

19th – 29th July, 2018

브라티슬라바, 슬로바키아

프라하, 체코

www.50icho.eu

예비문제: 이론



50th IChO 2018

International Chemistry Olympiad
SLOVAKIA & CZECH REPUBLIC

모든 것이 시작되었던 곳으로



목차

서문	2
출제자	3
고급 난이도 주제	4
상수 및 공식	5
주기율표	
가시광 스펙트럼	8
문제 1. 사이안화 수소의 합성	9
문제 2. 로켓 연료의 열화학	10
문제 3. HIV 프로테아제	12
문제 4. 입체선택적인 수소화 반응	14
문제 5. 초고속 반응	15
문제 6. 속도론적 동위원소 효과	17
문제 7. 광전기화학전지 설계	19
문제 8. 연료전지	22
문제 9. 혈액에서 산-염기 평형	24
문제 10: 양이온 교환수지의 이온교환용량	25
문제 11. 약 및 강 양이온 교환수지	26
문제 12: 우라닐(Uranyl) 추출	27
문제 13. 일상 용품에서 활성 염소 농도 측정	29
문제 14. 불꽃놀이의 화학 원소	30
문제 15. 착물의 색깔	31
문제 16. 철의 화학	33
문제 17. 망가니즈의 시안화 및 플루오린화 착물	37
문제 18. 여우와 황새	39
문제 19. 고체 상태의 구조	42
문제 20. 싸이클로뷰테인들	44
문제 21. 불소가 치환된 방사선 추적자들	45
문제 22. 리튬은 어디에?	47
문제 23. 에레모필론의 합성	48
문제 24. 시나몬(Cinnamon)의 모든 것	50
문제 25. 카프로락탐으로 가는 모든 경로들	53
문제 26. 고리 열림 중합 반응 (ROP)	54
문제 27. 조니포라이드	577
문제 28. 핵산들	61



서문

우리는 제 50 회 국제화학올림피아드 예비문제를 소개하게 되어 기쁩니다. 이 문제들은 학생과 멘토 모두에게 올림피아드 준비를 쉽게 하기 위한 것입니다. 문제는 현대 화학의 폭 넓은 주제들을 포함합니다. 문제는 고등학교 화학 과정의 주제와 함께 6 개의 이론 고급 주제와 2 개의 실험 고급 주제를 기반으로 출제되었습니다. 이 고급 주제들은 "고급 난이도 주제" 항목에 별도로 정리하였고, 그 응용 문제들이 예비문제에 나와 있습니다. 경험상 이 주제들은 잘 준비된 학생들에게는 2~3 시간 안에 이해될 수 있습니다. 예비문제의 해답은 각국의 멘토에게 2 월 15 일에 보내질 것이고, 6 월 1 일에 웹페이지에 게시될 것입니다. 문제에 대한 코멘트나 오류, 질문 등은 info@50icho.eu 로 보내 주시기 바랍니다.

재미있게 문제를 풀기 바랍니다. 7 월에 브라티슬라바와 프라하에서 여러분들을 만날 것을 기대합니다.

감사의 글

We would like to thank all the authors for their hard and dedicated work on both the preparatory and competition problems. We are also grateful to the reviewers for their valuable comments and suggestions.

Bratislava and Prague, 30th January 2018

On behalf of the Scientific Committee,
Petra Měnová and Martin Putala



출제자

Ctirad Červinka	University of Chemistry and Technology, Prague
Tomáš Fiala	Columbia University, New York, USA
Ivana Gergelitsová	University of Chemistry and Technology, Prague
Petr Holzhauser	University of Chemistry and Technology, Prague
Jakub Hraníček	Charles University, Prague
Martin Hrubý	Institute of Macromolecular Chemistry, CAS, Prague
Vít Jakeš	University of Chemistry and Technology, Prague
Jan Kotek	Charles University, Prague
Michal H. Kolář	Max Planck Institute for Biophysical Chemistry, Göttingen, Germany
Matouš Krömer	Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, CAS, Prague
Tomáš Kubař	Karlsruhe Institute of Technology, Germany
Jaroslav Kvíčala	University of Chemistry and Technology, Prague
Alan Liška	J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, CAS, Prague
Tomáš Mahnel	University of Chemistry and Technology, Prague
Radek Matuška	Secondary Technical School of Chemistry, Brno
Petra Měnová	University of Chemistry and Technology, Prague
Lukáš Mikulů	University of Chemistry and Technology, Prague
Petr Motloch	University of Cambridge, UK
Eva Muchová	University of Chemistry and Technology, Prague
Roman Nebel	J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, CAS, Prague
Tomáš Neveselý	University of Chemistry and Technology, Prague
Pavla Perlíková	Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, CAS, Prague
Eva Pluhařová	J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, CAS, Prague
Kateřina Rubešová	University of Chemistry and Technology, Prague
Pavel Řezanka	University of Chemistry and Technology, Prague
Petr Slavíček	University of Chemistry and Technology, Prague
Ondřej Šimůnek	University of Chemistry and Technology, Prague
Tomáš Tobrman	University of Chemistry and Technology, Prague
Kamil Záruba	University of Chemistry and Technology, Prague

Edited by

Petra Měnová	University of Chemistry and Technology, Prague
Martin Putala	Comenius University in Bratislava



고급 난이도 주제

1. *열역학*: 평형 상수와 표준 깃스에너지 관계, 반트 호프 방정식, 약산 - 염기 평형
2. *반응속도론*: 1 차, 2 차 반응의 적분속도법칙, 반감기, 아레니우스식, 반응속도론에서 이완법(relaxation methods), 속도론적 동위원소 효과(kinetic isotope effects)
3. *전기화학*: 전기화학전지, 네른스트-피터슨 식, 라티머, 프로스트, 포베이 그림(Latimer, Frost and Pourbaix diagrams)
4. *무기착화합물*: 결정장 이론(crystal field theory)
5. *입체화학*: 유기입체화학, 부분입체선택성 반응(diastereoselective reactions)
6. *DNA 와 RNA*: 핵염기(nucleobases), 염기간 수소결합과 관련 열역학

Notes

예비문제에 있는 아래 주제들은 시험에 나오지 않기 때문에 추가적인 훈련이 필요 없다.

- 클라이젠 재배열(Claisen rearrangement)
- *N*-옥시드 화학(Chemistry of *N*-oxides)
- 전자흐름기작(Arrow-pushing mechanisms)
- 스프레드시트 소프트웨어의 사용
- 3 차방정식 풀기

고분자 화학은 유기 화학의 관점에서만 다루어질 것이다.

예비 문제에서 다루어진 것 이상의 핵산 생화학은 없다.

달리 명시되지 않는 한, 유효숫자의 개수는 평가 대상이 아니다.



상수 및 공식

아보가드로 상수: $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

기체 상수: $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

빛의 속도: $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

플랑크 상수: $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

패러데이 상수: $F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C}$

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

대기압: $p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$

섭씨 0 도: 273.15 K

전자 질량: $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$

$1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$

이상기체 상태방정식: $pV = nRT$

열역학 제 1 법칙: $\Delta U = q + W$

전기소자의 일률(power): $P = UI$ (이 때 U 는 전압(voltage), I 는 전류(electric current))

엔탈피: $H = U + pV$

깁스에너지: $G = H - TS$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

반응 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ 에 대한 반응지수 Q , $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = -zF E_{\text{cell}}^{\circ}$$

엔트로피 변화: $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ (여기서 q_{rev} 는 가역 과정의 열)

온도-무관 몰열용량이 c_m 일 때 열 변화: $\Delta q = nc_m \Delta T$

반트-호프 방정식: $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} \Rightarrow \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta_r H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$



헨더슨-하셀바흐(Henderson–Hasselbalch) 방정식: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

네른스트-피터슨(Nernst–Peterson) 식: $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$

광자(photon)의 에너지: $E = \frac{hc}{\lambda}$

에너지 단위인 eV 과 J 사이의 관계: $E [\text{eV}] = \frac{E [\text{J}]}{q_e}$

Lambert–Beer 법칙: $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon b C$

파수(Wavenumber): $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

분자 AX 에 대한 환산질량 μ : $\mu = \frac{m_A \cdot m_X}{m_A + m_X}$

적분속도법칙:

0 차: $[A] = [A]_0 - kt$

1 차: $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$

2 차: $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

아레니우스 식: $k = A e^{-E_a/RT}$



PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

18
VIII. A

1 I. A	2 II. A	3 III. B	4 IV. B	5 V. B	6 VI. B	7 VII. B	8 VIII. B	9 VIII. B	10 VIII. B	11 I. B	12 II. B	13 III. A	14 IV. A	15 V. A	16 VI. A	17 VII. A	18 VIII. A																											
1,00794 1 H	6,941 3 Li	22,990 11 Na	39,098 19 K	85,468 37 Rb	132,91 55 Cs	-223 87 Fr	9,0122 4 Be	24,305 12 Mg	40,078 20 Ca	87,62 38 Sr	137,33 56 Ba	226,03 88 Ra	1,00794 1 H	6,941 3 Li	22,990 11 Na	39,098 19 K	85,468 37 Rb	132,91 55 Cs	-223 87 Fr	201,79 10 Ne	39,948 18 Ar	83,798 36 Kr	131,29 54 Xe	-222 86 Rn	293 118 Og																			

Standard relative atomic weight

Symbol

Atomic number

Electronegativity

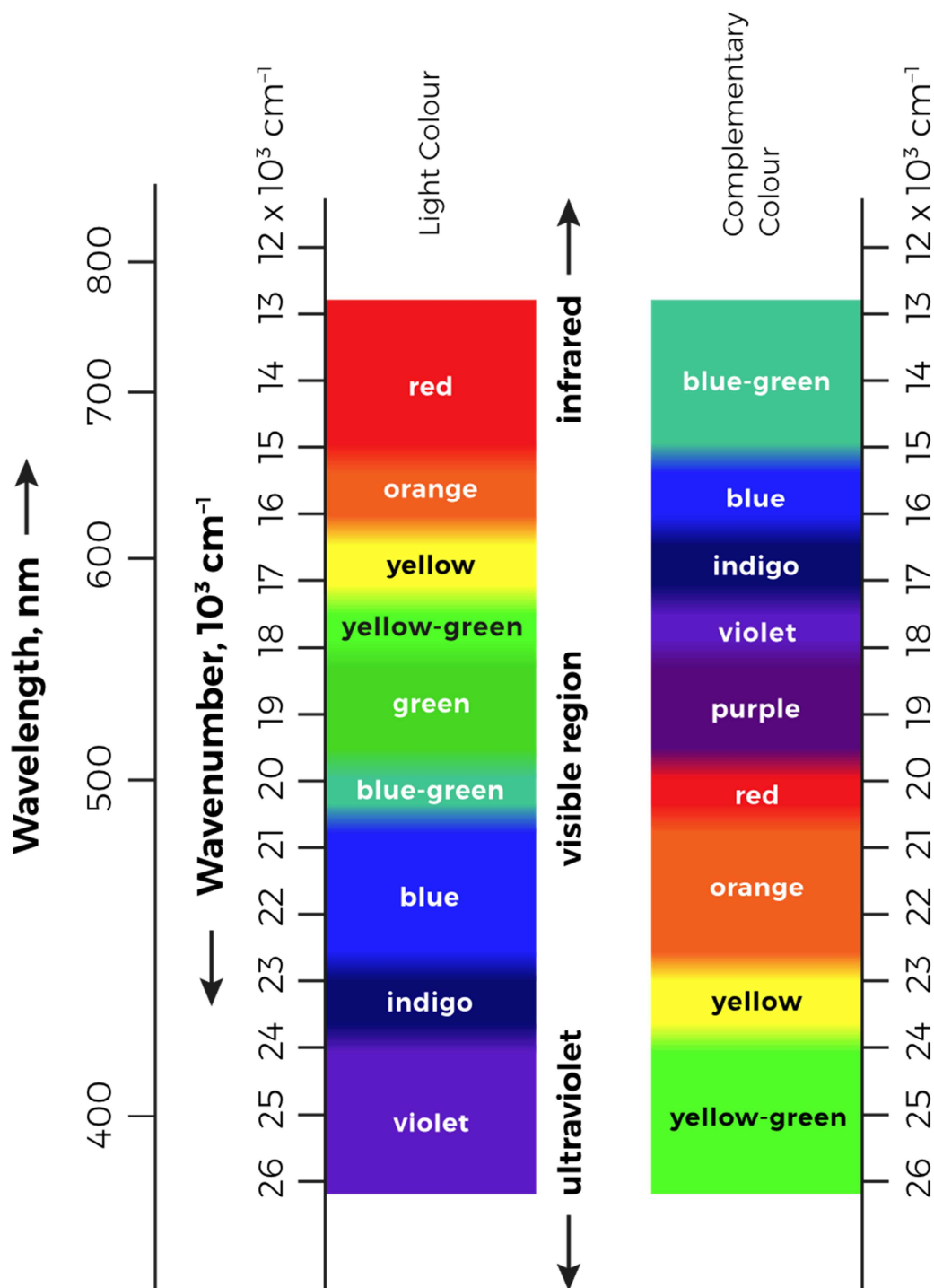
50,942	V	1,50
23		

50th IChO 2018
INTERNATIONAL CHEMISTRY OLYMPIAD
SLOVAKIA & CZECH REPUBLIC

6 LANTHANIDES	7 ACTINIDES
158,91 57 La	227,03 89 Ac
140,12 58 Ce	232,04 90 Th
140,91 59 Pr	231,04 91 Pa
144,24 60 Nd	238,03 92 U
-145 61 Pm	237,05 93 Np
150,36 62 Sm	(244) 94 Pu
151,96 63 Eu	-243 95 Am
157,25 64 Gd	-247 96 Cm
158,93 65 Tb	-247 97 Bk
162,50 66 Dy	-251 98 Cf
164,93 67 Ho	-252 99 Es
167,26 68 Er	-257 100 Fm
168,93 69 Tm	-258 101 Md
173,04 70 Yb	-259 102 No
174,97 71 Lu	-260 103 Lr



가시광 스펙트럼





문제 1. 사이안화 수소(hydrogen cyanide)의 합성

사이안화 수소(HCN)는 독특한 아몬드 향이 나는 무색의 액체로, 수소, 질소 및 탄소를 함유한 시스템에 충분한 에너지가 공급될 때 만들어진다. 이 중 탄화수소와 암모니아로 시작하는 공정만이 경제적으로 의미를 갖는데, 두 가지 주요 HCN 생산 공정은 아래와 같다.

- Degussa(BMA) 공정: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{HCN}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$
- Andrussow 공정: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCN}(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

두 공정 모두 반응온도는 1000 °C 이상, 압력은 표준 압력 정도이며, 특별한 백금 촉매가 사용된다.

1.1 Degussa(BMA) 공정과 Andrussow 공정이 1500 K 에서 진행될 때 엔탈피 변화 $\Delta_r H_m$ 을 각각 계산하라. 아래 표에 주어진 생성 엔탈피 $\Delta_f H_m$ 값을 이용하라.

화합물	$\Delta_f H_m(1\ 500\ \text{K}), \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{CH}_4(\text{g})$	-90.3
$\text{NH}_3(\text{g})$	-56.3
$\text{HCN}(\text{g})$	129.0
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-250.1
$\text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{O}_2(\text{g})$	0

- 1.2 반응 계의 온도를 1500 K 로 유지하기 위해서 외부 열원(heater)을 사용해야 하는 공정은 Degussa BMA 와 Andrussow 중 어느 공정인가? 그렇게 생각한 이유는 무엇인가?
- 1.3 1500 K 와 1600 K 에서 Degussa(BMA) 공정 반응의 평형상수 K 를 각각 계산하라. 1500 K 에서 이 반응의 깃스에너지는 $\Delta_r G_m(1\ 500\ \text{K}) = -112.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이고, 1500 K 와 1600 K 사이에서 반응 엔탈피는 일정하다고 가정하라. 이 결과는 르샤틀리에 원리와 일치하는가?
- 1.4 르샤틀리에 원리에 의해, Andrussow 공정의 반응 온도가 1500 K 에서 1600 K 로 올라갈 때 반응의 평형상수 K 가 증가 혹은 감소할지 추정하라.



문제 2. 로켓 연료의 열화학

우주 탐사선을 지구 궤도로 보내거나 중력장을 벗어나는 데 사용되는 우주선의 동력인 로켓 엔진은 간단한 질소-기반 연료에 의존한다. 메틸하이드라진(Methylhydrazine)과 1,1-디메틸하이드라진(1,1-dimethylhydrazine) (비대칭 디메틸하이드라진이라고도 함)이 일반적으로 이 목적을 위해 이산화질소(발연질산, fuming nitric acid)와 함께 사용된다. 하이드라진 유도체들의 독성에도 불구하고, 이 화합물들은 우주 공간에서 로켓 엔진에 동력을 공급하는데 가장 적합한 장점들을 가지고 있다. 첫째로, 모든 하이드라진 유도체는 이산화질소와 자연점화성(자발적으로 점화되는) 혼합물을 형성하여, 별도의 점화 장치 없이도 엔진이 작동할 수 있게 한다. 또한 메틸하이드라진과 1,1-디메틸하이드라진의 녹는점이 매우 낮아서 극한의 조건에서도 액체 상태를 유지할 수 있다.

몇몇 하이드라진 유도체들의 열화학적 성질을 조사하기 위해, 다음과 같은 열량 측정 실험을 수행하였다. 액체 하이드라진, 메틸하이드라진, 1,1-디메틸하이드라진 각 1g 을 일정 부피의 단열 열량계(adiabatic bomb calorimeter)에서 화학양론적 양의 산소를 이용해 연소시켰다. 열량계의 초기 온도는 298.15 K 이었고, 연소 후 세 화합물에 대해 각각 8.25 K, 12.55 K and 14.76 K 만큼씩 온도가 상승하였다. 열량계의 열용량은 2.04 kJ K^{-1} 이다.

2.1 세 하이드라진 유도체 모두 298.15 K, 101325 Pa 에서 산소와 반응하여 질소 분자, 물 증기 및 가능하다면 CO_2 가 생성된다고 가정하고, 이 조건에서 반응물의 연소 엔탈피를 계산하라. 반응에 참여하는 모든 기체는 이상기체로 간주하고, 모든 응축상의 엔탈피와 내부에너지 차이는 무시하라.

2.2 298.15 K, 101325 Pa 에서 세 연료와 사산화 이질소(dinitrogen tetroxide)의 연소반응에 대한 반응엔탈피를 계산하라 (역시 수증기가 생성됨). 하이드라진 화합물은 모두 액체이고, 로켓엔진의 화학공정과 유사하다. 사산화 이질소는 기체 상태로 투입된다. 표준생성엔탈피 값은 기체 물 분자는 $-241.83 \text{ kJ mol}^{-1}$, CO_2 는 $-393.52 \text{ kJ mol}^{-1}$, 사산화 이질소는 9.08 kJ mol^{-1} 이다.

주어진 화학종들에 대한 열량 측정 실험이 절대 0 도 부근부터 상온까지 수행되었다. 이 측정으로부터 열역학 제 3 법칙에 따라 298.15 K, 101 325 Pa 에서의 표준몰엔트로피 값들을 추정하였다.

