

**시험지 읽기:** 시험 시작 전에 15 분간 시험지를 읽을 시간이 주어진다. 이 시간 동안 시험지에 쓰거나 계산하면 실격이니, **절대로 적거나 계산하지 마라.** 번역이 불분명한 경우 이 시험의 공식 영문판을 요청하여 볼 수 있다.

# 이론 시험

"화학으로 세상을 연결하기"

49 회 국제 화학올림피아드

나콘파툼, 태국



## 유의 사항

- **쪽수:** 이론 시험지는 54 쪽이고 총 11 문제이다.
- **시험지 읽기:** 시험 시작 전에 15 분간 시험지를 읽을 시간이 주어진다. 이 시간 동안 시험지에 쓰거나 계산하면 실격이니, 절대로 적거나 계산하지 마라. 번역이 불분명한 경우 이 시험의 공식 영문판을 요청하여 볼 수 있다.
- **시험 시간:** 시험 시간은 5 시간이다.
- **시작/종료:** “Start” 하면 바로 시작하고, “Stop” 하면 즉시 끝내야 한다.
  - “Stop” 명령 이후 1 분이 지나도 끝내지 않으면 이론 시험은 0 점 처리된다.
  - “Stop” 명령이 나오면 시험지를 봉투에 넣고 자리에서 기다려라. 감독관이 시험지를 걷어갈 것이다.
- **답안지:** 모든 결과와 답은 답안지의 지정된 부분에 명확하게 써야 한다. 펜으로 쓴 답안만 채점한다.
  - 제공된 펜만을 사용하라.
  - 연습장으로 시험지 뒷장을 사용해도 된다. 그러나 뒷장에 적은 것은 채점하지 않는다.
- **계산기:** 계산할 때에는 49 회 IChO 에서 제공한 계산기만을 사용하라.
- **도움 요청:** 도움이 필요하면 (예: 간식이나 화장실) 책상에 있는 오렌지색 IChO 깃발을 흔들어라.

## 목차

문제번호	제목	쪽	총점(%)
1	불균일촉매를 이용한 프로핀의 생산	5	6%
2	동적 동위원소 효과와 영점 진동에너지	9	6%
3	화학반응의 열역학	15	6%
4	전기화학	19	5%
5	토양의 인산 이온과 규산 이온	25	5%
6	철	30	6%
7	화학 구조 퍼즐	35	6%
8	실리카 표면	41	5%
9	모르는 화합물을 밝혀라	45	6%
10	알칼로이드의 전합성	48	7%
11	비틀림과 카이랄성	53	2%

# 문제 1

전체점수의 6%

문제 1 (6%)	A			B	C	총합
	A1	A2	A3			
배점	4	1	2	7	6	20
점수						

## 문제 1: 불균일촉매(heterogeneous catalysts)를 이용한 프로핀(propene)의 생산

프로핀(propene) 즉, 프로필렌(propylene)은 태국과 세계 석유화학 산업에서 가장 중요한 화합물 중의 하나이다. 프로핀은 폴리프로필렌(PP)의 주 원료이다.

### Part A.

프로핀(propene)은 프로페인(propane)을 불균일촉매 하에서 직접 탈수소화(direct dehydrogenation)하면 만들어진다. 그러나, 이 반응은 반응 자체를 놓고 보면 경제성이 없다. 아래 각 문제에 그 이유가 나타난다.

추가정보:  $H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) = 1.77H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$ ,  $H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H}) = 1.05H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H})$ ,  $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) = 1.19H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$ . 이 때,  $H_{\text{bond}}$  는 각 화학결합의 평균 결합엔탈피이다.

**1-A1)** 프로페인(propane) 직접 탈수소화 반응의 엔탈피 변화는 얼마인가? 계산과정을 쓰고, 답을  $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$ 의 배수로 표시하라.

계산:

1-A2) 정해진 온도에서 반응기의 압력을 높여 생성 프로핀의 양을 증가시키기는 어렵다. 이를 가장 잘 설명하는 법칙 또는 원리는? 아래 보기의 원 안에 하나만 "✓" 마크를 하여 답을 표시하라.

- 보일의 법칙
- 샤를의 법칙
- 달턴의 법칙
- 라울의 법칙
- 르 샤틀리에의 원리

1-A3) 초기에 평형상태인 계가 있다. 1-A1 문제와 같은 프로페인(propane) 직접 탈수소화 반응에 대해, 반응 온도가 초기 온도보다 더 낮거나 더 높을 때, 열역학적 함수들의 부호는 무엇인가? 맞는 답에 모두 "✓" 표시를 하라.

- |                       | $\Delta H$     | $\Delta S$ | $\Delta G$ | $T^*$ |
|-----------------------|----------------|------------|------------|-------|
| <input type="radio"/> | -              | +          | +          | 더 낮음  |
| <input type="radio"/> | -              | +          | -          | 더 높음  |
| <input type="radio"/> | -              | -          | +          | 더 낮음  |
| <input type="radio"/> | -              | -          | -          | 더 높음  |
| <input type="radio"/> | +              | +          | +          | 더 낮음  |
| <input type="radio"/> | +              | +          | -          | 더 높음  |
| <input type="radio"/> | +              | -          | +          | 더 낮음  |
| <input type="radio"/> | +              | -          | -          | 더 높음  |
| <input type="radio"/> | 위 보기 중에 답이 없음. |            |            |       |

\* 초기 온도 기준, 기체들의 부분압력은 변화 없음.

**Part B.**

프로핀(propene)을 대량 합성하는 다른 방법은, 산소 기체 하에서 산화바나듐 (vanadium oxide) 같은 고체 촉매를 이용하는 산화성 탈수소화 (oxidative dehydrogenation) (ODH)이다. 이 반응은 아직 연구가 진행 중이지만, 앞으로 기존의 직접 탈수소화 방법을 대체할 가능성이 높다

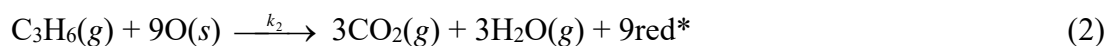
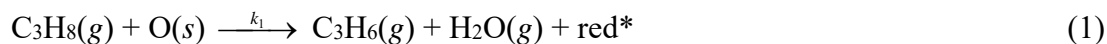
1-B) 반응에서 프로페인이 없어지는 전체 반응속도는  $r_{C_3H_8} = \frac{I}{\left( \frac{p^o}{k_{red} p_{C_3H_8}} + \frac{p^o}{k_{ox} p_{O_2}} \right)}$  이다.

이 때,  $k_{red}$  와  $k_{ox}$  는 각각 프로페인에 의한 촉매의 환원과 산소에 의한 촉매의 산화에 대한 반응속도상수이며,  $p^o$  는 표준압력 1 bar 이다. 실험에 의하면, 촉매의 산화는 프로페인에 의한 촉매의 환원보다 100,000 배 빠르다. 실험적인 반응속도는 600K 에서  $r_{C_3H_8} = k_{obs} \frac{p_{C_3H_8}}{p^o}$  이다. 이 때,  $k_{obs}$  는 관찰된 반응속도상수로 0.062 mol s<sup>-1</sup> 이다. 촉매가 들어 있는 반응기 안으로, 1 bar 의 프로페인+산소 혼합기체를 연속적으로 흘려 준다고 하자. 이 혼합기체에서 프로페인의 부분압력이 0.10 bar 일 때, 촉매의 환원 및 산화 속도상수인  $k_{red}$  와  $k_{ox}$  값을 각각 결정하라. 프로핀의 부분압력은 무시한다.

계산:

## Part C.

금속산화물 촉매의 표면에 있는 산소 원자는 산화성탈수소화(ODH) 반응의 활성자리로 작용한다. 촉매의 활성자리 산소원자를  $O(s)$  로, 활성자리 중 환원된 자리(reduced site)를  $red^*$ 로 표시하자. 다음은 ODH 촉매 반응의 반응 메커니즘이다.



$\beta = \frac{\text{환원된 자리수}}{\text{전체 활성 자리수}}$  라고 할 때, 모여 있는 산소들이 한 흡착자리처럼 작용하기도 해서, 관찰된 위 세 step 의 반응속도식은 아래와 같다고 한다.

$$r_1 = k_1 p_{C_3H_8} (1 - \beta),$$

$$r_2 = k_2 p_{C_3H_6} (1 - \beta),$$

$$r_3 = k_3 p_{O_2} \beta.$$

1-C) 활성자리 산소 원자 수가 언제나 일정하게 유지되고 있다면, 위 반응속도식을 이용하여,  $\beta$ 를  $k_1, k_2, k_3, p_{C_3H_8}, p_{C_3H_6}, p_{O_2}$  의 식으로 표시하라.

계산:



## 문제 2

전체 점수의 6%

문제 2 (6%)	A								총합
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	
배점	2	2	7	3	3	1	5	1	24
점수									

### 문제 2: 동적 동위원소 효과 (KIE)와 영점 진동에너지 (ZPE)

#### ZPE 와 KIE 계산

동적 동위원소 효과(kinetic isotope effect) (KIE)란, 어떤 원자가 동위원소로 대체 되었을 때 질량 변화에 의해 발생하는 반응 속도상수 변화 현상이다. KIE 는 반응에서 수소와의 화학 결합이 끊어지는지 확인하는데 이용되기도 한다. C-H 와 C-D (이 때, D =  $^2\text{H}$ ) 결합이 활성화되는 속도 차이를 알아보기 위해 조화진동자 (harmonic oscillator) 모델이 자주 사용된다.

진동 주파수( $\nu$ )는 아래와 같은 조화진동자 모델로 표시된다

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad \text{여기서 } k \text{ 는 힘상수, } \mu \text{ 는 환산질량이다.}$$

분자의 진동 에너지는 아래와 같은 식으로 표시된다.

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu,$$

여기서  $n$  은 진동양자수로 0, 1, 2 ... 의 값을 갖는다. 최소 진동 에너지 준위 ( $n=0$  일 때의  $E_n$ )를 **영점 진동에너지 (zero-point vibrational energy) (ZPE)**라고 부른다.

**2-A1)** C-H 와 C-D 의 환산질량  $\mu_{CH}$  와  $\mu_{CD}$  를 원자질량단위(amu)로 각각 구하라. 중수소의 질량은 수소 질량의 두 배로 가정한다.

계산:

[문제 2-A1 에서  $\mu_{CH}$  와  $\mu_{CD}$  를 구하지 못했다면, 이후 문제에서  $\mu_{CH} = 1.008$  와  $\mu_{CD} = 2.016$  를 사용할 것. 이 값들은 참값과 다를 수 있음.]

2-A2) C-H 와 C-D 신축진동의 힘상수( $k$ )가 같고, C-H 신축진동 주파수(wavenumber)가  $2900\text{ cm}^{-1}$  일 때, C-D 신축진동 주파수를  $\text{cm}^{-1}$  단위로 구하라.

