse-mixing-order route) 어떤 생성물이 초기에 생성되는가? 반응식을 쓰시오.

문제 12. 사각평면형 착화합물에서의 치환

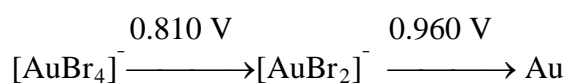
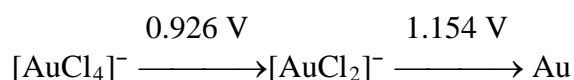
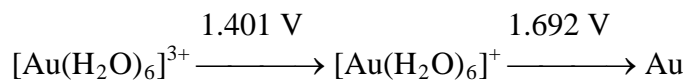
플라티넘(II)와 (IV)에 대하여 수많은 착화합물이 알려져 있다. 이들 대부분의 경우에 이성질체들이 분리되었다.

1. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ 의 모든 화학종에 대하여 서로 다른 이성질체가 존재하는 이유를 설명하고 구조를 그리시오.

2. $[\text{Pt}(\text{amine})_2\text{Cl}_2]$ 이성질체와 싸이오우레아(thiourea)의 반응으로부터 다른 생성물들이 얻어진다. 이 사실을 설명하고 반응 스킴(scheme)을 제시하시오.
3. $\text{PtX}(\text{amine})\text{Cl}_2$ 의 착화합물 이성질체들이 싸이오우레아와 반응하여 하나의 똑같은 생성물을 형성하는 예를 제시하시오.
4. $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 와 $[\text{AuCl}_4]^-$ 가 아이오딘화 이온(iodide)과 반응하여 다른 생성물이 생성되는 이유를 설명하시오.

문제 13. 수용액에서 산화-환원 평형

라티머 그림(pH=0)을 사용하여,



다음 질문에 답하시오.

1. Au(I)이 염화 이온과 브로민화 이온이 없는 경우와 있는 경우에, Au(I)이 수용액에서 불균등화 반응에 대해 안정한가? 계산을 통해 답을 결정하고 설명하시오.
2. 염화 이온 존재 하의 수용액에서 순수한 산소($p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$, $E^{\circ}_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = 1.229 \text{ V}$)에 의한 금 가루의 산화가 가능한가?

3. 염화 이온 존재 하에서 과산화수소($E^0_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = 1.763 \text{ V}$)에 의한 금 가루의 산화가 가능한 pH 영역은 어디인가? H^+ 를 제외한 수용액의 모든 이온 활동도는 1이라고 가정한다.

문제 14. 아세틸살리실 산의 순도 결정

아스피린(아세틸살리실 산)은 진통과 해열 작용을 하며 소량 복용 시 심장병, 뇌졸중, 혈전 생성을 예방하는 데에 사용된다. 전세계에서 가장 널리 쓰이는 약품 중의 하나이며, 매년 소모되는 알약 수가 800억 개로 추산된다. 아스피린 알약은 아세틸살리실산의 합성과정에서 시약인 살리실산으로 오염되어 있을 수 있다. 살리실산의 함량은 국가 약전(pharmacopoeias)에 맞추어 조절되고 있다. 이는 0.1~0.3%를 넘어서는 안 된다. 산화제로 브로민(bromine)을 사용한 산화-환원 적정이 아스피린의 살리실산의 양을 결정하는 가능한 기술 중의 하나이다.

4.4035g의 아스피린 알약을 가루로 만들어 250.0mL 부피플라스크에 넣고 용해한다. 산화-환원 적정을 위해 시약(브로민)을 증석에서 생성한다.(같은 적정 플라스크에서) 브로민화 이온-브로민산 이온 혼합물은 브로민화 포타슘(0.5950g)과 브로민산 포타슘(0.1670g)을 100mL의 물에 녹여 만든다. 25.00mL의 아스피린 분액을 취하여 적정 플라스크로 옮기고, 황산과 20.00mL의 혼합물을 더한다. 물을 더하여 용액 부피를 50.0mL로 맞춘다. 플라스크를 마개로 막고 10분간 섞는다.

1. 위에 설명한 반응에 대한 균형화학반응식을 써라.
2. 최대 pH가 얼마일 때 브로민화 이온이 브로민산 이온과 반응하는가? 표준 산화-환원 전위는 다음과 같다:

$$E^{\circ}_{2\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2} = 1.52 \text{ V}, E^{\circ}_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = 1.09 \text{ V}.$$

반응 혼합물의 여과 후에 얻어진 용액을 0.02015M NaAsO₂ 용액으로 적정하였더니, 평균 9.93mL의 적정액이 필요하였다.

3. 위에 설명한 반응에 대한 균형 화학반응식을 써라.
4. 알약 속 살리실산의 질량비를 계산하라.
5. 이 알약은 약전 규정을 만족하는가?

문제 15. 화학적 선량계 (Chemical Dosimeter)

화학적 선량계는 고준위 방사선의 피폭량을 원격으로 측정하기 위해 널리 사용된다. 그 중 황산제이철(II)과 황산제삼철(III)(Ferrous-ferric sulfate)을 이용한 선량계가 널리 사용되는 형태이다. 이온화를 시키는 방사선이 용액을 통과하면, 라디칼과 이온, 분자 등 다양한 생성물이 형성된다. 대부분은 Fe²⁺를 Fe³⁺로 산화시키는 것이다.

1.1. Fe^{2+} 의 전자배치로 알맞은 것을 선택하시오.

A) $3d^64s^0$ B) $3d^54s^0$ C) $3d^44s^2$ D) $3d^54s^1$

1.2. 다음 입자를 포함하여 Fe^{2+} 산화의 균형잡힌 화학반응식을 적으시오.

A) H_2O^+ B) OH^- C) H_2O_2

이 용액은 적정을 통해 Fe(II) 와 Fe(III) 의 양을 측정하였다. 이를 위해 과망간산적정법 (permanganatometric titration)과 요오드법(iodometric) 적정이 사용될 수 있다.

2.1) 아래의 반응 조건에 대한 균형잡힌 산화환원반응식을 적으시오.

a) 황산제이철(II)과 과망간산칼륨(potassium permanganate)의 산성조건에서의 반응

b) 황산제이철(II)과 요오드화칼륨의 반응

c) 티오황산나트륨(sodium thiosulfate)과 아이오딘(iodine)의 반응

2.2. 아래 각 경우의 Fe^{2+} , Fe^{3+} 의 농도를 계산하시오. 둘 다 구할 수 있다면 둘 다 계산하시오.

a) 20.00 mL의 Fe(II) 용액을 적정하는데 12.30 mL의 0.1000 M 과망간산칼륨이 소모됨.

b) Fe(III) 용액 1 mL를 20.00 mL로 희석한 후 과량의 KI를 첨가하였다. 형성된 아이오딘을 티오황산나트륨(0.0888 M)으로 적정하는데 4.60 mL가 필요하였다.

c) 5.00 mL의 용액을 0.1000 M 과망간산칼륨으로 적정하니 평균 7.15 mL가 필요하였

다. 적정을 수행한 후 과량의 KI를 용액에 첨가하였다. 0.4150 M 티오황산나트륨으로 적정하니 13.70 mL가 필요하였다.

화학적 선량계는 다양한 방사선 핵종(radionuclide)이 다량 존재하는 원자로 근처의 피폭량을 측정하는데 종종 사용된다.

3.1. 핵분열의 반응 핵종(mother radionuclide)과 생성 핵종(daughter radionuclide)을 짝짓고, 각각의 경우의 분열의 형태 (α 혹은 β)를 적으시오.

반응핵종

a) ^{60}Co b) ^{90}Sr c) ^{226}Ra d) ^{137}Cs e) ^{212}Po

생성핵종

1) ^{90}Zr 2) ^{137}Xe 3) ^{214}Rn 4) ^{222}Rn 5) ^{137}Ba 6) ^{60}Ni 7) ^{60}Fe 8) ^{208}Pb 9) ^{90}Y

방사선활동도(radioactivity) A 는 물질의 입자수 N 에 정비례한다. ($A=\lambda N$) 여기서 λ 는 붕괴상수로 $\lambda=\ln 2/T_{1/2}$ 의 관계로 반감기와 관련된 상수이다. 방사선활동도는 배크렐(Bq)의 단위로 측정되며 1 Bq는 1초당 한번의 붕괴를 의미한다.

3.2. 반감기 값을 사용하여 다음과 같은 시료들의 방사선활동도를 GBq단위로 계산하라.

a) 1.3141 g $^{226}\text{RaCl}_2$

b) 1.0 mg $^{90}\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 와 0.5 mg $^{137}\text{CsNO}_3$

$T_{1/2}({}^{226}\text{Ra}) = 1612\text{년}$, $T_{1/2}({}^{90}\text{Sr})=29\text{년}$, $T_{1/2}({}^{137}\text{Cs})=30\text{년}$

3.3. ${}^{226}\text{Ra}$ 가 인체에 유한한 이유를 설명하시오.

3.4. 방사선 핵종 ${}^{64}\text{Cu}$ 는 ${}^{64}\text{Ni}$ (전자포획 즉 원자핵이 안쪽의 전자를 흡수하는 과정)과 ${}^{64}\text{Zn}$ (β^- 붕괴)로 붕괴하는 것은 잘 알려져 있다. 전자포획에 대한 반감기는 20.8시간이며 β^- 붕괴의 반감기는 32.6 시간이다.

a) ${}^{64}\text{Cu}$ 의 평균 반감기를 구하시오.

b) ${}^{64}\text{Cu}$ 의 방사선 활동도가 1/10으로 줄어드는데 걸리는 시간을 계산하시오.

문제 16. 원유 속의 물 함유량 측정

원유는 아제르바이잔의 가장 중요한 광물자원이다. 화학자의 관점에서 원유는 유기 및 무기물질로 이루어진 다른 성질을 가진 다양한 물질들의 혼합물이다. 정유의 모든 과정에서 물과 같은 무기 불순물의 양을 조절하는 것이 중요하다. 다양한 유기층의 물의 양을 측정하는 대표적인 화학적 방법으로 칼피셔(Kal Fischer) 적정법이 있다. 이 방법은 분젠(Bunsen)이 아래와 같이 기술한 반응을 이용한다.

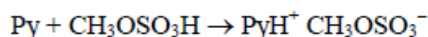
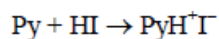
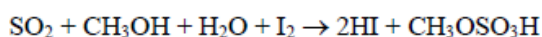


1.1. 반응에서 산화제(oxidant)와 환원제(reductant)를 찾으시오.

1.2. 이 반응의 반응계수를 적으시오. 최소 정수비에서 각 계수의 합은?

A) 14 B) 9 C) 7 D) 10

독일인 화학자인 칼피셔가 고안한 시약은 피리딘, 이산화황, 아이오딘, 메탄올의 혼합물이다. 이 경우에 적정을 수행할 때 아래와 같은 반응이 일어나게 된다.



2.1. 피셔시약에서 피리딘의 역할을 무엇인가?

2.2. 피리딘 대신에 사용될 수 있는 물질을 모두 고르시오.

A) 이미다졸 (imidazole) B) 피롤 (Pyrrol) C) 히드라진 (Hydrazine) D) 부틸아민 (Butylamine)

2.3. 위의 조성은 다양한 부반응을 일으킬 수 있다. 피셔시약과 아래의 물질들이 반응했을 때 가능한 반응들의 식을 적으시오.

A) 알데히드, RC(O)H

B) 케톤, RC(O)R

C) 멀캅탄, RSH

D) 유기과산화물, ROOH

각각의 경우에 물 함량이 과소평가될지 과대평가될지 기술하십시오.

3.1. 피셔 시약은 사용전에 적정시약 한 부피에 대응하는 물의 양을 결정하는 표준화가 필요하다. (set amount of water corresponding to one volume of a titrant) 피셔시약은 49g의 아이오딘을 158g의 피리딘에 녹인 후, 식히면서 38.5g의 액체 이산화황을 섞어서 제조한다. 그후 혼합물은 메탄올로 1 L로 희석된다.

a) 위에 나온 제법을 이용하여 피셔시약의 이론적 적정농도(titre)를 계산하십시오.

(mg/mL)

b) 피셔시약의 실제 적정 농도(titre, mg/mL)를 계산하십시오. 이때, 메탄올과 물의 혼합물 5 g (물의 양은 부피로 1%) 일 때 19 mL의 적정액이 소모되었다.

c) 두 개가 다른 결과가 얻어진 이유를 설명하십시오.

d) 저질 기름의 물 함유량(%)을 계산하십시오. 단 황(sulfur)의 함유량인 멀캡탄(mercaptan)의 양은 1 wt.%이고 메탄올에 녹은 1.00 g의 저질 기름을 적정하는데 7.5 mL의 적정액이 소모되었다.

3.2. 다양한 시료에서 물의 양을 측정하는 현대적인 방법은 전하량법(coulometric) 칼피셔 적정법이다. 적정과정에서 아이오딘(iodine)은 전기화학적으로 생성되고 물의 양은 흐른 총전류를 전하계를 이용하여 측정한다. 적정은 아이오딘의 형성이 멈출 때 끝난다.

a) 패러데이법칙을 이용하여 375.3 C(쿨롱)이 흘렀을 때 10.0g의 기름 시료에 있는 물의

질량 분율(mass fraction)을 계산하시오.

b) 설탕 1.000 을 15 mL의 메탄올과 클로로포름 혼합물에 녹였다. 설탕의 전하량법 적정에 567.2 C이 필요하였고, 용매의 전하량법 적정에 31.3 C이 필요했다. 이때 물과 설탕의 몰분율(molar fraction)과 질량분율(mass fraction)을 계산하시오.

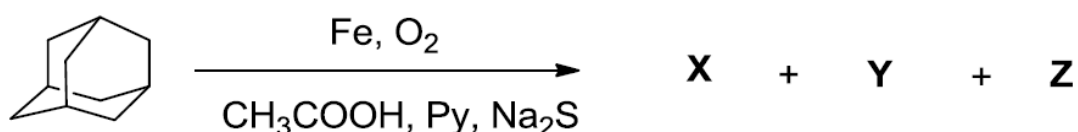
역자 주) Titer : 적정농도. 농도의 종류. 칼피셔법에서는 시약 1 mL와 반응하는 물의 질량 mg을 표현하는 것으로 보인다. 5.125 mg/mL titer라면 1 mL의 칼피셔 시약과 5.125 mg의 물이 적정실험에서 반응하는 것이다. 더 자세한 사항은 <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/analytix/titer-of-karl-fischer.html> 를 참조.

문제 17. 산화와 영감

한 숨마다 나는 그렇게 많은 영감으로 숨을 쉰다. 만약 산소만큼 중요하고 자유로운 것이 있다면 그것은 영감이라고 나는 느낀다 (사라드 사가).

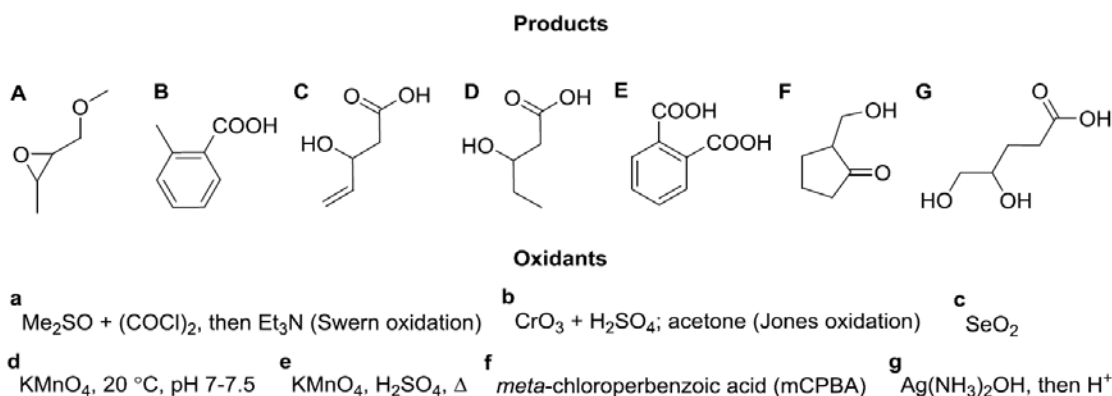
산소는 화학원소일뿐 아니라 생명체의 필수적인 원소이다. 가장 안정한 형태인 두 개의 산소, O₂는 지구 대기 부피의 20.8%를 구성하고 있다. 모든 형태의 산소는 다양한 화합물들 특히 유기물들을 산화시킬 수 있다. 유기화합물에서 산소를 포함한 작용기들의 형태는 IR 분광학으로 효율적으로 결정될 수 있다. 따라서 C=O 기들은 1750-1660 cm⁻¹ 에서 강한 흡광을 나타내는 것이 특징이며 O-H 기는 3600-3000 cm⁻¹ 에서 흡광을 보이는 것이 특징이다. 산소에 의한 포화 탄화수소들의 가장 전형적인

산화는 연소과정이다. 그러나 몇 반응들은 다양한 산화물들을 생성하기 위해 개발되어왔다. 예를 들면 Gif 반응(데릭 바톤 교수가 이 반응을 발표할 때 일한 곳인 Gif-sur-Yvette 의 이름을 따서 명명함)은 상온에서 공기중의 산소를 이용하여 포화 탄소를 산화 시키는 반응을 대표하는 이름이다. 따라서 adamantane 을 산화할 경우 세 가지의 생성물을 얻을 수 있다:



생성물들 **X**와 **Y**는 이성질체들이다. 화합물 **Y**는 **Z**로 쉽게 변환된다. 화합물 **X**와 **Y**의 IR 스펙트럼들은 3300 cm^{-1} 주변에서 밴드를 보이는 반면에 화합물 **Z**의 IR 스펙트럼은 1720 cm^{-1} 에서 밴드를 포함하고 있다.