화합물	$S^\circ, \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	화합물	$S^\circ, \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
N_2H_4 (l)	121.92	N_2 (g)	191.61
$\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_3$ (l)	166.35	CO_2 (g)	213.79
$(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$ (l)	199.60	H_2O (l)	69.95
N_2O_4 (g)	209.46		



- 2.3 사산화 이질소와의 세 연소반응에 대한 표준 반응 깃스에너지를 계산하라. 각 반응의 평형상수를 추정하고 101 325 Pa, 298.15 K에서 반응 진행 정도를 정량적으로 예측하라. 이 때, 최초 반응물들은 화학양론적으로 맞추어져 있고 표준상태에서는 물이 액체 상으로 생성된다고 가정하라. 주어진 표준엔트로피 값들과 298.15 K에서 물의 증발엔탈피 값인 $40.65 \text{ kJ mol}^{-1}$ 를 이용하라.
- 2.4 전체 압력과 온도가 주어진 화학 평형을 어느 방향으로 영향을 주나? 즉, 압력의 증가나 온도의 증가가 반응 진척도를 증가시키는가? 감소시키는가?
- 2.5 단열이라는 가정 하에, 세 연료를 1 몰씩 섞은 혼합물과 3.75 몰의 N_2O_4 를 298.15 K에서 모두 액체로 반응 용기에 투입했을 때, 불꽃 온도(flame temperature)를 계산하라. 불꽃 온도는, 연소 반응이 298.15 K에서 일어나고 발생하는 모든 열이 수증기를 포함한 발생 기체들의 온도를 높여 최종 온도에 도달하게 하였다고 가정하에 계산된다. 관련 화학종의 등압 열용량은 아래 값들을 사용하라.

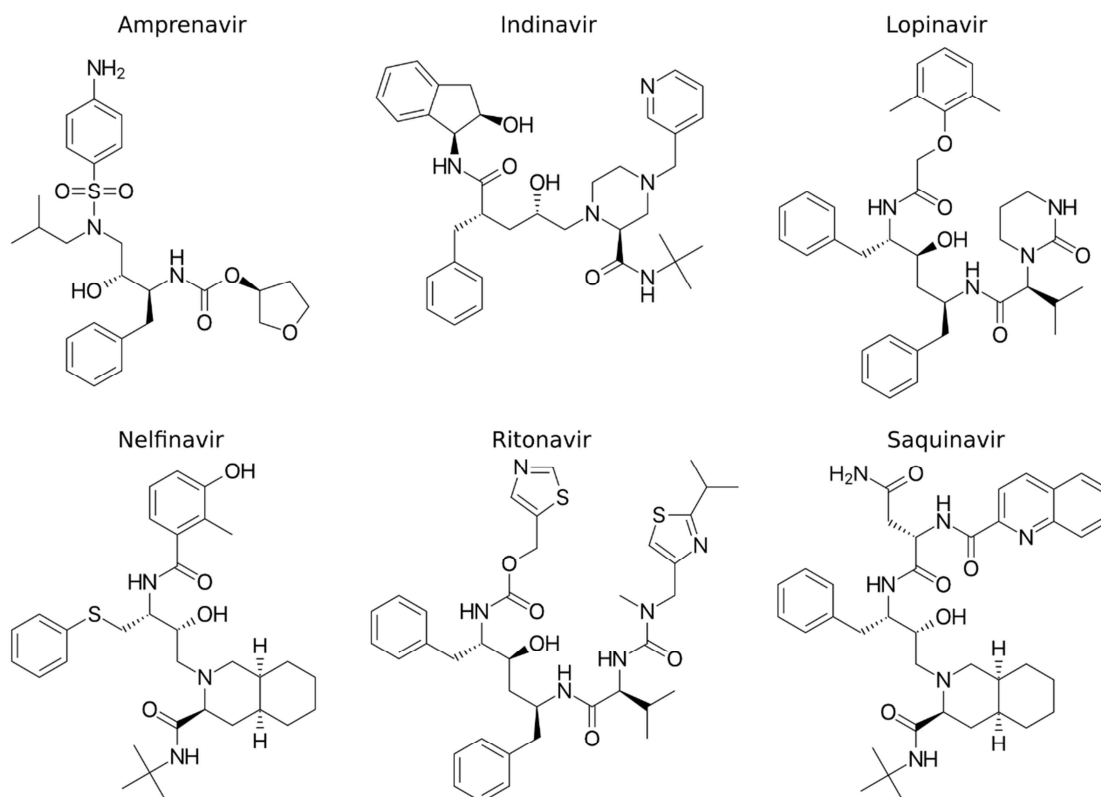
화합물	$C_p, \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{N}_2 (\text{g})$	35.26
$\text{CO}_2 (\text{g})$	59.83
$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	52.29

- 2.6 산소 분위기에서 1,1-디메틸하이드라진 단일 액체를 태울 때의 불꽃 온도를 계산하고, 위 혼합 연료의 불꽃 온도 값과 비교하라.
- 2.7 산소의 임계온도는 154.6 K 이고 1,1-디메틸하이드라진의 녹는점은 216.0 K이다. 이 둘을 액체-연료 엔진의 대체 연료 구성으로 사용할 수 있는 온도 범위가 있는가?
- 2.8 다른 대표적인 열엔진들(스팀이나 디젤 엔진 등)과 비교하여 로켓 엔진의 매우 높은 열역학적 효율을 설명하고 정량적으로 이 설명을 뒷받침하라.



문제 3. HIV 프로테아제 (HIV protease)

인간 면역결핍 바이러스(HIV)는 후천성 면역결핍 증후군(AIDS)을 유발하는 레트로 바이러스(retrovirus)이다. AIDS 는 환자의 면역계가 점차 파괴되어 가벼운 감염(benign infections)이 생명을 위협할 수 있게 된다. HIV 의 생명 주기는 효소인 HIV-1 프로테아제(HIV-1 protease)에 의존한다. 이 효소가 바이러스 복제에 중요한 역할을 하기 때문에, 그 작용을 억제하도록 디자인된 약물 치료의 주요 표적이 되어 왔다. HIV-1 프로테아제 억제제(inhibitor)는 효소 활성 자리에 기질(substrate)보다 더 강하게 결합함으로써 효소를 무력화한다. 결과적으로, HIV-1 프로테아제 없이 바이러스 입자는 감염성 바이러스로 되지 않는다. 몇몇 HIV-1 프로테아제 억제제는 HIV 치료 약으로 허용되었다. 2003 년 읍살라에서 7 종의 HIV-1 프로테아제 억제제에 대한 자세한 열역학 및 동역학 연구가 수행되었다 (관심 있는 독자는 원본인 *J. Mol. Recognit.* DOI: 10.1002/jmr.655 를 참조 바람). 그 중 6 종의 분자 구조는 아래 그림과 같다.



이 화합물들의 HIV-1 프로테아제에 대한 친화성은 5 °C 에서 35 °C 사이의 온도 범위에서 효소-억제제 복합체의 해리에 대한 평형 상수 값으로 측정되었고, 특별한 언급이 없는 한 pH 등 다른 조건은 같다. 얻어진 데이터는 아래와 같다. 해리상수(K_D) 단위는 nM, 즉 $10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ 이다.



온도 °C	Amprenavir	Indinavir	Lopinavir	Nelfinavir	Ritonavir	Saquinavir
5	1.39	3.99	0.145	6.83	2.57	0.391
15	1.18	2.28	0.113	5.99	1.24	0.320
25	0.725	1.68	0.101	3.67	0.831	0.297
35	0.759	1.60	0.0842	2.83	0.720	0.245

- 3.1 어떤 화합물이 35 °C 에서 프로테아제와 가장 강하게 결합하는가?
- 3.2 각 온도에서 각 화합물에 대한 결합 표준 깃스에너지 값을 계산하라. 스프레드시트 응용 프로그램을 사용하는 것이 편리할 수 있다.
- 3.3 온도에 따른 데이터를 사용하여 각 화합물의 결합에 대한 표준엔탈피와 각 화합물의 결합 엔트로피를 계산하라. 단, 5–35 °C 범위 안에서 엔탈피와 엔트로피는 온도에 무관하다.
- 5°C, 25 °C 에서 각 억제제에 대한 효소-억제제 복합체의 해리속도상수 k_D (단위: 10^{-3} s^{-1})는 아래 표와 같다.

온도 °C	Amprenavir	Indinavir	Lopinavir	Nelfinavir	Ritonavir	Saquinavir
5	1.85	1.88	0.506	0.912	1.93	0.146
25	4.76	3.44	0.654	2.17	2.59	0.425

- 3.4 25 °C 에서 프로테아제로부터 가장 느리게 해리되는 억제제는 무엇인가?
- 3.5 각 억제제에 대해 25 °C 에서 효소-억제제의 결합 속도 상수 k_A 를 계산하라. 어느 억제제가 프로테아제와 가장 빠르게 결합하는가?
- 3.6 아레니우스 식을 이용하여, Lopinavir, 문제 3.4 에서 얻어진 가장 해리가 느린 억제제 및 문제 3.5 에서 얻어진 가장 큰 결합 속도상수를 갖는 억제제에 대해 해리 활성화 에너지 ΔG^\ddagger (또는 E_a)를 계산하라. 주어진 온도 범위에서 활성화 에너지는 상수라고 가정한다.
- 3.7 해리 활성화 에너지가 가장 큰 억제제가 문제 3.1 에서 얻어진 가장 강한 결합 억제제와 같은 것인가? 이 결과를 확장할 수 있다. 해리 상수로 표현되는 결합의 강도와 해리 활성화 에너지로 표시되는 해리 속도 사이에 어떠한 관계가 있는가?



문제 4. 입체선택적인 수소화 반응

-40 °C 에서 8 시간 동안 카이랄 촉매 (**R**)-CAT (2 mol%)로 아세토페논(acetophenone)을 수소화 하면 결정성 고체인 (*R*)-1-phenylethan-1-ol 을 70% 수율과 90% 거울상체 잉여(*ee*)로 얻을 수 있다. 생성물의 고유광회전도(specific rotation) $[\alpha]_D^{20}$ (*c* 1.00, EtOH)는 +45°이었다.

- 4.1 생성물의 화학 구조를 그려라.
- 4.2 -40 °C 에서 (*R*)-생성물을 만드는 반응 속도상수는 $k_R = 2.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 이다. 같은 온도 조건에서 (*S*)- 생성물을 만드는 반응 속도상수 k_S 는 얼마인가?
- 4.3 (*S*)- 생성물을 만드는 반응의 활성화 에너지는 $E_a(\text{S}) = 80 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이다. (*R*)-생성물을 만드는 반응의 활성화 에너지 $E_a(\text{R})$ 은 얼마인가? 두 반응의 아레니우스 상수 *A* 는 같다.
- 4.4 99% *ee* 를 얻기 위해 필요한 온도는 얼마인가? 이 경우 예상되는 단점은 무엇인가?
- 4.5 0 °C 에서 광학 이성질 촉매인 (**S**)-CAT (4 mol%)가 사용되었을 때 생성물의 고유광회전도 $[\alpha]_D^{20}$ (*c* 1.00, EtOH)를 결정하라. 단 같은 장비와 같은 큐벳으로 측정하였다.
- 4.6 최종 생성물의 광학적 순도를 높이기 위해서는 어떻게 해야 할까?



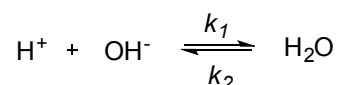
문제 5. 초고속 반응

중화 반응의 속도는 측정할 수 없을 만큼 빠르다는 것이 증명되었다.

Eucken's Lehrbuch der Chemischen Physik, 1949

초고속 반응을 연구할 때의 주요한 문제는 반응물의 혼합이다. 이를 해결하는 좋은 방법이 소위 이완(relaxation) 기법이다.

중화(neutralization)는 초고속 반응의 좋은 예이다:

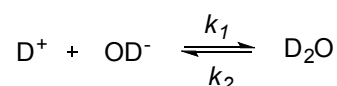


여기서, k_1 과 k_2 는 각각 정반응과 역반응의 속도상수이다. 298–373 K 의 온도 범위에서 이 반응의 평균 엔탈피 변화는 $-49.65 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이고, 물의 밀도는 1.000 g cm^{-3} 이다.

5.1 298 K 에서 물의 pH 는 7.00 이다. 위 중화 반응의 겉보기 평형상수 $K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}$ 를 계산하라. 또 이 반응의 엔트로피 변화도 계산하라.

5.2 끓는 물($T = 373 \text{ K}$)의 pH 를 추정하라.

중수(heavy water)는 유사한 중화반응을 하지만, 같은 온도에서 경수에 비해 덜 해리된다: 298 K 에서 $K_w(\text{D}_2\text{O}) = 1.35 \times 10^{-15}$ 이다.



5.3 298 K 에서 중수의 pD 는 얼마인가?

5.4 D_2O 의 농도 변화에 대한 속도 법칙을 D^+ , OD^- , D_2O 의 농도로 표시하라.

평형 계의 조성은 온도에 의존한다. 계에 매우 빠른 열 펄스(heat pulse)와 같은 외부 자극을 주면, 평형이 깨어졌다가 이어서 평형 조성으로의 이완(relaxation)을 관찰할 수 있다. 이 이완을 평형 농도로부터의 편차, x 로 기술할 수 있다:

$$x = [\text{D}_2\text{O}]_{\text{eq}} - [\text{D}_2\text{O}] = [\text{OD}^-] - [\text{OD}^-]_{\text{eq}} = [\text{D}^+] - [\text{D}^+]_{\text{eq}}$$

5.5 시간에 따른 변화 $\frac{dx}{dt}$ 를 x 의 식으로 표시하라. 이 때, 정확한 식과 아주 작은 양인 x^2 항을 무시한 식 등 두 가지 식으로 표시하라.

문제 5.5의 방정식을 풀면 아래와 같은 식을 얻을 수 있다.

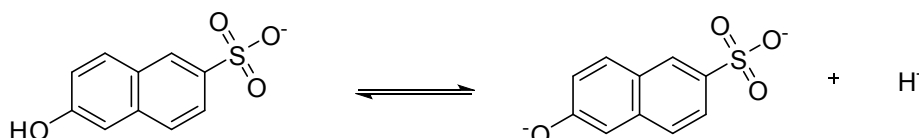
$$x = x(0) \times \exp(-t \times (k_1[\text{D}^+]_{\text{eq}} + k_1[\text{OD}^-]_{\text{eq}} + k_2))$$

여기서 $x(0)$ 는 자극을 준 시점에 평형으로부터의 편차이다.



- 5.6 경수의 경우, 298 K 에서 이완 시간 τ (평형으로부터의 편차가 초기값의 $\frac{1}{e}$ 로 떨어지는 시간)가 162 μs 로 측정되었다. 정반응과 역반응의 반응 속도상수를 계산하라. 경수의 밀도는 $\rho = 1.107 \text{ g cm}^{-3}$ 이고 물질량은 $M_r = 20.03$ 이다.

초고속 반응은 pH 점프에 의해서도 촉발될 수 있다. 초고속 레이저 펄스를 이용하여 광산(photoacids)이라는 화합물로 계의 pH 점프를 유도할 수 있다. 이 화합물은 바닥 상태와 들뜬 상태의 산-염기 성질이 크게 다르다. 예를 들어, 6-hydroxynaphthalene-2-sulfonate 의 pK_a 값은 바닥 상태에서는 9.12 이고 들뜬 상태에서는 1.66 이다.



- 5.7 농도 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 인 6-hydroxynaphthalene-2-sulfonate 용액 1 cm^3 에 297 nm 파장의 빛을 쬐여주었다. 흡수된 에너지 총량은 $2.228 \times 10^{-3} \text{ J}$ 이다. 빛을 쬐여주기 전과 후의 pH 를 계산하라. 두 경우 모두 물의 자체 양성자반응(autoprotolysis)은 무시한다.

Note: 용액의 표준상태는 $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ 으로 정의되며 모든 화학종의 활동도계수는 $\gamma_i = 1$ 로 가정한다. 인터넷의 3 차방정식 풀이 해법을 이용하는 것이 편리할 수 있다.



문제 6. 속도론적 동위원소 효과

원자의 동위원소들은 같은 화학적 원리를 따르지만, 질량이 다르기 때문에 동력학적 관점에서 다른 거동을 보인다. 속도론적 동위원소 효과(kinetic isotope effect)란 동위원소로 치환된 분자가 다른 속도로 반응하는 현상을 말한다. 1933 년에 Eyring 과 Polanyi 에 의해 가설이 세워졌고, 이후 많은 유기 및 생화학 반응의 메커니즘에 대한 상세한 정보를 제공해 왔다.

분자의 진동 모드는 양자화되어 있으며, 그 중 신축 진동의 표현은 조화진동자 모델로 근사할 수 있다. 에너지준위 E_v 는 아래와 같이 계산될 수 있다:

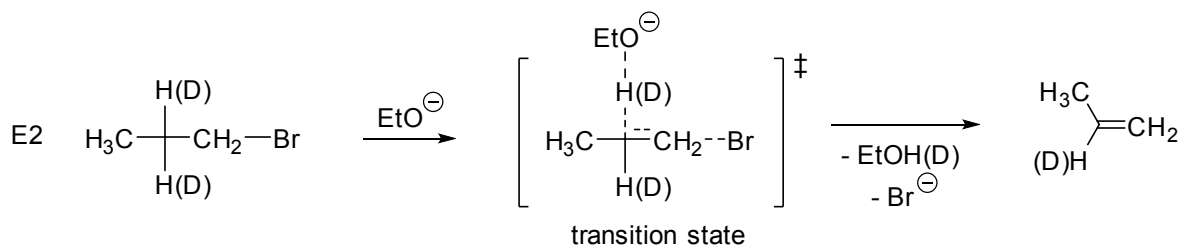
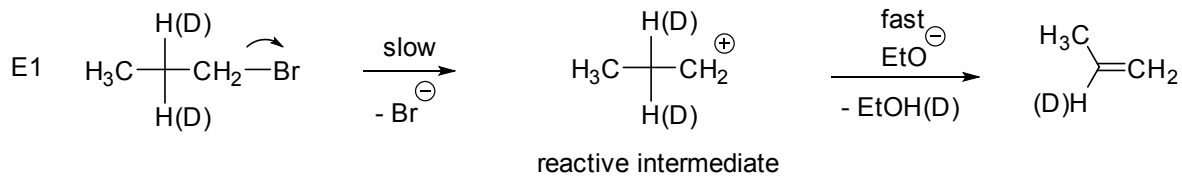
$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu,$$

여기서, $v = 0, 1, 2, \dots$ 은 진동양자수이고, ν 는 주파수로 힘상수 k 와 환산질량 μ 에 의존한다:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}.$$

아래 계산을 위한 Note: 다른 언급이 없으면, amu 단위의 동위원소 질량을 가장 가까운 정수로 반올림하라.

- 6.1 간단한 이원자 분자인 ^1HF 로 시작해 보자. 조화 진동 파수를 cm^{-1} 단위로, 처음 두 진동 에너지준위를 J 단위로 계산하라. 조화 힘상수 값은 $k = 968 \text{ kg s}^{-2}$ 이다.
- 6.2 동위원소 치환은 분자의 포텐셜 에너지 표면을 바꾸지 않으므로 k 값은 바뀌지 않는다. $^1\text{H}^{\text{A}}\text{X}$ ($2\,439.0 \text{ cm}^{-1}$) 와 $^2\text{D}^{\text{A}+2}\text{X}$ ($1\,734.8 \text{ cm}^{-1}$)의 정보를 이용하여 미지 원소 X 를 결정하라.
- 6.3 영점(zero-point) 진동에너지는 속도론적 동위원소 효과에 주요하게 기여한다. 전이 상태에서는 결합이 깨어지고 바닥 상태의 진동만 채워진다고 하면, 활성화 에너지의 차이는 영점 진동에너지의 차이와 같은 절대값을 갖는다. C-H 와 C-D 신축진동 파수는 각각 $2\,900 \text{ cm}^{-1}$ 와 $2\,100 \text{ cm}^{-1}$ 이다. 영점 진동에너지의 차이만을 고려하여, 300 K 에서 C-H/D 결합을 떼어내는 반응의 속도상수 비 $k(\text{C-H})/k(\text{C-D})$ 를 계산하라.
- 6.4 속도론적 동위원소 효과는 반응 메커니즘의 속도결정 단계에 대한 정보를 준다. 염기성 용액 중에서 1-bromopropane 과 1-bromo-2,2-dideuteriopropene 으로부터 프로핀(propene) 합성에 대한 속도상수 비 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ 는 6.5 이다. 이 반응이 E1 메커니즘으로 갈까? E2 메커니즘으로 갈까? E1 은 carbocation 중간체 형성 이후 H^+ 가 없어지는 두 단계로 일어난다. E2 는 할로젠 이온과 인접한 수소가 동시에 제거되는 한 단계로 일어난다.