계산:

2-A3) 2-A2 문제에서 구한 C-H 와 C-D 신축진동 주파수를 이용하여, C-H 와 C-D 신축진동의 영점 진동에너지(ZPE)를  $\text{kJ mol}^{-1}$  단위로 구하라.

계산:

[문제 2-A3 에서 ZPE 값을 구하지 못했다면, 이후 문제에서  $ZPE_{CH} = 7.23 \text{ kJ/mol}$  과  $ZPE_{CD} = 2.15 \text{ kJ/mol}$  를 사용할 것. 이 값들은 참값과 다를 수 있음.]

### 동적 동위원소 효과 (KIE)

수소를 가진 화합물의 수소를 중수소로 치환하면 영점 진동에너지가 바뀔에 따라 반응 속도가 달라질 것이다.

C-H 와 C-D 결합이 끊어지는(bond dissociation) 반응에 있어 전이상태 (transition state) 및 끊어진 상태의 에너지가 모두 같다고 하자. 이 경우, 동위원소 효과는 C-H 와 C-D 결합의 영점 진동에너지(ZPE) 차이에 의해서만 생기는 것이다.

2-A4) C-D 와 C-H 결합의 해리에너지(bond dissociation energy) (BDE) 차이, 즉,  
 $BDE_{CD} - BDE_{CH}$  를  $\text{kJ mol}^{-1}$  단위로 구하라.

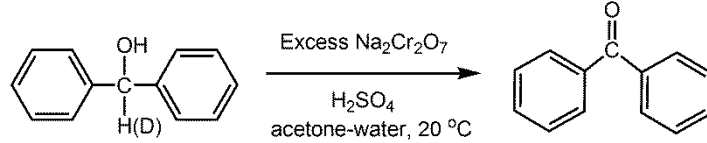
계산:

2-A5) C-H 와 C-D 결합을 끊는데 필요한 활성화에너지( $E_a$ )가 결합해리에너지와 같고,  
C-H 와 C-D 결합 끊기 반응의 아레니우스 인자(A)도 같다면,  $25\text{ }^\circ\text{C}$  에서 C-H 와 C-D  
결합 끊기 반응의 속도상수비( $k_{CH}/k_{CD}$ )를 구하라.

계산:

**KIE 를 이용한 반응 메커니즘 연구**

과량의 크롬산(chromic acid) 조건 하에서, 중수소 치환 유무에 따른 다이페닐메탄올 (diphenylmethanol)의 산화 반응을 연구하였다.



**2-A6)** 중수소가 없는 디페닐메탄올과 중수소로 치환된 디페닐메탄올의 초기농도를  $C_0$ ,  $t$  초 후의 농도를  $C_t$  라고 하자. 아래 그래프(그림 2a 와 그림 2b)로부터 일차(first-order)인 두 반응의 반응속도상수를 결정할 수 있다.

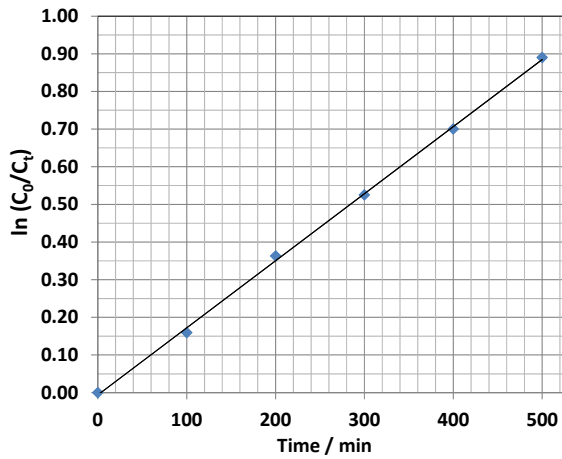


그림 2a

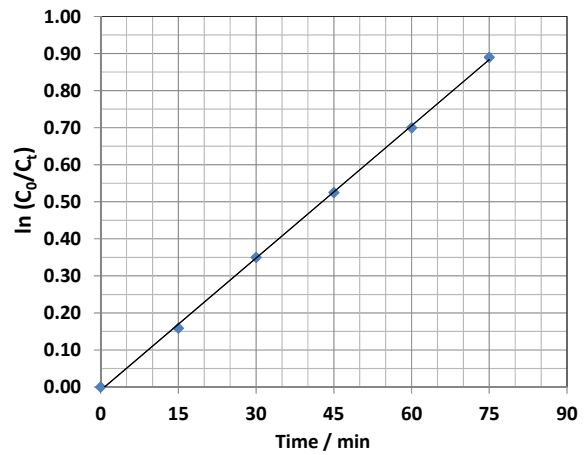


그림 2b

둘 중 어느 것이 중수소가 없는 디페닐메탄올의 산화 반응이고, 어느 것이 중수소로 치환된 디페닐메탄올의 산화 반응인가? “✓” 로 표시하라.

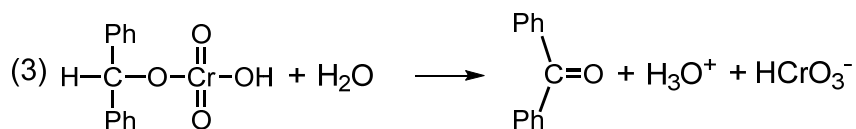
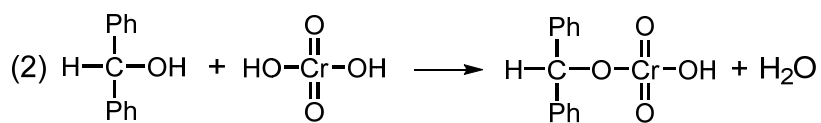
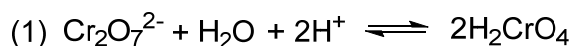
중수소가 없는 디페닐메탄올의 산화 반응:  그림 2a  그림 2b

중수소로 치환된 디페닐메탄올의 산화 반응:  그림 2a  그림 2b

2-A7) 2-A6 문제의 그래프로부터  $k_{CH}$  와  $k_{CD}$  (단위:  $\text{min}^{-1}$ )를 결정하고, 두 반응의 속도상수비  $k_{CH}/k_{CD}$  를 결정하라.

계산:

2-A8) 이 반응의 메커니즘은 아래와 같다.



2-A6)과 2-A7) 문제의 정보를 참고하여, 속도결정단계(rate determining step)를 결정하라. 아래 보기에 하나만 “✓” 로 표시하라.

- Step (1)
- Step (2)
- Step (3)

### 문제 3

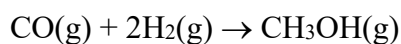
전체 점수의 6%

문제 3 (6%)	A			B	총합
	A1	A2	A3		
배점	7	3	8	6	24
점수					

#### 문제 3: 화학반응의 열역학

##### Part A.

공업적으로 메탄올은 산화금속 촉매 하에서 일산화탄소와 수소를 반응시켜 만든다.



1 bar, 298 K 에서 세 기체의 표준생성엔탈피( $\Delta H_f^\circ$ )와 절대엔트로피( $S^\circ$ )는 다음 표와 같다.

기체	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
CO(g)	-111	198
H <sub>2</sub> (g)	0	131
CH <sub>3</sub> OH(g)	-201	240

3-A1) 298 K 에서 위 메탄올 합성 반응의  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $K_p$  를 계산하라.

계산:

$$\Delta H^\circ = \underline{\hspace{2cm}} \quad kJ$$

$$\Delta S^\circ = \underline{\hspace{2cm}} \quad J K^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = \underline{\hspace{2cm}} \quad kJ$$

$$K_p = \underline{\hspace{2cm}}.$$

[문제 3-A1 에서 298 K 의  $K_p$  값을 구하지 못했다면, 이후  $K_p = 9 \times 10^5$  를 사용할 것.]

3-A2) 반응기의 온도가 600 K 일 때, 이 온도에서의  $K_p$  값을 계산하라. 단,  $\Delta H^\circ$  와  $\Delta S^\circ$  는 온도에 무관하다고 가정한다.

계산:

$$K_p = \underline{\hspace{10em}}.$$

[문제 3-A2 에서 600 K 의  $K_p$  값을 구하지 못했다면, 이후  $K_p = 1.0 \times 10^{-2}$  를 사용할 것.]



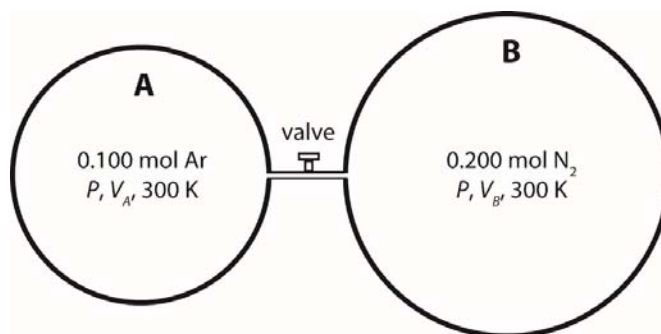
3-A3) 공업적인 메탄올의 생산은, 1 몰의 CO에 대해 2.00 몰의 H<sub>2</sub> 비율로 두 기체를 함께 반응기 안으로 흘러 줌으로써 진행된다. 반응기 밖으로 나오는 기체에서 메탄올의 몰 비(mole fraction)는 0.18로 관찰되었다. 반응기 온도 600 K에서 반응이 평형에 도달했다고 하면, 반응기 내의 전체 압력은 얼마인가?

계산:

전체 압력= \_\_\_\_\_ bar.

**Part B.**

**3-B)** 아래 그림과 같이 300 K 에서 밸브로 분리된 두 닫힌 계를 생각해 보자. 밸브의 부피는 무시한다. 용기 A와 B의 압력은 P 로 같고, 각각 0.100 몰의 아르곤과 0.200 몰의 질소가 들어 있다. 두 용기의 부피는 각각  $V_A$ 와  $V_B$  이고, 두 기체는 이상기체처럼 거동한다.



밸브를 연 후, 평형에 도달할 때까지 둔다. 두 기체가 이상기체 혼합물이라고 가정하고, 300 K 에서 혼합 전후의 깃스에너지 변화,  $\Delta G$  를 구하라.

계산:

$$\Delta G = \text{_____} J$$

## 문제 4

전체 점수의 5%

문제 4 (5%)	A				총합
	A1	A2	A3	A4	
배점	4	1	5	6	16
점수					

### 문제 4: 전기화학

#### Part A. 갈바니 전지

30.00°C 에서 실험을 진행한다. 이 전기화학 전지의 한쪽 전극은 수소반쪽전지  $[\text{Pt}(s) | \text{H}_2(g) | \text{H}^+(aq)]$  이다. 수소반쪽전지는 수소기체 압력 하의 완충 용액(buffer solution)에 백금(Pt) 전극을 담근 것이다. 이 수소반쪽전지와 연결된 다른 반쪽전지는, 농도를 모르는  $\text{M}^{2+}(aq)$  용액에 금속(M)을 담근 것이다. 두 반쪽전지는 그림 1 과 같이 염다리로 연결되었다.