- X-Z**의 화합물들의 구조식들을 그려라. 촉매 없이 다행히도 산소분자는 낮은 반응성을 가지고 있다. 그렇지 않다면 모든 생명유기체들은 공기에 의해 산화되어야 한다. 선택적이거나 또는 다양한 작용기들에 대해 구분이 없이 높은 수율로 산화시키는 다양한 종류의 산화제들이 개발되어 왔다. 아래 7가지의 유기분자들이 주어져 있고 이들은 7개의 지정된 시약들의 산화에 의해 합성된다.

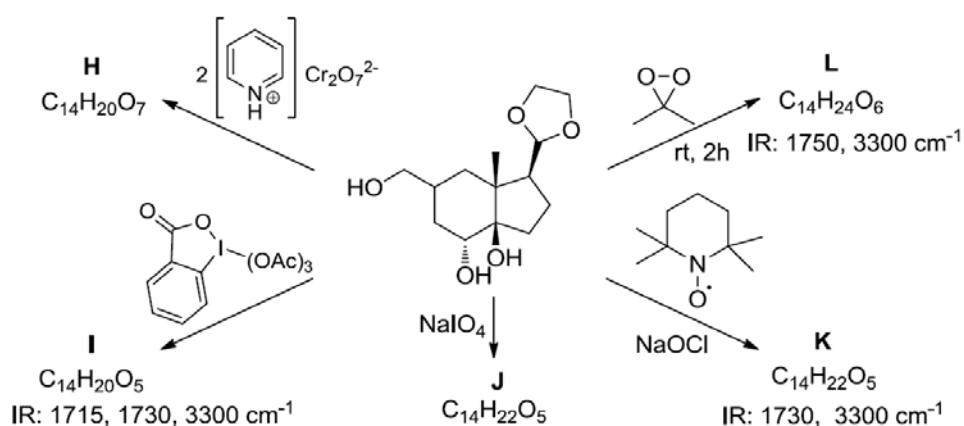


이런 산화 반응들은 C-C 결합의 끊어짐 없이 진행된다.

- 다음 생성물들과 관련 시약들과 상관 관계를 연결하고 출발 유기화합물들을 결

정하시오.

화학선택적인 산화에 의해 같은 출발물질을 다른 산화제를 이용할 경우 다른 생성물들을 주는 예제들을 아래에 주어져 있다.



화합물 **I**, **J** 와 **K** 는 $Ag(NH_3)_2OH$ 용액과 반응하여 Ag 침전을 일으킨다. 화합물 **H** 는 **J** 의 산화에 의해 생성된다. 1.44g 의 **L** 을 나트륨 금속과 반응할 경우 0.224 L ($P = 1$ 기압, $T = 273$ K)의 수소기체가 생긴다.

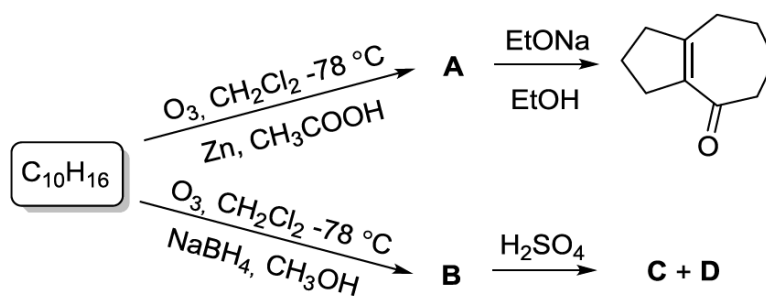
3. **H-L** 화합물들의 구조식들을 그리시오.

문제 18. 필수적인 오존

NMR 이 유기화합물의 구조를 결정하는 주요 방법이 되기 전 까지 1840 년에 Schönbein 에 의해 개발된 오존놀리시스 반응이 분자 내에서 불포화 결합들의 위치들을 정하기 위해 많이 사용되어져 왔다. 당신이 유사한 상황에 처해있다고

상상해보자 (단 현대의 시약들을 사용한다). 어떤 탄화수소 $C_{10}H_{16}$ 이 Scheme 1 에 주어진 것과 같은 변환에 참여한다는 사실을 발견했다고 하자.

Scheme 1



1. 탄화수소 $C_{10}H_{16}$ 의 구조식을 결정하여라 그리고 다음과 같은 사실들을 만족하는 분자 **A-D** 의 구조식을 결정하시오.

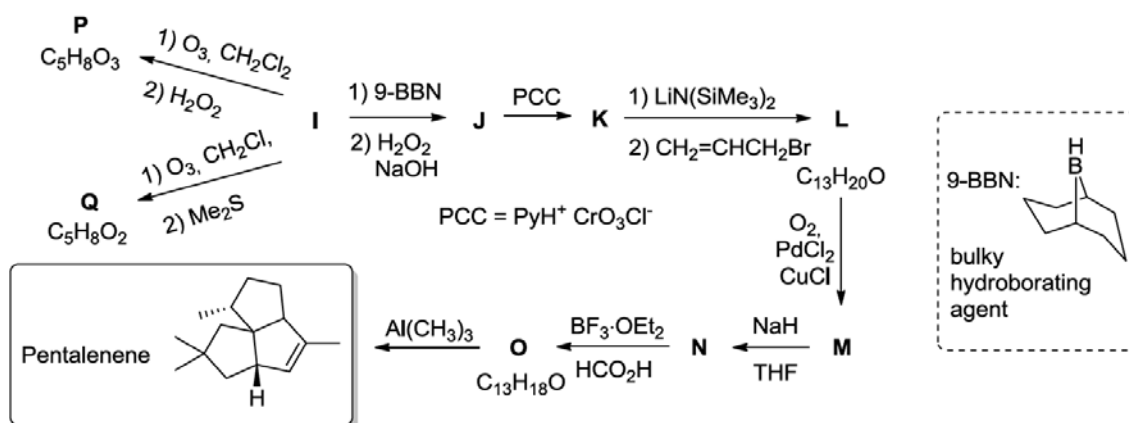
가. 화합물 **C** 와 **D** 는 처음 탄화수소의 이성질체들이다.

나. **C** 를 오존놀리시스를 하고 반응 혼합물을 알칼리 H_2O_2 로 반응할 경우 하나의 생성물을 만든다. 반면 **D** 의 같은 변환은 두화합물을 생성시킨다.

다. 어떤 다른 탄화수소 **E** ($w_C = 90.6\%$)는 오존놀리시스(1. $O_3, CH_2Cl_2, -78^\circ C$; 2. Me_2S)를 하면 3 종류의 카르보닐 화합물을 생성한다- **F** ($C_2H_2O_2$), **G** ($C_3H_4O_2$), 그리고 **H** ($C_4H_6O_2$) 비는 3:2:1 이다. 초기 탄화수소 **E** 는 보름수에서 색 변화가 없다.

2. 탄화수소 **E** 와 오존놀리시스 생성물인 **F-H** 의 구조식을 쓰시오.

대칭 중심을 가지는 탄화수소 **I** 를 pentalenene 의 전합성을 위한 출발 물질로 사용하였다 (scheme 2).

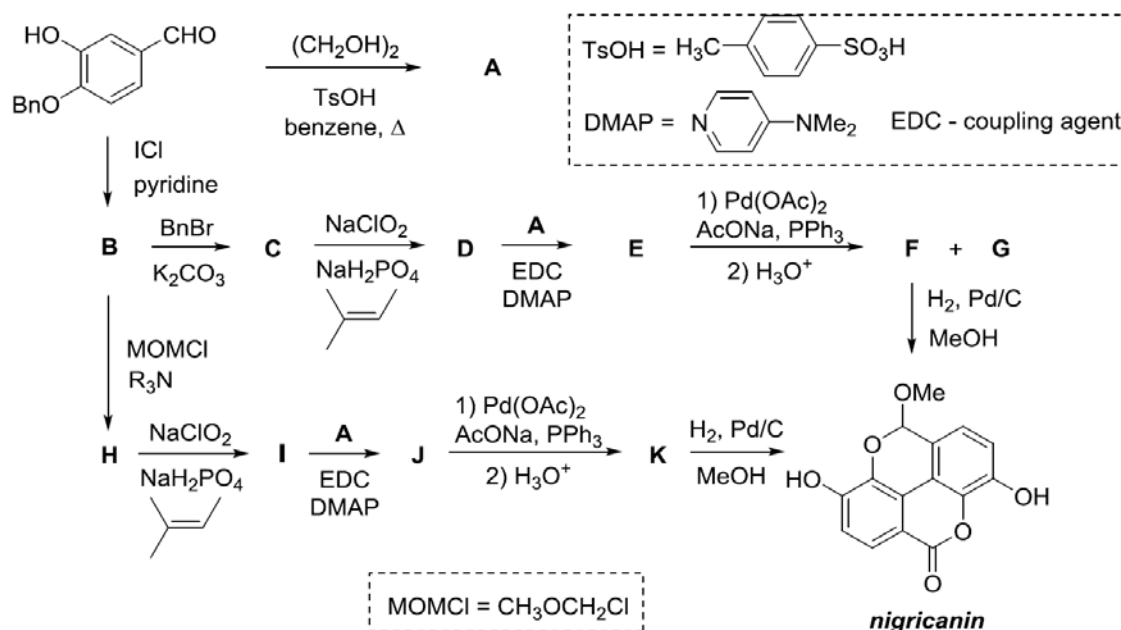


탄화수소 **I** 를 오존놀리시스하면 오존놀리시스하면 생성물의 처리방법에 따라서 **P** 또는 **Q** 의 한가지 화합물로 변환하게 된다. I_2 와 NaOH 를 처리하면 화합물 **Q** 는 96.7%의 아이오딘을 포함하는 노란 침전을 생성한다. 염기조건에서 화합물 **Q** 는 4 가지 종류의 수소원자들을 포함하는 화합물 **R** (^1H NMR 스펙트럼에서 4 개의 signals 이며 integral intensity 는 1:1:2:2)로 전환된다. **R** 의 분자식은 $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$ 이며 화합물 **N** 의 분자는 이환구조의 골격을 가지며 **R** 이 일부분의 구조이다. 분자 **O** 는 세개의 고리들로 이루어져 있다.

3. pentalenene 의 합성 계획을 수립하시오.

문제 19. 하나 안에 두 개

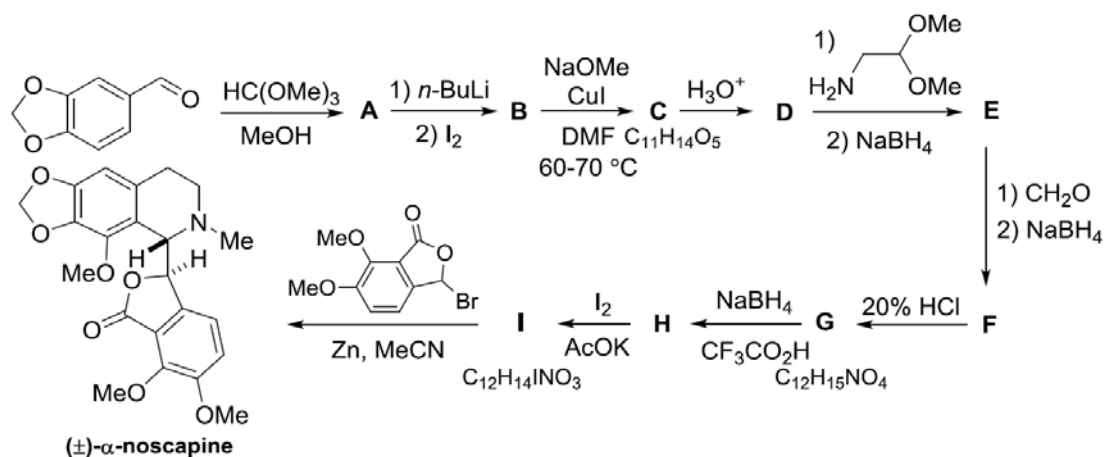
엘라직 산과 그 가족들은 항산화, 항암 그리고 다른 종류의 생물학적 활성을 보인다. 매우 최근에 엘라직산의 동질체 중 하나인 니그리카닌의 첫 번째 전합성이 기술되었다 (scheme 1).



이 합성계획을 판독(설명)하시오. 분자식 **D** 와 **E** 가 각각 $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{IO}_4$ and $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{IO}_7$ 이고 **F** 와 **G** 가 이성질체라는 것을 설명할 수 있도록 화합물 **A-K** 의 구조식들을 쓰시오.

문제 20. 기침을 억제하는 “나르코틴”

(-)- α -노스카핀은 P. Robiquet 에 의해 1817 년에 *Papaver somniferum* L.로 부터 분리된 알칼로이드로 나르코틴이라고 명명되었다. 이 물질은 진통효과 및 기침억제효과가 뛰어났다. 또한 암, 뇌졸중, 불안증 등의 치료에 사용되었다. 임상적으로 사용하는 (-)- α -노스카핀은 천연물로부터 추출하여 얻거나 합성 라세미체를 분리하여 얻을 수 있었다. (\pm)- α -노스카핀의 몇가지 합성들이 알려져있다. 그 중 하나는 아래의 Scheme 과 같다.



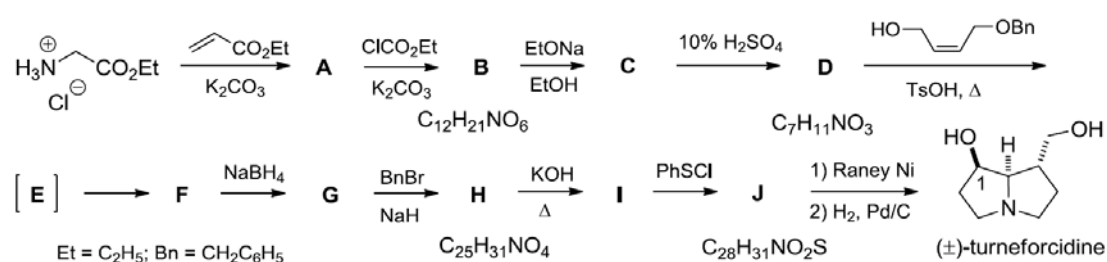
이

Scheme 을 판독하시오. 만약 **G** 화합물이 삼환고리 화합물인 경우 화합물 **A-I** 의 구조식들을 그리시오.

문제 21. 피롤리지딘 알칼로이드

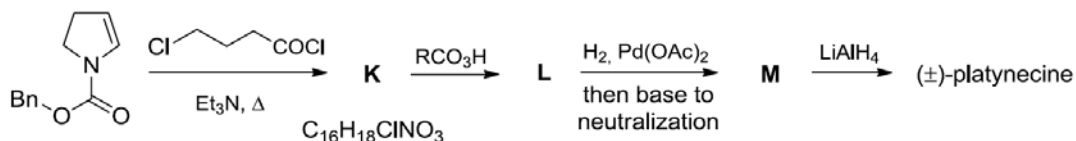
피롤리지딘 알칼로이드와 그들의 비천연 유도체들은 다양한 생리활성효과들 때문에 유기화학에서 중요한 위치를 차지하고 있다. 이 알칼로이드의 아래 종류를 형성하는 polyhydroxylated 피롤리지딘은 아자슈거(또는 이미노 슈가들)로 불리며 다양한 종류의 글리코시데이즈의 활성을 억제하여 당뇨, 인플렌자, HIV 와 다른 병들 치료에 이용되고 있다. 다이히드록시피롤리지딘 알칼로이드, (±)-turneforcidine 의 합성은 Scheme 1 에 나타내져 있다. 이 Scheme 에서 **E** 는 불안정한 중간체로 자발적으로 크라이젠 재배열을 통해 **F** 로 전환되게 된다.

Scheme 1



Turneforcidine 의 C(7) 원자의 epimer 인 (±)-platynecine 은 Scheme 2 에 주어진 반응들을 통해 합성되었다. 이 때 **K** 는 [2+2]-고리화부가반응의 생성물이다.

Scheme 2



이들 Scheme 들을 판독하시오. **A-M** 그리고 (±)-platynecine 의 구조식들을 그리시오.

문제 22. 송로버섯의 즐거운 향기

많은 사람들에게 송로버섯의 향과 맛은 행복감을 주기 때문에 가격이 무게 비로 금값보다 비싸다.