- 6.5 2-bromo-3,3-dideuterio-2-methylbutane 과 이와 동일 구조인데 중수소 대신 수소가 있는 화합물을 에탄올 중에서 가열하여 각각의 알킨(alkene)을 합성하는 것을 생각해 보자. 이 경우 속도론적 동위원소 효과가 얼마나 중요하겠는가?



문제 7. 광전기화학전지 설계

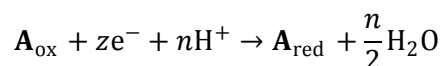
신재생에너지원인 태양광, 풍력, 수력, 지열, 바이오매스 등에서 가능한 많은 에너지를 확보하는 것은 유망한 미래기술 중 하나이다. 신재생에너지원들은 엄청난 양의 에너지를 공급할 수 있고 쉽게 구할 수 있지만, 태양광에서 볼 수 있듯 항상 사용할 수는 없는 간헐적 에너지원이다. 즉, 밤이 되거나 바람이 불지 않을 때, 정작 에너지원이 필요할 때는 사용할 수 없고 계속 사용할 수도 없다. 즉, 에너지를 오랫동안 보관할 수 있는 형태로 저장할 필요가 있는 것이다. 화학결합이 그 대표적인 예로, 태양광을 이용하여 우리가 흔히 저장, 운반, 사용하는 화학연료를 합성하는 것을 태양 연료(solar fuel)라고 한다.

동일한 태양 연료 컨셉이 자연에서 발견된다. 광합성이다. 식물은 태양광을 이용하여 물과 이산화탄소를 반응시켜 태양 연료인 탄수화물을 합성한다. 광합성을 하기 위해 양분이 많은 토양과 물, 적절한 기후가 필요하다. 반면 인공광합성은 자연광합성의 제한을 벗어나 수소와 같은 높은 에너지 밀도의 연료를 생산할 수 있다. 물 분해 광전기화학전지(PEC)는 훌륭하지만 복잡한 과정을 거친다. 이 문제를 풀면서 학생들은 광전기화학에 대한 기본적인 지식을 습득할 수 있을 것이다.

7.1 아래 반쪽 반응들 중 pH 따라 환원전극전위가 바뀌는 것을 고르시오.

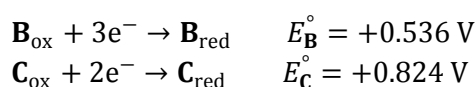
- a) $\text{Br}_2 + \text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$
- b) $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- e) $2\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow (\text{COO})_2^{2-}$
- f) $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- g) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$
- h) $\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

7.2 네른스트-피터슨 식(Nernst-Peterson equation)과 $[\mathbf{A}_{\text{ox}}] = [\mathbf{A}_{\text{red}}]$ 라는 관계를 이용하여, 아래 반응의 환원전극전위의 pH와의 관계식을 유도하라.



pH 의존성은 어떤 성질을 가지는가? (로그, 지수, 2차, 등등)

7.3 전해질에서 일어날 수 있는 2 가지 반응을 생각해 보자.





- a) $p = 1 \text{ atm}$, $T = 298.15 \text{ K}$ 에서 일어날 것으로 예상되는 반응을 선택하라. 화합물 **B** 가 화합물 **C** 를 산화시킬 것인가 혹은 반대로 화합물 **C** 가 화합물 **B** 를 산화시킬 것인가? 화합물 **B** 와 **C** 의 균형 잡힌 화학반응식을 적으시오.
- b) 이 반응의 표준전극전위를 구하라.
- c) 이 반응의 평형상수를 구하라.
- 7.4 다음으로 한 전극은 pH 에 영향을 받고 다른 전극은 받지 않는 반응으로 이루어진 전기화학전지가 저온에서 구동되는 예를 생각해 보자.



- a) pH 에 영향을 받는 반응에 대해, pH 에 따른 전극 전위의 변화를 계산하라. (mV 단위) 주어진 전극 전위는 $\text{pH} = 0$, $T = 262 \text{ K}$ 에서의 값이다. 실험과정에서 변화하는 유일한 양은 전해질의 pH 뿐이다.
- b) pH 0 에서 13 까지 환원전극전위의 pH 따른 변화를 직선식으로 그려라. (**D** 와 **E** 두 화학반응 모두 그릴 것)
- c) 화합물 **E** 의 산화 반응에 대한 평형상수가 $K = 2.56 \times 10^5$ 일 때 pH 의 값을 구하라.
- d) 화합물 **D** 가 화합물 **E** 를 산화시키는 pH 영역을 직선식에 표시하라.
- 7.5 $5 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}$ 금속판을 10 cm^3 금도금용액에 완전히 담그고 전기도금을 수행했다. 금도금 용액은 $c(\text{Au}^{3+}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$ 이다. 오직 금($M_{\text{Au}} = 197 \text{ g mol}^{-1}$)만이 금속판의 표면에 도금된다. 다른 부반응은 일어나지 않으며 금속판과의 전기접촉을 위한 면적은 무시한다. 25 mA 을 전류를 계속 흘렸다. 이 금속판에 5 mg 의 금 보호막이 형성 될 때까지 필요한 시간을 계산하라.

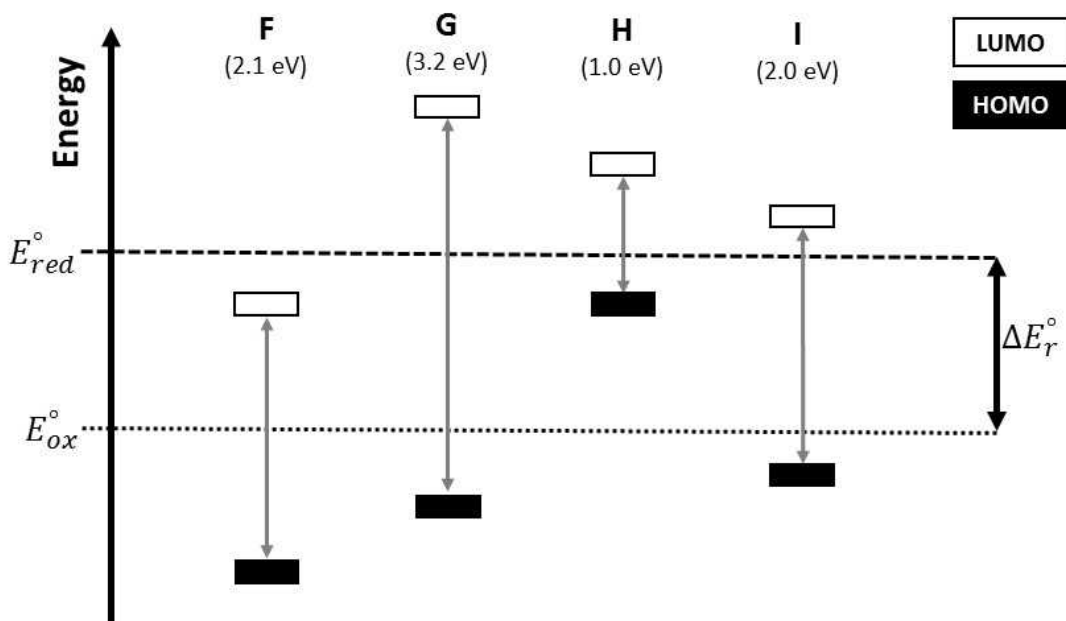
테스트를 위해 전극을 전류가 잘 통하고 화학적으로 안정한 필름(예. 금)으로 입힌 후, 광촉매를 더해준다. 수용액에서 화학적으로 안정한 금속산화물 기반 반도체가 광전기화학 응용에 적합하다. 최근 이산화 타이타늄(titanium dioxide)이 뛰어난 광촉매로 떠오르고 있다. 이산화 타이타늄은 n 형 반도체로 광산화 전극(photoanode)로 사용될 수 있다. 빛이 n 형 반도체에 쬐여질 때 일어나는 전체적인 복잡한 과정은 다음과 같이 간략하게 설명될 수 있다. 충분한 에너지(파장)를 가진 광자가 반도체 표면에 충돌하면 HOMO 에 있던 전자가 LUMO 로 여기(excite)되고 홀(hole, h+)을 남긴다. 외부 전기장이 존재할 때, 여기된 전자는 상대



전극(counter electrode)로 이동하여 환원반응이 일어나고, 광으로 생성된 홀은 산화 반응에 참여하게 된다. 관찰되는 전자의 흐름을 순 광전류(net photocurrent)라고 한다.

E_g 는 HOMO 와 LUMO 에너지 레벨의 차이다. 이 값은 여기(excitation)에 필요한 최소한의 에너지(최대 파장)를 나타낸다. 산화환원반응에 적합한 광전극을 선택하기 위해, 두 가지를 고려해야 한다. 1) 반도체의 E_g 는 산화환원반응의 전압보다 더 큰 값을 가져야 하고; 2) HOMO 의 에너지레벨은 산화반쪽반응의 에너지레벨보다 아래에 있어야 하고, LUMO 의 에너지레벨은 환원 반응의 에너지레벨보다 높아야 한다.

7.6 아래의 그림은 4 가지 물질(F-I)들의 HOMO 와 LUMO 에너지레벨을, 광전기화학전지로 일으키려고 하는 산화환원반응과 비교한 것이다.



- 이 그림에서 어떤 물질이 광촉매로 적합한가?
- 선택한 물질을 여기시킬 수 있는 최대 파장(nm)을 계산하라. 이 계산을 이용하여 UV 와(혹은) 가시광선을 광전기화학전지에 사용할 수 있는지 결정하라..



문제 8. 연료 전지(Fuel cells)

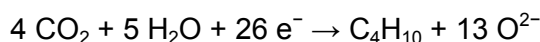
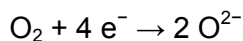
다공성 전극으로 구성된 고전적 수소전지를 생각해보자. 이 전극들은 기체가 투과되며 환원 전극은 액체 전해질도 투과한다. 환원전극에서는 산소가, 산화전극에서는 수소가 공급된다. 생산된 물은 환원 전극 부분에서 외부로 빠져나온다. 전극과 전극 사이에는 H^+ 이온만 통과가 가능한 막으로 분리되어 전류가 흐른다. 이러한 연료전지는 수소와 산소가 전극과의 전자전달과 막을 통한 H^+ 교환만이 가능하여 꽤 효율적이다. 모든 기체들은 이상적이라고 가정하라. 이 문제에서 표준 온도는 298 K 이고 표준 압력은 1 bar 라고 가정하라.

- 8.1 위에 설명한 연료전지가 298 K, 1 bar 의 수소와 1 bar 의 산소에서 구동 될 때 표준 기전력(EMF)을 계산하라. 물은 액체상태로 생산된다고 가정하라.
- 8.2 위에 설명한 연료전지가 298 K, 1 bar 의 수소와 1 bar 의 산소에서 구동 될 때 표준 기전력(EMF)을 계산하라. 물은 기체상태로 생산된다고 가정하라.
- 8.3 앞서 문제에서 설명된 연료전지가 (a) 298 K 의 표준온도에서 (b) 373 K 의 표준온도에서 구동될 때 이상적인 열역학적 효율(열역학, 최대, 이상적 효율은 최대한 추출할 수 있는 일과 열에너지사이의 비율)을 계산하라. 모든 계산에서 엔탈피와 엔트로피의 온도의존성은 무시하라.

이것과 매우 유사하게 뷰테인(butane)과 산소를 이용하는 연료전지를 만드는 것도 가능하다.

- 8.4 환원 전극과 산화 전극의 균형 잡힌 반쪽 반응을 쓰시오.
- 8.5 뷰테인-산소 연료전지의 EMF 를 계산하라. 뷰테인은 표준 온도 1 bar 로 공급되며 1 bar 의 산소와 반응한다고 가정하라. 물은 액체상태로 생산된다고 가정하라.
- 8.6 뷰테인 연료전지의 이상적인 열역학적 효율을 계산하라.

뷰테인 연료전지가 변형된 산소(oxide)전도성 전해질도 이용된다. 이때 전극 반응은 아래와 같다.



- 8.7 산소전도성 전해질을 사용한 변형된 부탄연료전지의 EMF 를 구하라.

다른 종류의 연료전지로 메탄올 연소를 사용하는 것도 있다. 이 전지의 EMF 는 표준 온도인 298 K 에서 1.21 V, 373 K 에서는 10 mV 낮은 값을 가진다.

- 8.8 환원 전극과 산화전극에서의 반쪽 반응에 대한 균형 잡힌 화학반응식을 적으시오. 메탄올 연료전지에서 일어나는 전체 화학반응식을 적으시오.



8.9 이 전지의 네른스트 식을 적어라. 반응물 및 생성물들의 적절한 표준 상태를 선택하라.

8.10 메탄올 연료전지의 반응식에서 최소공배수를 가진 반응식에 대한 표준 반응 엔탈피와 엔트로피를 구하라.

힌트: 반트-호프 식을 이용하라.

유용한 자료:

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})) = -126 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 189 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{C}(\text{s})) = 6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = 214 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})) = -17 \text{ kJ mol}^{-1}$$



문제 9. 혈액에서 산-염기 평형

산-염기 항상성은 생체에서 가장 엄격하게 유지되는 시스템 중 하나다. 혈액의 완충 용액은 pH에 대한 단기적 안정성을 제공한다. 가장 중요한 요소는 중탄산(bicarbonate) 완충 용액으로, 그 조성은 폐와 신장에서 조절된다.

- 9.1 우리의 신체는 매일 약 60 mmol의 산을 6 dm³의 피에 공급한다. 계산의 편의를 위해, 혈액은 닫힌 계이며 초기에 오직 중탄산 완충용액으로만 이루어진 pH=7.4인 용액이라고 가정하자. CO₂의 부분 압력은 $p(\text{CO}_2) = 5.3 \text{ kPa}$ 이다. 앞서와 같은 산이 생체조건에서 중탄산완충용액으로 완충될 때, 37 °C에서 pH를 계산하라.
- 9.2 그러나 호흡을 통해 CO₂ 부분 압력이 일정한 수준으로 유지되므로 혈액은 열린 계로 생각하는 것이 더 적합하다. 문제 9.1과 동일한 조건에서 산이 늘어나더라도 $p(\text{CO}_2)$ 는 변하지 않을 때 중탄산완충용액의 최종 pH를 구하라. pH 수치가 생체의 범위에 들어오는가? 설명하라.
- 9.3 심장 수술 동안 환자를 뇌 손상과 낮은 신진대사를 위해 저체온으로 유지한다. 20 °C (저체온 조건)에서 pH를 계산하라. $p(\text{CO}_2)$ 와 중탄산의 농도는 변하지 않는다는 점을 고려하라.

pH를 좁은 범위 안에서 유지하는 항상성은 헤모글로빈을 함유한 적혈구의 산소 운반과 같은 생체네트워크에 영향을 준다. 헤모글로빈은 낮은 pH를 가진 조직에서 산소와 더 낮은 친화도를 가진다.

- 9.4 육체적인 활동은 무산소 대사작용으로 근육의 pH를 낮춘다. 반면 폐에서는 혈액의 CO₂가 제거된다. 이 과정들은 어떻게 헤모글로빈을 통한 산소 전달에 영향을 주는가?

계산에 필요한 데이터:

용해된 이산화탄소의 해리 상수들: $pK_a(37 \text{ }^\circ\text{C}) = 6.1$, $pK_a(25 \text{ }^\circ\text{C}) = 6.35$

증발 엔탈피: $\Delta H_{\text{vap}}(\text{CO}_2, \text{blood}) = 19.95 \text{ kJ mol}^{-1}$

37 °C 혈액에 CO₂ Henry 용해도: $H^{\text{cp}}(\text{CO}_2, 37 \text{ }^\circ\text{C}, \text{blood}) = 2.3 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$

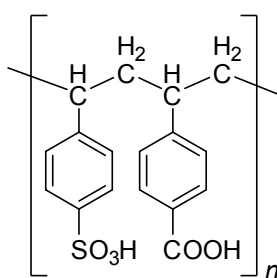
탄산의 이상적 거동과 농도를 $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0$ 라고 생각하라.



문제 10: 양이온 교환수지의 이온교환용량

이온교환수지는 다공성 물질로 이온 교환이 가능한 표면작용기를 가진 작은 구슬형태들이 사용된다. 용액의 이온들이 결합하면 수지들은 다른 종류의 이온들을 방출한다. 예를 들어 바닷물의 양이온이 수지에 결합할 때, 양이온교환수지의 아황산작용기(sulfonyl functional group)에 있던 수소이온이 동일한 양만큼 방출된다.

아래와 같은 구조를 가진 **catex A** 를 살펴보자. n 이 매우 큰 값이므로 말단의 수소원자들의 숫자는 무시할 수 있다고 가정하고 아래 문제를 풀어라.



catex **A** 의 구조.

10.1 황과 탄소의 질량 퍼센트를 구하라.

10.2 마른 상태의 **catex** 에서 SO_3H 작용기(강한 **catex**)와 COOH 작용기 (약한 **catex**) 각각에 대한 이론적 이온 교환 용량 Q_m 을 mmol g^{-1} 단위로 계산하라.

10.3 총 이론적 이온 교환용량 $Q_{m,\text{total}}$ 을 mmol g^{-1} 단위로 계산하라.

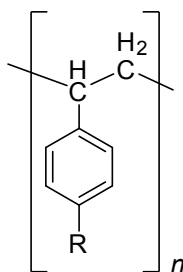
종종 이온교환수지는 수화되어 팽창한 상태가 된다. 즉 구슬의 부피가 매우 극성이 높은 작용기들의 수화로 크게 변하게 된다.

10.4 팽창된 수지의 이온교환용량 $Q_{V,\text{total}}$ 을 mmol cm^{-3} 단위로 계산하라. 전체 부피 대비 빈 공간(void volume)의 비율은 $\varepsilon = 0.48$ 이고, 팽창된 수지의 밀도는 $\rho = 1.28 \text{ g cm}^{-3}$, 수지에 결합된 물의 질량비는 $w = 0.45$ 이다.



문제 11. 약 및 강 양이온 교환수지

catex **B** 의 전체 양이온 교환 용량은 다음과 같이 실험적으로 측정된다. 팽창된 catex 4 cm³ 를 염화소듐 용액 과량을 사용하여 씻어주어 모든 양이온 교환 자리를 소듐 양이온으로 바꾸어 준다. 그 후 결합하지 않은 소듐 양이온을 물로 씻어주어 제거한다. 다음으로 컬럼을 아세트산용액으로 씻어주면서 바깥으로 나오는 모든 토출물을 1 000 cm³ 부피플라스크에 모아 물을 눈금선까지 채운다 (용액 A). 이 과정에서 H⁺ 이온이 모든 약한 교환 자리들과 일부 강한 교환 자리에 결합한다. 다음으로 컬럼을 물로 세척하여 과량의 아세트산을 제거한다. 그 후 컬럼을 중성 MgSO₄ 용액으로 세척하면서 모든 전개액을 500 cm³ 부피플라스크에 모아 물을 눈금선까지 채운다 (용액 B). 이때 Mg²⁺ 는 모든 강한 교환자리에 결합한다.



catex **B** 의 구조(R = H, COOH, SO₃H).

100 cm³ 의 용액 A 에 있는 소듐 이온의 양을 소듐이온 선택성 전극(ISE)을 이용한 직접 전위측정법으로 구한다. 측정된 전압은 $E_1 = -0.2313$ V 이었다. $c(\text{Na}^+) = 10.0$ mmol dm⁻³ 와 $c(\text{Na}^+) = 0.100$ mmol dm⁻³ 용액에서는 각각 $E_2 = -0.2283$ V, $E_3 = -0.3466$ V 의 전압이 관찰되었다.