참고: 표준환원전위는 표 1 에 주어져 있다.

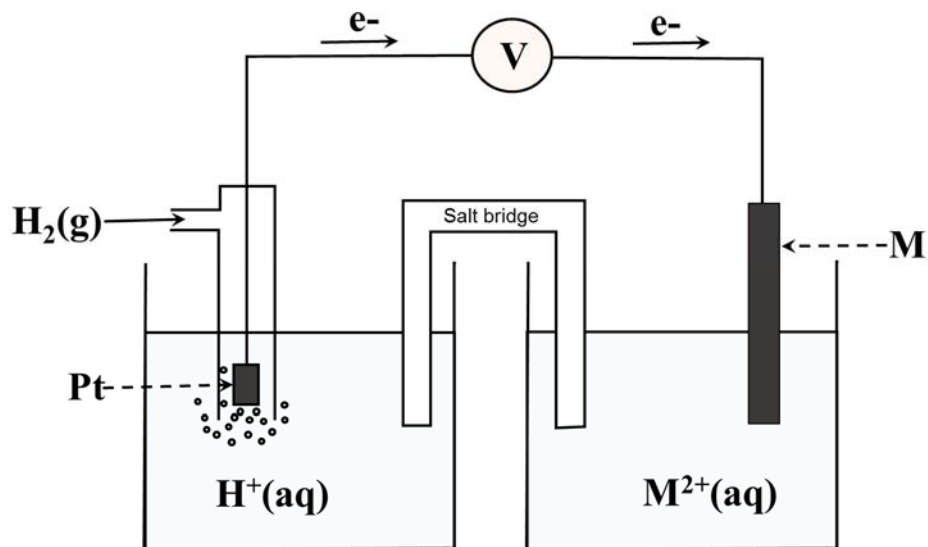


그림 1. 갈바니 전지의 모식도

표 1. 표준환원전위 (Standard reduction potential, range 298-308 K)

Half-reaction	E (V)
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2.912
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sr}(\text{s})$	-2.899
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.868
$\text{Er}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Er}(\text{s})$	-2.000
$\text{Ti}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ti}(\text{s})$	-1.630
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1.185
$\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{V}(\text{s})$	-1.175
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.913
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.447
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.403
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.280
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.257
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.138
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.126
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.000
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.151
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0.153
$\text{Ge}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ge}(\text{s})$	+0.240
$\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.337
$\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.340
$\text{Tc}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Tc}(\text{s})$	+0.400
$\text{Ru}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ru}(\text{s})$	+0.455
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0.535
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{U}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.612
$\text{PtCl}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.755
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.770
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.797
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}(\text{l})$	+0.851
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0.920
$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt}(\text{s})$	+1.180
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.224
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.360
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1.920
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2.010

4-A1) 30.00°C 에서 전체 갈바니 전지의 반응지수(reaction quotient,  $Q$ )가  $2.18 \times 10^{-4}$  일 때, 기전력(electromotive force)은 +0.450 V 이다. 표준환원전위( $E^\circ$ )를 계산하고 금속 "M"이 어떤 원소인지 판별하라.

참고;  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

계산

표준환원전위는 \_\_\_\_\_ V  
(소수점 이하 3 자리)

그러므로, 금속 "M" 은 \_\_\_\_\_.

4-A2) 갈바니 전지에 대한 자발적 산화환원반응의 균형 화학반응식을 써라.

4-A3)  $M^{2+}(aq)$ 의 농도(그림 1의 전지)는 간접아이오딘적정법(iodometric titration)으로 측정할 수 있다.  $M^{2+}(aq)$ 용액 25.00 cm<sup>3</sup> 분취(aliquot)를 삼각플라스크에 넣고 과량의 KI를 첨가했다. 당량점까지 0.800 mol dm<sup>-3</sup> 싸이오황산 소듐(sodium thiosulfate)용액 25.05 cm<sup>3</sup>가 소모되었다. 이 적정과 관련된 모든 화학반응식을 쓰고,  $M^{2+}(aq)$ 의 농도를 계산하라.

계산

$M^{2+}(aq)$  용액 농도는 \_\_\_\_\_ mol dm<sup>-3</sup>

(소수점 이하 3 자리)

정답을 찾지 못했다면, 이후 문제들은  $M^{2+}$  농도를 0.950 mol dm<sup>-3</sup>로 가정하고 풀어라.

4-A4) 그림 1 에서 수소반쪽전지의 수소 기체의 압력이 0.360 bar 이고 백금 전극이 담긴 500 cm<sup>3</sup> 완충용액에는 0.050 mol 젖산(lactic acid, HC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>)과 0.025 mol 젖산 소듐(sodium lactate, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Na)이 녹아 있다. 이 때 갈바니 전지의 기전력은 +0.534 V 이다. 완충용액의 pH 를 계산하고, 30.00°C 에서 젖산의 산해리상수( $K_a$ )를 계산하라.

**완충용액의 pH 계산**

완충용액의 pH 는 \_\_\_\_\_.

(소수점 이하 2 자리)

정답을 찾지 못했다면, 이후 문제들은 완충용액의 pH 를 3.46 으로 가정하고 풀어라.

젖산의 산해리 상수 ( $K_a$ ) 계산

젖산의 산해리 상수는 \_\_\_\_\_.



### 문제 5

전체점수 중 5%

문제 5 (5%)	A		B	C		D	총합
	A1	A2		C1	C2		
배점	1	1	3	1	2	2	10
점수							

#### 문제 5: 토양의 인산 이온(phosphate)과 규산 이온 (silicate)

토양에서 인(phosphorus)의 분포와 이동은 일반적으로 순차적인 추출(sequential extraction)을 통해 연구된다. 염기성 반응물을 사용하여 순차적 추출로 토양의 무기 인을 분별한다. 토양 시료는 다음과 같은 과정으로 추출된 후 분석된다.

#### Part A. 인산 이온( $\text{PO}_4^{3-}$ )과 규산 이온( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) 전체 농도의 결정

5.00 g 의 토양 시료를 인과 규소 모두를 용해시키는 용액으로 처리한 후 최종부피 50.0  $\text{cm}^3$  를 만들었다. 추출물의 인산 이온과 규산 이온 전체의 농도를 분석했다. 인과 규소의 농도는 각각 5.16  $\text{mg dm}^{-3}$  와 5.35  $\text{mg dm}^{-3}$  이었다.

5-A1) 토양 1.00 g 당 함유된  $\text{PO}_4^{3-}$ 의 질량을 mg 단위로 계산하라.

**계산**

∴ 토양 1 g 은 \_\_\_\_\_mg 의  $\text{PO}_4^{3-}$ 를 함유한다. (소수점 이하 3 자리)

5-A2) 토양 1.00 g 당 함유된  $\text{SiO}_4^{4-}$  질량을 mg 단위로 계산하라.

**계산**

∴ 토양 1 g 은 \_\_\_\_\_mg 의  $\text{SiO}_4^{4-}$ 를 함유한다. (소수점 이하 3 자리)

**Part B. 산성 추출물의  $\text{PO}_4^{3-}$  농도 결정**

인산 이온은 몰리브데넘 블루법(molybdenum blue method)으로 정량할 수 있다. 1 몰의 인산 이온은 1 몰의 몰리브데넘 블루 화합물로 변환된다. 이 방법으로 산성 추출물의 인산 이온 농도를 결정한다. 흡광도(A)와 투과도(T)는 800 nm 에서 측정한다. 몰리브데넘 블루 화합물의 몰흡광계수는  $6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  이다. 모든 측정에는 1.00-cm 큐벳을 이용한다.

투과도와 흡광도는 아래와 같은 관계를 가진다.

$$T = I / I_0$$

$$A = \log (I_0 / I)$$

I 는 투과된 빛의 세기,  $I_0$  는 입사광의 세기이다.

**5-B1)** 높은 농도의 인산 이온을 함유한 시료를 분석할 때, 몰리브데넘 블루  $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  을 함유한 용액을 기준용액으로 0 점을 맞추고 맡았다. 그리고 나서 측정한 높은 농도 시료의 투과도는 0.55 였다. 이 시료 용액의 인산 이온 농도( $\text{mol dm}^{-3}$ )를 계산하라.

계산

∴ 미지 시료의 인산 이온 농도 = \_\_\_\_\_  $\text{mol dm}^{-3}$

**Part C. 염기성 추출물의  $PO_4^{3-}$ 와  $SiO_4^{4-}$  결정**

인산 이온과 규산 이온은 모두 염기성 조건에서 몰리브덴산 이온(molybdate)과 반응하여, 노란색의 몰리브도인산 이온(molybdophosphate)과 몰리브도규산 이온(molybdatosilicate)을 생성한다. 아스코르브산으로 더 환원시키면 짙은 색의 몰리브데넘 블루가 형성된다. 두 착이온들은 모두 800 nm 에서 최대 흡광도를 가진다. 타르타르산(tartaric acid)을 첨가하면 몰리브도규산 이온의 형성을 방해해, 인산 이온의 농도를 구할 때 규산 이온의 방해로 최소화할 수 있다.

여러 농도를 가진 인산 이온 표준물질들은 타르타르산을 첨가한 상태와 첨가하지 않은 상태 각각에서 검정 실험을 수행하였고, 규산 이온 표준물질들은 모두 타르타르산이 없는 상태에서 검정 실험을 수행하였다. 이 검정(calibration)을 통해 아래와 같은 직선식을 얻었다.

조건	직선식
타르타르산 첨가/무첨가일 때 인산 이온	$y = 6720 x_1$
타르타르산 무첨가일 때 규산 이온	$y = 868 x_2$

y : 800 nm 에서 흡광도

x<sub>1</sub>: 인산 이온 농도 (mol dm<sup>-3</sup>)

x<sub>2</sub>: 규산 이온 농도 (mol dm<sup>-3</sup>)

토양 추출물의 염기성 시료 (fraction)에 대하여 800 nm 에서 흡광도는, 타르타르산의 첨가/무첨가에 따라 각각 0.267 과 0.510 이었다.

**5-C1)** 염기성 토양 추출물의 인산 이온 농도를 mol dm<sup>-3</sup> 단위로 계산하라. 상응하는 인(phosphorous)의 농도를 mg dm<sup>-3</sup> 단위로 계산하라.

**계산**

$\therefore PO_4^{3-}$  농도= \_\_\_\_\_ mol dm<sup>-3</sup>

$\therefore P$  의 농도= \_\_\_\_\_ mg dm<sup>-3</sup>

(소수점 이하 2 자리)

5-C2) 염기성 토양 추출물의 규산 이온 농도를  $\text{mol dm}^{-3}$  단위로 계산하라. 상응하는 규소(silicon)의 농도를  $\text{mg dm}^{-3}$  단위로 계산하라.