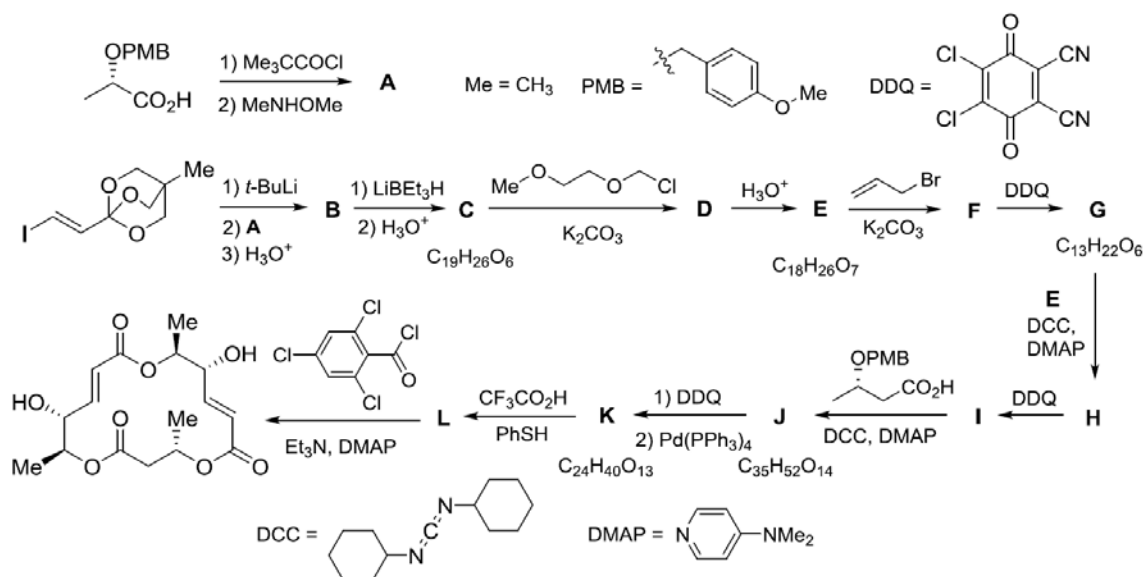
검정송로버섯의 황홀한 냄새는 화합물 **X** 로부터 기인한다. 0.108 g 의 화합물 **X** 를 HgSO₄의 산성용액으로 처리한 경우 침전물 **Z** 를 얻었다. 그리고 생성된 유기화합물 **A** 를 과량의 Ag(NH₃)₂OH 로 처리하니 0.432g 의 은 금속을 얻었다. 0.648 g 의 화합물

X 를 태운 뒤 생성된 기체를 같은 양으로 두 부분으로 나누었다. 한쪽은 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 를 통과 시켜 3.075g 의 침전이 생겼다. 다른 부분을 NaOH 용액으로 통과시키고 과량의 BaCl_2 용액으로 첨가해준 다음, 일정 시간 뒤에 3.171g 의 침전이 생성되었다.

화합물 **X**, **Z**, **A** 의 구조식을 그리시오. 침전 **Z** 의 무게는 얼마인가? 단 모든 반응은 100% 진행된 것으로 가정한다.

문제 23. 큰 고리들의 합성. 마술 또는 평이한 일?

합성유기화학에서 큰 고리의 합성은 도전적인 문제이다. 반면에 자연은 이 문제를 효율적으로 풀어낸다. 그러므로 다양한 균사체들은 거대 락톤 polyketides 를 생산한다. 그 중 하나인 Macrospheptide A 는 암과 내피세포들간의 작용을 방해하는 잠재적인 경구제 후보로 관심을 받았다. 이 화합물들의 합성들이 몇 가지 보고되었다. 그 중 하나는 아래의 Scheme 과 같이 lactic (2-hydroxypropionic) acid 의 유도체를 이용한 합성법에 기초한다.

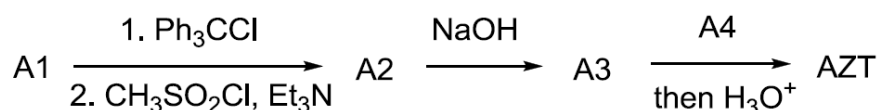


1. 이 합성법을 판독하여라. **A-L**의 구조식들을 그리시오.
2. 화합물 **E**의 IUPAC 이름을 쓰시오.

문제 24. 바쿠는 몇시? 또는 죽음의 속임

물웅덩이를 바라보는 사람이 그녀의 먼지와 그녀 밖에 투영된 다른 것을 본다-임마뉴엘 칸트

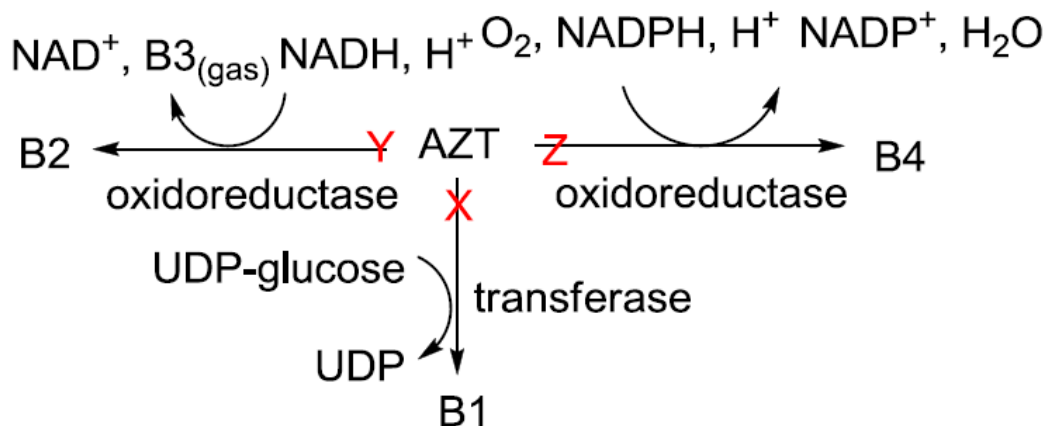
사람들은 두문자어를 편리함을 위해서 사용한다. 그러나 때때로 그 의미들이 확실하지 않다. AZT는 일반적으로 아제르바이젠 타임을 의미 하지만 약학에서는 다른 의미로 가장 많이 사용되는 항 HIV 약을 의미하기도 한다. 핵산들의 주요구성성분인 뉴클레오사이드 **A1**은 AZT의 합성의 출발물질로 이용된다. 완전한 연소와 연이은 물의 축합에 의해 **A1**은 1 M KOH을 통과할 때 열 한배의 부피가 줄어든 기체를 발생시킨다.



1. 뉴클레오사이드들의 구성체들은 무엇인가?
2. 모든 **A1**부터 **A4**까지의 구조를 다음의 사실을 바탕으로 예측하시오.
 - **A1**의 원자들의 수들을 어떤 순서로 배열하더라도 등차수열 또는 등비수열의 형태로 표현되지 않는다.
 - 모든 합성의 단계는 S_N -형태의 반응들이다.

- **A4** 는 이원소성 화합물이다 (질량으로 85.8 % N)
 - **A3** 와 AZT 에서 O 가 가장 무거운 원소이다.
3. AZT 에는 얼마나 많은 입체이성질체들이 존재하는가?
 4. 약학에서의 두문자어 AZT 의 전체 이름을 쓰시오.
 5. AZT 의 항바이러스 작용에 대한 메커니즘을 제시하시오.

AZT 의 대사는 다양하고 아래의 Scheme (균형반응식)에서 보여지는 것과 같이 몇 개의 다른 경로(X, Y, 그리고 Z)를 거치게 된다. 주 경로인 X 를 통해 용해도가 더 큰 생성물 **B1** 이 소변으로부터 배출된다. Y 를 통해 AZT 와 같은 수의 원자들을 가진 세포독성을 가진 **B2** 가 생성된다. 특정 박테리아에 감염된 환자들에게 발견되는 Z 경로를 통해 AZT 형태의 활성을 유지하고 있는 **B4** 가 생성된다.



6. **B1-B4** 의 구조들을 그리시오.

2013 년 영화 "달라스 바이어스 클럽"은 세 개의 오스카상을 포함하여 다양한 상들을 받았다. 이 영화는 첫번째 AZT 임상시험의 모호한 결과들을 표현한 사실 이야기에 그 기초를 두고 있다. AZT 로부터 긍정적인 효과를 보지 못한 AIDS 환자인 주인공이 미국

식약청에서 인정받지 못한 약들로 바꾸게 된다. 이 약들 중 하나는 물질 **D**에 기초한 약이다.

D (무게로 51.17 % C)와 뉴클레오사이드 **N** (핵산의 중요 성분; 무게로 47.57 % C)은 한 원자가 다르다. 완전한 연소와 연이은 물의 축합에 의해 **D**와 **N**의 혼합물은 그 조성에 상관 없이 1 M KOH을 통과할 때 일곱배의 부피가 줄어드는 기체를 발생시킨다. **D**는 AZT의 작용 메커니즘을 모방한 것으로 알려졌다.

7. 구조의 판독 없이 **D**에서의 C와 N 원자들의 숫자를 계산하시오.

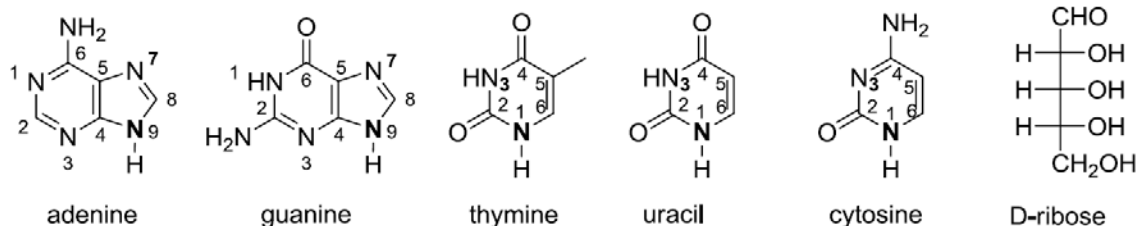
8. **D**와 **N**의 구조들을 그리시오.

9. "달라스 바이어스 클럽"의 주인공이 **D**가 AZT에 비해 중요 임상적 장점이 있다고 믿는 것에 동의하는가? 왜 내과의사들이 AZT와 **D**를 함께 사용하는지에 대해 답하시오.

화합물 **D**는 프로드러그인 것으로 밝혀졌다. 그것의 활성 성분 **M**(질량으로 17.23 % P and 35.62 % O)은 여러 회사들에 의해 연구용(비임상용) 목적으로 생산 되어지고 있다.

10. **M**의 구조를 그리시오.

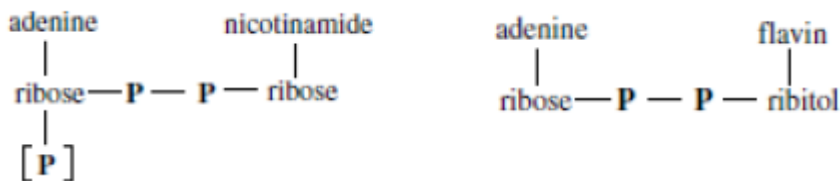
(참조: 만약 그 영화를 보고 싶다면 당신 국가에서의 허용되는 영화 등급을 확인하기 바랍니다)



문제 25. 1번 효소

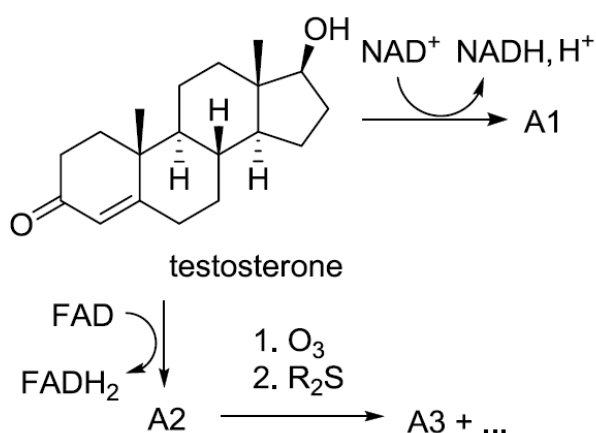
효소는 생화학적 처리 과정에 중요한 역할을 한다. 효소 번호(EC)는 광범위한 바이오촉매 영역에서 헤매지 않도록 순서를 매겨놓은 것이다. 이는 효소 반응의 종류에 기초한 4-단계 분류이며, 각 특정 반응은 소수점으로 분리된 4개의 숫자로 설명할 수 있다. 6개의 최초 EC 번호 중 1은 산화환원효소(oxidoreductase)를 의미하며, 이 효소는 산화/환원 반응을 촉매한다.(한 물질로부터 다른 물질로 H와 O 원자 또는 전자가 전이함) 이들 반응은 에너지 전환과 생체 이물 대사(xenobiotic metabolism)에서 매우 중요한 의미를 갖는다.

분자의 산화 상태 변화는 여러 다른 방법으로 이루어질 수 있다. 이로부터 산화환원효소들의 좀 더 상세한 분류가 가능하다. 이들 중 많은 수는 보조요인(cofactor)이나 조효소를 필요로 한다. 탈수소효소(dehydrogenase)는 유기 기질로부터 두 수소 원자를 제거하여 이를 NAD^+ { NADP^+ } (nicotinamide adenine dinucleotide {phosphate})와 같은 적절한 받개나 FAD(flavin adenine dinucleotide)에게 넘겨준다.



1. 조효소로서 NAD^+ 를 포함하는 에탄올의 산화 반응식을 쓰시오. 니코틴아마이드(nicotinamide) 부분에서의 변화를 나타내시오.

2. 가끔은 탈수소효소 반응의 경로가 개입하는 조효소/보조요인에 의해 결정된다. **A3** 1.00g을 톨렌스 시약으로 처리하면 은 침전 7.52g을 얻는다고 할 때, 다음 그림의 **A1**-**A3**를 예측하시오.



산소화효소(oxygenase)는 O_2 에서 유래한 산소 원자를 유기 기질에 직접 첨가하는 반응을 촉매한다. 이들 효소는 첨가되는 산소 원자의 개수에 따라 단일(mono-, 1)과 이(di-, 2)-산소화효소로 더 세분화된다. 단일 산소화효소의 경우에, 다른 산소 원자는 적절한 환원제에 의해 물로 환원된다. 사이토크롬(Cytochrome) P-450-의존성 단일 산소화효소는 이들 부류 중에서 특별히 중요한 대표이다.

방향족 화합물 **B1**은 질량비로 77.75% C와 14.80% O를 포함한다. 쥐의 간 마이크로솜에서 **B1**의 대사과정은 두 방향으로 진행된다. (아래의 그림 참조) **B2**는 ^1H -NMR 스펙트럼에서 4개의 신호를 나타낸다. 1% FeCl_3 용액에 첨가되었을 때 **B1**의 색은 변하지 않는 반면, **B2**와 **B3**에서는 색변화가 일어난다. **B1**부터 **B4**까지 모두 같은 원소들로 구성되어

이 반응은 자유 라디칼 중간체를 거쳐 **Y**(질량비로 77.4%의 C)의 이성질체 혼합물에 이른다.

5. **X**를 알아내라. 낮은 온도의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 페놀 영역에서 하나의 피크만을 보여주는 **Y**의 이성질체들을 그리시오.

문제 26. Four Horsemen of the Apocalypse에 대항하는 성전(Holy war)

수세기 동안 카스피 해는 석유 분야에서 널리 알려져 왔다. 최근에는 생물학적 자원(특히 실질적으로 무궁무진한 유일 화합물들의 근원으로 인정되는 조류로부터)의 보고로 연구 관심이 증가되고 있다. 이들 연구는 코믹북인 Four Horsemen of the Apocalypse - 정복, 전쟁, 기근, 죽음 - 에 대항하는 계몽된 인류의 전세계적 싸움과 맥락을 같이한다.

물질 **X**와 **Y**는 *Asparagopsis armata*라고 하는 적조류로부터 분리되어 왔다. 이들 물질은 자연에서는 거의 발견되지 않으며 유기화합물에서 같은 종에 속한다. 1.000g의 **Y** 시료를 충분한 산소 존재 하의 고온에서 연소시킨 후, 무색의 기체(25°C, 1기압) 생성 혼합물을 과량의 수산화칼슘 수용액에 완전히 흡수시키면 1.620 g의 흰색 침전을 얻는다. 상청액(supernatant)을 질산 은 용액에 첨가하면 1.786g의 색을 띠는 침전을 얻는다.

또한 다음 사실들이 알려져 있다.

- Y의 연소 생성물을 150°C에서 0°C로 식히면 그 어떤 응축상도 나타나지 않는다.
- 흰색 침전은 개별적인 화합물이다.
- X와 Y의 물질량은 275g/mol보다 작다.
- X와 Y 분자에서 그 어떤 원자 수도 3을 넘지 않는다.

1. 분자식을 나타내지 않고 Y에서 발견될 수 있는 원소들을 유추하시오.

2. Y의 분자식을 나타내지 않고, 미지로 알려진 분자에서 원자의 수를 포함하는 식을 써라. 이 식이 Y의 조성을 밝히는 데에 도움이 될 수 있을까?

3. 주어진 모든 자료를 사용하여 Y의 분자식을 결정하시오.

4. 위의 실험에서 '질산 은' 대신에 '암모니아 용액에서의 산화 은'을 사용할 수 있는가? 첫 번째 단계적 은-암모니아 착화합물의 두 형성 상수는 $10^{3.32}$ 와 $10^{3.92}$ 임을 고려하여 1.0M NH_3 에서 AgBr ($K_{\text{sp}} = 5.4 \times 10^{-13}$)의 용해도를 계산하여 이 질문의 답을 구하는데 사용하시오.