100 cm³ 의 용액 B 에 있는 소듐 이온의 양도 동일한 과정으로 측정한다. 이때 용액 B 에서 측정된 값은 $E_4 = -0.2534$ V 이었다. 100 cm³ 의 용액 B 의 수소이온농도는 알칼리 정량법(alkalimetry)으로 구하였다. 당량점에서 $c = 0.1000$ mol dm⁻³ 의 수산화 소듐이 12.50 cm³ 소모되었다.

모든 전압은 298 K 에서 측정되었다..

힌트: 소듐 이온 농도를 구하는데 $E = k + S \log_{10}[\text{Na}^+]$ 식을 사용하라. E 는 ISE 의 전압, k 와 S 는 상수들이다.

11.1 catex 의 아황산작용기(sulfonyl)와 카르복실작용기 각각에 대한 이온교환 용량 Q_V 를 계산하라. 단위로 mmol cm⁻³ 를 사용할 것.

11.2 총 이온교환용량 $Q_{V,\text{total}}$ 을 mmol cm⁻³ 단위로 계산하라.



문제 12: 우라닐(Uranyl)의 추출

Bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate (di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid, DEHPA) 은 수용액에서 산화 우라늄 양이온인 우라닐을 유기용매 층으로 추출하는데 사용된다. 물에서 케로신(등유)으로 추출하는 이 과정을 Dapex 공정이라고 한다.

DEHPA (HA)

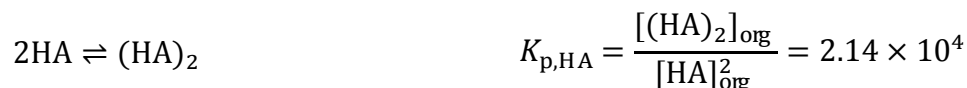
- 약산으로 물에서 아래와 같이 부분적으로 해리한다.



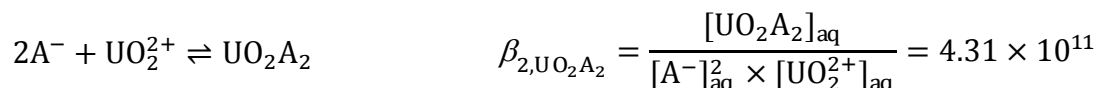
- 케로신으로 추출이 가능하며 분배계수는 아래와 같다.

$$K_{D,\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}}} = 1.89 \times 10^2$$

- 무극성 유기용매에서 수소결합을 통해 이합체(dimer)를 형성하며 평형상수는 아래와 같다.



- 물에서 해리되었을 때, 우라늄 산화물과 2:1 의 비율로 중성 화합물을 형성한다.(참고: 실제 시스템에서 중성화합물의 구조는 가변적이다.)



이 중성 화합물은 케로신으로 추출이 가능하며 분배계수는 아래와 같다.

$$K_{D,\text{UO}_2\text{A}_2} = \frac{[\text{UO}_2\text{A}_2]_{\text{org}}}{[\text{UO}_2\text{A}_2]_{\text{aq}}} = 1.69 \times 10^2$$

아래를 가정한다:

- 추출 전 DEHPA 의 농도: $c_{\text{HA,org},0} = 0.500 \text{ mol dm}^{-3}$ 이고 $c_{\text{HA,aq},0} = 0.000 \text{ mol dm}^{-3}$.
- $c_{\text{UO}_2^{2+}} \ll c_{\text{HA}}$, 따라서 수용액 상과 유기 상의 HA 의 질량균형식에서 UO_2A_2 의 농도를 생략할 수 있다.
- 부피비 $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} = 1.00$.

우라닐 이온은 아래와 같은 수산화 착이온들을 형성한다.



$$\beta_{i,[\text{UO}_2(\text{OH})_i]} = \frac{[\text{UO}_2(\text{OH})_i^{2-i}]_{\text{aq}}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}} \times [\text{OH}^-]_{\text{aq}}^i} \quad \text{참고: 간략한 표현을 위해 착이온을 나타내는 대괄호가 분자에선 생략됨.}$$



누적형성상수의 상용로그 값은 $\log \beta_1 = 10.5$, $\log \beta_2 = 21.2$, $\log \beta_3 = 28.1$, $\log \beta_4 = 31.5$.

12.1 질산 $c_{\text{HNO}_3} = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 인 용액에서 우라닐 이온을 추출할 때 수득률을 계산하라.

힌트: 먼저 물 층과 평형에 도달한 후 유기 층의 DEHPA 농도, 즉 $[\text{HA}]_{\text{org}}$ 를 계산하라. 이 계산을 위해 HA의 질량균형식을 사용하라. 유기 층과 물 층에서 DEHPA의 다른 형태들을 고려하라.

12.2 수산화 소듐 $c_{\text{NaOH}} = 2.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 인 용액에서 우라닐 이온을 추출할 때 수득률을 계산하라.

힌트: 문제 12.1 과 동일한 방법을 사용하라.

두 문제 모두에서, 언급된 평형만 고려할 것..



문제 13. 일상 용품에서 활성 염소 농도 측정

체코와 슬로바키아에서 전통적으로 사용되는 표백제 및 소독제로 SAVO 라는 제품이 있다. SAVO 와 같은 제품의 세기는 보통 활성(자유) 염소의 함량으로 표기된다. 활성 염소 값은 시료에 과량의 아이오딘화 포타슘을 첨가하여 방출된 아이오딘을 표준 싸이오황산소듐 용액으로 적정하여 측정한다.

- 13.1 (i) 염소와 물이 반응하여 생성물 **A** 와 **B** 가 형성되는 반응과 (ii) 하이포아염소산 소듐(sodium hypochlorite)과 물이 반응하여 생성물 **A** 와 **C** 가 형성되는 반응을 생각해 보자. 두 반응에 대한 화학반응식을 적어라. 염기성 수용액에서 주된 **A** 의 형태는 무엇인가?
- 13.2 판매중인 SAVO 는 22.4 g dm^{-3} 의 활성 염소를 함유한다. 이 값에 대응하는 SAVO 의 하이포아염소산 소듐의 몰농도를 구하라.
- 13.3 하이포아염소산 소듐을 측정하기 위해, 10.00 cm^3 의 SAVO (밀도 1.070 g cm^{-3})를 250 cm^3 부피플라스크에 넣고, 증류수를 표시선까지 추가하고 잘 녹였다. 이 용액 10.00 cm^3 분취(aliquot)를 적정 플라스크에 넣고, 약 50 cm^3 의 증류수로 희석했다. 5 g 의 아이오딘화 포타슘을 첨가한 후, 생성된 아이오딘을 $0.0503 \text{ mol dm}^{-3}$ 농도의 표준 싸이오황산소듐으로 적정하니 당량점까지 10.15 cm^3 가 소모되었다. 원래 SAVO 에 함유된 하이포아염소산 소듐의 질량퍼센트를 계산하라.



문제 14. 불꽃놀이의 화학 원소

불꽃놀이에서 사용되는 저폭팔성 불꽃은 연료, 산화제, 첨가물들 중에 무기성 원소를 함유한다. 일반적으로 연료는 금속 혹은 반금속 고운 가루를 이용하고, 산화제는 알카리, 알카리토금속과 전이금속이 첨가된 과염소산염(perchlorate), 염소산염(chlorate)과 질산염이 사용된다. 이 화합물들은 분석 실험을 통해 손쉽게 농도를 측정할 수 있다.

14.1 수용액에 녹은 소듐, 바륨, 리튬이온을 불꽃반응으로 정성분석하는 이론을 설명하라. 이 원소들과 관련된 불꽃반응 색깔은 무엇인가?

알카리토금속과 전이금속 이온들은 EDTA 와의 착물화법 적정(complexometric titration)으로 측정된다. EDTA 는 약산으로 $pK_{a1} = 2.00$, $pK_{a2} = 2.67$, $pK_{a3} = 6.16$, $pK_{a4} = 10.26$ 이다.

14.2 금속-EDTA 착화합물의 구조를 그리시오. pH = 10 에서 몰농도가 전체의 0.5 %보다 높은 EDTA 의 형태들은 무엇인가?

EDTA 와의 반응을 통한 칼슘, 스트론튬, 바륨이온 농도의 측정에서 암모늄 완충 용액이 자주 이용된다. 이 완충 용액은 용액의 pH 를 10 부근으로 유지시켜 준다.

14.3 암모늄 완충 용액의 화학적 조성은 무엇인가? 이 반응에서 염기성 pH 의 역할은 무엇인가?

불꽃놀이에서 사용되는 종이 카트리지에 충전된 가연성 혼합물(아연, 망간, 납 및 다가 이온들 함유) 을 아래의 3 과정을 통해 분석하였다.

- i. 시료 (0.8472 g) 을 녹이고 과량의 사이안화물(cyanide)를 첨가하여 아연을 마스킹했다. 이 혼합물을 $0.01983 \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA 로 적정하니 당량점까지 $V_1 = 35.90 \text{ cm}^3$ 가 소모되었다.
- ii. 다음으로 2,3-disulfanylpropan-1-ol (DMP)를 첨가하고 방출된 EDTA 를 $0.01087 \text{ mol dm}^{-3}$ 의 Mg^{2+} 표준용액으로 적정하니 당량점까지 12.80 cm^3 가 소모되었다.
- iii. 마지막으로, 포름알데히드(formaldehyde)를 첨가하여 아연을 방출시켰다. $0.01983 \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA 로 적정하니 당량점까지 $V_2 = 24.10 \text{ cm}^3$ 가 소모되었다.

14.4 아연 이온의 마스킹과 방출 두 반응에 대한 이온 반응식을 적으시오.

14.5 DMP 첨가의 역할을 설명하라.

14.6 원래 시료 1 g 속의 세 가지 원소의 질량 (mg)을 계산하라

14.7 $0.0500 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ca}^{2+}$ 용액 10.00 cm^3 를 $0.0400 \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA 50.00 cm^3 와 함께 100 cm^3 부피플라스크에 넣고 섞었다. pH 를 6 으로 맞추는 후, 증류수를 표시선까지 채웠다. 자유 Ca^{2+} 이온의 농도를 계산하라. Ca^{2+} 이온과 EDTA 착화합물의 형성 상수(stability constant) 상용로그 값은 10.61 이다. 문제에서 주어진 평형만 이용할 것.

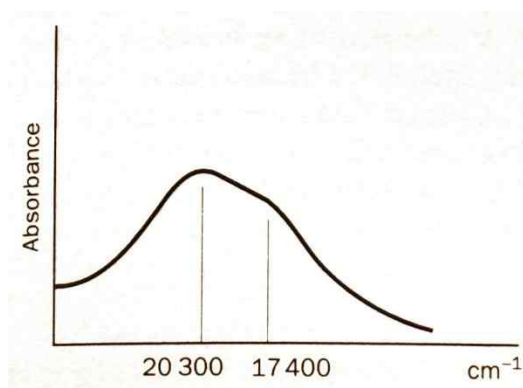


문제 15. 착물의 색깔

전이 금속 착물은 스펙트럼에서 가시광선 영역의 빛의 일부를 흡수하기 때문에 종종 색깔을 띤다. 이 문제에서는 착물의 흡수가 단순히 d-d 전이에 의해서 일어나는 경우를 다룰 것이다.

타이타늄 착물

타이타늄(III)-적정법(titanometry)은 청자색(blue-violet)의 염화 타이타늄(III) 수용액을 사용하는 환원적정법이다. 용액 내 팔면체 구조의 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 착이온 때문에 용액이 색깔을 띤다. 이 용액은 $20,300 \text{ cm}^{-1}$ 에서 최대 흡수 띠를 갖는다 (아래 스펙트럼 참조).



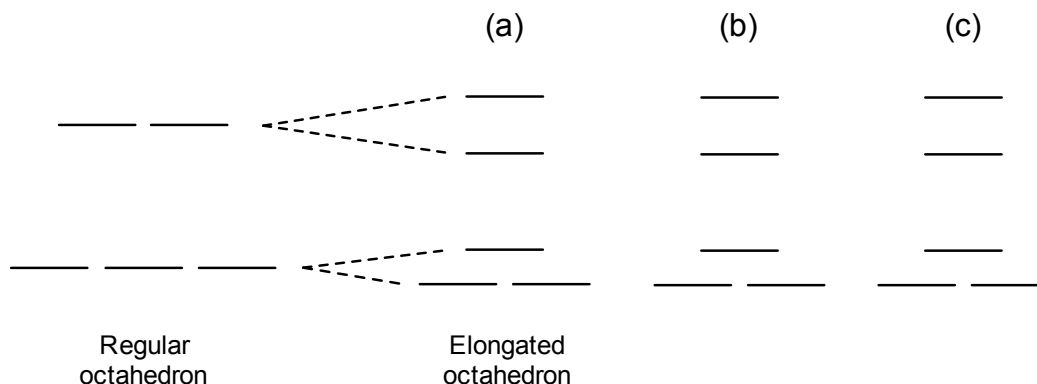
15.1 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 착이온의 바닥 상태와 들뜬 상태의 전자 배치를 그려라.



15.2 $20,300 \text{ cm}^{-1}$ 에서 빛을 흡수하는 것을 고려하여 착이온의 색깔을 예측하라.

15.3 실제 스펙트럼을 보면 $17,400 \text{ cm}^{-1}$ 에서 솔더 형태의 두 번째 흡수 띠가 나타난다. 실제 스펙트럼을 기반으로 착이온의 색깔을 예측하라. 스펙트럼에서 두 개의 띠가 나타나는 이유는 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 착이온이 정팔면체 구조가 아니라 한 축이 늘어난 팔면체 구조이기 때문이다. 이러한 축 길이의 증가 때문에 축퇴된 d-오비탈이 추가적으로 분리된다.

15.4 이 구조의 바닥 상태(a)와 두 개의 들뜬 상태(b와 c)의 전자 배치를 그림에 나타내라.



코발트 착물

$K_3[CoF_6]$ 착물은 고스핀 코발트(III) 착물의 드문 예이다. 염화 코발트(II)를 플루오르화 반응시키면 플루오르화 코발트(III)가 만들어진다(반응 1). 이때 플루오르화 포타슘과 반응시키면 $K_3[CoF_6]$ 착물이 생성된다(반응 2). 이 반응은 생성물인 플루오르화 코발트(III)가 물에 의해서 쉽게 산화되기 때문에(반응 3) 비수성 매질인 HF 하에서 진행된다.

15.5 반응 1~3에 대한 반응식을 써라.

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 착물은 염화 코발트(II)와 염화 암모늄을 암모니아 용액에 첨가한 후 활성탄 촉매 하에서 공기를 버블링 시키며 반응하여 얻는다(반응 4).

15.6 반응 4에 대한 반응식을 써라.

15.7 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 착물의 일반명은 노란 염화물(luteochloride: luteo 어간은 golden yellow 의 뜻)이며 스펙트럼을 측정하면 근자외선 영역과 가시광선 영역인 2150 cm^{-1} 와 2900 cm^{-1} 파장에서 두 개의 흡수 띠를 갖는다. 이 착물의 색깔을 예측하라. 이 착물의 색깔과 일반명과의 관계를 설명하라.

15.8 왜 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 착물은 저스핀이며 반자성인 반면, $K_3[CoF_6]$ 착물은 고스핀이며 상자성을 갖는지 설명하라. d^6 고스핀 착물은 d^1 착물과 비슷한 스펙트럼을 보인다. $[CoF_6]^{3-}$ 이온은 한 축이 늘어난 팔면체 구조를 갖는다.

15.9 $[CoF_6]^{3-}$ 착이온에서 전자가 들뜬 때 스핀 상태는 변하지 않는다고 가정하고 바닥 상태와 들뜬 상태의 전자 배치를 각각 그려라.

15.10 이러한 전자 여기(excitation)에 해당하는 파장은 각각 $11,400\text{ cm}^{-1}$ 와 $14,500\text{ cm}^{-1}$ 이다. $[CoF_6]^{3-}$ 이온의 색깔을 예측하라



문제 16. 철의 화학

철은 역사적, 정치적, 경제적, 기술적, 생물학적, 생화학적으로 주기율표에서 가장 중요한 원소들 중 하나이다. 이 문제에서는 물리화학적인 시각에서 철 관련 화학 반응의 일반론을 공부할 것이다.

먼저, 철의 산화환원 상태를 자세히 살펴보자.

16.1 pH 0 에서 철의 라티머 그림(Latimer diagram)을 도시하라. $E^\circ(\text{FeO}_4^{2-}, \text{H}^+/\text{Fe}^{3+}) = 1.90 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$. $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 와 Fe^{3+}/Fe 산화환원 반응에 대한 표준환원전위를 구하고 라티머 그림에 넣으시오.

16.2 철의 각각의 산화 상태에 대한 볼트 당량(voltage equivalent)를 구하고 프로스트 그림(Frost diagram)을 그리시오. pH = 0 에서 FeO_4^{2-} 와 Fe^{2+} 를 섞으면 자발적으로 반응하는가?

산화환원 평형과 산염기 평형을 동시에 나타내는 다른 대표적인 방법으로 포베이 그림(Pourbaix Diagram)이 있다. 이것은 각 반응에 대해 pH 의존성에 따른 전극 전위를 그린 것이다. 이 표기법에 대해 좀 더 알아보자.

단순하게 진행하기 위해, 실제 실험과는 때론 차이가 있지만 활동도 대신 평형 농도를 사용한다. 전압의 단위는 volt 이다. 본문과 화학식에서 양이온 표기에는 착이온의 물분자를 생략한다. 즉 Fe^{2+} 는 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})]^{+}$ 는 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+}$ 를 나타낸다. 예를 들어 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 는 고체상 수산화 철(III)이 아니라 해리된 중성 $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ 착이온을 나타낸다.

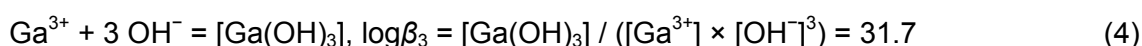
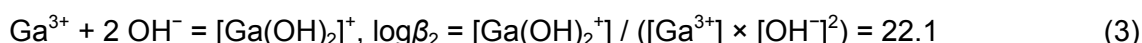
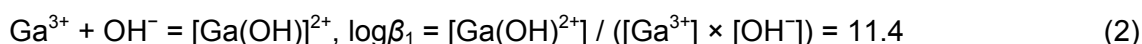
포베이 그림에서 각 선들은 주어진 평형에서 두 종 모두 활동도(농도)가 동일하다고 가정하고 그린 것이다.

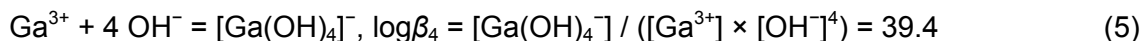
(a) 산화환원평형만 고려하면, 수평한 직선이 그려진다 (그림 1a). 예로 산화환원 쌍 Ti^+/Ti 는 $E^\circ = -0.34 \text{ V}$ 이다. (pH 0-12 범위 내에서; 더 염기성일때는 산화물 착화합물이 형성됨) 이 반응의 전위에 대한 수학적 표현은 식 1 로 매우 단순하다.

직선 a Ti^+ 와 $\text{Ti}(\text{s})$ 의 활동도/농도가 동일할 때 즉 $a(\text{Ti}, \text{s})/[\text{Ti}^+] = 1$ 일때의 전위:

$$(\text{Ti}^+/\text{Ti}): E = E^\circ - (0.059 / n) \log(a(\text{Ti}, \text{s}) / [\text{Ti}^+]) = -0.34 - 0 = -0.34 \text{ V} \quad (1)$$

(b) 동일한 방법을 오직 양성자 이전(protolytic, 예. 가수분해) 반응만 포함된 반응에 적용하면(선택된 전위영역에서 산화환원의 기여는 없을 때) 수직선이 얻어진다 (그림 1b). 예를 들면, Ga^{3+} 이온의 순차적 가수분해는 식 2-5 의 4 가지 수산화 착물의 누적형성상수 (overall stability constant)를 따른다.





식 6-9 로 주어진 유도된 최종적 수학적 결과는 다음과 같다.