계산

$$\therefore \text{SiO}_4^{4-} \text{ 농도} = \text{_____} \text{ mol dm}^{-3}$$

(소수점 이하 2 자리)

$$\therefore \text{Si 농도} = \text{_____} \text{ mg dm}^{-3}$$

(소수점 이하 2 자리)

**Part D. 인산몰리브덴산 암모늄(ammonium phosphomolybdate) 농축(preconcentration)**

인산몰리브덴산 암모늄 (ammonium phosphomolybdate,  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) 수용액  $100\text{ cm}^3$  을 유기용매  $5.0\text{ cm}^3$  으로 추출한다. 유기-물 분배계수(partition coefficient,  $K_{ow}$ )는 물층의 화합물 농도( $c_w$ )에 대한 유기층 화합물 농도( $c_o$ )의 비로 정의된다. 인산몰리브덴산 암모늄의  $K_{ow}$  는 5.0 이다. 유기층에서 인산몰리브덴산 암모늄의 몰흡광계수는  $5000\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  이다.

**5-D)** 유기층의 흡광도가 0.200 일 때, 원래 수용액에서 인(P)의 총량을 mg 단위로 계산하라. 큐벳의 광경로는 1.00 cm 이다.

계산

∴ 원래 수용액의 총 P 함유량 = \_\_\_\_\_ mg

## 문제 6

전체점수 중 6%

문제 6 (6%)	A		B			C		총합
	A1	A2	B1	B2	B3	C1	C2	
배점	3	8	4	3.5	5	2	4	29.5
점수								

### 문제 6: 철(Iron)

철(Fe)은 지구의 지각에서 4 번째로 풍부한 원소이며 5,000 년이상 인류가 사용해왔다.

#### Part A.

순수한 철은 쉽게 산화되어, 그 활용도가 떨어진다. 원소 X 는 철의 산화를 방지하는 합금을 만드는 원소 중 하나이다.

6-A1) 원소 X 에 대한 아래의 정보를 확인하라.

- (1) 첫 번째 이온화에서 양자수  $n_1 = 4 - l_1$  을 가진 전자가 제거된다.
- (2) 두 번째 이온화에서 양자수  $n_2 = 5 - l_2$  을 가진 전자가 제거된다.
- (3) X 의 원자질량(atomic mass)은 Fe 보다 작다.

원소 X 는 무엇인가?

(주기율표에서 해당 원소기호를 찾아서 쓸 것.)

6-A2) 철과 원소 X는 모두 체심입방구조(body centered cubic structure)를 가진다. 철 원자를 단단한 구(sphere)로 가정하면, 단위세포(unit cell) 안에서 철 원자들이 차지하는 부피는  $1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$  이다. 원소 X의 단위세포의 부피는  $0.0252 \text{ nm}^3$  이다. 완벽한 치환형 합금은 보통  $\Delta R = \left( \frac{|R_X - R_{Fe}|}{R_{Fe}} \right) \times 100$  값이 15 %이하일 때 만들어진다.  $R_X$ 와  $R_{Fe}$ 는 각각 원소 X와 Fe의 원자 반지름이다. X와 철은 완벽한 치환형 합금을 만드는가? 계산과정과 결과를 써라. 계산과정이 없으면 영점처리된다. 구의 부피는  $(4/3)\pi r^3$ .

답안 (올바른 박스에  $\checkmark$  를 표시하라.)

Yes ( $\Delta R \leq 15$ )       No ( $\Delta R > 15$ )

계산

$R_{Fe} =$  \_\_\_\_\_ nm       $R_X =$  \_\_\_\_\_ nm       $\Delta R =$  \_\_\_\_\_.

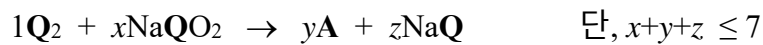
**Part B.**

자연의 물에 있는 철은  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  형태로 존재하는데, 이는  $\text{Fe}^{2+}$ 와  $\text{HCO}_3^-$ 로 이온화한다. 물에서 철을 제거하기 위해서는  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  를 불용성 착물인  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 로 산화시킨 후 여과하면 된다.

**6-B1)**  $\text{Fe}^{2+}$ 은 염기성 용액에서  $\text{KMnO}_4$  에 의해 산화되어  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 와  $\text{MnO}_2$  침전이 만들어진다. 염기성 용액에서 일어나는 이 반응의 균형화학반응식을 써라.

이 조건에서  $\text{HCO}_3^-$ 이온은  $\text{CO}_3^{2-}$ 로 된다. 염기성 용액에서 이 반응의 균형화학반응식을 써라.

**6-B2)** 두 개 보다 많은 수의 원자를 포함하며 잠재적 산화제인 공유결합 화합물 **A**는 할로겐 이원자분자( $\text{Q}_2$ )와  $\text{NaQO}_2$  간의 반응을 통하여 얻어진다.



이 때  $x, y, z$ 는 균형화학반응식의 계수이다. 수소와 할로겐 원소 간의 이성분 화합물 중에서  $\text{HQ}$ 의 녹는점이 가장 낮다. **Q**가 무엇인지 밝히고, **A**가 홀전자를 가질 때 모든 원자의 형식전하가 0인 화합물 A의 루이스 구조를 그려라.(주기율표의 해당 원소기호로 루이스 구조를 그려라)

**Q** = \_\_\_\_\_.

화합물 **A**의 루이스 구조

화합물 **A**의 분자 구조는 무엇인가? (해당 상자에  $\checkmark$ 로 표시하라.)

- |  |   |                                      |
|--|---|--------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> 선형(linear)        | <input type="checkbox"/> 굽은형(bent)              | <input type="checkbox"/> 고리형(cyclic) |
| <input type="checkbox"/> 사면체형(tetrahedral) | <input type="checkbox"/> 삼각평면형(trigonal planar) | <input type="checkbox"/> 기타(other)   |



**6-B3)** 화합물 **D** 는 자연의 물에서  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  를 제거하는 데 사용하는 불안정한 산화제이다. 이것은 원소 **G**, **Z**, 수소로 구성되어 있으며, 이 때 **Z** 의 산화수는 +1 이다. 이 화합물에서 수소는 이 화합물에 포함된 원소 중에서 전기음성도가 제일 큰 원소와 결합하고 있다. 아래에 원소 **G** 와 **Z** 에 대한 몇 가지 정보가 제시되어 있다:

- (1) 화합물 속 **G** 는 이원자분자인  $\text{G}_2$  에서와 같은 팔전자규칙을 만족하는 정상적 결합을 이룬다.
- (2) **Z** 는 원소 **E** 보다 양성자가 하나 적다. **E** 는 표준 상태에서 기체로 존재한다.  $\text{Z}_2$  는 휘발성 고체이다.
- (3) 화합물  $\text{EG}_3$  는 삼각뿔 구조를 갖는다.

원소 **G** 와 **Z** 가 무엇인지 적고, 화합물 **D** 의 모양을 고려한 분자구조를 그려라.

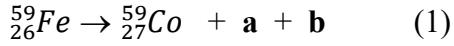
(주기율표의 해당 원소기호로 분자 구조로 그려 답하라.)

**G** = \_\_\_\_\_ .    **Z** = \_\_\_\_\_ .

화합물 **D** 의 분자 구조

**Part C.**

$^{59}\text{Fe}$  는 비장(spleen)에서 철의 대사(metabolism) 연구에 사용되는 방사성약품 동위원소이다. 이 동위원소는 다음과 같이 붕괴되어  $^{59}\text{Co}$  가 된다:



6-C1) 식 (1)에서 **a** 와 **b** 는 무엇인가?(해당하는 상자들에  $\checkmark$  로 표시하라.)

양성자 (proton)	중성자 (neutron)	베타입자 (beta)	양전자 (positron)	알파입자 (alpha)	감마선 (gamma)
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

6-C2)  $^{59}\text{Fe}$  동위원소를 178 일 동안 놓아두었는데 이는  $n$  번의 반감기( $t_{1/2}$ )를 지난 것이다. 이 때  $^{59}\text{Co} : ^{59}\text{Fe}$  의 몰비가 15:1 이었다. 식 (1)을 고려해볼 때,  $n$  이 정수라면  $^{59}\text{Fe}$  의 반감기는 얼마인가? 계산 과정을 꼭 써라.

**계산:**

$^{59}\text{Fe}$  의 반감기 = \_\_\_\_\_ 일(days) (소수점 첫 자리)

# 문제 7

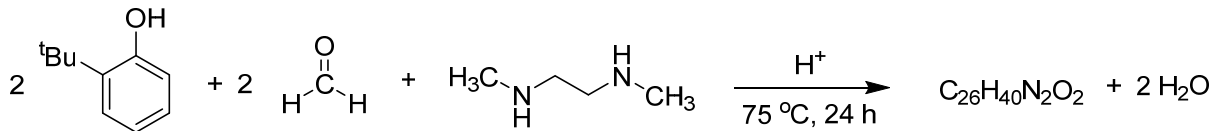
총점의 6%

문제 7 (6%)	A					총합
	A1	A2	A3	A4	A5	
배점	4.5	1.5	6	6	2	20
점수						

## 문제 7: 화학 구조 퍼즐

타이타늄 착물은 항암제로 연구되고 있다. 이성질현상과 크기를 비롯한 여러 가지 요인들이 이 착물의 약효에 영향을 준다고 한다. 이번 문제에서는 몇 가지 타이타늄 착물의 합성과 구조 분석을 다룬다.

7-A1) 2-*tert*-부틸페놀(2-*tert*-butylphenol) 2 당량, 포알데하이드(formaldehyde) 2 당량, *N,N'*-다이메틸에틸렌-1,2-다이아민(*N,N'*-dimethylethylene-1,2-diamine)을 75 °C, 산성 조건에서 반응시키면, 화학식이 C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 모두 같은 세 가지 주생성물이 아래 반응식과 같이 얻어진다. 생성물 각각의 구조를 그려라.



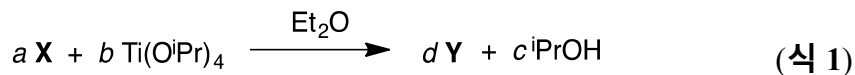
생성물 1:

생성물 2:

생성물 3:

7-A2) 그런데 2-*tert*-뷰틸페놀 대신에 2,4-다이-*tert*-뷰틸페놀(2,4-di-*tert*-butylphenol)을 (문제 7-A1 과 똑같은 화학양론으로) 사용하면, 단 한 가지 생성물 **X** 만이 얻어진다. **X**의 구조를 그려라.