- 1.000g의 X를 위와 같이 분석 처리하면 색을 띠는 기체(250°C, 1기압) 생성물 혼합물이 생기고, 이를 과량의 수산화 칼슘 수용액에 통과시키면 0.756g의 흰색 개별 침전이 얻어진다. 상청액에 질산 은 용액을 첨가하면 색을 띠는 침전이 만들어진다.

분자 **Y**와 **X**는 한 원소만 다른데, **Y**가 원자 하나 더 많다. **Y**는 기하 이성질 현상을 나타내는 반면, **X**는 거울상 이성질체 혼합물로 존재한다. 또한 **Y**는 상온에서 0.1M KOH 수용액과 반응한다.

5. **X**의 분자식을 결정하고 구조를 그리시오.

6. **Y**의 가능한 기하 이성질체들을 모두 그리시오.

7. 이론적 추론을 바탕으로 Horsemen of the Apocalypse의 어느 것이 잠재적으로 **X**와 **Y**에 의해 패전했을까?

물질 **Z**(질량비로 41.00%의 산소)는 **X** 및 **Y**와 같은 종류의 화합물에 속한다. 그런데 **Z**는 몇몇 식물의 잎에서 검출되었을 뿐이고 조류에서는 검출되지 않았다.

1.000g의 **Z** 시료를 충분한 산소 존재 하에서 연소시킨 후, 무색의 기체(25°C, 1기압) 생성 혼합물을 과량의 수산화칼슘 수용액에 완전히 흡수시키면 3.065g의 흰색 침전을 얻는다. 반면에, 이전 테스트에서 얻은 상청액을 암모니아 수용액 속 과량의 산화 은에 첨가하면 침전이 생기지 않는다.

또한 다음 사실들이 알려져 있다.

● **Z**를 연소시켜 얻은 기체 생성물들 중 하나는 밀도가 1.43g/L (750torr, 34°C에서 측정)

이다.

● **Z** 분자의 그 어떤 원소의 원자수도 3을 넘지 않는다.

8. **Z**의 분자식과 구조식을 결정하라.

Z와 **Z**의 소듐 염 둘 다 모든 포유동물에게 매우 유독하다.

9. **Z**를 생성하는 유기체 및 **Z**가 포유동물에서 대사 활동하는 경로에 대한 지식 영역은 the Horsemen of the Apocalypse의 몇몇에 대항하는 무기로 고려 가능하다. 이 중 어느 것에 대한 무기가 될 수 있는지 설명하십시오.

IChO 에서 적용하는 안전 수칙과 규정

IChO 규정으로부터 발췌

§ 12 안전

(1) 실험 동안, 학생들은 실험복을 입고 보안경을 착용하여야 한다. 실험복은 가져 온 것을 쓰고 다른 보호 장구는 주최측에서 제공할 것이다.

(2) 액체를 취급하기 위해 피펫벌브나 피펫필러가 제공될 것이다. 입으로 피펫을 빠는 것은 엄격히 금지된다.

(3) 급성 독성 물질 (GHS 위험물코드 H300, H310, H330)의 사용은 엄격히 금지된다. 일반 독성 물질의 사용이 권장되지는 않지만, 특별한 주의 하에 허용될 수 있다. GHS 위험물코드 H340, H350, H360 (알려진 돌연변이유발물질, 발암물질, 기형유발물질)은 어떤 상황하에서도 사용해서는 안 된다. (이 코드의 정의는 부록 B를 참조할 것.)

(4) 학생들의 안전 및 시약의 취급, 폐기에 관한 자세한 권고사항은 부록 A1, A2, B에 나와 있다.

a) 부록 A1: 실험실 학생들을 위한 안전 수칙

b) 부록 A2: IChO 주최국을 위한 안전수칙 및 권고사항

c) 부록 B는 위험표지 정보와 GHS(화학물질에 대한 분류 및 국제조화 시스템) 분류, IChO에서 사용하는 물질들의 분류 및 표지 등을 포함한다.

부록 A

A 1: 실험실 학생들을 위한 안전 수칙

모든 학생들은 위험물질에 노출될 수도 있다는 사실을 인지하여야 한다. 화학자는 모든 물질을 적절한 방법으로 다루는 법을 배워야 한다. IChO에 참가하는 모든 학생들이 모든 시약의 위험을 알 수는 없지만, 대회 주최측은 모든 참가 학생들이 기본적인 안전 절차를 알고 있을 것이라고 가정할 것이다. 예를 들어, 대회 주최측은 학생들이 실험실 내에서 음식을 먹거나 음료수를 마시거나 담배를 피우거나 시약의 맛을 보는 일들이 엄격하게 금지되어 있다는 것을 알고 있다고 가정할 것이다.

이러한 상식적인 안전 수칙 이외에, 올림피아드에서는 아래에 기술하는 몇 가지 특별한 규칙을 준수해야 한다. 실험 시험동안 안전 절차에 관련된 어떤 문제라도 학생들은 즉시 주변의 감독관에게 어떻게 대응해야 할 지를 물어보아야 한다.

개인 보호 장구와 관련된 규칙

1. 실험실에서는 언제나 보안경을 착용하고 있어야 한다. 학생들이 콘택트렌즈를 착용한다면, 그 위에 보안경을 착용하여야 한다. 보안경은 주최국에서 제공할 것이다.
2. 실험복을 착용하여야 한다. 실험복은 학생들 스스로 준비한다.
3. 긴 바지와 발가락이 노출되지 않는 신발이 권장된다. 긴 머리와 헐렁한 옷은 잘 정돈하여 고정하여야 한다.
4. 입으로 피펫을 빠는 것은 엄격히 금지된다. 피펫 벌브나 피펫 필러가 제공될 것이다.

시약 취급 규칙

1. 위험 물질을 다루는 것에 대해서는 주최국에서 실험 시험 문제에 특별한 지시사항을 써 놓을 것이다. 모든 잠재적 위험 물질들에는 GHS 표지를 붙여 놓을 것이다. 학생들은 이 표지를 인지하고 그 의미를 알아야 할 책임이 있다. (부록 B 참조)
2. 시약이나 화합물을 싱크대에 그냥 버려서는 안 된다. 주최측에서 제공한 폐기 규칙에 따라야 한다.

A 2: IChO 주최국을 위한 안전수칙 및 권고사항

IChO 에 참석하는 모든 학생들은 적어도 실험실 안전에 대한 어느 정도의 경험을 가지고 있을 것이다. 하지만 국제 위원단(International Jury)과 주최국은 학생들의 안전과 복지를 주의깊게 살펴야 할 의무를 가진다. 실험실 학생들의 안전수칙에서 본 것처럼 학생들은 그들 자신의 안전에 대한 책임을 갖는다. 다른 안전 문제는 실험 과제에 따라 해마다 조금씩 바뀐다. 이에 따라 주최측은 아래에 정리된 것들에 대한 의무를 가진다. 주최측은 실험의 안전 문제를 알기 위해 미리 실험 과제를 꼼꼼하게 수행해 보아야 한다. 이 과정은 IChO 참가자들과 비슷한 수준의 학생들에게 수행하도록 해 보는 것이 가장 좋을 것이다.

주최국을 위한 규칙 (A1 도 함께 참조)

1. 실험 시험 동안 응급 처치가 가능해야 한다.
2. 학생들에게 위험 물질 취급에 대한 적절한 방법을 알려야 한다.
 - a) 실험 시험지에 모든 위험 물질의 취급 방법이 명기되어야 한다.
 - b) 위험 물질을 포함하는 모든 시약병이나 시약용기는 국제적으로 통용되는 적절한 표지를 붙여 두어야 한다. (부록 B 참조)
3. 실험 시험지에 시약이나 화합물을 버리는 방법이 명기되어야 한다. 환경에 유해한 물질에 대한 폐기물 수집 용기가 사용되어야 한다.
4. 실험 과제는 적당한 양의 (다시 말하면, 최소량의) 물질이 사용될 수 있도록 만들어져야 한다.

5. 실험실 장비들은 아래 사항을 염두에 두고 선택되어야 한다.
- a) 학생들이 실험을 수행할 적당한 공간 뿐만 아니라 다른 학생들과의 사이에 적절한 안전공간도 확보되어야 한다.
 - b) 실험실에는 적절한 환기시설과 필요시 충분한 후드가 있어야 한다.
 - c) 각 실험실마다 한 개 이상의 비상구가 있어야 한다.
 - d) 소화기가 가까운 곳에 비치되어 있어야 한다.
 - e) 전기 장비들은 적절한 곳에 안전하게 설치되어 있어야 한다.
 - f) 었지르거나 쏟아진 물질들을 제거하기 위한 적절한 설비가 있어야 한다.
6. 안전 확보를 위해 실험실에 4 명의 학생마다 1 명의 감독관을 배치할 것을 권장한다.
7. 주최측은 독성물질, 위험물질, 발암물질 등에 대해 국제적인 지침을 따라야 한다.

부록 B

위험 경고 표지 및 위험 지정

IChO 실험에서 사용되는 시약들은 UN 에서 개발한 GHS(화학물질에 대한 분류 및 국제조화 시스템) 표준에 따라 표지를 붙여야 한다. 주최국은 해당국의 법률에 근거한 GHS 시스템(그림문자나 위험 서식 등)이 있다면 이를 사용하여야 하고, 없다면 원본 GHS 지시사항(http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_welcome_e.html)과 시약판매상의 GHS 서류를 사용하여야 한다.

GHS 위험물 분류

Code	위험 사항 (Hazard Statement)
물리적 위험물 (Physical Hazards)	
H225	인화성이 높은 액체와 증기 (Highly flammable liquid and vapor)
H232	공기 중에서 가연성 분진을 만들 수 있음 (May form combustible dust concentrations in air)
H260	물과 접촉하여 자연 발화성이 있는 인화성 기체를 만듦 (In contact with water releases flammable gases which may ignite spontaneously)
H271	화재나 폭발 유발 가능; 강한 산화제 (May cause fire or explosion; strong oxidizer)
H272	화재를 강하게 할 수 있음; 산화제 (May intensify fire; oxidizer)
H290	금속 부식성 (May be corrosive to metals)
인체 위험물 (Health hazards)	
H301	삼켰을 경우 독성 (Toxic if swallowed)
H302	삼켰을 경우 유해 (Harmful if swallowed)
H303	삼켰을 경우 유해 가능 (May be harmful if swallowed)
H304	삼키거나 기도로 들어갔을 때 치명적 (May be fatal if swallowed and enters airways)
H311	피부 접촉시 독성 (Toxic in contact with skin)
H314	심각한 화학이나 눈 이상 야기 (Causes severe skin burns and eye damage)
H315	피부자극 유발 (Causes skin irritation)
H316	가벼운 피부자극 유발 (Causes mild skin irritation)

H317	알레르기성 피부반응 유발 (May cause an allergic skin reaction)
H318	심각한 눈 이상 야기 (Causes serious eye damage)
H319	심각한 눈 자극 야기 (Causes serious eye irritation)
H320	눈 자극 야기 (Causes eye irritation)
H332	흡입시 유해 (Harmful if inhaled)
H333	흡입시 유해 가능 (May be harmful if inhaled)
H335	호흡기 자극 유발 가능 (May cause respiratory irritation)
H336	졸림이나 현기증 유발 가능 (May cause drowsiness or dizziness)
H351	암유발 의심 물질 (Suspected of causing cancer)
H361	임신이나 태아 이상 의심 물질 (Suspected of damaging fertility or the unborn child)
H373	장기 혹은 반복 노출시 장기 이상 유발 가능 (May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure)
환경 위험물 (Environmental hazards)	
H400	수중 생물에 매우 독성 (Very toxic to aquatic life)
H402	수중생물에 유해 (Harmful to aquatic life)
H410	수중생물에 장기적이며 매우 독성 (Very toxic to aquatic life with long lasting effects)
H411	수중생물에 장기적인 독성 (Toxic to aquatic life with long lasting effects)
H412	수중생물에 장기적인 유해 (Harmful to aquatic life with long lasting effects)

문제 27. 착화합물(complexometric) 적정법을 이용한 니켈과 구리니켈합금에서의 니켈 정량분석

니켈은 구리, 철, 크롬 등 몇몇 금속들과 단일상(single phase) 고체용액인 합금(alloy)을 형성한다. 니켈과 구리는 상호간에 용해도의 제한 없이 서로 잘 녹는다. 구리니켈합금(cupronickels)은 조성에 따라 다양한 성질을 가진다. 대표적인 구리니켈합금은 10-45%의 니켈을 함유하고 있다.

구리 함량이 높은 구리니켈합금(70-90%)은 부식 내식성이 있고, 전기전도성이 높으며, 연성이 있고, 고온에서 강도가 유지되는 성질이 있다. 이러한 특성으로 다양한 산업적 활용도를 가진다. 대표적으로는 아제르바이잔에 매우 중요한 유정굴착장비와 같이 바닷물에서 부식에 견딜 수 있는 건설자재, 담수화 장비의 농축기(condenser system), 냉각기, 탄약고 등에 활용된다. 미량의 다른 원소도 특별한 목적으로 첨가되기도 한다. 해양에서 활용되는 두 종류의 합금에는 철과 마그네슘을 2%까지 첨가한다. 45%의 니켈함유량을 가진 구리니켈합금은 온도에 무관하게 거의 일정한 저항을 가지며, 써모커플(thermocouple)이나 고정밀 저항에 사용된다. 25%의 니켈과 0.05-0.4%의 마그네슘을 가진 구리니켈합금은 동전과 메달을 만드는 데 광범위하게 사용된다.

니켈을 디메틸글리오시메이트(dimethylglyoximate)로 침전한 후 무게를 측정하는 방법이 니켈의 정량분석법으로 광범위하게 사용된다. 니켈은 Ni^{2+} 를 함유한 용액을 KI와 KCN으로 처리한 후 질산은으로 적정하는 방법으로도 분석될 수 있다.

EDTA착화합물이 빠르게 형성되는 Zn(II), Cu(II), Ca(II), Mg(II)와 같은 금속이온들만 EDTA를 이용한 직접 적정법으로 농도를 구할 수 있다. Ni(II)는 EDTA와 느리게 착화합물을 형성하여, 역적정(back titration)이 사용된다. 과량의 EDTA가 첨가된 후 남은 EDTA는 Ca(II)나 Mg(II)로 역적정을 수행한다. 에리오크롬 블랙 T(Eriochrome Black T)와 같은 지시약과 결합해 색깔을 띄는 금속들은 니켈보다 덜 안정(less stable)하다.

이 실험은 암모니아성 시료 용액을 디메틸글리오시메이트로 처리하여 니켈을 침전시킨다. 이 때 시트르산(citric acid) 혹은 타르타르산(tartaric acid)를 가리움제(masking agent)*로 첨가한 상태에서 침전을 형성한 후, 착화합물 적정법을 에리오크롬 블랙 T를 지시약**으로 금속의 양을 측정하는 실험이다.

참고

* 이 단계에서 질량측정법(gravimetric)이 니켈의 분석에 사용될 수 있다. 하지만 시간이 많이 걸리는 말리는 과정이 필수적이다.

** 이 방법은 구리가 0.5 wt. %미만을 함유한 합금일 때 가장 좋은 결과를 보여준다.

시약

- 합금 시료 약 0.5 g, 혹은 시료용액 (Ni²⁺ 1 g/L, Fe³⁺ 0.5-0.7 g/L, Cu²⁺ 5-6 g/L)
- 희석된 질산 (1:1, v/v)
- 희석된 염산 (1:1, v/v)
- 희석된 황산 (1:1, v/v)

- 시트르산 혹은 타르타르산
- 농축된 암모니아수
- 다이메틸글리옥시메이트(dimethylglyoxime) (10 g/L 에탄올)
- 염화암모늄, 10 %
- 수산화 소듐 (200 g/L)
- 과산화수소수, 3%
- 에리오크롬 블랙 T (NaCl과 혼합물, 1:100 w/w)
- 표준 0.05 M EDTA용액: 18.61 g의 고체 ethylenediamine tetraacetate disodium dihydrate를 500 mL의 증류수에 녹인 후 부피플라스크로 옮겨담고 1 L로 희석
- 암모니아-염화암모늄 완충 용액, pH 10: 70 g의 고체 염화암모늄을 600 mL의 농축 암모니아수 (~15 M)에 녹인 후 증류수로 1 L로 희석한다.
- 황산 마그네슘 용액 0.05 M: 12.33 g의 고체 황산 마그네슘(5수화물)을 500 mL의 증류수에 녹이고 1 L로 희석한다

Substance	Name	State	GHS Hazard Statement
HNO ₃	Nitric acid	aqueous solution	H290, H314, H318
C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈ Na ₂ × 2H ₂ O	Ethylenediamine tetraacetate disodium dihydrate, Na ₂ H ₂ EDTA × 2H ₂ O	solid	H302, H315, H319, H335
HCl	Hydrochloric acid	aqueous solution	H314, H318
H ₂ SO ₄	Sulfuric acid	aqueous solution	
C ₆ H ₈ O ₇	Citric acid	solid	H319
C ₄ H ₆ O ₆	Tartaric acid	solid	H315, H319, H335
NH ₃	Ammonia	aqueous solution	H314, H400
C ₄ H ₈ N ₂ O ₂	Dimethylglyoxime	solution in ethanol	H232
NH ₄ Cl	Ammonium chloride	aqueous solution	H302, H319
NaOH	Sodium hydroxide	aqueous solution	H314

H ₂ O ₂	Hydrogen peroxide	aqueous solution	H271, H302, H314, H333, H402
C ₂₀ H ₁₂ N ₃ O ₇ SNa	Eriochrome black T	solid	H319
NaCl	Sodium chloride	solid	Not classified
MgSO ₄ *6H ₂ O	Magnesium sulfate heptahydrate	solid	Not classified

실험기구와 유리초자

- 분석 저울 (± 0.0001 g)
- 유리 비커, 250 mL, 400 mL
- 시계접시 (watch glass)
- 자석가열교반기
- 부피 플라스크, 500 mL, 100 mL
- 거름종이 (3개)
- 깔대기
- pH지시종이
- 뷰렛, 25 mL, 50 mL
- 뷰렛을 채우기 위한 깔대기들
- 부피 피펫, 10 mL
- 삼각플라스크, 100 mL (3개)
- 눈금실린더, 10 mL, 25 mL
- 증류수가 들어있는 세척병

과정

A. MgSO₄용액의 표준화

- 1) 표준 Na₂H₂EDTA용액으로 뷰렛을 채운다. 5.00 mL의 이 용액을 100 mL삼각플라스크에 옮긴다. 암모니아 버퍼 용액 3-4 mL로 pH를 10으로 맞춘다. 20-30 mg의 에리오크롬 블랙 T지시약을 첨가한다.
- 2) 다른 뷰렛에 MgSO₄용액을 채운다. 준비된 EDTA용액을 계속 저어주면서 파란색이 자주색(purple, 색변화는 비가역적이라야 함)이 될 때까지 MgSO₄용액을 이용하여 적정한다. 적정에 사용된 MgSO₄용액의 부피를 기록하라. 재현성 있는 결과를 얻을 때 까지 적정실험을 반복한다.