직선 *b* Ga^{3+} 와 $[\text{Ga}(\text{OH})]^{2+}$ 의 농도가 같을 때 pH, 즉 $\text{pH} = \text{p}K_a$ 로 $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 는 $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ 를 형성:

$$([\text{Ga}^{3+}]/[\text{Ga}(\text{OH})]^{2+}): \text{pH} = \text{p}K_w - \log\beta_1 = 14.0 - 11.4 = 2.6; \quad (6)$$

그리고 유사한 방법으로:

직선 *c* $([\text{Ga}(\text{OH})]^{2+} / [\text{Ga}(\text{OH})_2]^+)$:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \log\beta_2 + \log\beta_1 = 14.0 - 22.1 + 11.4 = 3.3 \quad (7)$$

직선 *d* $([\text{Ga}(\text{OH})_2]^+ / [\text{Ga}(\text{OH})_3])$:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \log\beta_3 + \log\beta_2 = 14.0 - 31.7 + 22.1 = 4.4 \quad (8)$$

직선 *e* $([\text{Ga}(\text{OH})_3] / [\text{Ga}(\text{OH})_4]^-)$:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \log\beta_4 + \log\beta_3 = 14.0 - 39.4 + 31.7 = 6.3 \quad (9)$$

(c) 산화환원평형과 양성자이전평형 모두를 고려하면, 직선은 기울어진 선이 된다. 대표적인 예로 산소환원(식 10)과 수화된 수소환원 (식 11)이 그림 1c 에 주어졌다. 직선 *f*와 직선 *c*의 해석학적 수식은 동일한 기울기 값, 즉 두 직선은 평행하다. 물이 환원되어 $\text{H}_2(\text{g})$ 가 형성되고 물이 산화되어 $\text{O}_2(\text{g})$ 를 형성하는 물 분해 산화환원반응에 대해 물이 안정한 영역을 보여준다.

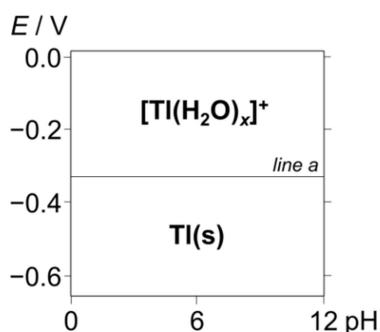


직선 *f* ($\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$):

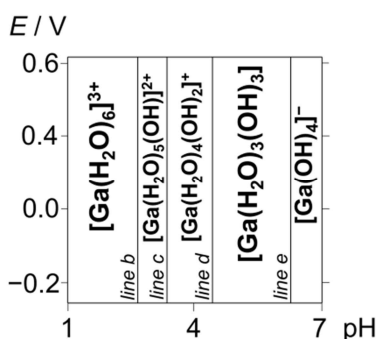
$$E = E^\circ - (0.059 / n) \times \log[a^2(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) / (a(\text{O}_2, \text{g}) \times [\text{H}^+]^4)] = 1.23 - 0.059 \times \text{pH} \quad (12)$$

직선 *g* (H^+/H_2):

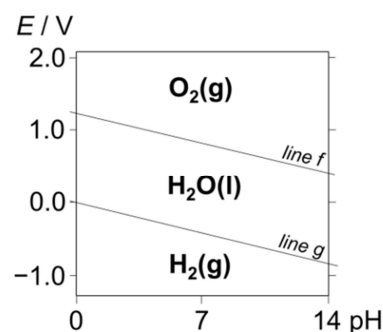
$$E = E^\circ - (0.059 / n) \times \log[a(\text{H}_2, \text{g}) / [\text{H}^+]^2] = -0.059 \times \text{pH} \quad (13)$$



(a)



(b)



(c)

그림 1. 포베이 그림(Pourbaix diagrams). (a) TI^+/TI system, (b) $\text{Ga}^{3+}/[\text{Ga}(\text{OH})_n]^{(3-n)+}$ system (c) $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ system.



그림, 철의 화학으로 되돌아 가 보자.

16.3 철을 함유한 모든 화학종의 포베이 그림을 그리는 것은 꽤 지루하다. 그래서 pH 0-14 사이의 금속형태와 해리된 형태의 철의 화합물에 대한 결과가 그림 2에 주어졌다.

- 그림의 직선들은 많은 구역을 만들어 낸다. 그림 2의 각 구역에서 주로 존재하는 화학종을 구하고 그림에 표기하라.
- 표 1과 16.1에 주어진 정보를 이용하여, 수평 직선 11과 17 그리고 수직 직선 2와 5를 유도하고 적으시오.

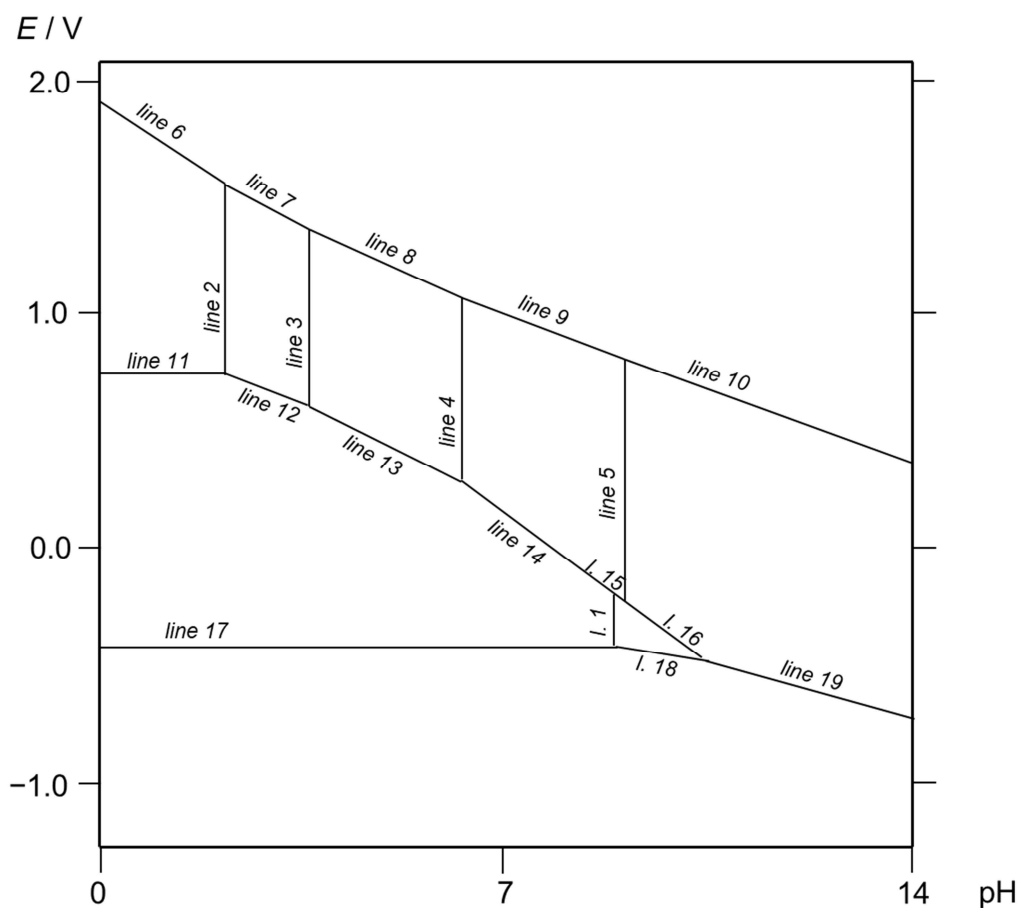


그림 2. 수용액에서 금속과 해리된 철화합물들의 포베이 그림.

표 1: ferrous / ferric hydroxido complexes 의 누적 형성상수 β_n .

	$\log \beta_n (\text{Fe}^{2+} + n \text{OH}^-)$	$\log \beta_n (\text{Fe}^{3+} + n \text{OH}^-)$
$n = 1$	4.5	11.8
$n = 2$	—	22.3
$n = 3$	—	30.0
$n = 4$	—	34.4



- c) 기울어진 직선의 예로, 직선 6 을 유도하라. 직선 2 와 7 과의 교점(intersection)의 좌표 [pH, E]를 구하라.
- d) Ferrate(VI) 이온은 산소보다 더 강한 산화제이므로, (그림 1c의 직선 f 와 그림 2의 ferrate 이온이 안전한 구역을 비교하라), O_2/H_2O 와 $FeO_4^{2-}/[Fe(OH)_n]^{(3-n)+}$ 의 전위가 비슷해지는 극단적인 염기성 상태에서만 존재한다. 보통은 ferrate 이온은 수용액에서 안정하지 않으며 물을 산소로 산화시킨다. ferrate 이온을 만들기 위한 방법을 제안하라. 대응하는 화학양론적 화학식을 적으시오.

일반적으로 철(III) 화합물은 철(II) 화합물 보다 쉽게 가수분해 되는 경향이 있다.

16.4 그림 2의 포베이 그림에 포함된 모든 화학종의 이온 크기, 표면전하밀도의 개념을 이용해 토의하라. 어떤 리간드가 각 중심금속이온에 가장 잘 어울리는지 설명하라.

열역학적, 동역학적, 분광학적, 자기적 성질은 각 화합물의 전자 구조와 밀접한 관련이 있다. 철은 d 구역 금속(d-block metal)이라서, 결정장 이론과 리간드장 이론으로 설명할 수 있다. d 오비탈의 갈라짐이라는 관점에서 전자배치를 고려하면, 분광학적 계열(series)은 가장 유용한 정성적 지표이다.

16.5 다음 화합물의 자기적 상태를 적으시오. (high/low-spin state): $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$. O_h 대칭군을 가정하여, LFSE 를 계산하고, 결과를 리간드 필드 강도(Δ_o) 와 전자쌍 에너지(electron-pairing energy, P)로 나타내라.

16.6 아래 그림 3 은 $FeCl_3$ 와 $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$ 양이온, 그리고 프리시안 블루(대략 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ 로 표기)의 나노현탁액(nanosuspension)으로 구성된 오렌지-갈색빛 용액의 UV-Vis 스펙트럼이다. 스펙트럼은 무작위 순이다. 각 스펙트럼을 각 화합물과 대응시켜라.

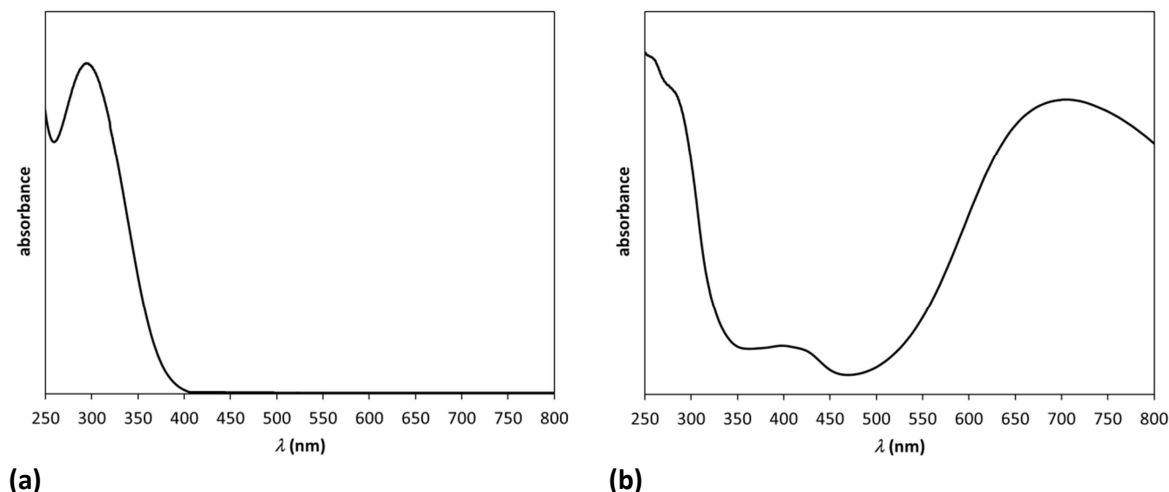


그림 3. $FeCl_3$ 와 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ 의 스펙트럼(무작위 순).



문제 17. 망가니즈의 시안화 및 플루오린화 착물

망가니즈는 전이 금속 첫째 줄 원소들 중 산화 상태가 가장 다양한 금속이다. 이 문제에서는 산화상태가 +1 가부터 +4 가를 갖는 망가니즈 시안화 착물과 플루오린화 착물의 합성 및 전자 구조에 대해 다룰 것이다.

산화 상태 +1

망가니즈 금속은 물과 느리게 반응한다. 그러나 2M NaCN 용액에는 쉽게 녹아 무색의 반자성인 $\text{Na}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ 을 생성한다. (반응 1)

17.1. 반응 1 에 대한 균형 반응식을 써라.

17.2 착 음이온에 대한 d-오비탈 에너지 준위를 그림으로 표시하고 전자를 채워라.

산화 상태 +II

망가니즈 착물을 만드는 일반적인 출발 물질은 물에 녹는 망가니즈 +2 가 화합물이다. (예를 들면 염화물, 질산염, 황산염 등) 기포를 제거한 $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ 수용액과 과량의 CN^- 를 반응시키면 하나의 홀전자에 상응하는 자기 모멘트를 갖는 푸른색의 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ 이온을 생성한다.

17.3 $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ 이온은 고스핀을 갖는 헥사아쿠아 착물(hexaaqua-complex)로 생각할 수 있다. d-오비탈 에너지 준위를 그림으로 표시하고 전자를 채워라. 홀전자 개수는 몇 개인가?

17.4 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ 이온의. d-오비탈 에너지 준위를 그림으로 표시하고 전자를 채워라.

산화 상태 +III

저스핀 망가니즈 +3 가 착물의 드문 예로 붉은색의 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ 이온이 있는데 아래의 3 가지 각기 다른 방법으로 합성할 수 있다.

- i. 망가니즈(II)염을 녹인 용액에 과량의 시안화물을 첨가한 후 공기를 버블링 시켜 합성한다. (반응 2)
- ii. $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ 이온을 3% 과산화 수소 용액으로 산화시킨다. (반응 3).
- iii. 염화 망가니즈(+II) 화합물을 과량의 인산 하에서 질산으로 산화시킨다. (이때, NO 가 형성됨) (반응 4). 녹회색의 침전물을 필터로 걸러내고 80°C 시안화 포타슘 용액에 녹인다. (산화환원 반응이 아님, 반응 5)

17.5 반응 2 ~ 반응 5 에 대한 균형 반응식을 써라. 반응 2 와 반응 3 의 망간 착물은 이온 형태로 나타내라.



17.6 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ 이온의 d-오비탈 에너지 준위를 그림으로 표시하고 전자를 채워라.

보라색 착물 $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ 는 이산화 망간을 KHF_2 수용액에 녹여 합성할 수 있다. (반응 6)

17.7 반응 6에 대한 균형 반응식을 써라.

다른 플루오린화 망가니즈(+III) 착물은 겉으로 보기에 다른 배위수를 갖는 것처럼 보인다: $\text{Na}_2[\text{MnF}_5]$, $\text{Cs}[\text{MnF}_4]$. 그러나 실제로는 두 화합물에서 Mn 원자의 배위수는 모두 6이다. 이들 염의 구조는 정팔면체 단위 $[\text{MnF}_6]^{2-}$ 가 F 원자를 서로 가교(bridging)함으로써 연결되어 있다.

17.8 정팔면체 구조의 $[\text{MnF}_6]^{3-}$ 이온에 대한 d-오비탈 에너지 준위를 그림으로 표시하고 전자를 채워라.

17.9 $\text{Na}_2[\text{MnF}_5]$ 화합물에 존재하는 음이온의 1차원 체인 구조를 예측하라.

17.10 $\text{Cs}[\text{MnF}_4]$ 화합물에 존재하는 음이온의 2차원 층상 구조를 예측하라.

산화 상태 +IV

$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ 이온을 염화 니트로실로 산화시키면 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ 이온이 생성된다. 이 이온에 햇빛을 쬐여 환원 광분해하면 사면체 구조의 $[\text{Mn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 이온이 만들어진다.

17.11 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ 이온에 대한 d-오비탈 에너지 준위를 그림으로 표시하고 전자를 채워라.

17.12 왜 모든 사면체 착물은 고스핀을 갖는가? $[\text{Mn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 이온에 대한 d-오비탈 에너지 준위를 그림으로 표시하고 전자를 채워라.

노란색 플루오린화 착물 $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$ 는 KMnO_4 를 KHF_2 와 HF 존재 하에서 과산화 수소로 환원시켜 제조할 수 있다. (반응 7)

17.13 반응 7에 대한 균형 반응식을 써라.

17.14 리간드의 종류가 다름에도 불구하고 $[\text{MnF}_6]^{2-}$ 의 전자 구조는 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ 와 같은 형태를 갖는다. 그 이유를 설명하라.

흥미롭게도, $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$ 착물은 비전해성(non-electrolytic) 플루오르를 제조하는데 사용될 수 있다. 이 착물을 가열하면서 SbF_5 와 반응시키면 $\text{K}[\text{SbF}_6]$ 와 MnF_2 및 플루오르(F_2)가 생성된다. (반응 8)

17.15 반응 8에 대한 균형 반응식을 써라.

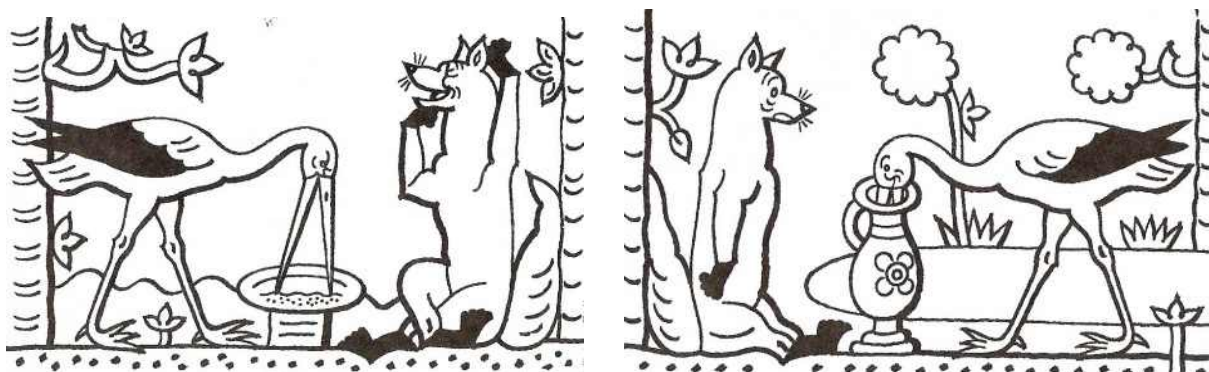


문제 18. 여우와 황새

어느 날 여우는 황새를 저녁식사에 초대하였다. 황새를 골탕 먹여 즐거워지고 싶었던 여우는 다른 오락거리는 준비하지 않고 단지 얇은 접시에 수프를 대접하였다. 황새가 길고 얇은 부리로 수프를 먹지 못하는 동안 여우는 재빨리 활아 먹었고 여우가 저녁식사를 끝낼 무렵 황새는 수프를 먹지 못해 배가 고팠다. 여우는 황새가 음식을 거의 먹지 못한 것을 보고 낙담하면서 동시에 황새에게 접시가 편하지 않다는 것에 불안해 했다.

황새는 말이 거의 없었으며 단지 여우의 초대에 대한 답례를 할 수 있기를 간청했다. 그래서 여우는 다음날 황새와 함께 식사를 하기로 했다. 여우는 정각에 도착 했고 음식이 바로 준비되었다.

식사가 나오자, 여우는 목이 좁은 항아리에 담긴 음식을 보고 당황했다. 황새가 쉽게 긴 목과 부리를 항아리 안에 넣고 음식을 먹는 동안 여우는 항아리 목만 활아야 했다. 허기가 가시지 않은 여우는 단지 자신에게 되돌아온 황새에 대한 접대 방법의 잘못을 깨닫지 못하고 배고픈 것을 참으며 집으로 되돌아왔다.



위에서 회색으로 표시된 우화의 끝은 다음과 같이 각색될 수 있다.