문제 7-A2 에서 생긴 X 와  $Ti(O^iPr)_4$  [ $iPr = isopropyl$ ]을 비활성 분위기(inert atmosphere)에서 반응시키면 상온에서 6-배위 Ti 착물인 Y 가 노란색 결정으로 아이소프로판올과 함께 얻어진다.



X,  $Ti(O^iPr)_4$ , Y 의 UV-Vis 스펙트럼을 보면, 생성물 Y 만이  $\lambda = 370 \text{ nm}$  에서 흡수를 보인다. 벤젠을 용매로 사용하여 각각  $0.50 \text{ mol dm}^{-3}$  의 농도를 가진 X 와  $Ti(O^iPr)_4$  의 부피를 변화시키면서 측정한  $\lambda = 370 \text{ nm}$  에서의 흡광 데이터는 다음과 같다:

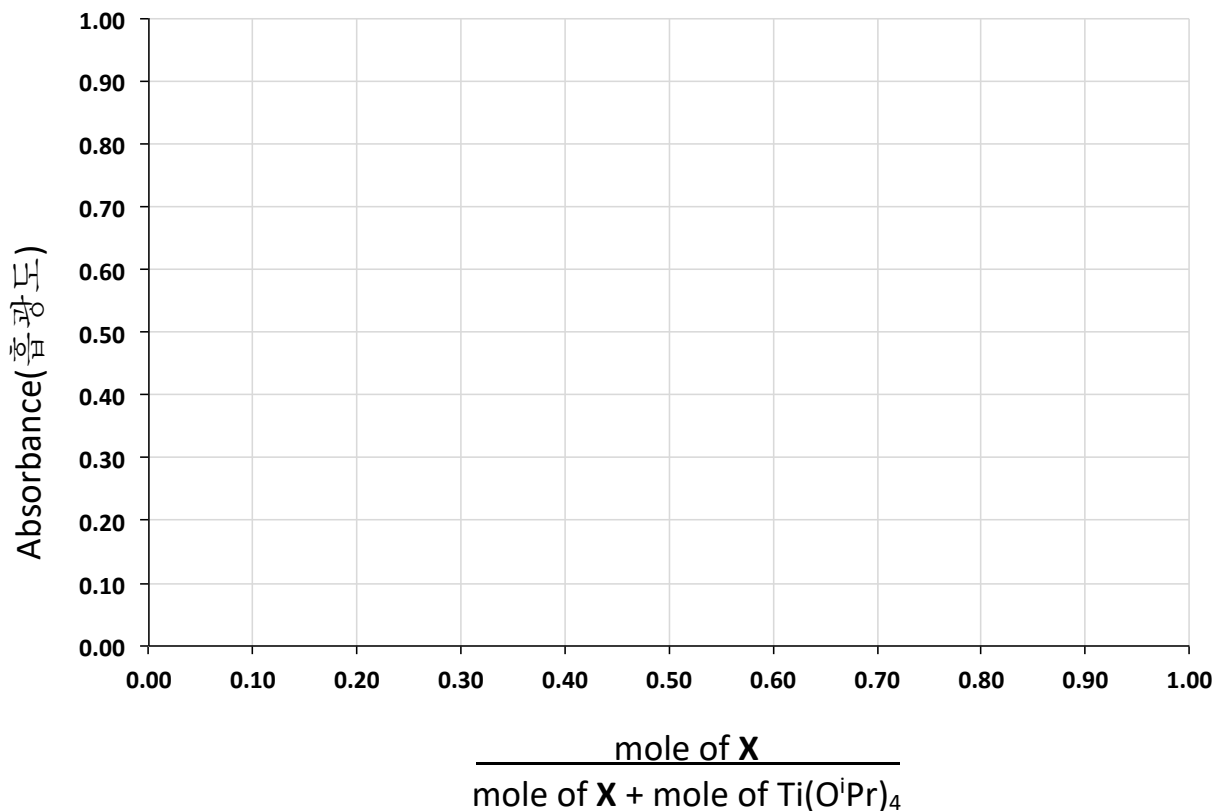
X 부피 ( $\text{cm}^3$ )	$Ti(O^iPr)_4$ 부피 ( $\text{cm}^3$ )	벤젠 부피 ( $\text{cm}^3$ )	흡광도
0	1.20	1.80	0.05
0.20	1.00	1.80	0.25
0.30	0.90	1.80	0.38
0.50	0.70	1.80	0.59
0.78	0.42	1.80	0.48
0.90	0.30	1.80	0.38
1.10	0.10	1.80	0.17
1.20	0	1.80	0.02

7-A3) 아래 표에 해당하는 값을 적어라

$\frac{\text{mole of X}}{\text{mole of X} + \text{mole of } Ti(O^iPr)_4}$	흡광도
	0.05
	0.25
	0.38
	0.59
	0.48
	0.38
	0.17
	0.02

(소수점 이하 2 자리)

$\frac{\text{mole of X}}{\text{mole of X} + \text{mole of Ti(O}^i\text{Pr)}_4}$  와 흡광도 사이의 관계를 나타내는 그래프를 아래 제공된 공간에 그려라.

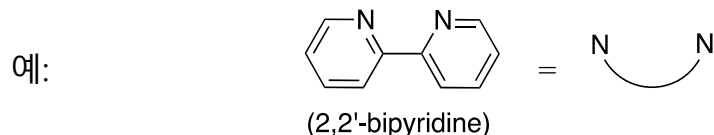


생성물 Y의 양이 최대로 얻어지는  $\frac{\text{mole of X}}{\text{mole of X} + \text{mole of Ti(O}^i\text{Pr)}_4}$  의 값으로부터 Y의 화학식 안에 들어 있는 X의 화학량론 값을 추정할 수 있다. 위의 그래프를 토대로 착물 Y안의 Ti : X 몰 비는 얼마인가?

착물 Y안의 Ti : X 몰 비:

7-A4) Ti 착물 Y는 6-배위 화합물이다. Y의 IR 스펙트럼에서는 3200–3600 cm<sup>-1</sup> 범위에서 흡수 밴드가 없다. Y는 세 가지 부분입체이성질체(diastereomer)로 존재한다. N 원자의 입체화학은 무시하고, 세 가지 부분입체이성질체의 구조를 모두 그려라.

리간드의 완벽한 구조를 그릴 필요는 없다. 타이타늄과 배위하는 리간드 구조에서 주개 원자들(donor atoms)과 이들의 연결표시만을 아래와 같이 나타내면 된다:



\*\*문제 7-A2)에서 X의 구조를 모를 경우, X는 다음과 같은 리간드 모양을 사용하라(이때, A와 Z는 주개 원자이다):

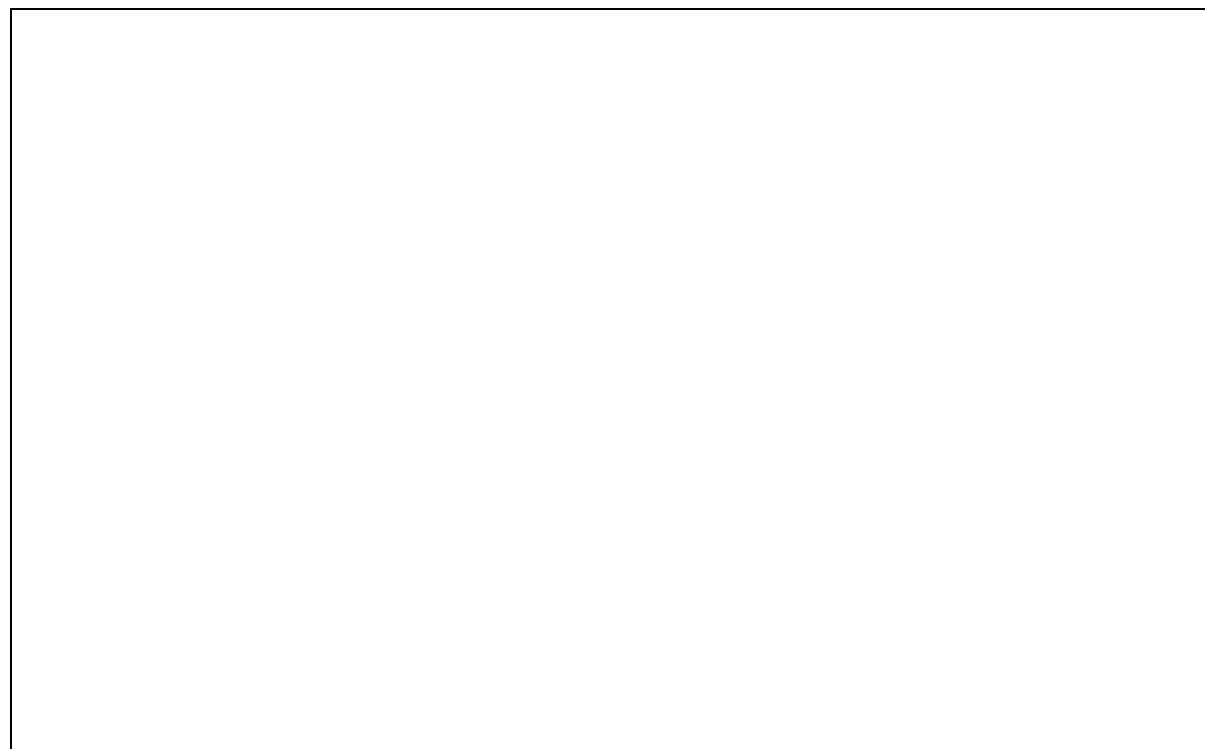


Diastereomer 1:

Diastereomer 2:

**Diastereomer 3:**

7-A5) 특정 조건에서 (식 1)에 제시된 반응은 Y의 단 한 가지 부분입체이성질체만을 생성한다. Y의 구조가 고정되었다면(분자 내 이동이 없다면)  $\text{CDCl}_3$ 에 녹은 Y의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼에서는 *tert*-뷰틸기에 해당하는 4개의 단일선(singlets)이  $\delta$  1.25, 1.30, 1.66, 1.72에서 나타난다. 가능한 단 한 가지 부분입체이성질체 Y의 구조를 그려라. (리간드의 구조를 완전히 그릴 필요는 없다. 7-A4와 마찬가지로, 리간드 구조에서 배위하고 있는 주개 원자들과 연결표시만 나타내라.)