MgSO₄용액의 농도(M)은 다음 식으로 구할 수 있다.

$$C_1 = V_0 \cdot C_0 / V_1$$

V₀는 적정실험에 취해진 Na₂H₂EDTA의 부피(mL), V₁은 적정에 사용된 Mg₂SO₄용액의 부피(mL), C₀는 Na₂H₂EDTA의 농도이다.

B. 합금 시료의 용해 (폼후드안에서 실험할 것!)

(시료 용액을 사용할 경우 part C로 바로 이동할 것)

- 1) 합금시료의 질량을 측정하고, 250 mL 비커에 넣은 후 15 mL의 희석된 질산을 넣어 용해한다. 비커를 시계접시로 덮어둔다.
- 2) 시료가 모두 용해될 때까지 자석교반기를 이용하여 열을 가하고 끓여서 5 mL정도의 용액으로 만든다. 용액을 500 mL 부피플라스크에 옮기고, 시계접시와 비커를 증류수로 닦아, 닦은 용액을 부피플라스크에 넣는다. 세척병을 이용하여 표시선까지 증류수를 넣

어 희석한다.

3) 합금시료가 완전히 녹지 않으면 (텅스텐이나 실리콘을 함유할 수도 있음), 혼합물을 완전히 마를 때까지 열을 가한 후, 10 mL 희석된 염산을 가하고 다시 완전히 마를 때까지 가열한다. 마르고 남은 잔여물질을 10 mL의 희석된 염산에 녹이고 100 mL의 증류수로 희석한다. 침전된 텅스텐계열의 물질을 두 장의 거름종이와 바닥이 긴 깔때기(long-stem funnel)를 이용하여 걸러낸다. 침전물을 뜨거운 희석된 염산 (1:10 v/v)으로 닦아낸다. 이때 디옥시그리옥시움(dimethylglyoxime)을 이용하여 Ni^{2+} 이온이 닦아내는 물에 존재하지 않을 때까지 세척한다.

4) 시료가 0.1 wt. %이상의 실리콘을 함유하고 있으면, 10 mL의 희석된 황산을 넣고, 황산가스가 끓을 때까지 증발시킨다. 남은 용액을 냉각하고 조심스럽게 10 mL의 차가운 물을 첨가한다. 100 mL의 뜨거운 물을 첨가하고 열을 가하면서 잔여물질을 녹인다. 거름종이로 실리콘계열 침전물질을 걸러내고 뜨거운 물로 닦아준다. 텅스텐과 실리콘 분리후 남은 걸러진 용액을 500 mL의 부피플라스크에 옮기고 표시선까지 증류수를 넣어 묽힌다.

C. 니켈 디메틸글리옥시메이트 침전

1) 50.00 mL의 시료 용액을 400 mL의 비커에 옮기고 물로 부피를 200 mL로 맞춘 후, 6-8 g의 고체 타르타르산이나 시트르산을 첨가한다. 용액을 교반기를 이용하여 산이 완전히 용해될때까지 가열한다. 5-10 mL의 암모니아수를 이용하여 혼합물의 pH를 4-5정도가 되도록 중화한다. (pH지시종이를 이용한다)

2) 25 mL의 디메틸그리옥시메이트 에탄올 용액을 서서히 저어주면서 방울방울 떨어뜨린

다. 2-3 mL의 농축 암모니아수를 가하여 pH 10이 되도록 한 후, 2-3 mL를 추가로 가하여 과량의 NH_3 가 존재하도록 한다. 이때 니켈 디메틸그리옥시메이트의 침전이 관찰될 것이다.

3) 용액이 염기성으로 변하여 산화철이 침전된다면, 타르타르산과 시트르산을 더 첨가한다.

4) 침전물과 함께 용액을 교반기에서 끓을 때까지 가열한다. (끓을 때까지만 가열하고 끓게 놔두면 안됨!) 40-50분정도 따뜻한 장소에 보관한다.

5) 침전물을 거름종이로 잘 분리하고 4-5배 분량의 뜨거운 증류수로 닦아낸다. 걸러진 고체를 첫 번째로 30-50 mL의 희석된 염산(1:1 v/v)를 이용하고, 두 번째로 뜨거운 물을 이용하여 400 mL 비커안으로 닦아낸다. 만일 침전물을 녹이는데 실패했다면, 용액을 가열하고 저어주면서 살짝 끓인다.

6) 용액을 상온으로 식히고 100 mL 부피 플라스크에 옮긴 후 표시선까지 증류수를 이용해 희석한다.

D. Ni^{2+} 의 측정

1) 준비된 Ni^{2+} 용액 10.00 mL를 100 mL삼각플라스크에 옮긴다. 암모니아 완충용액 4-6 mL를 이용하여 pH 10으로 맞추고, 10.00 mL의 표준 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 용액을 뷰렛을 이용하여 첨가한다. 20-30 mg의 에리오크롬 블랙 T지시약을 첨가하여 푸른색 용액을 만든다.

2) 뷰렛을 표준 MgSO_4 용액으로 채우고 뷰렛의 초기 위치를 읽어서 기록해둔다. 표준 MgSO_4 용액을 이용하여 푸른색 니켈(II)용액을 적정한다. 이때 색이 영구적으로 보라색 (purple)이 될 것이다. 뷰렛을 마지막 값을 읽어서 기록한다. 재현성 있는 결과를 얻을

때까지 실험을 반복한다.

3) Ni^{2+} 를 적정하는데 소모된 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 의 양을 계산한다. 첨가된 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 의 양과 적정에 사용된 MgSO_4 의 양을 고려할 것.

질문 및 데이터 해석

1. 아래 반응에 대한 화학반응식을 적으시오.

- 합금시료가 질산에 녹을 때
- 시료 용액이 황산마그네슘으로 적정될 때

2. 니켈 디메틸글리옥시메이크를 형성하는 과정에서 시트르산과 타르타르산의 역할을 설명하시오. 적절한 화학반응식을 적으시오.

3. 니켈 디메틸글리옥시메이트 침전의 필요성을 설명하시오. 시료 용액의 구리와 마그네슘의 존재가 니켈의 정량분석에 어떻게 영향을 끼치는가? 적합한 화학반응식을 적으시오.

4. 왜 적정되는 시료용액의 pH가 10이하로 유지되어야 하는지 설명하시오. 계산에서 다음의 착이온 형성상수를 이용하시오. $K[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}=4.2 \times 10^{18}$, $K[(\text{Mg}(\text{EDTA}))^{2-}=4.9 \times 10^8$.

5. pH 10에서 EDTA의 가장 안정한 형태는? HEDTA^{3-} 와 EDTA^{4-} 의 몰분율을 비교하시오.

H_4EDTA 는 약산으로 $K_1=1.0 \cdot 10^{-2}$, $K_2=2.1 \cdot 10^{-3}$, $K_3=6.9 \cdot 10^{-7}$, $K_4=5.5 \cdot 10^{-11}$

6. 시료 용액의 Ni^{2+} 의 농도를 계산하기 위한 공식을 유도하시오. 합금에서 Ni의 질량분율을 계산하시오.

문제 28. 혼합물 내의 납과 은의 적정을 통한 정량분석

납과 은은 합금(주석-납-은 혹은 납-은 합금과 같이 베어링 조립체나 벨러스트, 주물, 납땀, 방사선 방호구에 사용)에서 종종 함께 존재한다. 이러한 합금들은 일반적으로 30-90 %의 납과 1-5%의 은을 함유하고 있다. 산화환원 적정은 이러한 금속의 양을 측정하는 정밀한 방법이다.

이 실험은 산화환원적정법을 이용하여 납과 은을 정량분석하는 것을 목표로 한다.

시약

- 납과 은을 함유한 합금 시료, 혹은 용해된 합금과 유사한 시료 용액 (500-1000 mg의 납과 70-190 mg의 은을 0.1 L에 녹인 용액)
- 암모니아수 (25 % 암모니아수와 증류수, 1:1 v/v)
- 옥살산, 상온에서 포화된 용액
- 과망간산 포타슘, 0.0100 M 표준용액
- 황산, 1 M 용액

- 질산, 4 M 용액
- 황산 암모늄 제삼철(III) (ammonium iron(III) sulfate), 포화용액
- 싸이오시아나화 암모늄 (ammonium thiocyanate), 0.0100M 표준용액

Substance	Name	State	GHS Hazard Statement
NH ₃	Ammonia	aqueous solution	H314, H400
C ₂ H ₂ O ₄	Oxalic acid	aqueous solution	H314, H318
KMnO ₄	Potassium permanganate	aqueous solution	H272, H302, H400, H410
H ₂ SO ₄	Sulfuric acid	aqueous solution	H314, H290
HNO ₃	Nitric acid	aqueous solution	H290, H314, H318
NH ₄ Fe(SO ₄) ₂	Ammonium iron(III) sulfate	aqueous solution	H315, H319
NH ₄ SCN	Ammonium thiocyanate	aqueous solution	H332, H412

실험기구와 유리초자

- 분석 저울 (± 0.0001 g)
- 자석가열교반기
- 거름종이 혹은 유리필터
- 뷰렛, 25 mL 2개
- 뷰렛을 채우기 위한 깔대기들
- 부피 피펫, 10 mL
- 피펫 필터
- 삼각플라스크, 100 mL
- 부피플라스트, 100 mL
- 유리 비커, 100 mL와 250 mL
- 눈금실린더

● 옥살산용액을 담은 세척병

과정

A. 합금시료의 분해

(선택사항이며 생략가능함; 생략한다면 시료 용액을 제조하여 실험할 것, 시약 부분 참조)

약 250 mg의 금속시료의 정확한 질량을 측정하여 기록한 후 비커에 넣는다. 5 mL의 농축 질산을 조심스럽게 첨가한다. (NO_2 기체가 생성될 수 있으므로 폼후드에서 실험할 것) 잘 용해되도록 가열교반기를 이용하여 비커를 살짝 가열한다. 모두 용해되면, 산의 대부분을 제거하기 위해 거의 마를 때까지 용액을 증발시킨다. (가수분해가 일어날 수 있으므로 마른 염상태까지 증발시키지 않는다. 만약 그렇게 된다면 최소량의 HNO_3 을 첨가하여 잔류물이 녹인다.) 비커를 상온으로 식힌다.

주의! : 질산은 부식성이 매우 강함! 위와 아래의 과정에서는 뜨거운 질산을 다루어야 한다. 주의하고 증기에 주의할 것.

B1. 납의 분리

가열교반기를 이용하여 Stage A에서 얻어진 용액을 마를 때까지 증발시켜 과량의 산을 제거하고 남은 잔유물을 물에 녹인다. (실제 합금이 아닌 시료 용액이 사용된다면 이 과정을 생략할 것) 용액을 끓이고, 약 10 mL의 옥살산 포화용액을 첨가하여 침전의 형성

을 관찰한다. 지나친 과량의 옥살산을 첨가하지는 않도록 주의한다. 침전물을 부분적으로 용액하기 위해 암모니아수(1:1 v/v)을 방울방울 떨어뜨린다.

주의! 암모니아수는 부식성과 냄새가 매우 강함! 사용하지 않을 때는 용기의 마개를 잘 닫아둔다.

C. 납의 정량분석

과량의 암모니아를 제거하기 위해 교반가열기 위에 위 과정의 침전용액을 놓고 가열한다. 흐르는 물을 이용하여 혼합물을 재빨리 식힌다. 유리필터로 슬러리를 걸러낸다. 걸러진 용액을 다음 단계에서 사용하도록 잘 보관한다. 차가운 물로 필터를 잘 닦아낸 후 뜨거운 1M 황산용액에 녹인다. 얻어진 용액은 100 mL의 부피 플라스크에 모으고 표시선까지 물을 채운다. 용액중 10.00 mL를 취하여, 옥살산을 0.0100 M의 과망간산 포타슘으로 적정한다.

주의! 옥살산 용액은 독성이 있다. 용액을 하수도에 버리지 말 것. 지정된 폐수통에 버린다.

D. 은의 정량분석

10 mL의 4M 질산용액과 1-2 mL의 포화 황산암모늄철(III)용액을 C의 과정에서 얻은 걸러진 용액에 첨가한다. 싸이오시안화 암모늄 표준용액을 뷰렛을 이용하여 붉은 황토색 (reddish-brown)색이 사라질 때까지 첨가한다. 플라스크를 잘 흔들어주고 색이 안정화

될 때까지 적정을 계속한다.

질문 및 데이터해석

1. 위의 과정에서 일어나는 화학반응에 대한 균형잡힌 반응식을 적으시오.

- Step B에서 침전의 형성
- Step B에서 암모니아 환경에서 침전의 부분적 용해
- Step C에서 옥살산 납의 용해
- Step C에서 과망간산염과 옥살산의 적정

2) Step D에서 철(III)의 역할을 설명하시오.

3) 시료에서 납과 은의 양을 계산하시오.

문제 29. 합금의 철, 크롬, 아연의 착이온법 적정을 통한 정량분석

페로크롬(ferrochrome)은 철과 크롬의 합금으로 스테인리스 스틸 생산량의 80% 이상을 차지하는 합금이다. 내부식성을 향상시키기 위해 갈바나이제이션(galvanization)이라고 하는 아연 코팅을 하기도 한다. 갈바나이제이션을 거친 철에서 아연, 철, 크롬의 성분 조절은 매우 중요하다. 철 시료를 진한 질산에 녹인 후 다양한 방법으로 성분을 분석하는 방법이 일반적으로 사용된다.

다성분 시스템(multicomponent system)의 분석은 성분들 사이의 간섭이 방해하는 경우가 많다. 다양한 분리기법들(침전과 추출등) 혹은 가리움(masking)방법들이 간섭을 피하기 위해 사용된다. 이러한 분리기법들 없이 순차적으로 동일 용액의 조성을 분석하는 방법이 주목을 끌고 있다. 이러한 기법은 pH의 변화와 같은 단순한 조작을 통해 순차적 분석이 가능한 경우가 많다.

이 실험에서는 수용액에 동시에 존재하는 철(III), 크롬(III), 아연(II)을 순차적으로 정량분석하는 방법을 수행한다.

시약

- 갈바나이제이션 된 철을 용해한 용액과 유사한 시료 용액 (Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} 0.1-0.3 M 을 함유한 용액)
- 염산, 1 M
- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 표준용액, 0.025 M
- 아세트산 버퍼 용액, pH 5.5-6.0, 아세테이트 농도 0.1 M
- 황산구리(II) 표준용액, 0.025 M
- 증류수
- 지시약:
 - ☞ 5-sulfosalicylic acid 수용액, 5% (w/w)
 - ☞ 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) 에탄올 용액, 0.1% (w/w)

☞ pH 지시종이 (모든 pH범위)

Substance	Name	State	GHS Hazard Statement
$C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2$	Ethylenediamine tetraacetate disodium dihydrate, Na_2H_2EDTA	aqueous solution	H302, H315, H319, H335
HCl	Hydrochloric acid	aqueous solution	H314, H318
$C_2H_3NaO_2$	Sodium acetate	aqueous solution	H303, H316, H320, H333
$CuSO_4$	Copper(II) sulfate	aqueous solution	H301, H400, H410
$C_7H_6O_6S$	5-Sulfosalicylic acid	aqueous solution	H315, H319
$C_{15}H_{11}N_3O$	1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)	ethanol solution	Not classified

실험기구와 유리초자

- 가열기
- 깔대기 (뷰렛 채우기에 사용)
- 거름종이
- 부피 플라스크, 100 mL
- 부피 피펫, 1 mL와 10 mL
- 뷰렛, 25 mL 혹은 50 mL (2개)
- 삼각플라스크, 200 mL (3개)
- 눈금실린더, 10 mL (2개)
- 유리 스포이드 (glass dropper)

과정

A. 시료 준비

시료 용액을 10배로 희석하여 100 mL의 작업용액을 제조한다. 100 mL 부피플라스크와 증류수를 이용하라. 작업용액의 Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} 의 농도는 0.01 – 0.03 M의 값을 가지고 있다.