그러나 여우는 매우 똑똑해서 주위를 둘러 보고 문제에 대한 해결책을 찾았다. 주위에 많은 조약돌이 보였고 여우는 주저 없이 조약돌을 항아리 안에 넣기 시작했다. 황새가 머리를 흔들며 어리둥절해 하는 동안 여우는 수프가 항아리 입구 꼭대기에 올라올 때까지 조약돌을 넣었다. 그리고 나서 여우는 능글맞은 웃음을 지으며 황새를 바라보고 말했다. “물론 나도 먹을 거야” 그리고 수프를 먹기 시작했다.

여우가 성공하려면 항아리에 들어있는 수프의 최소 부피 이상이 필요하다. 이 부피는 항아리 안 자갈의 총 부피와 관련이 있다. 자갈의 총 부피는 자갈의 수, 크기 및 배열 방법과 관련이 있다.



기하학적 모델로 위 상황을 재연하자:

- 항아리는 지름 10.0 cm 에 높이 50.0 cm 의 완벽한 원기둥이라고 생각하자.
- 조약돌은 단단한 완벽한 구라고 생각하자
- 모든 구 모양의 조약돌은 지름이 같다.
- 구들은 서로 가능한 가깝게 쌓여 서로 접촉하고 있다.
- 수프는 물이라고 생각하자.
- 모든 자갈은 완전히 항아리 안에 있다. (즉, 자갈의 일부가 원통의 테두리 밖으로 나오지 않는다고 가정하라.)

큰 돌

반경 $r = 5$ cm 인 구를 생각해 보자

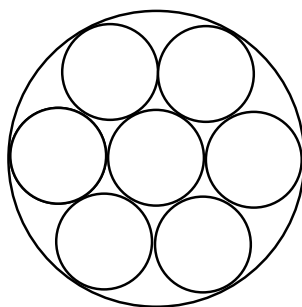
18.1 원기둥 안에 들어갈 수 있는 최대 구의 수를 계산하라.

18.2 이 구들이 차지하고 있는 부피를 원기둥 부피에 대한 비율(% 단위로)로 계산하라.

18.3 물로 채울 수 있는 구들 사이의 남는 부피(cm^3 단위로)를 계산하라.

조약돌

맨 아래 첫 번째 층(기본 층)에 아래 그림처럼 7 개의 구가 원기둥 안에 꼭 맞게 정렬되어 있는 모형을 고려하자:



18.4 위 조건에 맞는 구의 반경(cm 단위로)을 계산하라.

다음 질문들은 모든 상위 층의 구가 기본 층에 놓여 있는 구의 위치와 같은 위치에 놓인 배열임을 고려하라.

18.5 원기둥에 쌓을 수 있는 최대 층수를 계산하라.

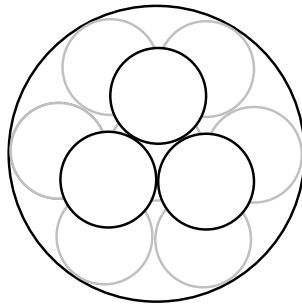


18.6 원기둥에 들어갈 수 있는 최대 구의 수를 계산하라.

18.7 이 구들이 차지하고 있는 부피를 원기둥 부피에 대한 비율(% 단위로)로 계산하라.

18.8 물로 채울 수 있는 구들 사이의 남는 부피(cm^3 단위로)를 계산하라.

다음 질문들은 아래 그림과 같이 각 짝수 층은 3 개의 구로 구성되고 각 홀수 층은 기본 층에 있는 구의 위치와 같은 위치에 놓인 배열임을 고려하라.



18.9 원기둥에 쌓을 수 있는 최대 층수를 계산하라.

18.10 원기둥에 들어갈 수 있는 최대 구의 수를 계산하라.

18.11 이 구들이 차지하고 있는 부피를 원기둥 부피에 대한 비율(% 단위로)로 계산하라.

18.12 물로 채울 수 있는 구들 사이의 남는 부피(cm^3 단위로)를 계산하라.

모래

원기둥의 지름보다 지름이 매우 작은 구($r \rightarrow 0$)를 고려해 보자.

18.13 구가 차지하고 있는 원기둥 부피에 대한 한계 비율(% 단위로)을 계산하라.

18.14 물로 채울 수 있는 구들 사이의 남는 부피(cm^3 단위로)를 계산하라.



문제 19. 고체 상태의 구조

염화 소듐(NaCl)의 구조는 이온결합 화합물의 기본 결정 구조 중 하나이다. 면심 입방 구조의 이 결정의 단위 세포는 그림 1 과 같다. NaCl 결정의 격자 상수는 $a=5.64 \text{ \AA}$ 이고, 소듐 +1 가 이온의 반경은 $r(\text{Na}^+) = 1.16 \text{ \AA}$ 이다.

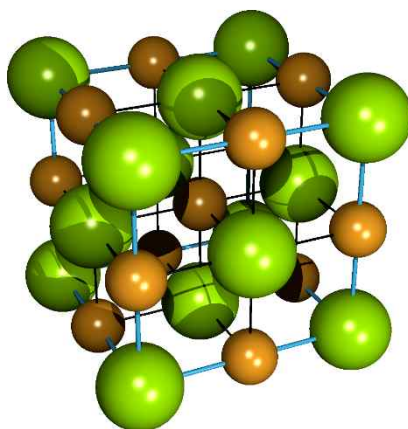


그림 1. NaCl 결정의 단위 세포. Na^+ (노란색), Cl^- (초록색).

19.1 염소 이온의 이온 반경($r(\text{Cl}^-)$)을 계산하라.

염화 포타슘(KCl)은 NaCl 과 동일한 형태의 결정 구조를 갖는다. 고체 상태의 KCl 의 밀도는 $\rho(\text{KCl}) = 1.98 \text{ g cm}^{-3}$ 이다.

19.2 포타슘 이온의 이온 반경($r(\text{K}^+)$)을 계산하라.

이온결합 화합물의 구조는 양이온과 음이온의 상대적인 크기를 이용하여 추정할 수 있는데, r_+/r_- 비는 음이온 격자에서 존재하는 공동(cavity)이 어떤 양이온에 의해 점유 될 수 있는지를 결정하기 때문이다.

19.3 리튬 이온의 이온 반경은 $r(\text{Li}^+) = 0.90 \text{ \AA}$ 이다. LiCl 이 NaCl 과 같은 형태의 결정 구조를 가질 수 있는지 추정하라.

예로 방연석(PbS)과 같은 일부 2 가 이온의 이온결합 화합물은 NaCl 과 같은 형태의 결정 구조를 갖는다. 방연석의 격자 상수는 $a = 5.94 \text{ \AA}$ 이다.

19.4 방연석의 밀도를 계산하라.

PbS 구조에서 납 +2 가 이온이 은 +1 가 이온으로 치환된 상태로 존재할 수 있기 때문에 방연석은 중요한 은 광물 중 하나이다. 결정의 감소된 전체 양전하는 황 음이온 일부가 빠져서 전기적으로 중성을 만족한다. 이런 상의 조성을 일반식 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_y$ 로 나타낼 수 있다.

19.5 y 값을 x 의 함수로 나타내라.



납 +2 가 이온의 일부가 은 +1 가 이온으로 치환되고 양전하의 감소가 황 이온이 빠져 보상된 은이 함유된 방연석 시료의 밀도가 7.21 g cm^{-3} 이라고 하자. 이 시료 결정의 격자 상수는 $a = 5.88 \text{ \AA}$ 이다.

19.6 화학 양론 계수 x 값을 계산하라.

Zinc blende(섬아연광, ZnS)는 다이아몬드의 구조와 유사한 다른 결정 구조 형태로 결정화 된다. 두 유형의 결정 구조를 그림 2 에 각각 나타내었다.

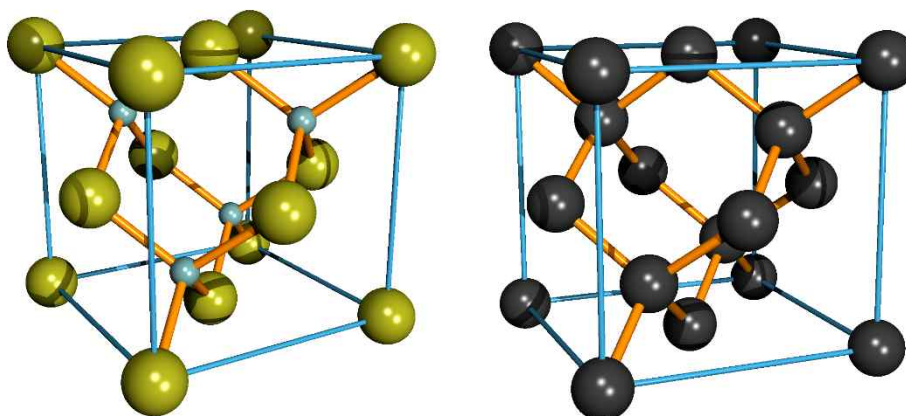


그림 2. (a) 섬아연광의 단위 세포

(b) 다이아몬드의 단위 세포

Zn^{2+} (회색), S^{2-} (황록색)

19.7 섬아연광의 단위 세포에는 몇 개의 화학식 단위(ZnS)가 있는가?

4 족(즉, 14 족)의 더 무거운 원소인 규소와 저마늄도 다이아몬드 구조를 갖는다. 저마늄 원소의 반지름은 $r(\text{Ge}) = 1.23 \text{ \AA}$ 이다.

19.8 고체 상태의 저마늄의 밀도를 계산하라.

저마늄은 규소와 비슷하게 반도체 특성을 갖는다. 저마늄은 전자소재로 사용되며 규소와 유사하게 잘 부서지는 성질이 있다. 그래서, 보다 유연한 등전자(isoelectronic) 관계인 갈륨 비소(GaAs)가 일부 실제 응용에 사용된다. 이 화합물은 3 족-5 족 형태(화합물의 원소가 3 족과 5 족에 속하는 즉 13 족과 15 족에 해당하는)의 반도체에 속하며 섬아연광 구조를 갖는다. Ge 과 GaAs 의 격자 상수는 매우 유사하며 GaAs 의 격자 상수는 $a(\text{GaAs}) = 5.65 \text{ \AA}$ 이다. 유사 화합물인 GaP 또한 섬아연광 구조를 갖지만 격자 상수가 $a(\text{GaP}) = 5.45 \text{ \AA}$ 로 더 작은 단위 세포를 갖는다.

19.9 갈륨을 포함한 각각의 화합물(GaP 와 GaAs)에서 P 와 As 의 반지름의 차이를 계산하라.



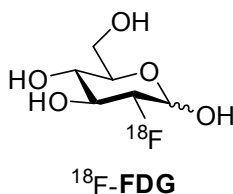
문제 20. 사이클로뷰테인들

- 20.1 거울상 이성질체들을 포함하여 분자식 C_7H_{14} 를 가진 치환된 사이클로뷰테인들의 모든 가능한 이성질체들을 그려라.
- 20.2 문제 20.1 의 분자들에 있는 모든 비대칭 탄소 원자들에 별표를 표시하라.
- 20.3 문제 20.1 의 화합물들 중에서 광학활성을 **보이지 않는** 화합물들을 나열하라.
- 20.4 문제 20.1 의 모든 거울상 이성질체 쌍들을 나열하라.



문제 21. 불소가 치환된 방사선 추적자들

플루오로디옥시글루코스(Fluorodeoxyglucose), 즉 ^{18}F 동위원소이성질체 (2-deoxy-2-[^{18}F]fluorodeoxyglucose (^{18}F -**FDG**))는 암을 진단하는 양전자방출단층촬영술(PET)에 사용되는 화합물이다. 이 기술에 있어서, 환자는 암세포들에 선택적으로 흡수되는 방사선추적자들을 투여 받게 된다. 방사선 붕괴에 있어서 근처의 전자들에 의해 빠르게 소멸되는 양전자가 형성되며 반대쪽으로 날라가는 한 쌍의 감마-광자들이 생성되고 감지된다. 이러한 현상을 통해 높은 감도와 공간분해능으로 암의 위치를 찾아낼 수 있다

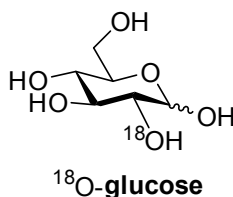


21.1 동위원소 ^{18}F 는 양성자 충돌 기술에 의해 생성된다. 이 때 동위원소 ^{18}F 의 생성에 사용되는 것은 어떤 원소의 동위원소인가?

PET 에 사용되는 ^{18}F -**FDG** 의 양은 매우 작기 때문에, 많이 쓰는 몰랄 농도보다는 방사성의 단위로 복용량을 정한다.

21.2 한번 복용량이 300 MBq ($3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$)인 경우 존재하는 ^{18}F -**F** 의 양은 몇 몰인가? 단 ^{18}F 의 반감기는 109.771 분이다.

모든 분자의 ^{18}F -**FDG** 가 붕괴되어 ^{18}O -**glucose** 가 되고 결과적으로 표준적인 생화학변환을 거쳐 이산화탄소와 물로 전환된다고 가정하자.



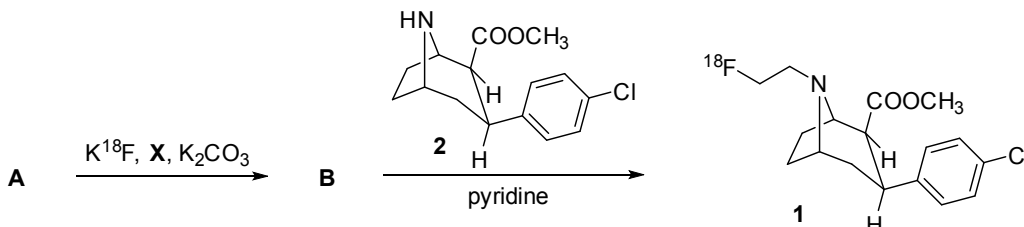
21.3 ^{18}F -**FDG** 가 붕괴되어 생긴 ^{18}O -**glucose** 의 화학 에너지가 남아있는 ^{18}F -**FDG** 로부터 아직 나오지 않은 감마-포톤들의 전체에너지와 같게 되는 시점은 언제인가? 달리 말하면 모든 생성된 ^{18}O -**glucose** 가 이산화탄소와 물로 분해되는 것이 남아 있는 ^{18}F -**FDG** 의 방사능 붕괴 에너지와 같게 되는 시점이 어딘지 밝혀라. 글루코오스의 연소열은 2800 kJ mol^{-1} 이다.

하지만 ^{18}F -**FDG** 만 불소치환된 방사선 추적자로 사용되는 것은 아니다. 화합물 **1** 은 파킨슨 병(PD)의 진단에 사용되는 방사선 추적자이다. 분자 **1** 은 도파민신경세포의 특징적인 막단백질인 도파민수송체(DAT)와 결합한다. 이런 종류의 신경들의 쇠퇴가 PD의 증상이다. 따라서 DAT를 발현하는 신경세포들의 표적영상이 신경변성장애를 진단하는 데 있어 장점들이 많다.



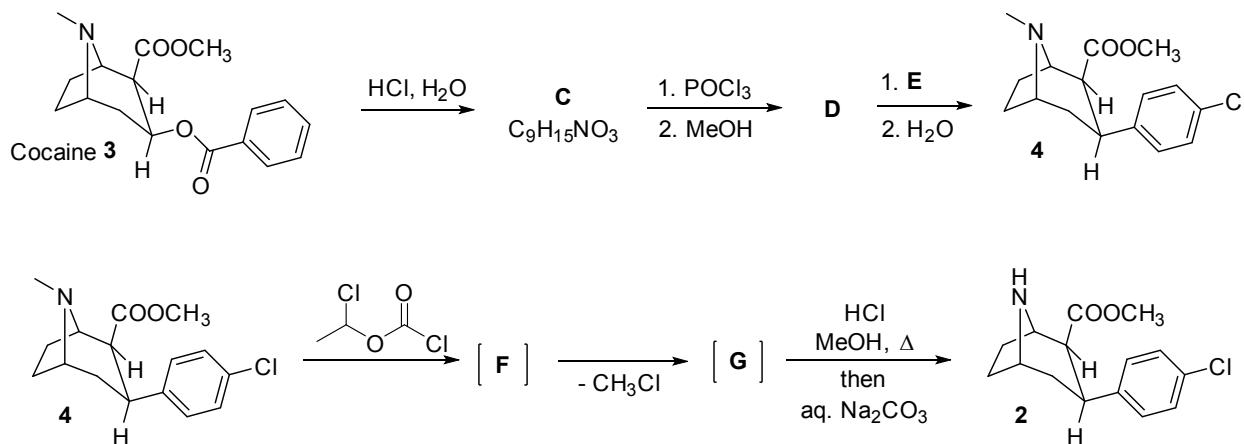
새롭게 합성된 $K^{18}F$ 의 샘플을 ditosylate **A** 와 반응 시켜서 monofluorinated 전구체 **B** 를 만든다. 분자 **B** 는 아민 **2** 와 반응하여 최종 방사선 추적자 **1** 을 얻을 수 있다.

21.4 tosylates **A** 와 **B** 의 구조들을 제안하여라. 불소 음이온을 충분히 친핵성을 띄게 만들어 그 반응을 수실품내에 종결시키기 위해 필요한 첨가제 **X** 는 무엇인가?



Erythroxylaceae 류의 식물들로부터 얻어지는 천연물인 코케인 (**3**)으로부터 아민 **2** 를 쉽게 합성할 수 있다.

그 합성은 산-촉매 하의 코케인의 가수분해반응으로 화합물 **C** ($C_9H_{15}NO_3$)를 만드는 것부터 시작한다. 그 후 연속된 $POCl_3$ 를 이용한 제거반응과 메탄올을 이용한 워크업을 통해 화합물 **D** 를 합성한다. 마그네슘을 포함한 시약 **E** 를 **D** 에 첨가하고 연속된 물 워크업 후에 전구체 **4** 를 합성한다. 이차 아민 **2** 를 합성하기 위한 마지막 단계로는 1-chloroethyl chloroformate 를 이용한 메틸기 제거반응(demethylation) 과 소듐 카보네이트 수용액 워크업 과정이다.



21.5 화합물 **C** 에서 **E** 까지의 구조를 그려라.

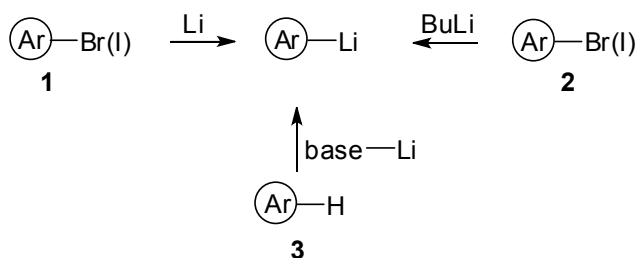
21.6 **E** 를 **D** 에 첨가하여 얻을 수 있는 화합물 **4** 는 유일한 구조이성질체가 아니다. 그 변환에 있어 원하지 않는 부반응들의 모든 구조이성질체들의 구조들을 그려라.

21.7 화합물 **4** 의 메틸기 제거반응 메커니즘은 아실화된 중간체 **F** 와 **G** 의 형성과 연속된 뜨거운 산성 메탄올에서 아민 **2** 의 생성을 포함한다. 중간체 **F** 와 **G** 의 구조들을 그려라.