# 문제 8

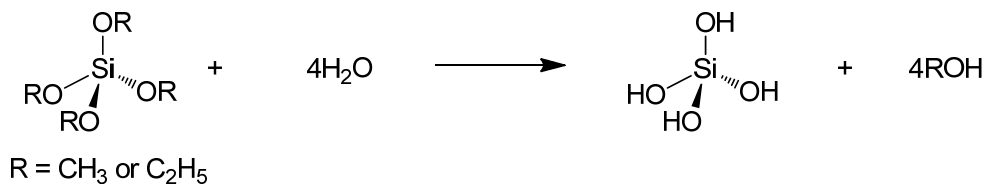
총점의 5%

문제 8 (5%)	A					총합
	A1	A2	A3	A4	A5	
배점	6	5.5	3	4	1.5	20
점수						

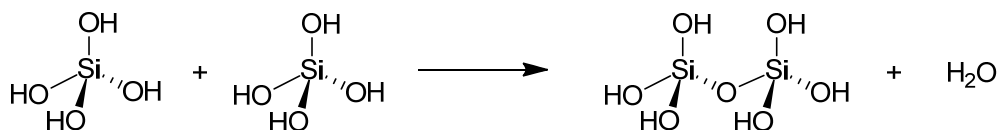
## 문제 8: 실리카 표면

실리카는 비결정성 및 결정성 등 다양한 형태로 존재한다. 실리카는 아래 반응과 같이 테트라메톡시실레인(tetramethoxysilane, TMOS)이나 테트라에톡시실레인(tetraethoxysilane, TEOS)과 같은 실리콘 알콕사이드를 사용하여 졸-겔(sol-gel) 공정을 통해 합성할 수 있다:

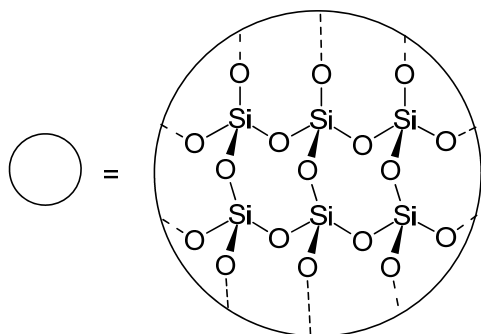
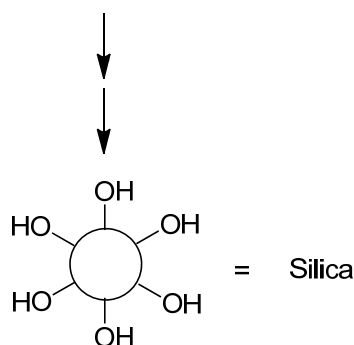
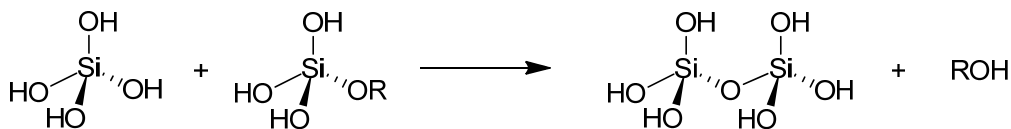
a. 가수분해



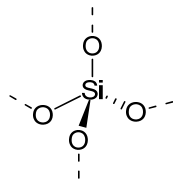
b. 물 축합반응



c. 알코올 축합반응

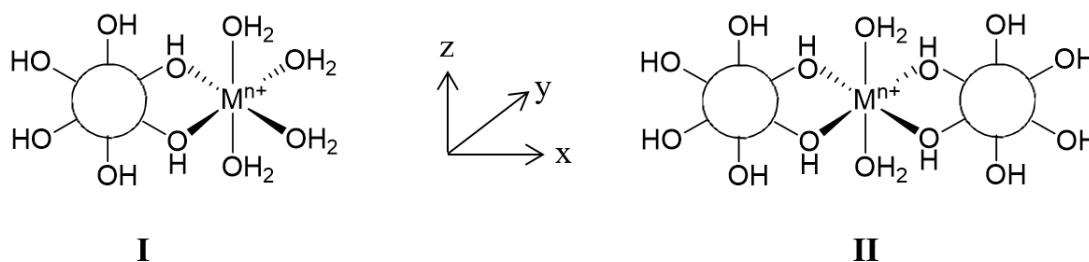


벌크 실리카(bulk silica)에서, 모든 실리콘 원자들은 4 개의 산소 원자와 사면체적으로 결합하여 3 차원 고체 네트워크를 이룬다. 실리카 내부의 실리콘은 다음과 같은 주변 환경을 가진다:



**8-A1)** (위의 그림과 유사하게) 실리카 **표면에서** 흔히 발견되는 단일 실리콘 원자의 환경을 세 가지 그려라. 실리콘의 세 가지 구조는 아래 제공된 상자 안에 **그려야 한다**.

실리카는 물에서 효과적인 금속 이온 흡착제로 사용할 수 있다. 금속-실리카 착물의 구조가 다음과 같이 제안되어 있다:



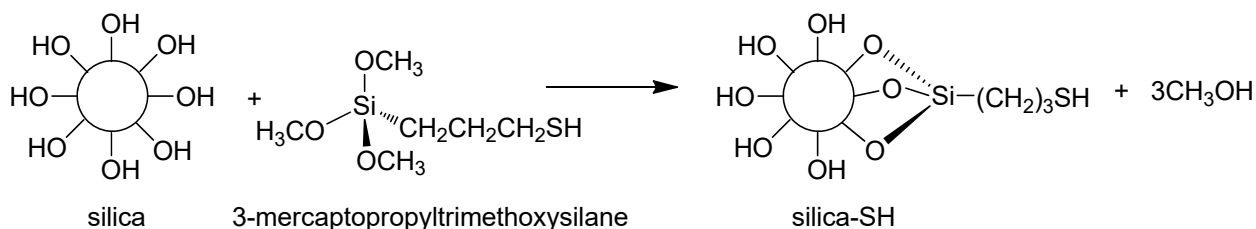
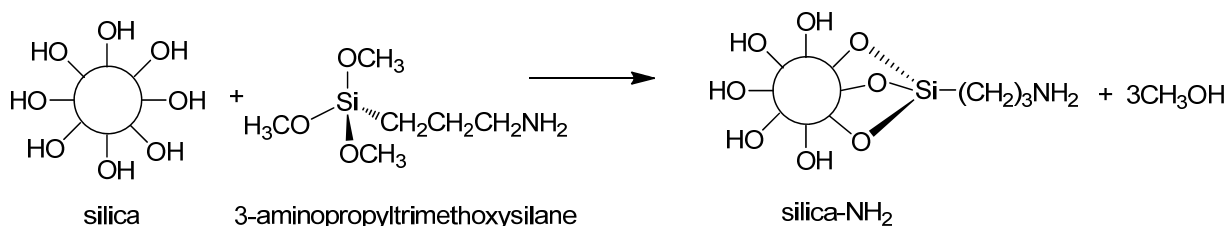
**8-A2)**  $\text{Cu}^{2+}$ 가 흡착된 후에 실리카의 색은 흰색에서 연한 청색으로 변한다. 분광 스펙트럼은  $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ 에서 넓은 흡수 밴드를 보이는데, 이 밴드는 매우 근접한 파장에서 겹쳐 나타나는 봉우리(shoulder)를 포함한다.  $\text{Cu}^{2+}$ 가 실리카와 결합하면 **그림 II**와 유사한 대칭성을 가진 구조를 가질 수 있다. 착물에서  $\text{Cu}^{2+}$  이온의 *d*-오비탈 결정장 갈라짐 그림을 그리고, 해당하는 *d* 오비탈 종류를 각각 써라. 이 때, 흡광에 해당하는 전자 전이(들)을 반드시 **명기하라**.

결정장 갈라짐 그림:

해당 전자 전이(들) (더 낮은 에너지 *d*-오비탈과 더 높은 에너지 *d*-오비탈을 명시하라)

**8-A3)**  $\text{Cu}^{2+}$ 와 유사하게, 실리카와 착물을 형성하는 첫 번째 주기 전이금속 이온들이 있다면, 어떤 금속 이온(들)이  $\text{Cu}^{2+}$ 와 유사한 전자 전이를 나타낼까? 그 이온(들)을 써라. 단, 이 금속 이온(들)은 +2 와 +3 의 산화상태를 가져야 한다. 실란올 기( $\text{Si-OH}$ )와 물은 약한 장 리간드임을 명심하라.

그러나 실리카는 다양한 종류의 금속 이온과 무작위로 결합한다. 선택성을 높이기 위해 실리카 표면의 변형이 필요한데, 이는 3-아미노프로필트라이메톡시실레인(3-aminopropyltrimethoxysilane) 및 3-머캅토프로필트라이메톡시실레인(3-mercaptopropyltrimethoxysilane)과 같은 다양한 유기 분자로 접붙이기(grafting)를 수행하면 된다.



**8-A4)**  $\text{Hg}^{2+}$ 가 실리카-SH 의 황 결합 자리와만 결합한다면  $[\text{Hg}(\text{silica-SH})_2]^{2+}$  **대칭** 착물이 형성된다.  $[\text{Hg}(\text{silica-SH})_2]^{2+}$ 의 구조를 그리고, 결합 축의 방향을 명확히 표시하고, 해당 *d*-오비탈 갈라짐을 그려라.(실리카-SH의 전체 그림을 그리는 대신 R-SH 표시를 사용해도 된다.)

구조:

*d*-오비탈 갈라짐 그림:

8-A5) 다음 진술에 대하여 참/거짓을 판정하라:

a)  $[(\text{Hg}(\text{silica-SH})_x)]^{2+}$ 에서  $d-d$  전이가 나타난다.

참

거짓

b) 유사한 기하 구조를 가진  $[(\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x)]^{2+}$ 는 다른 구리(II) 아민 착물과 비슷한 색을 가질 것이다.

참

거짓

c) 분광 스펙트럼에서  $[(\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x)]^{2+}$ 의  $\lambda_{\text{max}}$  는  $[(\text{Cu}(\text{silica-OH})_x)]^{2+}$ 의  $\lambda_{\text{max}}$  보다 크다.