B. Fe^{3+} 의 분석

10.00 mL의 작업용액을 200 mL의 삼각플라스크에 넣고, 약 20 mL의 증류수를 첨가한 후 약 5 mL의 1 M 염산을 첨가하여 pH를 1로 맞춘다. (pH 지시종이를 이용하여 확인할 것) 1 mL 5% sulfosalicylic acid 수용액을 첨가하고 완전히 섞는다.

0.025M EDTA 표준용액을 이용하여 자주색(violet)에서 노란초록색(yellow-green)으로 바뀌때까지 적정한다. 표준용액의 부피(V_1 , mL)를 기록해 둔다. 필요하다면 반복실험을 수행한다.

C. Zn^{2+} 의 분석

Step B에서 제조된 용액에 5-6 mL의 아세트산버퍼를 첨가하여 pH를 조절한다. 3-5방울의 PAN지시약 용액을 첨가한 후 완전히 섞는다.

0.025 M EDTA표준용액으로 분홍색(pink)에서 노란초록색(yellow-green)이 될 때까지 적정한다. 표준용액의 부피(V_2 , mL)를 기록해 둔다. 필요하다면 반복실험을 수행한다.

D. Cr^{3+} 의 분석

착이온 형성 속도가 느려서 Cr^{3+} 를 EDTA로 바로 적정하는 것은 불가능하므로 역적정이 사용된다. 과량의 EDTA표준용액이 첨가된 후 반응하지 않은 EDTA를 Cu^{2+} 로 적정한다.

0.025 M EDTA 표준용액 과량(20mL)을 Step C에서 얻어진 용액에 첨가하고 완전히 섞은 후 혼합물을 5분간 끓인다. 3-5방울의 PAN지시약 용액을 식혀진 용액에 첨가하고 완전히 섞는다.

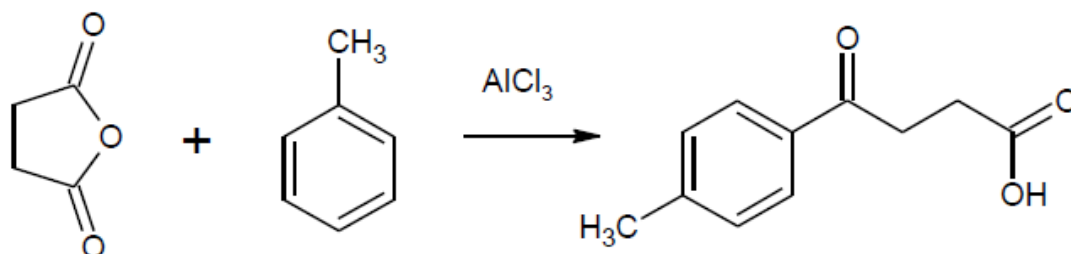
0.025 M CuSO_4 표준용액으로 포도주빛(wine-red)에서 푸른보라색(blue-violet)이 될 때까지 적정한다. 표준용액의 부피(V_3 , mL)를 기록해 둔다. 필요하다면 반복실험을 수행한다.

질문 및 데이터해석

1. 실험시 일어나는 화학반응에 대한 균형잡힌 화학반응식을 적으시오.
 - a) 진한 질산에 합금시료가 용해될 때
 - b) 작업용액을 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 로 적정할 때
2. 시료용액의 Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} 의 농도를 계산하기 위한 공식을 유도하라. 각 이온의 농도를 계산하시오.
3. pH1에서 $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ 의 몰분율을 계산하시오. EDTA는 약산으로 $K_1=1.0\cdot 10^{-2}$, $K_2=2.1\cdot 10^{-3}$, $K_3=6.9\cdot 10^{-7}$, $K_4=5.5\cdot 10^{-11}$

문제 30. 3-(4-메틸벤조일)프로피오닉 산 (3-(4-methylbenzoyl)propionic acid)의 합성

프리델-크레프트 반응 (Friedel-Crafts reactions) 은 1877년 소르본(Sorbonn) 에서 C. Freidel 과 J. Craft에 의해서 개발된 반응이며, 아실레이션(acylation), 알킬레이션(alkylation) 반응으로 구성되어 있다. 프리델-크레프트 아실레이션(Friedel-Crafts acylation) 반응은 적절한 아실레이션 시약 (acyl halide or carboxylic acid anhydride) 그리고 강한 루이스 산(Lewis acid)을 사용하여 방향족 고리화합물(aromatic ring)에 아실 그룹을 도입한다. 근래에는, 의약화합물 및 염료, 가치 있는 유기 화합물에 존재하는 방향족 및 지방-방향족 케톤 화합물 (alkyl-aromatic ketones) 의 합성법으로 중요시되고 있다.



프리델-크레프트 알킬레이션 반응은 폴리 알킬레이션된(polyalkylated) 부산물을 많이 생성하기 때문에 덜 중요시 여겨진다. 다행히도, 프리델-크레프트 아실레이션 반응을 통해서 문제해결이 가능하다. 아실레이션 된 결과물은 Clemmensen 혹은 Wolff-Kishner 반응을 이용하여 즉시 알킬 결과물로 환원이 가능하다.

시약

건조된 톨루엔, 25g

숙시닉 언하이드라이드 (Succinic anhydride), 5g

무수 알루미늄 클로라이드 (Aluminium chloride anhydrous), 13.3g

다이클로로메테인 (Dichloromethane), 100mL

헥산, 75mL

농축된 염산 (Hydrochloric acid, concentrated), 25mL

황산 소듐 (Sodium sulfate, calcined,) 20g

증류수 , 100mL

Substance	Name	State	GHS Hazard statement
C ₇ H ₈	톨루엔	액체	H225, H304, H315, H336, H361, H373
C ₄ H ₄ O ₃	숙시닉 언하이드라이드	고체	H302, H319, H335
AlCl ₃	알루미늄 클로라이드	고체	H315, H319, H335, H402
CH ₂ Cl ₂	다이클로로메탄	액체	H302, H315, H320, H351
C ₆ H ₁₄	헥산	액체	H225, H304, H315, H335, H336, H361, H373, H402
HCl	염산	수용액	H302, H314, H318, H335, H402
Na ₂ SO ₄	소듐 설페이트	고체	H317

실험 기구와 유리초자

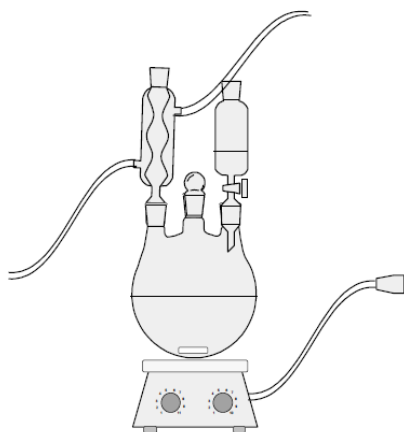
-
- 실험스탠드와 클램프
 - 3 구 플라스크, 250mL
 - 환류 냉각기와 숨구멍 관
 - 안전 깔때기, 100mL
 - 자력식 가열교반기
 - 테플론 자석 교반막대
 - 호스
 - 폭이 좁아지는 조인트 온도계
 - 폭이 좁아지는 조임 마개
 - 얼음 수조
 - 눈금 실린더, 50mL
 - 비커, 100mL
 - 분별 깔대기, 250mL
 - 진공 회전 농축기
 - 거름종이
 - 미세유리 필터, 구멍 사이즈 2-3
 - 진공 필터를 위한 번센 플라스크
 - 유리막대
 - 녹는점 측정 장치
 - 녹는점 측정을 위한 모세관 (2-3 개)
 - 주걱
 - 폭이 좁아지는 접합부용 테플론 혹은 진공 그리스

- 분석용 저울 ($\pm 0.001\text{g}$)

실험순서

A. 실험 장치 조립

아래 그림처럼 실험 장비를 조립한다. 장비의 연결 부위에 테플론과 그리스를 이용하여 장비를 셋팅한다.



B. 시약 준비와 결과물 합성

자력식 가열교반기 위에 3 구 플라스크를 스탠드와 클램프를 이용하여 고정시킨다. 톨루엔 25g, 숙시닉 언하이드라이드 5g, 자석 교반막대를 플라스크에 넣고 환류 냉각기와 숨구멍 관, 안전 깔때기를 설치한다. 혼합물을 짓기 시작한다. 자석 교반막대를 이용하여 휘저어 주면서, 파우더 형태의 무수 알루미늄 클로라이드 13.3g 을 왼쪽 neck 을 이용하여 넣어준다. 그 후에, 온도계가 용액에 잠기도록 설치해 준다. 온도를 올린다. 유리 마개로 구멍을 막고, 1 시간 동안 60°C 로 반응을 교반 시켜 준다.

C. 결과물 얻기

상온까지 플라스크를 식힌 후, 얼음수조에 담근다. 60mL 의 얼음물로 안전 깔때기를 채운다. 반응 혼합물을 강렬히 저어 주면서, 안전 깔때기의 물을 천천히 떨어뜨려준다. 그 후에, 25mL 의 염산과 60mL 의 다이클로로메탄용액을 넣어준다. 반응 혼합물을 분별깔때기에 넣은 후, 유리 마개로 막는다. 반응 혼합물을 강하게 흔들어서 상 분리시켜준다. 상 분리가 충분치 않다면, 추가의 10mL 증류수와 10mL 의 다이클로로메탄을 추가로 넣어준다. 유기층을 분리시킨다. 더 나은 추출을 위해 20mL 의 다이클로로메탄 용매를 수용액 상에 추가로 넣어준 후 위의 과정을 두 세 번 반복한다. 모아둔 유기층을 30mL 의 증류수로 씻어준다. 유기 용매층만 모아서 Na_2SO_4 로 1 시간 동안 수분을 제거한다. 거름종이 혹은 미세유리필터를 이용하여 건조제를 필터해 준다. 진공 회전 농축기를 이용하여 본래 부피의 20% 정도 될 때까지 용매를 증발시킨다.

D. 결과물 정제

용매 제거 후 남아있는 잔여물을 비커로 옮긴 후 30mL 의 헥산을 넣어서 재결정을 시작한다. 비커를 얼음수조에 20 분 동안 담근 후 재결정을 끝낸다. 침전물을 미세유리필터로 필터한 후에 15mL 의 헥산으로 세 번 결과물을 씻어준다.

E. 결과물 분석

결과물의 무게를 잰 후, 수율을 계산한다.

녹는점 측정용 모세관의 막혀있지 않은 부분을 이용하여, 결과물을 담아낸다. 막혀있는 쪽의 모세관에 결과물이 채워져 있는지 확인한다. 녹는점 측정 기기에 모세관을 넣어 결과물 녹는 점을 측정한다. 참조 데이터와 비교하여 결과물 순도에 대한 결론을 내린다.

NOTE: 결과물이 순수하다면 31 번 문제의 시작물질로 이용 가능함.

문제

1. 프리델-크레프트 친전자성 치환(electrophilic substitution) 반응을 통해 두 개의 아실 그룹을 고리에 도입하는 것이 가능한가? 1,4-다이아세틸 벤젠(1,4-diacetylbenzene)을 합성하는 방법을 제안하시오.
2. 중성용매(e.g THF) 에서, O-acylation 반응을 진행시킬 때 페놀, p-나이트로 페놀, p-메톡시 페놀의 반응성을 비교하시오. Propionic acid chloride 를 이용한 경우 가장 활성화된 화합물의 반응스킴을 제시하시오.
3. 프리델-크레프트 아실레이션 반응이 프리델-크레프트 알킬레이션 반응보다 더 자주 사용되는 이유는 무엇인가?
4. 문제에 제시된 시약 이외에 프리델-크레프트 아실레이션 반응에 다른 어떤 시약이 이용될 수 있는가?
5. 반응이 종료 되었을 때, 얼음물과 농축된 염산을 혼합물에 넣어주어야 하는 이유는 무엇인가?
6. 알루미늄 클로라이드를 두배로 과량 넣어주어야 하는 이유는 무엇인가?

문제 31. 4-(4-methylphenyl)-4-hydroxybutanoic acid 의 합성

카보닐 화합물에 있는 탄소의 중간체 산화수는 산화-환원 반응에 참여한다. 반응 조건에 따라서 카보닐 그룹은 알코올 (알데하이드로부터의 1 차알코올, 케톤으로부터의

2 차알코올) 또는 포화된 하이드로카본으로 환원된다. 포화된 하이드로카본은 높은 온도와 높은 압력하에서 수소첨가반응의 결과로 만들어질 수 있고 상대적으로 마일드한 조건(예시 Clemmensen or Wolff-Kischner 반응)으로도 얻을 수 있다.

카보닐 화합물의 환원반응은 촉매 수소첨가반응을 통해 성공적으로 알코올로 바꿀 수 있다. 그러나 요즘 아직은 시약을 쉽게 구할 수 있고 실험방법이 간단하다는 이유로 다른 방법이 더 선호된다. 넓은 범위의 온도에서 높은 환원 능력을 가지고 있고 다양한 극성을 가지는 용매에 따라서 적절한 하이드라이드 콤플렉스를 선택할 수 있기 때문에 알루미늄 또는 보론 하이드라이드 콤플렉스 그리고 알칼리 금속은 유기합성에서 필수적이다. 이번 실험은 하이드라이드 콤플렉스 종류 중에 소듐 보로하이드라이드(Sodium borohydride)에 대해 알아볼 것이다.

시약

- β -(4-methylbenzoyl)-propionic acid, 4 g
- 소듐 보로하이드라이드, 0.8 g
- 수산화 소듐 수용액 2.5 M, 24 mL
- 염산 수용액 6 M, 20 mL
- 증류수, 100 mL

Substance	이름	상태	GHS 위험상태
$C_{11}H_{12}O_3$	β -(4-methylbenzoyl)-propionic acid	고체	H315, H319, H335
$NaBH_4$	소듐 보로하이드라이드	고체	H260, H301+H311, H314
$NaOH$	수산화 소듐	수용액	H314

HCl	염산	수용액	H302, H314, H318, H335, H402
-----	----	-----	------------------------------

실험기구와 유리초자

- 실험스탠드와 클램프
- 3 구 플라스크, 250 mL
- 환류 냉각기와 숨구멍 관
- 안전 깔때기, 100 mL
- 가열교반기
- 테플론 자석 교반막대
- 호스
- 폭이좁아지는 조인트 온도계
- 폭이좁아지는 조임 마개
- 얼음 수조
- 비커, 100 mL (2 ea.)
- pH 지시 종이
- 미세유리 필터, 구멍 사이즈 2-3
- 유리막대
- 녹는점 측정기
- 녹는점 측정을 위한 모세관 (2-3 개)
- 모세관 채우기 위한 유리관
- 주걱
- 폭이 좁아지는 접합부용 테플론 혹은 진공 그리스

- 분석용 저울 (± 0.001 g)

실험방법

A. 실험기구 조립

30 번 문제이 있는 그림처럼 실험기구를 조립한다. 모든 연결부위에 테플론 테이프 또는 진공 그리스를 바른다.

B. 시약준비와 생성물 합성

물 12ml 에 0.8g 의 소듐 보로하이드라이드를 넣고 0-5°C 에 맞춘다. 3 구 플라스크를 실험실 스탠드에 고정시키고 가열교반기 위에 설치한다. 시약이 필요한 양만큼 측정한다. 플라스크에 4g 의 β -(4-methylbenzoyl)-propionic acid 과 12ml 의 2.5M NaOH 수용액을 넣고, 환류 냉각기와 숨구멍 관, 안전 깔때기를 플라스크에 갖추고 자석 교반막대를 넣는다. 가열교반기가 저어주도록 켜다. 플라스크의 사용되지 않는 목에 온도계를 설치하고 온도계 끝부분을 반응물에 잠기도록 한다. 플라스크를 얼음수조에 넣는다. 반응물을 0-5°C 로 낮춘 후 미리 온도를 낮춘 소듐 보로하이드라이드 용액을 빠르게 넣는다. 얼음수조를 제거하고 반응물을 상온까지 온도를 올린다. 천천히 온도를 높여서 환류를 시키고 40 분간 유지한다. 2.5M NaOH 수용액 12ml 를 가열된 반응물에 넣고 환류를 20 분간 더 유지시켜준다.

C. 생성물 얻기

가열을 멈춘다. 플라스크의 온도를 상온으로 낮춘다. NaCl 이 포함된 얼음수조에 플라스크를 넣는다. 안전 깔때기를 6M HCl 15ml 로 채우고, 반응물의 교반을 매우 세게

한 후 pH 종이로 pH 를 확인하면서 산용액을 천천히 첨가한다.(플라스크의 목을 통해 유리막대를 반응물에 담갔다가 꺼내어 한 방울을 pH 종이에 묻힌다.) **주의해라!** 반응물의 온도는 5°C 위로 올라가면 안된다. 온도계를 반응물에 잘 잠기게 조절한다. pH 2 로 조절한다. 그리고 흰색 결정체를 볼 수 있다. 유리필터를 통해 생성물을 필터하고 필터 액의 pH 가 4-5 가 되도록 차가운 물로 2-4 번 씻는다.