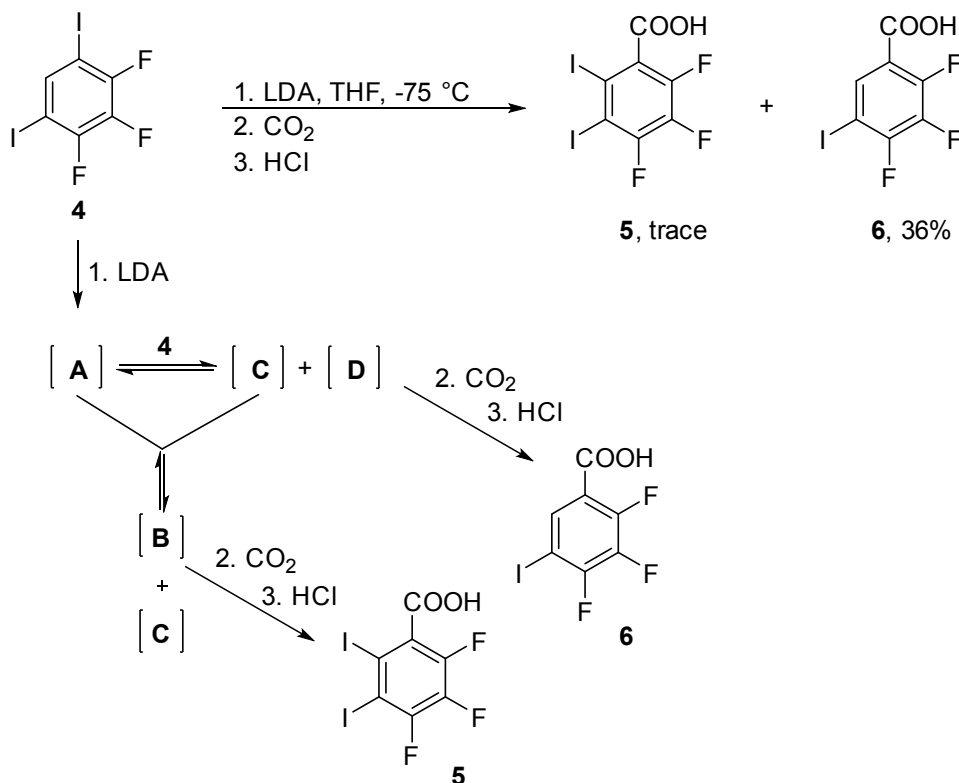


문제 22. 리튬은 어디에?

아릴리튬(Aryllithium) 시약들은 다양한 화합물들의 합성에 주요한 중간체들이다. 그런 시약들은 아릴 할라이드와 리튬 또는 부틸리튬과의 반응으로 만들 수 있다. 또 다른 방법으로는 강한 염기를 방향족/헤테로방향족 화합물들과 산-염기 반응을 하는 것도 가능하다.



치환된 iodobenzene **4** 와 lithium diisopropylamide (LDA)와의 반응은 할로겐 춤 반응으로 알려져 있는 산-염기반응을 경유하여 방향족 카르복실산을 합성하는 한 예이다. 이 경우에, 그 반응은 산 **6** 을 주생성물로 매우 적은 양의 산 **5** 와 함께 얻을 수 있다.



22.1 일반적인 아릴 할라이드 **1** 과 리튬과의 반응 메커니즘을 그려라.

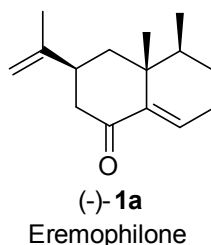
22.2 산들 **5** 와 **6** 의 형성 메커니즘을 설명할 수 있는 중간체들 **A**, **B**, **C**, 와 **D** 의 구조들을 그려라.

22.3 산 **5** 는 소위 말하는 할로폼(haloform) 반응으로 만들 수 있다. 반응물 **E** ($\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_3\text{I}_2\text{O}$)와 적절한 시약들을 이용한 합성 경로를 제시하여라.

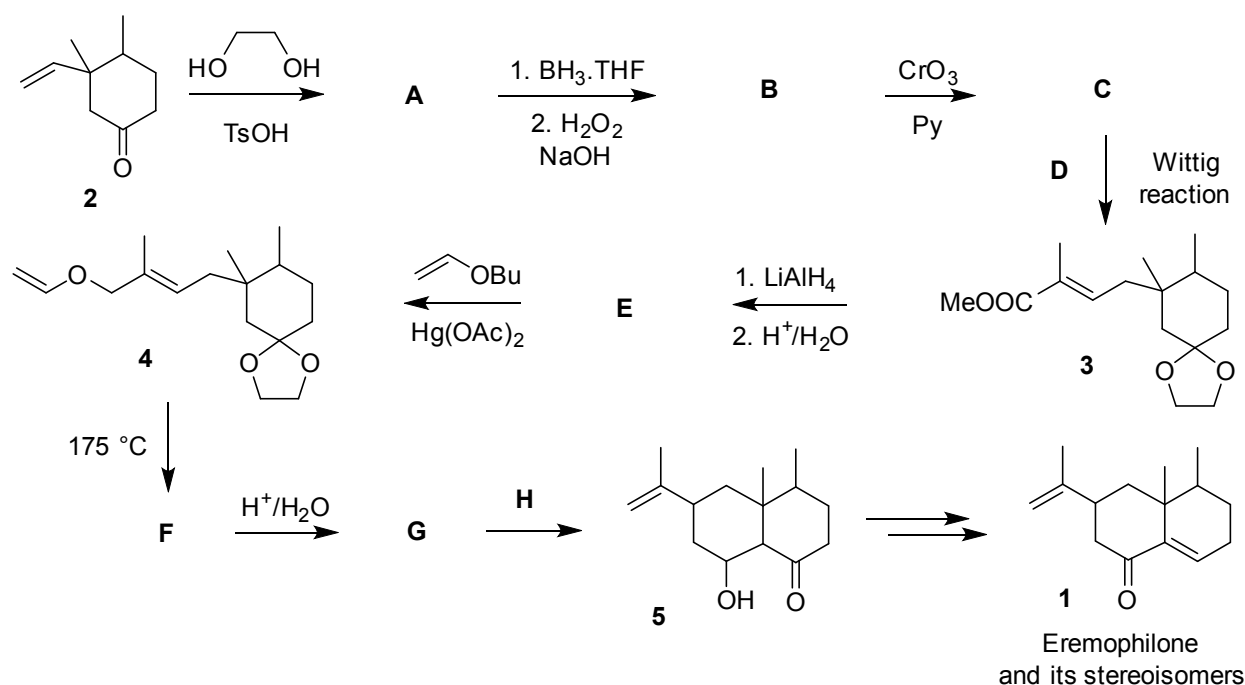


문제 23. 에레모필론의 합성

에레모필론(Eremophilone), (-)-**1a** 는 호주산 *Eremophila mitchellii* 관목(부처나무)으로부터 분리되었고 항염증 작용과 이완 작용을 가지는 상업용 기름의 한 구성 성분이다.



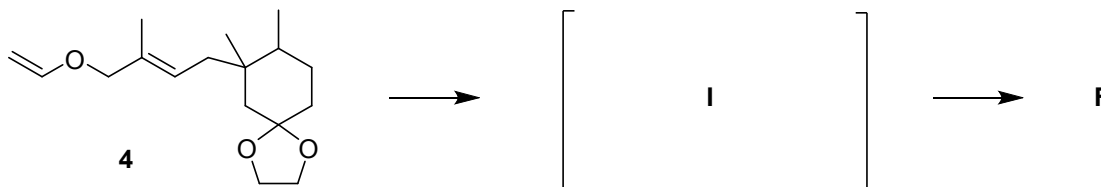
에레모필론은 두개의 메틸기가 시스-형태이고 축 방향으로 이소프로페닐기가 위치하고 있어 순수한 한 형태의 합성은 도전적이다. 구조이성질체들의 혼합물 **1** 의 합성은 케톤 **2** 로부터 출발하여 산 조건에서 ethane-1,2-diol 과 반응하여 화합물 **A** 를 만들고 위치선택적인 보레인-THF 시약의 환원반응으로 만들 수 있다. 보레인 중간체의 산화성 워크업으로 화합물 **B** 를 만든다. 온화한 산화 반응으로 생성물 **C** 를 만들고 다음 단계에서 적절한 λ^5 -alkylidenephosphane (ylide) **D** 와 입체선택적으로 반응하여 화합물 **3** 을 만든다. **3** 의 환원반응으로 **E** 를 만들고 mercury acetate 존재 하에서 부틸비닐에터와 반응하여 화합물 **4** 를 합성한다. 화합물 **4** 를 가열하면 재배열이 일어나 화합물 **F** 가 생기고 탈보호기 후에 디옥소 화합물 **G** 가 생성된다. 최종적으로 시약 **H** 를 이용한 분자내 알돌화반응을 통해 에레모필론의 구조이성질체 혼합물(**1**)의 합성에 중요 중간체인 이환 화합물 **5** 를 합성한다.





23.1 생성물과 반응물 **A–H** 의 구조들을 그려라.

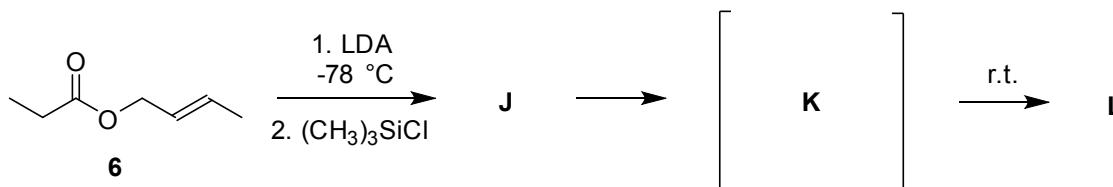
알릴릭 비닐 에터(allylic vinyl ether) **4** 의 가열 재배열을 통한 화합물 **F** 의 생성이 이 합성의 중요 단계이다. 반응이 진행되기 위해서 화합물 **4** 가 시그마트로픽(sigmatropic) 재배열이 일어나도록 적절한 배향 **I** 가 되어야 한다.



23.2 시그마트로픽(sigmatropic) 전환이 일어나게 하는 화합물 **4** 의 필요한 알릴릭 비닐 에터(allylic vinyl ether) 형태 **I** 를 그리시오. 화합물 **F** 를 생성하기 위한 재배열 단계에서 전자들의 흐름을 굵은 화살표를 사용해서 나타내시오. 이 재배열의 이름은 무엇인가?

주의: 3 차원 구조를 그릴 필요는 없다.

이 재배열은 전형적으로 높은 온도를 필요로 하나 항상 필수 요소인 것은 아니다. 예를 들면, 알릴릭 에스터, 에스터 **6** 은 이러한 변환을 보여주는데 먼저 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 해당하는 에놀레이트를 만드는 강한 비친핵성 염기인 lithium diisopropylamide (LDA)로 처리하고 이어지는 이놀레이트의 chlorotrimethylsilane 으로의 트래핑은 실릴이놀에터 **J** 를 생성시킨다. 상온으로 올리게 되면 화합물 **J** 는 자발적으로 **K** 형태를 거쳐서 치환된 실릴 에터 **L** 로 재배열되게 된다.



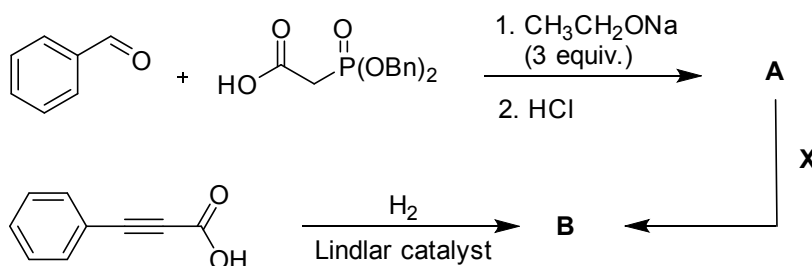
23.3 시그마트로픽(sigmatropic) 전환이 일어나게 하는 **K** 형태와 **J** 와 **L** 의 구조들을 그려라. 화합물 **L** 로의 재배열 단계에서 전자의 흐름을 보여 주는 휘어진 화살표들을 사용하라.

주의: 3 차원 구조를 그릴 필요는 없다.



문제 24. 시나몬(Cinnamon)의 모든 것

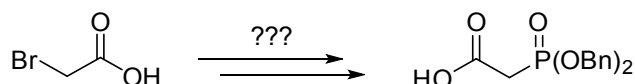
시나몬 (cinnamon)은 체코의 ‘사과 슈트루델’, 스웨덴의 시나몬 롤 ‘카넬볼라’, 인도의 매운 밥 요리 ‘비리야니’, 그리고 인기 있는 겨울철 술 ‘뱅쇼’ 를 포함하는 많은 음식과 디저트의 중요한 부분이다. 주로 신남알데하이드 (cinnamaldehyde), 신남산 (cinnamic acid)과 다른 유도체와 같이 맛과 향을 책임지는 시나몬 계열의 몇 가지 화합물들이 있다. 신남알데하이드와 신남산의 (*E*)-이성질체들은 이들의 (*Z*)-이성질체들 보다 자연계에서 훨씬 더 풍부하다는 것은 주목할 만 하다. 전자는 꿀, 시나몬과 같은 향을 가지는 반면, 후자는 완전히 냄새가 없다. 먼저, 신남산의 모든 입체이성질체의 합성에 대해 연구해 보자.



24.1 이성질의 생성물 **A**와 **B**의 화학식을 그려라.

24.2 신남산 이성질체들의 상호 전환 (**A** → **B**)에 대한 알맞은 반응 조건 (**X**)을 제시하라

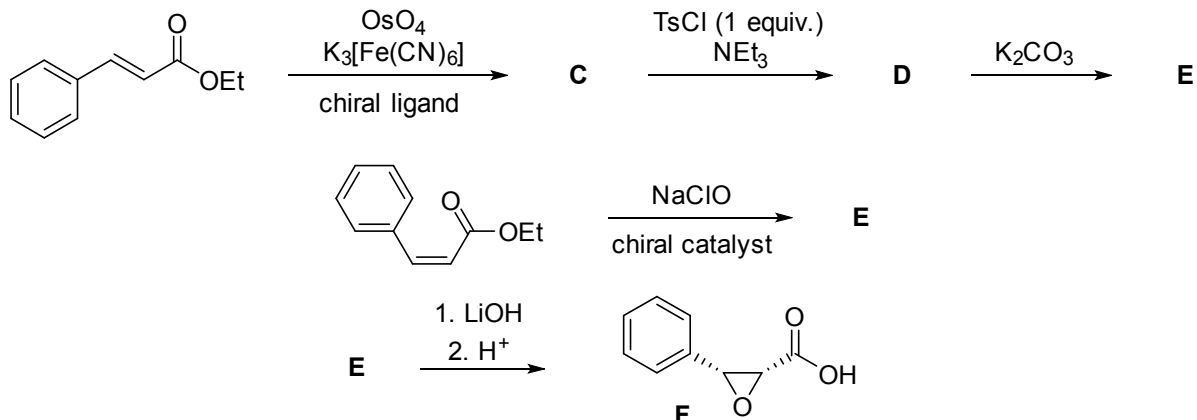
24.3 2-브로모아세트산 (2-bromoacetic acid)를 출발 물질로 하여, 여러분은 위에 언급된 합성법에서 사용된 포스포네이트 (phosphonate)를 어떻게 합성할 것인가?



신남산과 그들의 유도체의 모든 입체이성질체들은 다양한 합성법에서 출발 물질로 종종 사용된다. 몇 가지 예들을 알아보자.

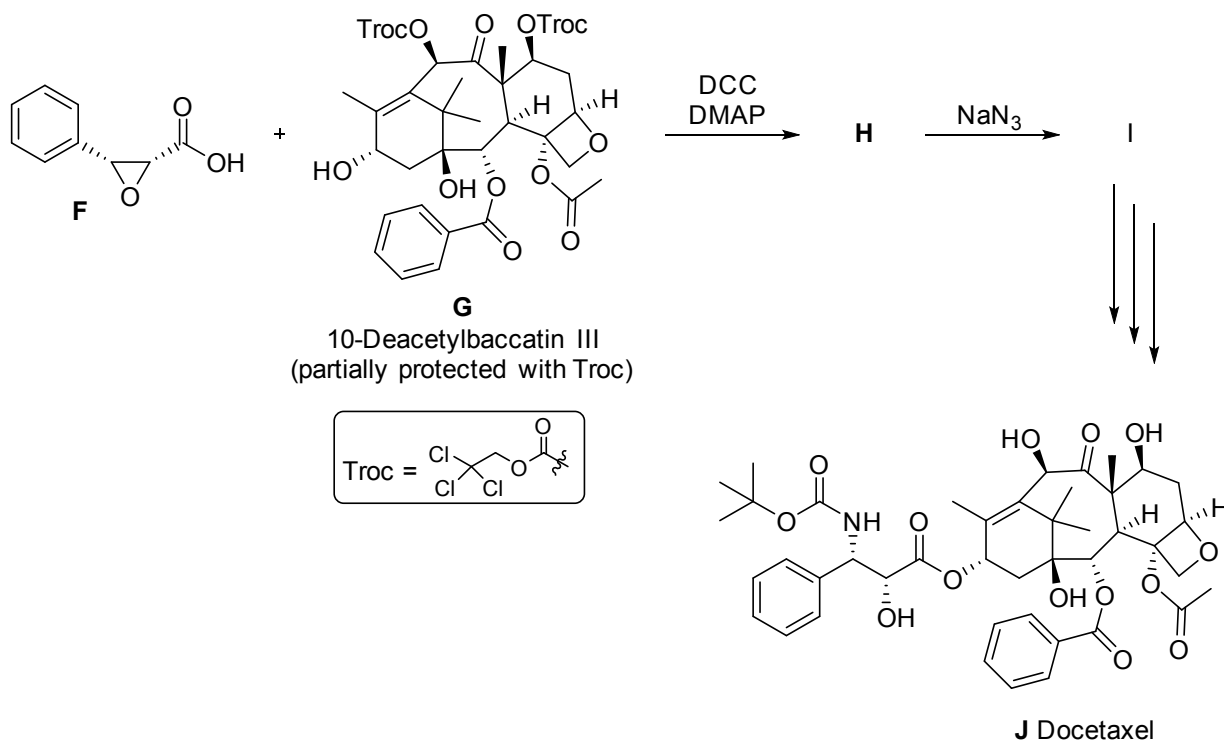
브랜드명 ‘탁소텔 (taxotere)’ 로 판매되는 도세탁셀 (docetaxel, **J**)은 다양한 암 치료를 위해 사용되는 반합성 (semisynthetic)의 항암 화학요법 의약품이다. 핵심 구조는 주목나무로부터 추출되는 10-디아세틸바카틴 III (10-deacetylbaaccatin III) (**G**)인 반면에, 결사슬은 에틸시나메이트 (ethyl cinnamate)로 부터 합성될 수 있다.

주요 중간체 에폭시 산 (epoxyacid) **F**는 (*E*)- 그리고 (*Z*)-에틸시나메이트 모두로부터 만들 수 있다. (*E*)-에틸시나메이트는 카이랄 리간드 존재 하에서 osmium tetroxide 와 먼저 반응한다. 단지 하나의 거울상 이성질체 **C** 만 형성된다. **C** 와 1 당량의 tosyl chloride 의 반응으로 2 번 위치의 하이드록시기가 tosyl 기가 된 화합물 **D** 가 생성된다. 염기성 조건에서, tosylate **D** 는 화합물 **E** 로 전환된다. 대안으로, 화합물 **E** 는 하이포아염소산염 (hypochlorite)을 매개로 한 산화반응을 통해 (*Z*)-에틸시나메이트로 부터 한 단계에 걸쳐 합성될 수 있다. 카이랄 촉매는 단일 거울상 이성질체가 형성되도록 한다. 그리고 나서 **E** 의 가수분해 (hydrolysis)를 통해 산 **F** 를 합성한다.



24.4 화합물 **C**, **D** 그리고 **E** 의 입체화학을 포함한 구조를 그려라. 모든 화합물들의 절대 배열(configuration)은 산 **F** 의 알려진 구조로부터 추론될 수 있다.