참

거짓

## 문제 9

전체 점수 중 6%

문제 9 (6%)	A			총합
	A1	A2	A3	
배점	6	6	11	23
점수				

### 문제 9: 모르는 화합물을 밝혀라

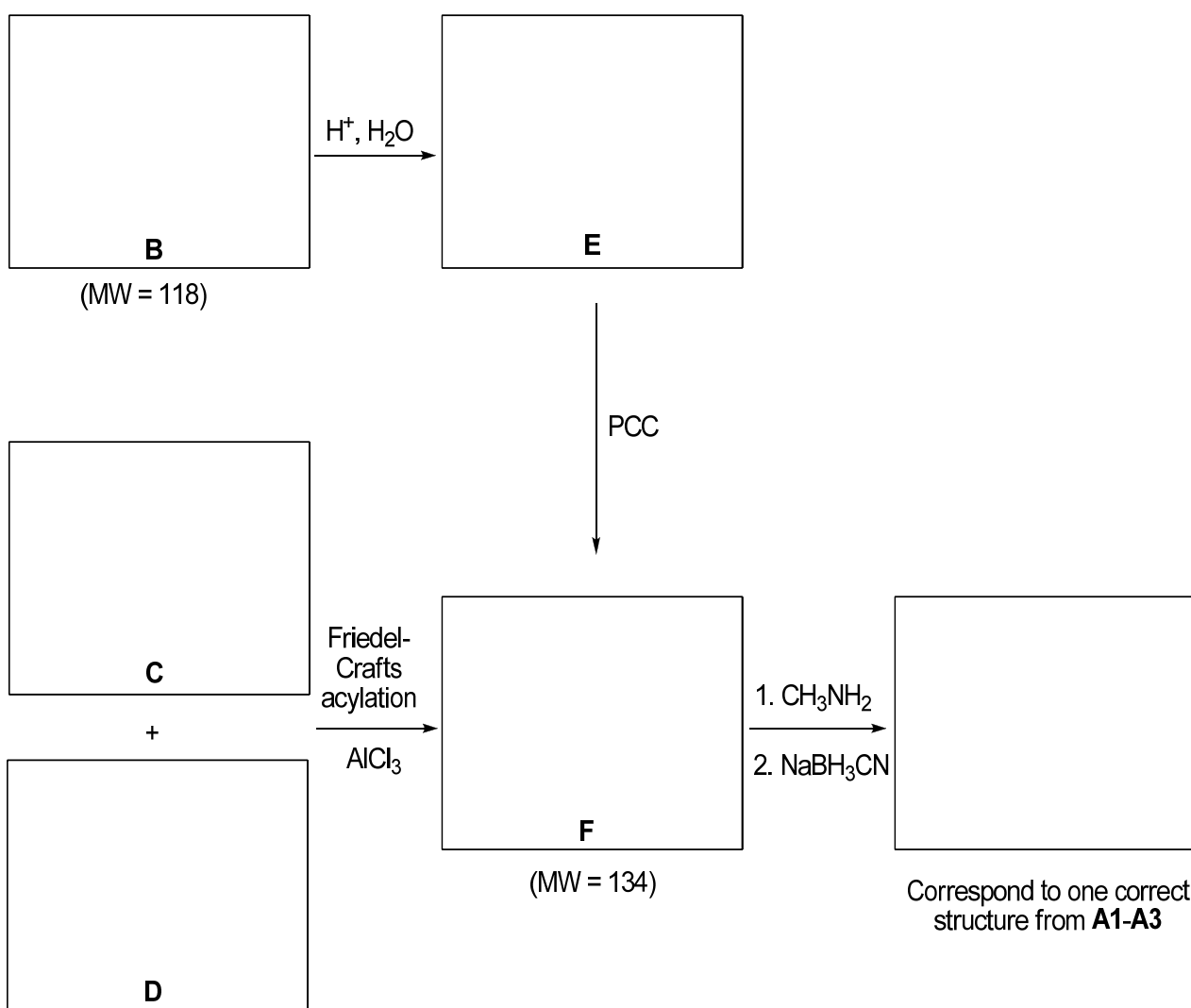
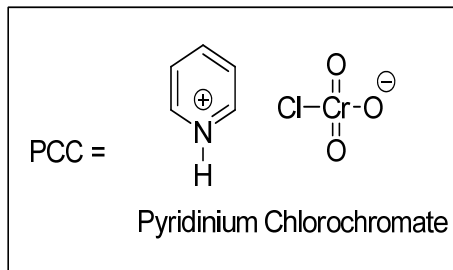
9-A1) 유기화합물 A는 카이랄이다. 그리고 분자량(MW)은 149 (정수로 반올림)로 단지 세 종류의 원소로만 이루어져 있다.

화합물 A의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼에서는 다른 피크들과 함께 세 종류의 방향족 수소피크가 관찰되고,  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼에서는 120-140 ppm에서 4개의 피크들을 포함해서 총 8개의 피크들이 관찰되었다.

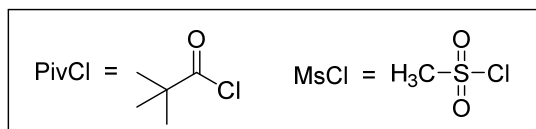
화합물 A는 먼저 카보닐화합물과 메틸아민을 반응시킨 후  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  환원을 통해 합성할 수 있다. 화합물 A의 모든 가능한 구조식을 그려라. 입체화학을 표시할 필요는 없고, 거울상이성질체들끼리는 중복해서 쓰지 않는다.

A1	A2	A3
----	----	----

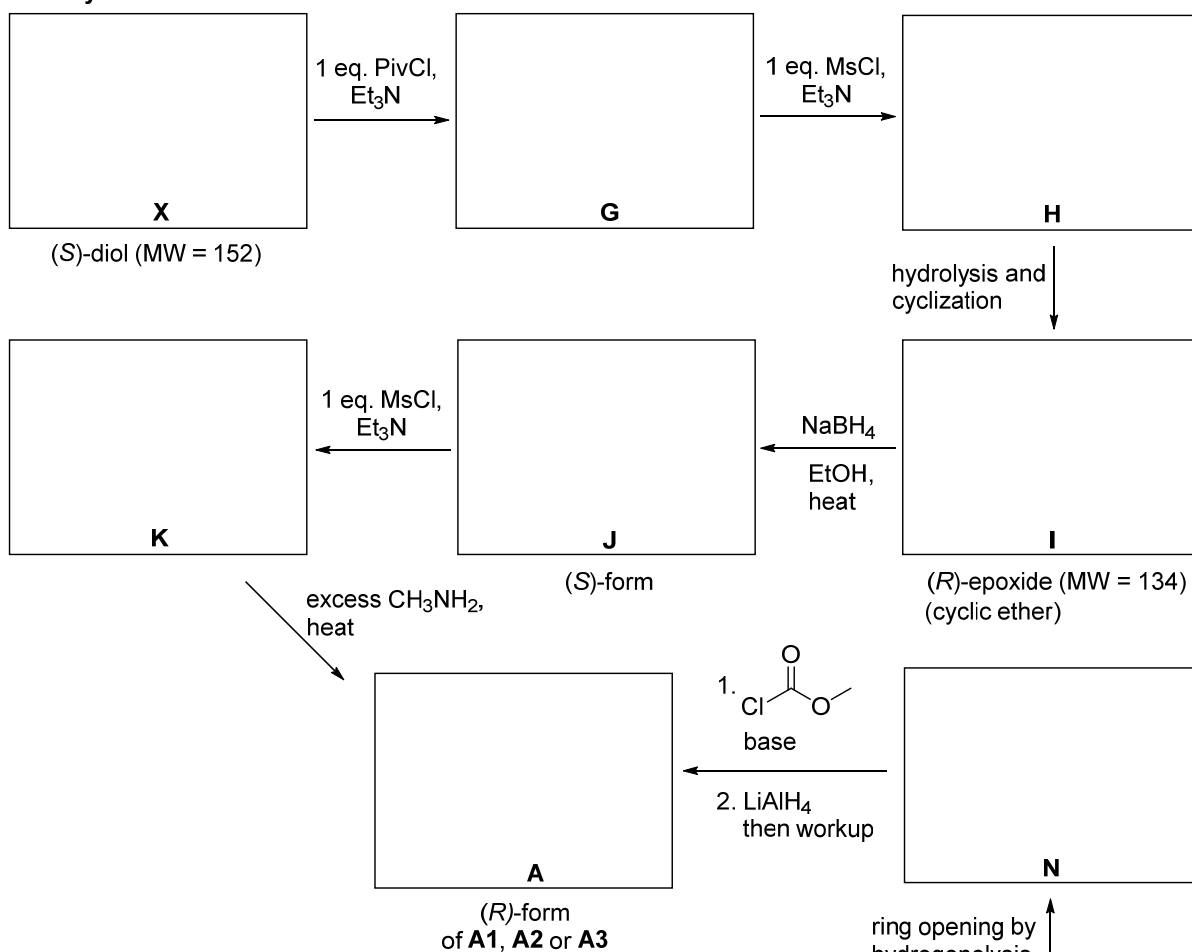
9-A2) 화합물 A의 위치 이성질체 중 하나 (A1, A2 또는 A3 중 하나)는 화합물 B 또는 C와 D로부터 아래에 제시된 모식도와 같이 합성할 수 있다. 화합물 B-F 들과 화합물 A의 위치 이성질체의 구조식을 그려라.



9-A3) 화합물 A 는 A1-A3 구조 중 하나로 (*R*)-형태 이다. 이것은 아래 모식도와 같이 인접한 다이올 (vicinal diol) X 와 Y로부터 합성할 수 있다. 두 다이올은 서로 구조 이성질체이고, 화합물 A보다 탄소 수로는 한 개의 탄소가 적은 구조이다. 화합물 G-N, X, Y와 (*R*)-형태 화합물 A의 구조를 그려라. 모든 화합물들의 구조에 반드시 입체화학을 표시하라.



First Synthesis:



Second Synthesis:



## 문제 10

전체 점수 중 7%

문제 10 (7%)	A	B		총합
	A1	B1	B2	
배점	20.5	4	5.5	30
점수				

### 문제10: 알칼로이드의 전합성

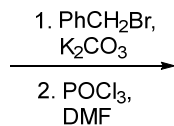
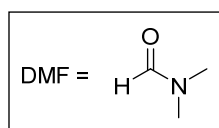
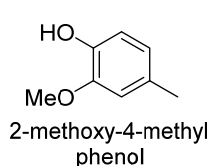
알칼로이드는 질소를 포함하는 천연물 그룹을 말한다. 이들은 구조적 복잡성과 생리활성으로 관심을 받아왔다. 다음 질문들에서는 두 대표적인 알칼로이드들로 사우리스토락탐(sauristolactam)과 판크레티스타틴(pancratistatin)에 대해 다룬다.

#### Part A

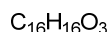
사우리스토락탐(Sauristolactam)은 다양한 암세포주들에 대해 뛰어난 세포독성을 가지며, 다음의 합성경로를 통해 만들 수 있다. ( $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼은  $\text{CDCl}_3$  용매에서 300MHz로 찍었다)



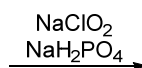
10-A1) 다음 경로에서 화합물 A-G의 구조를 그려라. 답들은 다음 쪽의 빈칸에 적어 넣어라.