필터종이에 걸린 흰 결정체를 몇 시간 동안 말려준다. 침전 방법을 빨리 가속화시키기 위해 둥근 바닥 플라스크에 놓고, 감압 하에 있는 진공 회전 농축기에서 말린다. 생성물의 녹는점 측정을 위해 생성물을 잘 말린다.

E. 생성물 분석

생성물 무게를 잰다. 수득률을 계산한다.

생성물에 끝이 막혀 있지 않는 모세관을 넣는다. 그리고 나서 생성물을 한 쪽 끝이 닫힌 쪽으로 옮긴다. 그리고 유리 튜브를 통해 몇 번 털어 넣는다. 모세관의 한쪽 끝이 막힌 부분이 생성물로 가득 찼는지 확인한다. 모세관을 녹는점 측정하는 기구로 사용하고 생성물의 녹는점을 기록한다. 문헌에 있는 데이터와 비교하고 생성물의 순도에 대해 결론을 낸다.

문제

1. 알칼리는 처음물질 그리고 반응 중간체에서 무슨 효과를 생성하나? 중성 매개체인 물에서 일어나는 소듐 보로하이드라이드의 반응식을 써라. 락톤 분해의 메커니즘을 제안하시오.

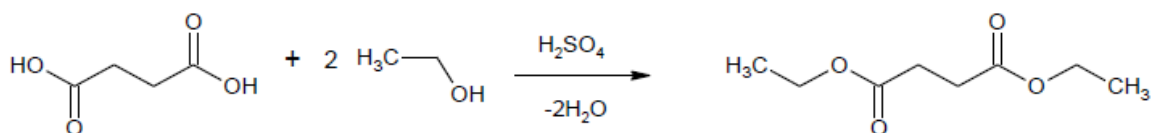
2. 생성물 침전을 만드는 합성의 마지막 단계에서 왜 산을 첨가하나?
3. 알킬 알데하이드와 다이알킬 케톤중에 어떤 그룹이 소듐 보로하이드라이드를 통해 더 빨리 환원되는가? 답과 이유를 쓰시오.
4. 이번 문제에서 다룬 반응은 카복실 그룹이 존재하는 가운데 케톤 그룹만 선택적으로 환원한 예시이다. 반대로 카보닐 그룹이 존재하는 가운데 카복실 그룹만 선택적으로 환원하는 방법을 제안하시오.
5. 처음물질과 Cyclohexylamine 을 촉매량의 강한산 존재 하에 있는 메탄올에 소듐 보로하이드라이드를 첨가하면 분자식 $C_{17}H_{25}NO_2$ 를 가진 화합물이 만들어진다. 마지막 생성물과 중간체 생성물의 구조를 제안하고 첫 번째 단계의 메커니즘을 제안하시오.

문제 32. 숙신 산(succinic acid)의 디에틸 에스터(diethyl ester)의 합성

에스터는 자연에 광범위하게 존재한다. 특히, 이러한 화합물들은 꽃, 과일, 열매의 좋은 향기를 담당한다. 낮은 분자량, 낮은 끓는점의 가연성 액체라는 에스터의 특징으로 인해 에스터는 광택제, 페인트 그리고 식품 산업에서 향료 첨가물의 용매에 사용된다. 더 높은 모노카르복시산(monocarboxylic acid)와 더 높은 알코올의 에스터는 왁스라고

일컬어 진다. 지방과 식물성 오일, 필수적인 저장물질은 다가의(polyhydric) 글리세롤 알코올과 더 높은 카르복시산으로 이루어진 에스터이다.

에스터의 합성을 위한 여러 합성계획이 존재한다. 그 중 산 촉매를 이용한 카르복시산과 에스터의 에스터화 반응(esterfication)이 실험 실습을 위해서 가장 많이 사용된다. 반응이 가역적(reversible)이기 때문에, 평형을 에스터 합성하는 쪽으로 옮기기 위해서는 특별한 주의가 요구된다. 이는 탈수제(dehydrating agents)의 도입이나 반응 혼합물에서 생성물(에스터나 물)의 제거를 통해 이루어 질 수 있다. 상대적으로 낮은 끓는점을 가지는 시작물질을 사용하는 경우, 물의 공비 제거(azeotropic removal)가 가능하다. 이번 문제에서, 에스터 합성을 위한 후자의 방법을 따를 것이다.



시약

숙신 산, 18g

무수 에탄올, 55mL

건조한 톨루엔, 24mL

농축된 황산, 0.5mL

석회된 탄산 칼륨 (calcined Potassium carbonate), 25g

물질	이름	상태	GHS 위험 언급
----	----	----	-----------

$C_4H_6O_4$	숙신 산	고체	H319
C_2H_5OH	에탄올	액체	H315, H320, H335, H401
C_7H_8	톨루엔	액체	H225, H304, H336, H361, H373, H401
H_2SO_4	황산	수용액	H302, H314, H332, H351
K_2CO_3	탄산 칼륨	고체	H315, H319, H335, H336

실험 기구와 유리초자

눈금 실린더, 5mL, 50mL

둥근-바닥 플라스크, 250mL

하부 응축기가 달린 긴 비그릭스형 증류 컬럼

진공 어댑터

응축기용 호스

유리 모세관 혹은 가열용 과립제

리시버 플라스크, 100mL

폭이 좁아지는 접합부 온도계

가열이 되는 자석 교반기 혹은 열판

하부 응축기가 달린 클라이젠 플라스크 (150mL)

클라이젠 플라스크용 모세관

필터 종이 혹은 유리식 필터

비커, 100mL

3 방향의 진공 어댑터

리시버, 50mL (3 개)

물-제트 공기 펌프

압력계

분석용 저울 ($\pm 0.001\text{g}$)

굴절계

꼭이 좁아지는 접합부용 테플론 혹은 진공 그리스

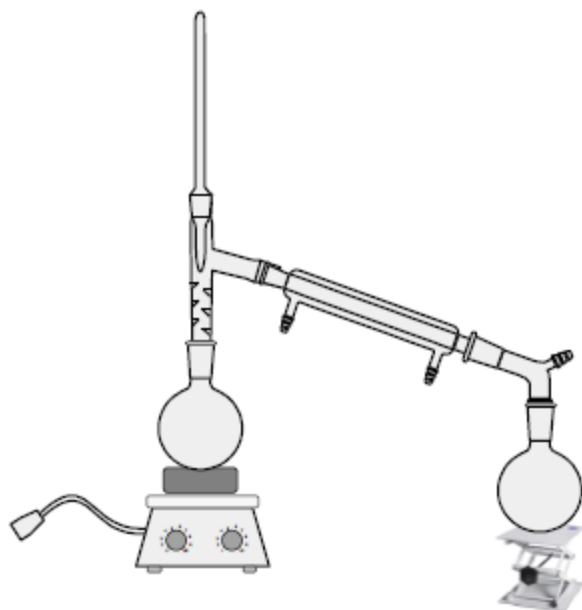
주걱

압력 계산 도표

실험 과정

A. 실험 초자의 조립

실험 초자를 아래 그림과 같이 조립한다. 모든 접합부를 테플론으로 감싸거나 진공 그리스를 바른다.



주목 : 온도계의 끝 부분이 응축기의 출구보다 약간 밑에 위치하여야 한다

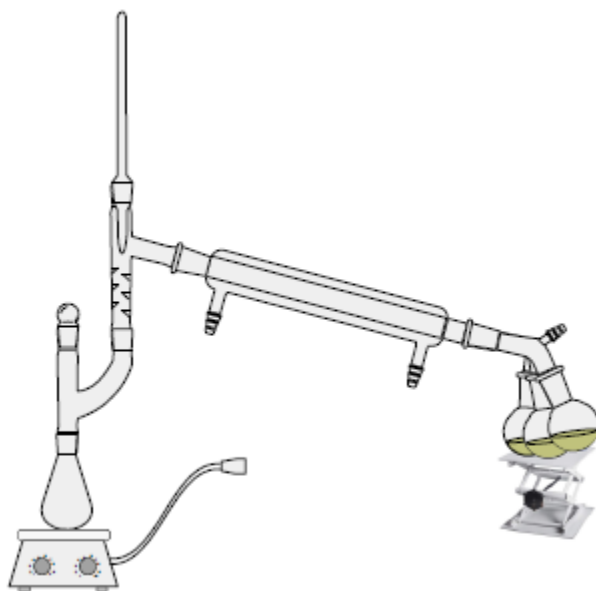
B. 시약의 준비 및 생성물의 합성

숙신 산 (18g), 무수 에탄올 (55mL), 톨루엔 (24mL), 농축 황산 (0.5mL)를 잔다. 모든 물질은 250mL 둥근-바닥 플라스크에 넣는다.

반응 혼합물을 온도를 가열하면서 계속 가열한다. 알코올, 물, 톨루엔 공비 혼합물의 일부가 74-80°C 에서 끓어 나오기 시작 할 것이다. 증류액을 100mL 리시버 플라스크에 받고 증류를 끝낸다 (가열판을 끄고 리시버 플라스크를 수집된 증류액과 분리한다). 증류액을 건조시키기 위해 25g 의 석회된 K_2CO_3 를 리시버에 넣는다. 플라스크를 흔들고 1 시간 동안 둔다. "실험 기구와 유리초자"에 적힌 아무 필터를 사용하여 액체를 건조제와 분리한다. 말린 증류액을 다시 둥근-바닥 플라스크에 있는 반응 혼합물에 넣고 다시 가열한다 물, 알코올, 톨루엔 공비 혼합물의 부분을 80°에서 다시 모은다.

C. 잔여물의 진공 증류

모든 빈 50mL 리시버 플라스크에 라벨을 기록하고 무게를 잰다. 둥근-바닥 플라스크에 있는 잔여물을 클라이젠 플라스크에 옮기고 유리 모세관 혹은 가열용 과립제를 넣는다. 진공 증류를 위한 기구를 아래 그림과 같이 조립한다. 모든 접합부를 테플론으로 감싸거나 진공 그리스를 바른다. 진공 라인을 진공 어댑터에 연결한다. 잔여물을 물-제트 펌프를 이용한 진공에서 증류한다. 리시버 플라스크에 부분들을 수집한다. 증류 속도를 1 초당 1-2 방울의 증류액이 나오도록 유지한다. 온도가 15mmHg 에서 103°C (온도계에 읽히는 대로)에 도달하면, 첫 번째 리시버 플라스크에 10 방울 정도 수집하고 어댑터를 돌림으로써 두 번째 리시버로 바꾼다. 그 부분을 15mmHg 에서 107°C 에 이를 때까지 모은다. 그 후, 세 번째 리시버로 바꾸고 가열판을 끈다. 진공 라인을 제거하고 공기가 들어가기 전에 기구가 식도록 둔다.



주의 : 만약 압력이 15mmHg 가 아니라면 온도를 다시 계산하기 위해 압력 계산 도표를 사용한다.

주의!

평평한 바닥을 가진 플라스크를 리시버로 사용하지 마시오!

진공 증류를 할때 항상 보안경이나 마스크를 착용하시오!

D. 생성물의 분석

원하는 부분을 담고 있는 리시버 플라스크의 무게를 재고 생성물의 무게를 측정한다.

수율을 측정한다.

생성물의 굴절률 n_D^{20} 를 굴절계를 이용하여 측정한다. 측정을 다른 온도에서 시행한다면, 얻어진 값을 20°C 로 낮춘다.

문제

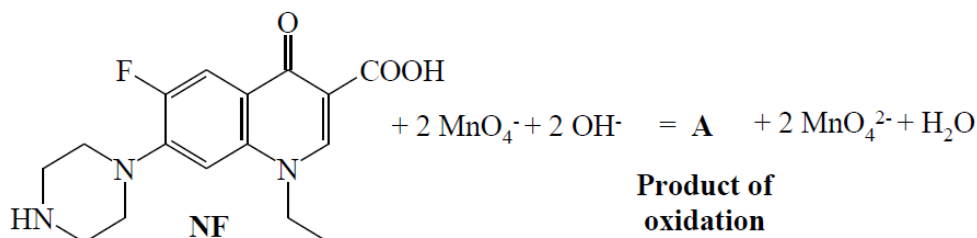
1. 위 과정에서 톨루엔의 역할은 무엇인가?
2. 반응 메커니즘을 쓰시오.
3. ^{18}O 라벨이 된 에틸 알코올과 ^{18}O 라벨이 된 *tert*-부틸 알코올이 라벨이 되지 않은 에틸 알코올 대신 반응에 사용된다고 가정하자. 라벨이 된 알코올이 반응이 다 진행되었을 때 어느 화합물이 ^{18}O 원자를 지니고 있겠는가? 증명하시오.

문제 33. 염기성 매질에서 과망가니즈산 음이온에 의한 Norfloxacin 산화

반응의 반응속도론적 연구

Norfloxacin [1-ethyl-6-fluoro-4-oxo-7-(1-piperazinyl)-3-quinoline carboxylic acid]은 수많은 그람양성(gram-positive)과 그람음성(gram-negative) 박테리아에 대항하는 고효율 동도를 가진 넓은 영역의 합성 fluoroquinolone 항박테리아제이다. 계속 증가하는 투약의 결과로 fluoroquinolone들이 하수(waste water)를 통해 환경으로 유입된다. 이들 물질은 주로 약에 저항하는 박테리아를 발생시키면서 약간의 농도만 있어도 수중 생물에게 심각한 해를 끼칠 수 있다. 물에서 fluoroquinolone들의 변환을 이끄는 진보된 산화 과정 개발은 현대 화학에서 중요한 일이다.

최근에 Norfloxacin(NF)가 염기성 매질에서 다음과 같은 반응에 따라 과망가니즈산 포타슘에 의해 산화될 수 있음이 밝혀졌다.



질량작용의 법칙에 따르면 반응속도는 다음과 같다:

$$r = k[\text{NF}]^{v_1}[\text{MnO}_4^-]^{v_2}[\text{OH}^-]^{v_3}$$

이 때 $[\text{NF}]$, $[\text{MnO}_4^-]$, $[\text{OH}^-]$ 는 각각 Norfloxacin, 과망가니즈산 이온과 수산화 이온의 농도이고, v_1 , v_2 , v_3 는 관련 시약(reagent)에 대한 반응차수이다.

이 실험에서 여러분들은 과망가니즈산 이온의 최대 흡광도 파장인 525 nm에서 광도계로 반응이 진행됨에 따라 시약과 관련한 반응 차수를 결정할 것이다.

시약:

- 과망가니즈산 포타슘
- 수산화 소듐
- 과염소산 소듐
- Norfloxacin

물질	이름	상태	GHS Hazard Statement
KMnO ₄	과망가니즈산 포타슘	수용액	H272, H302, H400,H410
NaOH	수산화 소듐	수용액	H314
NaClO ₄	과염소산 소듐	수용액	H271
C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃	Norfloxacin	수용액	분류되지 않음

실험기구와 유리초자:

- 분석 저울 ($\pm 0.0001\text{g}$)
- 항온 셀 홀더(cell holder)가 갖춰진 가시광선 분광계 (또는 525nm에 고정된 파장을 가진 광도계)
- 3.5cm의 광경로를 가진 분광계 셀 (여러분은 다른 광경로 길이를 가진 셀을 사용할 경우 시약의 농도를 재계산해야 한다.)

- 셀 표면을 닦을 티슈
- 온도조절 장치(thermostat)
- Microsoft Excel 소프트웨어가 구비된 PC(또는 다른 계산 장치) (영문판)
- 부피 플라스크, 100mL (4개)
- 눈금 실린더, 100mL
- 부피 피펫, 1, 2, 5, 10mL
- 피펫 필러(pipette filler)
- 스패츨라(spatula)

실험 방법

A. 저장 용액 준비

실험 방법을 끝까지 읽고 반응 혼합물 분석을 쉽게 수행하기 위한 과망가니즈산 포타슘, 수산화 소듐, 과염소산 소듐, Norfloxacin 저장 용액의 농도를 계산하라. 표준 방법에 따라 부피 플라스크에 과망가니즈산 포타슘, 수산화 소듐, 과염소산 소듐 저장 용액을 준비한다. Norfloxacin은 중성 pH 값에서 물에 대한 용해도가 매우 낮아 소량(약 6mL)의 0.3M 알칼리(부피 플라스크에 들어 있는)에 처음 용해시킨 다음 요구되는 농도를 맞추기 위해 물을 더한다. 반응 혼합물을 준비할 때 Norfloxacin 용액과 함께 넣는 알칼리의 양을 설명하는 것을 잊지 말아라. 뚜껑으로 저장 용액이 포함된 플라스크를 막고, 이들을 미리 25°C로 조절된 온도조정 장치에 놓아두어라.

주의: Norfluoxacin은 순수 시약으로 시판되고 있다. 또한 제약업계에서 재료로써 사용될 수 있다. 후자의 경우에 Norfloxacin이 과망가니즈산 포타슘에 의해 산화될 때 다른

내용물들이 Norfloxacin과 간섭하지 않는지 확인하는 것이 필요하다.

B. 실험에서의 일반적인 디자인

실험 작업은 아래 표에 제시된 바와 같이 세 부분으로 구성된다.

- 1부: 다른 시약들의 농도는 고정되어 있고, KMnO_4 농도는 다양하다.(1-5줄)
- 2부: 다른 시약들의 농도는 고정되어 있고, Norfloxacin(NF) 농도는 다양하다.(6-10줄)
- 3부: 다른 시약들의 농도는 고정되어 있고, NaOH 농도는 다양하다.(11-16줄)

	$[\text{MnO}_4^-] \cdot 10^4 \text{ M}$	$[\text{NF}] \cdot 10^3 \text{ M}$	$[\text{OH}^-] \cdot 10^2 \text{ M}$	$[\text{ClO}_4^-] \cdot 10^2 \text{ M}$	k_{obs}
1	0.4	1.0	5.0	5.0	
2	0.8	1.0	5.0	5.0	
3	1.0	1.0	5.0	5.0	
4	2.0	1.0	5.0	5.0	
5	4.0	1.0	5.0	5.0	
6	1.0	0.8	5.0	5.0	
7	1.0	1.0	5.0	5.0	
8	1.0	4.0	5.0	5.0	
9	1.0	6.0	5.0	5.0	
10	1.0	8.0	5.0	5.0	
11	1.0	1.0	1.0	5.0	
12	1.0	1.0	2.0	5.0	
13	1.0	1.0	5.0	5.0	
14	1.0	1.0	6.0	5.0	
15	1.0	1.0	8.0	5.0	
16	1.0	1.0	10.0	5.0	

C. 반응 차수 결정

1) 온도조절 장치의 온도를 25°C 로 조절한다.

2) 온도조절 장치에 저장 용액이 든 플라스크들을 놓아두어 용액이 원하는 온도에 도달하도록 한다. 온도계로 플라스크 내부의 온도를 가끔 확인한다. 다음 플라스크에 온도계를 넣기 전에 항상 물로 온도계를 세심하게 닦아라.

3) 용액의 온도가 25°C로 준비되면, 분광계 셀을 사용하여 표의 관련된 줄에 표시된 KMnO_4 , NaOH , NaClO_4 를 포함하는 혼합물을 준비하라. Norfloxacin 용액을 마지막에 넣고(이것을 넣으면 반응이 시작됨에 유의하라) 셀을 온도조절된 셀 홀더에 정확하게 넣어라.

주의: 온도조절된 셀 홀더가 없으면 온도 변화가 반응속도론적 연구의 결과에 약간 영향을 미친다는 것을 감안하고 상온에서 실험을 수행하라.

4) 525nm의 파장에서 곧바로 흡광도를 기록하기 시작하라. 흡광도가 일정하게 유지될 때까지(A_∞) 측정을 계속하라.

5) 시간에 따르는 $\log(A_t - A_\infty)$ 의존도로 얻은 데이터를 그려라. (A_t 는 시간 t 에서의 반응 혼합물 흡광도이다.)

6) 충분한 물로 셀을 세심하게 씻고, 셀을 말린 다음 깨끗한 티슈로 셀 벽을 닦아라.

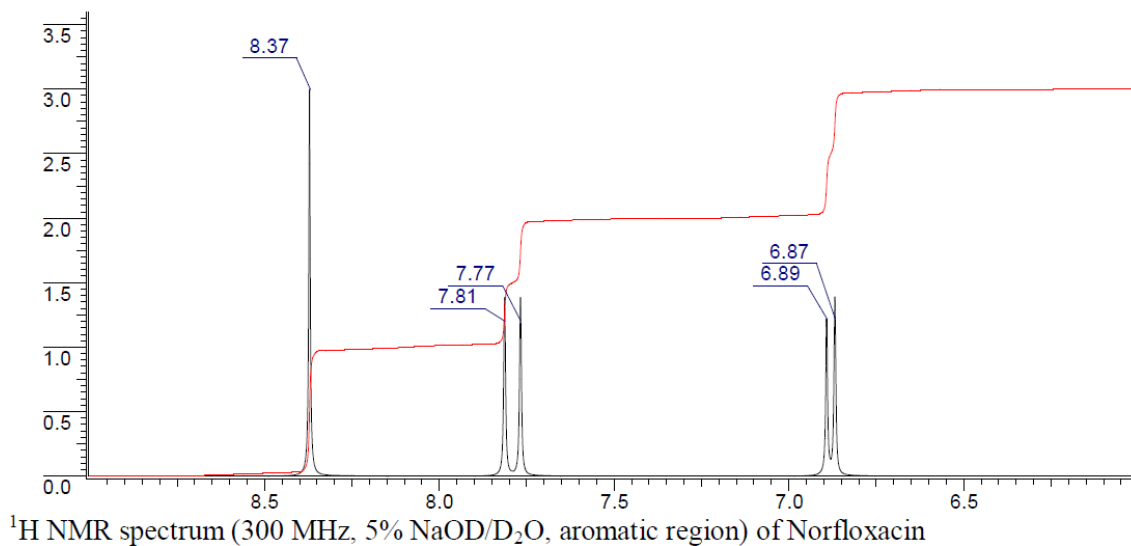
7) 그래프의 초기 직선 부분을 사용하여 Norfloxacin 산화에 대한 관측된 속도 상수를 계산하라. 표에 값들을 적어라.

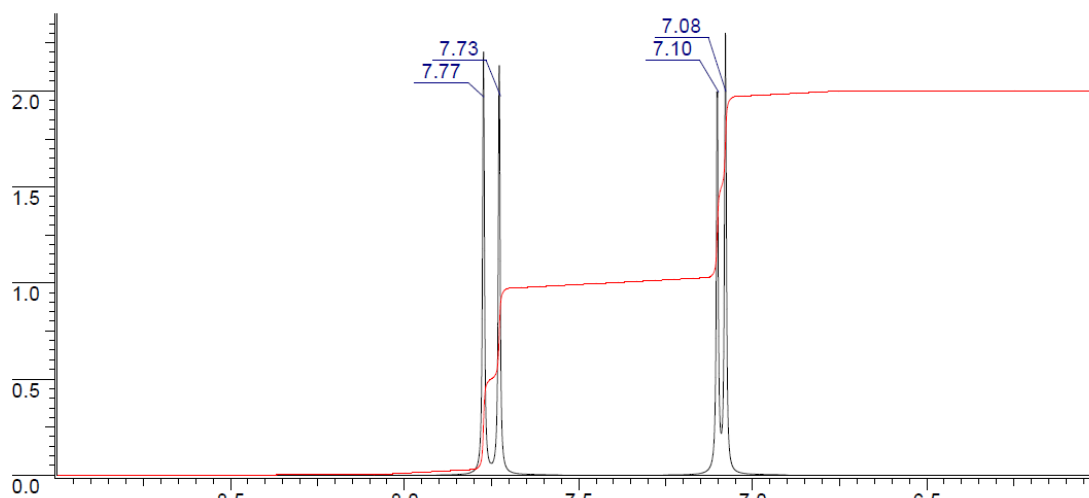
8) 표의 모든 줄에 대하여 3) - 7) 단계를 반복하라.

D. 질문과 데이터 분석

1a. 아래 주어진 데이터에 기초하여 산화 생성물 A의 구조를 제안하라.

- 생성물 A의 질량분석 스펙트럼은 $m/z = 335, 321, 64$ 의 피크들을 갖는다.
- Norfloxacin과 생성물 A의 NMR 스펙트럼(방향족 영역)은 다음과 같다:





^1H NMR spectrum (300 MHz, 5% NaOD/D₂O, aromatic region) of the product **A**.

- 1b. 방향족 영역에서 Norfloxacin의 ^1H NMR 스펙트럼 패턴을 설명하라.

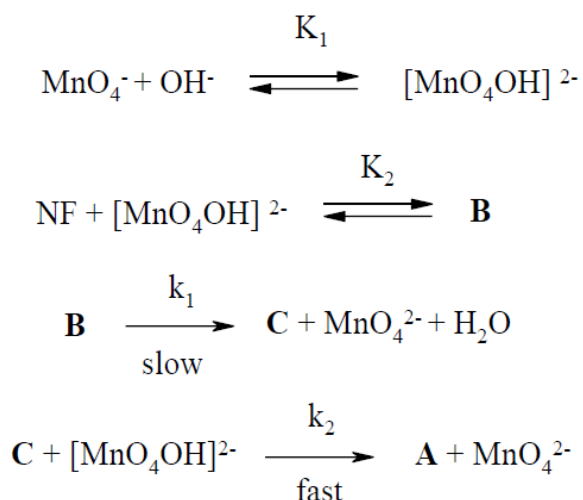
2. 시약에 대한 반응 차수 결정을 위한 좌표를 제안하라.

3. k_{obs} 의 관찰 값과 혼합물의 조성을 사용하여 필요한 그래프들을 그리고, 과망가니즈산 이온, Norfloxacin 및 알칼리에 대한 반응 차수를 결정하라.

주의: 여러분은 Microsoft Excel의 영어판을 사용하여 이들 값을 채워야 한다.

4. 과망가니즈산 이온에 의한 Norfloxacin 산화 반응의 속도를 계산하는 식을 써라.

알칼리성 망가니즈(VII)에 의한 Norfloxacin 산화 메커니즘이 아래 주어져 있다. (**B**와 **C**는 과정 중의 중간체들이다.)



5a. **B**와 **C**의 구조를 제안하라. **C**가 라디칼임에 유의하라.

5b. 위의 그림에 따라 과망가니즈산 이온에 의한 Norfoxacin 산화반응의 속도에 대한 식을 제안하라.

문제 34. 불균등화 반응의 반응 속도에 대한 온도 의존성

자체촉매(autocatalytic) 반응은 반응물 중에서 적어도 하나가 생성물이기도 한 화학 공정이다. 자체촉매 반응의 속도식은 기본적으로 비직선형이다. 과망가니즈산 이온에 의한 옥살산 산화 반응은 이러한 반응의 유명한 예 중 하나이다. 반응계에 망가니즈(II) 이온이 없을 때에는 초기에 반응이 느리게 일어난다. 그렇지만 생성물이 반응의 자체촉매로 작용하므로 특정 순간에 속도는 점차적으로 증가한다. MnSO_4 결정 소량을 첨가하면 자주색 과망가니즈산 음이온의 환원이 회색빛-갈색 착이온 **A**를 형성하면서 크게 촉

진된다. 이 착이온은 물에서 극도로 낮은 안정성을 나타내어 실제로 불균등화 반응을 통한 즉각적인 분해로 무색 생성물을 내기 시작한다.

불균등화 반응의 진행은 trioxalomaganesate 이온의 최대 흡광도에 해당하는 405nm의 파장에서 분광학적으로 추적할 수 있다. 과망가니즈산 포타슘이 정량적으로 빠르게 반응에서 소비되며 반응 혼합물에서 발견되는 모든 나머지 물질들이 색이 없기 때문에, 흡광도(A)의 측정값은 Beer-Lambert-Bouguer 법칙에 따라 착이온 농도(c)에 비례한다:

$$A = \epsilon cl$$

이 때, ϵ 는 몰흡광계수이고 l 은 광경로 길이이다.

시약:

- 과망가니즈산 포타슘
- 황산 망가니즈(II)
- 옥살산

물질	이름	상태	GHS Hazard Statement
KMnO ₄	과망가니즈산 포타슘	수용액	H272, H302, H400,H410
MnSO ₄	황산 망가니즈(II)	수용액	H373, H411
C ₂ H ₂ O ₄	옥살산	수용액	H314, H318

실험기구와 유리초자:

- 분석 저울 ($\pm 0.0001g$)

- 향온 셀 홀더(cell holder)가 갖춰진 가시광선 분광계 (또는 405nm에 고정된 파장을 가진 광도계)
- 분광계 셀
- 셀 표면을 닦을 티슈
- 온도조절 장치(thermostat)
- 온도계
- Microsoft Excel 소프트웨어가 구비된 PC(또는 다른 계산 장치) (영문판)
- 잘 맞는 뚜껑이 있는 부피 플라스크, 100mL (4개)
- 눈금 실린더, 100mL
- 부피 피펫, 5, 10mL
- 피펫 필러(pipette filler)
- 스패츨라(spatula)

실험 방법

A. 저장 용액 준비

실험 방법을 끝까지 읽고 반응 혼합물 분석을 쉽게 수행하기 위한 과망가니즈산 포타슘, 황산 망가니즈(II), 옥살산 저장 용액의 농도를 계산하라. 표준 방법에 따라 부피 플라스크에 과망가니즈산 포타슘, 황산 망가니즈(II), 옥살산 저장 용액을 준비한다.

B. 실험에서의 일반적인 디자인

반응은 5개의 다른 온도에서 진행되는데, 항상 같은 농도의 시약들을 사용한다.(0.012M

황산 망가니즈(II), 0.085M 옥살산, 0.002M 과망가니즈산 포타슘) 불균등화 반응 과정은 착이온 농도의 감소를 감지하면서, 항상 405nm의 파장에서 분광학적으로 추적한다. 반응들은 우선 20 - 25°C 사이의 온도에서 수행된다. 새로운 조건으로 변화시킬 때, 온도는 항상 약 10°C씩 증가시킨다. 실험한 실제 온도는 신중하게 고정하라. 이는 실험 데이터를 분석할 때 신뢰할 만한 결과를 얻기 위해서 중요하다.

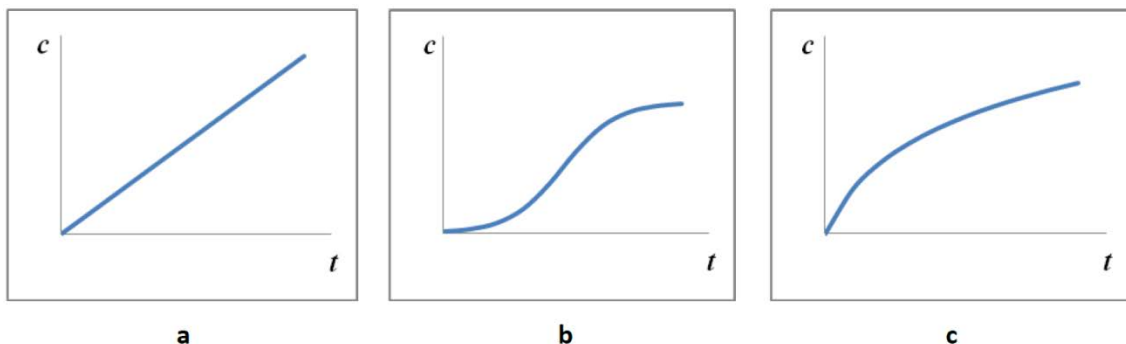
C. 반응 속도의 온도 의존성 결정

- 1) 필요한 농도의 MnSO_4 와 옥살산이 포함된 혼합물을 부피 플라스크에 준비하라.
- 2) 온도조절 장치의 셀 단위의 온도를 맞춰서 요구되는 온도로 온도조절 장치를 갖춰라. 반응 혼합물과 과망가니즈산 포타슘 저장 용액이 들어 있는 플라스크를 온도조절 장치에 놓고 혼합물과 용액이 요구되는 온도에 도달하게 하라. 온도계로 가끔 플라스크 내부의 온도를 확인하라. 반드시 온도계는 다음 플라스크에 넣기 전에 세심하게 씻어라.
- 3) 온도가 맞춰지면 필요한 과망가니즈산 포타슘 저장 용액을 넣고 2-3초간 잘 섞어라. 혼합물을 광도계 셀에 정확하게 옮기고 셀을 셀 홀더에 놓고 즉시 흡광도를 기록하기 시작하라.

주의: 온도조절된 셀 홀더가 바람직하지만, 반응이 짧은 시간 안에 완결되므로 생략할 수 있다. 결과적으로 온도 변화는 반응속도론적 연구 결과에서 단지 약간의 영향만 줄 것이다.
- 4) 반응 혼합물이 무색이 될 때까지 흡광도 기록을 계속하라.
- 5) 충분한 물로 셀을 세심하게 씻고, 셀을 말리고, 깨끗한 티슈로 벽을 닦아라.
- 6) 다른 4개의 온도에 대해서도 단계 2) - 5)를 반복하라.

D. 질문과 데이터 분석

- 자체촉매 반응에 해당하는 그래프를 골라라. (c 는 생성물 농도이고 t 는 시간이다.)



- 이온 **A**의 전하가 -3 이고, 망가니즈를 17.22% 포함하고 있을 때, 이온 **A**의 화학식을 제안하라.
- A**의 형성에 대한 반응식을 써라.
- A**의 불균등화 반응에 대한 반응식을 써라.
- 그래프를 통해서 1차와 2차 반응차수 좌표를 검토하여 이들 중 어느 것이 가장 잘 맞는지 골라 일반적인 반응 차수를 결정하라.
- 실험한 각각의 온도에 대하여 i. 2에서 선택한 좌표에 그래프를 그리고 속도상수값을 결정하라. **힌트:** 그래프의 초기 부분을 사용하라.

7. 불균등화 반응의 활성화 에너지를 계산하라.

주의: 여러분은 Microsoft Excel의 영어판을 사용하여 ii. 5-7을 채워야 한다.