**A**

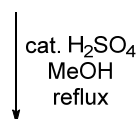


The product has two aromatic rings:  
a monosubstituted ring and  
a tetrasubstituted ring with two singlets  
in <sup>1</sup>H-NMR



**B**

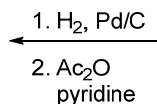
Strong IR absorption in region of  
1725-1700 cm<sup>-1</sup> and broad IR  
absorption from 3300 to 2500 cm<sup>-1</sup>



**E**



**D**

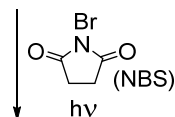


**C**

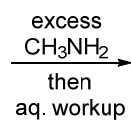
<sup>1</sup>H-NMR signals of the entire molecule:  
7.59 (s, 1H), 3.88 (s, 3H),  
3.87 (s, 3H), 2.68 (s, 3H),  
2.35 (s, 3H)

In addition to the aromatic region,  
<sup>1</sup>H-NMR signals in region of 0-6 ppm:  
3.87 (s, 3H), 3.84 (s, 3H),  
2.63 (s, 3H), 2.31 (s, 3H)

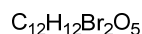
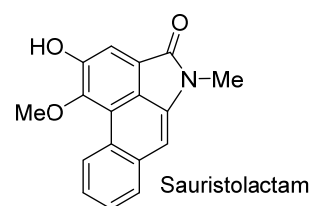
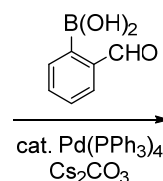
Strong IR absorption in region  
of 1750 - 1735 cm<sup>-1</sup>



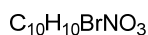
**F**



**G**



<sup>1</sup>H-NMR signals of the entire molecule:  
7.74 (s, 1H), 5.19 (s, 2H),  
3.93 (s, 3H), 3.91 (s, 3H),  
2.36 (s, 3H)



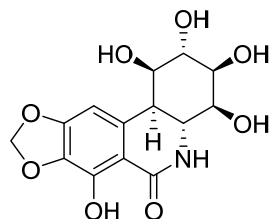
<sup>1</sup>H-NMR signals of the entire molecule:  
7.40 (s, 1H), 4.22 (s, 2H),  
3.98 (s, 3H), 3.19 (s, 3H)  
and a proton exchangeable with D<sub>2</sub>O

A-G 구조들

A	B
C	D
E	F
G	

**Part B**

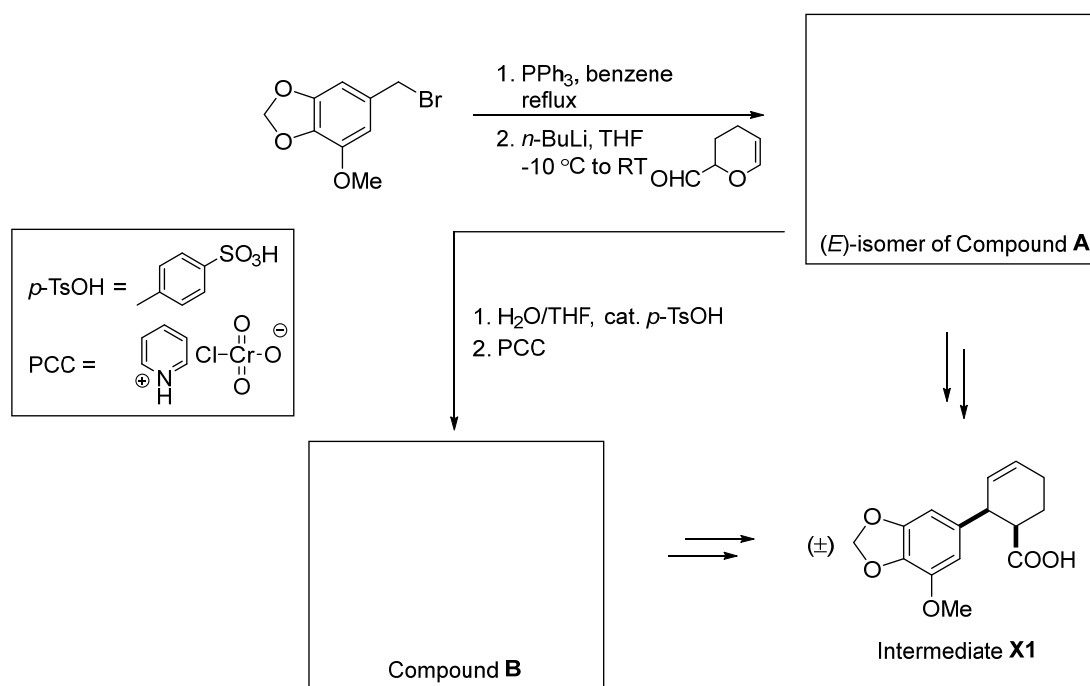
판크레티스타틴(Pancreatistatin)은 하와이지역 식물인 거미백합으로부터 분리하였는데, 뛰어난 항바이러스효과와 함께 암세포성장을 방해하는 활성을 가졌다.



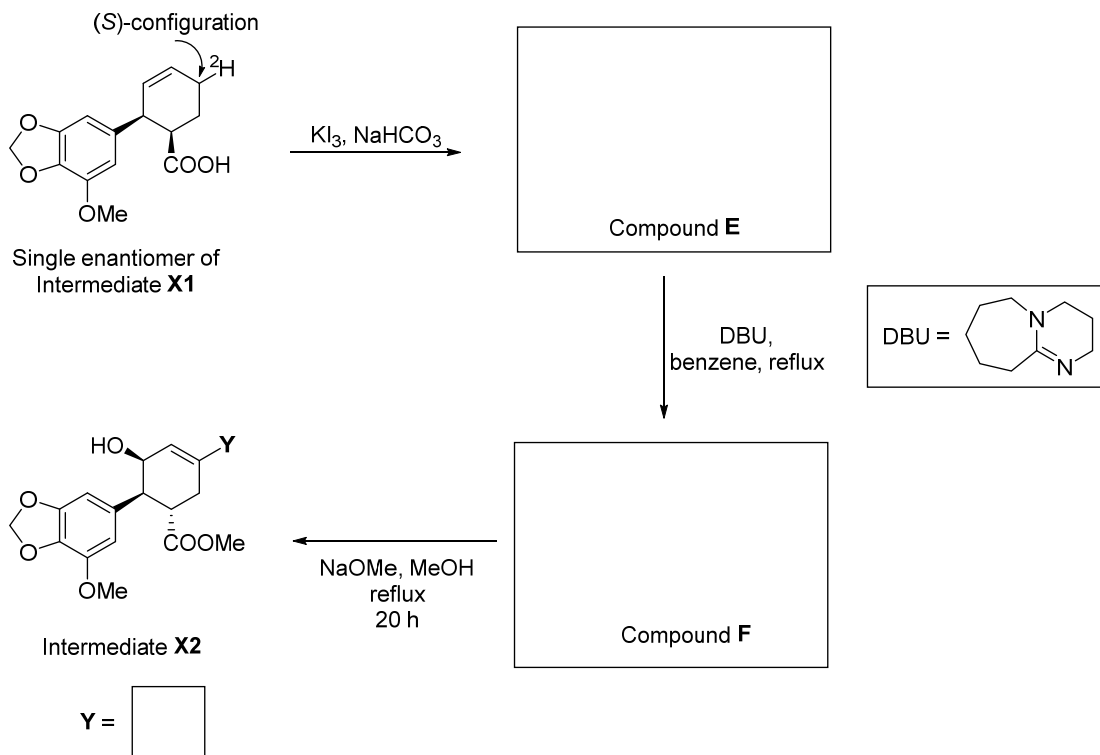
Pancreatistatin

판크레티스타틴(Pancreatistatin)은 중간체 **X1** 과 **X2** 로부터 성공적으로 합성하였고, 그 중간체들의 합성은 아래의 스킴과 같다.

10-B1) 구조 **A** 와 **B**를 그려라.



10-B2) 중간체 **X1** (아래에 제시된 입체구조를 가진 한 가지 거울상이성질체)이 아래 표시된 입체구조의 형태로 중수소로 치환된 경우에 화합물 **E**의 3-D 의자구조를 제안하고, 화합물 **F**의 입체구조를 그려라. **Y**는 수소 ( $^1\text{H}$ ) 또는 중수소 ( $^2\text{H}$ ) 중 어느 것인가?



# 문제 11

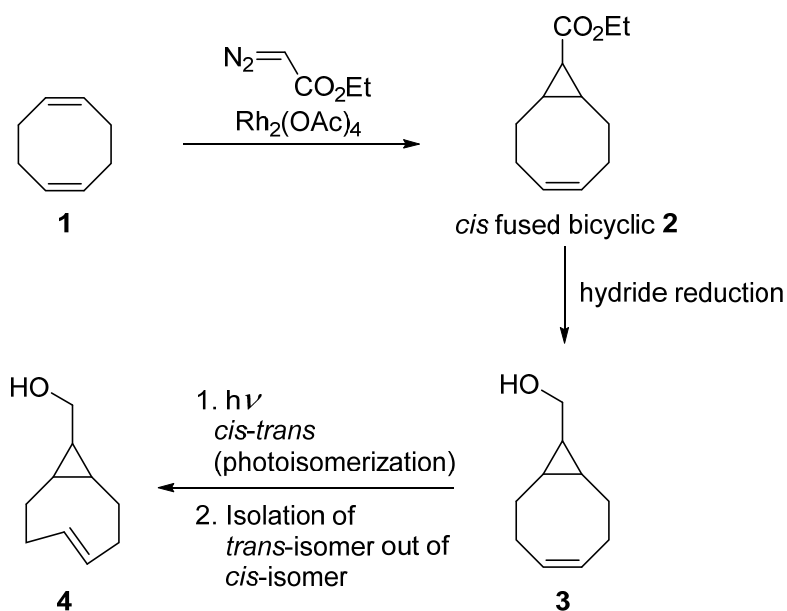
전체 점수 중 2%

문제 11 (2%)	A		총합
	A1	A2	
배점	10	2	12
점수			

## 문제 11: 비틀림(Twist)과 카이랄성

*trans*-싸이클로옥틴(Cyclooctene)은 카이랄 면을 가지며 라세미화에 높은 장벽을 가진다. *trans*-싸이클로옥틴은 비틀려 있고, 그 결과, 분자는 고리첨가반응들에 대해 특이한 반응성을 보인다.

2011년에, 폭스(Fox)와 동료들은 다양한 *trans*-싸이클로옥틴 유도체들을 위한 광화학합성법을 개발했다. 그 방법은 입체조절이 안되는 과정이고, 합성계획은 아래와 같다.



11-A1) 화합물 2의 환원으로부터 얻을 수 있는 화합물 3의 모든 가능한 입체이성질체들을 그려라.  $R,S$  배치를 표시할 필요는 없다.

11-A2) 만약 화합물 3의 입체이성질체들 중 단 하나만이 화합물 4로 전환될 경우에 얼마나 많은 입체이성질체 형태(들)를 얻을 수 있나?

화합물 4의 가능한 입체이성질체 형태(들)의 수=

만약 한 가지 이상의 입체이성질체들이 생길 경우에 비카이랄(achiral) 크로마토그래피로 화합물 4의 입체이성질체들의 분리가 가능한가?

예

아니요