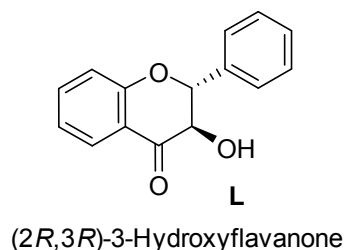
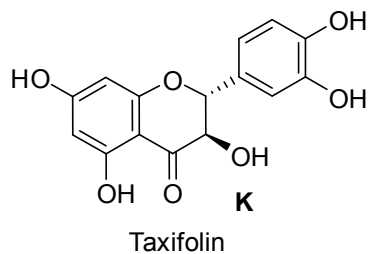
화합물 **H** 를 얻기 위해 에폭시 산 **F** 는 *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) 존재 하에 10-deacetylbaccatin III, **G** 와 반응한다. 화합물 **H** 와 소듐아자이드 (NaN_3)의 치환반응으로 도세탁셀 (**J**)로 쉽게 전환되는 화합물 **I**를 얻을 수 있다.



24.5 화합물 **H** 그리고 **I** 의 입체화학을 포함한 구조를 그려라.

24.6 첫 번째 단계에서 DCC의 역할은 무엇인가? 적절한 화학 반응식을 써라.

탁시폴린 (taxifolin) (**K**)은 간 보호 성질을 갖는 난소암 억제제이다. 이는 천연물의 3-hydroxyflavanone (**L**) 계열에 속한다.



화합물 **L** 의 합성은 메틸시나메이트 (methyl cinnamate, **M**)의 비대칭 다이하이드록실화 반응 (dihydroxylation)으로 시작하는데, 이 때 osmium tetroxide 가 촉매로 사용되고 potassium ferricyanide 가 산화제와 카이랄 리간드로 사용된다. 다음으로, 화합물 **N** 의 에스터 그룹의 변화로 화합물 **O** 를 얻게 되는 반응이 진행되고, 그 후 과량의 chloromethyl methyl ether (MOM-Cl) 존재 하에 하이드록시기의 치환반응으로 합성이 진행된다. 이 반응으로 화합물 **P** 를 얻게 된다. 화합물 **P** 는 입체 선택성이 없는 조건에서 보호된 아릴리튬 시약 (protected aryllithium reagent)과 반응하고, 이로 인해 두 화합물 **Q** 와 **R** 의 혼합물을 얻게 된다. 두 화합물 **Q**, **R** 의 혼합물과 PDC 의 반응으로 단일 화합물 **S** 를 얻게 되고, **S** 는 산성 처리를 통해 화합물 **T** 로 전환된다. 최종적으로, **T** 와 diisopropyl azodicarboxylate(DIAD) 그리고 triphenylphosphine 과의 반응은 하이드록시기의 S_N2 치환반응으로 진행되고 목표 화합물 **L** 을 얻게 된다.

- 24.7 생성물 **T** 의 알려진 배열로부터, 화합물 **M** 이 (*E*)-신남산의 에스터인지 아니면 (*Z*)-신남산의 에스터인지 결정하라.
- 24.8 화합물 **N~S** 의 구조를 그리고 **L** 은 benzylic oxygen 의 정확한 배열과 함께 구조를 그려라.
- 24.9 화합물 **Q** 와 **R** 이 a) 구조 이성질체 (constitutional isomers) 인지, b) 부분입체이성질체 (diastereoisomers) 아니면 c) 거울상 이성질체 (enantiomers)인지 결정하라.
- 24.10 화합물 **O** 이 아릴리튬 시약 (aryllithium reagent)과 직접적으로 반응할 수 없는 이유는 무엇인가??
- 24.11 PDC 시약의 구조를 그려라.
- 24.12 화합물 **T** 가 **L** 로 전환되는 반응의 이름은 무엇인가?

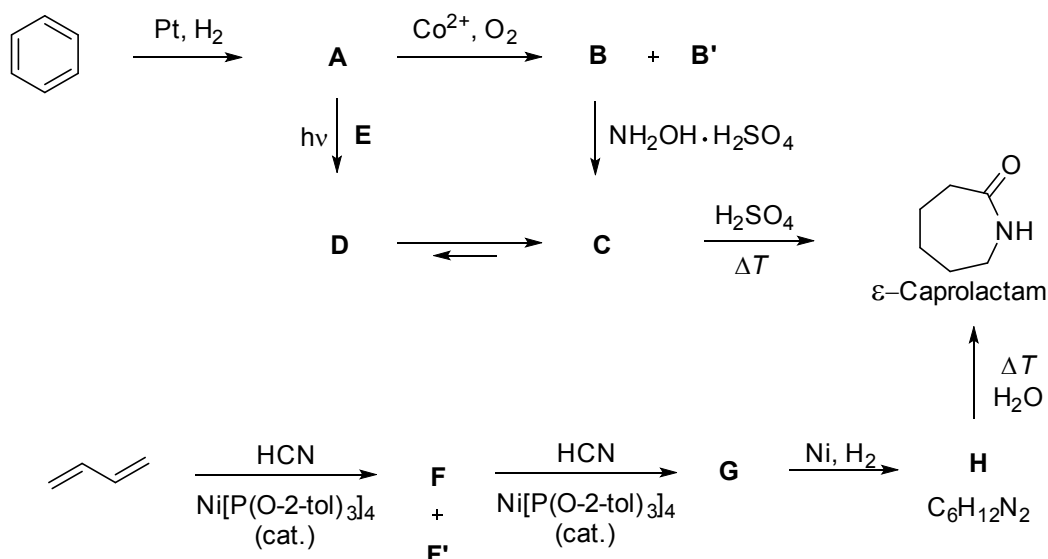


문제 25. 카프로락탐으로 가는 모든 경로들

ϵ -카프로락탐 (hexano-6-lactam)의 합성은 벤젠으로부터 출발하여 완전한 촉매 수소화반응으로 화합물 **A**로 전환하고 이어서 지방산 코발트(II)염 존재 하에서 공기로 산화 시킨다. 첫 번째, 원하는 생성물 **B**를 부산물 **B'**으로부터 분별증류로 분리한다. 화합물 **C**는 **B**를 hydroxylamine sulfate와 가열하여 얻을 수 있고 원하는 ϵ -카프로락탐은 **C**를 황산에서 가열하여 얻을 수 있다.

이 공정의 현대적인 다른 방법으로는 화합물 **A**와 오렌지 색의 기체 **E**를 이용한 광화학 반응이다. 화합물 **E**는 클로린 원자를 함유하고 왕수를 제작하는 과정에서도 생성된다. 화합물 **D**는 즉시 화합물 **C**로 재배열된다.

카프로락탐은 buta-1,3-diene 으로부터 2 당량의 hydrogen cyanide 를 이용한 연속적인 촉매 hydrocyanation 반응으로 만들 수 있다. 첫 번째 반응에서는 원하는 생성물인 **F**와 함께 화합물 **F'**도 생겨서 먼저 분리를 해야한다. 화합물 **G**는 부분 수소화반응을 하면 물 존재하에 가열해서 카프로락탐을 형성하는 화합물 **H**를 생성시킨다.



25.1 미지의 화합물들 **A-H**의 구조를 그려라.

25.2 다음의 어떤 조건에서 벤젠으로부터 화합물 **A**로의 평형이 가장 많이 이동하게 되는가?

- 300 °C, 1 atm
- 300 °C, 100 atm
- 50 °C, 1 atm
- 50 °C, 100 atm

25.3 왕수 제조 과정에서 화합물 **E**를 형성하는 식을 쓰고 **E**를 만드는 최소한 한가지 다른 방법을 제안하라.

25.4 화합물 **E**와 **A**의 광화학 반응의 메커니즘을 제시하라.

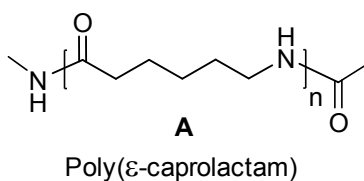
25.5 위 광화학반응을 잘 수행하기 위해 필요한 빛의 파장은 무엇인가? *힌트: E는 무색이 아니다.*

25.6 **C**로부터 카프로락탐으로 전환되는 메커니즘을 제안하라. 이 반응은 누구의 이름을 따서 부르나?



문제 26. 고리 열림 중합 반응 (ROP)

Otto Wichterle 교수는 체코의 유명한 고분자 화학자이면서 소프트 콘택트 렌즈의 개발자이다. 또한 그는 ϵ -카프로락탐 (헥사노-6-락탐) [ϵ -카프로락탐 (hexane-6-lactam)]으로부터 고리 열림 중합 반응을 이용해 산업적으로 중요한 고분자인 폴리(ϵ -카프로락탐) (실론, **A**) [poly(ϵ -caprolactam) (silon, A)]를 생산하는데 기여하였다.



이 중합 반응은 보통 소량의 아세트산 무수물을 과량의 ϵ -카프로락탐에 첨가함으로써 개시되는 특별한 유형의 음이온 중합 반응으로 일어난다. 그 결과 친핵성 공격에 대해 ϵ -카프로락탐에 존재하는 아마이드 결합보다 더 반응성이 좋은 이미드 결합을 갖는 화합물 **B**가 만들어진다. 화합물 **B**의 물 수는 그 뒤에 만들어지는 고분자 사슬 (polymer chain)의 물 수와 같다.

26.1 화합물 **B**의 구조를 그려라.

초기 활성화 단계 이후에, 다른 ϵ -카프로락탐 분자를 탈양성자화 (deprotonation) 시키기 위해 염기 [보통 알칼리 금속 하이드라이드 (alkali metal hydride)나 알콕사이드 (alkoxide)]가 혼합물에 첨가된다 (등식 1). 이것은 보통 몇 분 안에 거의 정량적으로 일어나는 중합 반응을 개시한다. 이후 다음과 같은 연쇄 성장 반응이 일어난다:

- 화합물 **B**로의 ϵ -카프로락탐 음이온의 친핵성 공격 (등식 2)
- 화합물 **B**의 고리 열림 (등식 3)
- 끝부분에 반응성이 없는 *N*-알킬 아세트아마이드 (*N*-alkyl acetamide)을 갖도록 일어나는 또 다른 ϵ -카프로락탐 분자에 의한 생성물의 양성자화 (등식 4).

다른 쪽 끝 부분의 분자는 화합물 **B**와 같은 유형의 활성화된 이미드 작용기를 가지며, 양성자 전이 단계 동안 ϵ -카프로락탐으로부터 형성되는 새로운 ϵ -카프로락탐 음이온에 의해 고리 열림 반응이 쉽게 일어난다 (등식 5).

26.2 설명된 개시 단계와 연쇄 성장 단계의 메커니즘을 화살표를 사용하여 그려라.

폴리(ϵ -카프로락톤) [poly(ϵ -caprolactone)]은 폴리아마이드 (polyamide)가 아닌 폴리에스터 (polyester)가 된다는 점에서 구조적으로 폴리(ϵ -카프로락탐)과 비슷하다. ϵ -카프로락톤 (헥사노-

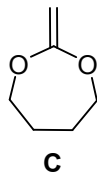


6-락톤, hexane-6-lactone)의 고리 열림 중합 반응은 양이온, 음이온, 혹은 배위 (coordination) 메카니즘에 따라서 일어날 수 있다.

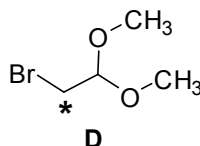
26.3 개시제로써 sodium ethoxide 를, 종결제로써 물을 사용해 만들어지는 폴리(ϵ -카프로락톤)의 구조를 그려라.

26.4 sodium ethoxide 10 g 이 사용되어 2 kg 의 ϵ -카프로락톤이 83%의 전환 비율 (conversion)로 중합되었다. 얻어진 고분자의 수 평균 분자량 (the number-average molecular weight)을 계산하라 (각 원자들의 원자량은 정수로 반올림 하여 사용하라). 고분자의 분자량에 대해 반응 후 남은 개시제의 무게 기여도는 무시하라.

또한, 폴리(ϵ -카프로락톤)은 2-methylidene-1,3-dioxepane, **C** 의 라디칼 고리 열림 중합 반응에 의해서도 합성될 수 있다.

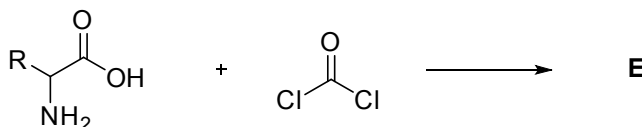


26.5 전구체 **C** 를 butane-1,4-diol 과 bromoacetaldehyde dimethyl acetal, **D** 로부터 어떻게 합성할 수 있는가? 합성 경로를 써라.



26.6 dioxepane **C** 가 ^{14}C 로 표지된 화합물 **D** (표지된 탄소는 별 모양으로 표시되어 있다)로부터 합성되어 라디칼 중합 반응을 하였다고 가정하라. 이때 폴리(ϵ -카프로락톤)의 구조를 ^{14}C 로 표지된 탄소가 나타나도록 그려라.

단백질은 α -아미노산을 기초로 하는 천연 폴리아마이드이다. 살아있는 유기체에서, 단백질은 유전 정보에 기초하는 번역 과정을 통해 합성되지만, 그것들은 또한 친핵성 개시로 인한 고리 열림 중합으로도 합성될 수 있다. 이러한 경우에서, 활성화된 고리형 단위체 (monomer)인 *N*-carboxyanhydrides **E** (Leuchs' 무수물이라고도 불린다)가 사용된다. 화합물 **E** 는 phosgene 의 α -아미노산과의 반응에 의해 만들어진다:





26.7 α -alanine (2-aminopropanoic acid)으로부터 만들어지는 활성화된 단위체 **E** 의 구조를 그려라.

중합 반응 동안, 기체가 발생하며, 폴리펩타이드 (polypeptide)가 형성된다.

26.8 butane-1-amine 을 개시제로 사용하여 단위체 **E** 로부터 형성되는 고분자의 구조를 그리고, 생성되는 기체의 화학식을 써라.

천연 단백질은 완벽하게 호모카이랄 (homochiral) 아미노산으로부터 만들어진다, 즉, 단백질에는 오직 한 가지의 거울상 이성질체만 존재한다. 이는 3 차원 구조와 기능에서 매우 결정적인 역할을 한다. 이론적으로, 만약 효소 안에서 단 한 개의 아미노산이라도 그 거울상 이성질체로 대체된다면, 사슬은 그 형태가 바뀌며, 결과적으로 촉매 효율성도 떨어진다.

계란 흰자와 눈물에 있는 박테리아 세포벽을 녹이는 효소인 라이소자임 (lysozyme)를 생각해보자. 이것은 129 개의 아미노산 들을 가지며, 그 중 12 개는 글라이신 (glycines)이다.

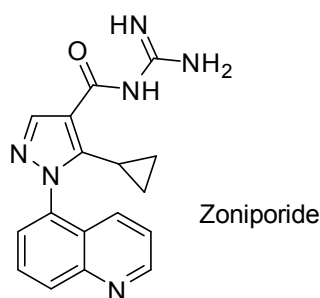
26.9 만약 세포의 단백질 합성 장치가 아미노산의 거울상 이성질체를 구분하지 않고, 거울상 이성질체 두 가지를 각각 동일한 양만큼 갖는다면, 기능성 라이소자임의 % 수득률은 얼마인가? 다른 카이랄 중심 탄소 [쓰레오닌 (threonine)과 아이소류신 (isoleucine) 에 있는]의 배치는 단백질의 전체 3 차원 구조에서 매우 작은 영향만 주기 때문에, 오직 모든 아미노산의 α -탄소에 있는 카이랄성 (chirality)만 고려하라. 오직 박테리아 세포벽을 녹이는 효소만이 기능성을 가진 것으로 참고하라.

26.10 한 개의 계란 안에는 대략 120 mg 의 라이소자임이 존재한다. 문제 26.9 에서 묘사된 환경 아래에서 하나의 계란을 위한 충분한 기능성 라이소자임을 생산하기 위해 얼마나 많은 단백질을 합성하여야 하는가 (kg 단위로)? 당신의 답을 지구 질량과 비교하라. (5.972×10^{24} kg).

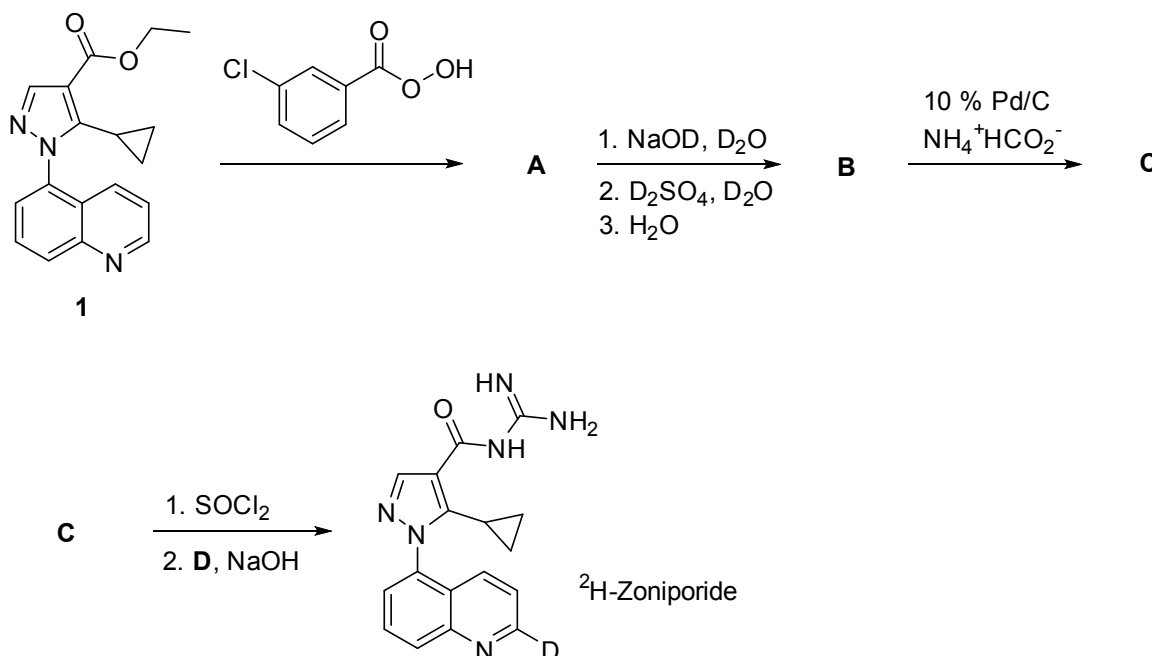


문제 27. 조니포라이드

약물의 약물동력학적(PK) 성질을 향상시키기 위해 최근 떠오르는 방법은 속도론적 동위원소 효과 (kinetic isotope effect)의 장점을 이용하는 것이다. 대사와 관련된 위치에 비방사성 중동위원소 (non-radioactive heavy isotope)를 가지는 분자는 체내에서 더 느리게 제거될 것이다. 소듐⁺/프로톤 역수송체 1 단백질 (Na^+/H^+ antiporter 1 protein)의 심장보호적 억제제로 작용하는 조니포라이드(Zoniporide)는 중수소화 (deuteration)에 따른 약물동력학적 성질의 향상을 위한 후보로 고안되었다. 그 이유는 Zoniporide의 주요한 대사 과정이 알데하이드 산화효소에 의해 퀴놀린 부분의 2번 위치가 산화되는 것이기 때문이다.



에스테르 **1**로부터 다음 반응들의 결과로 퀴놀린 부분의 2번 위치가 중수소화된 ²H-Zoniporide가 합성되었다:

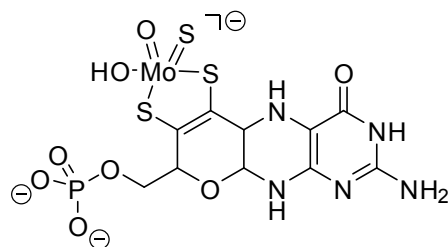


27.1 중간체 **A**부터 **C**까지와 시약 **D**의 구조를 그려라.

27.2 포름산암모늄은 Pd/C 존재 하에 약한 가열에도 3가지 기체 생성물로 분해된다 (**B** → **C**의 변환). 그 중 하나는 앞서 말한 변환에 필요한 환원제이다. 이 화합물들의 구조를 그려라.



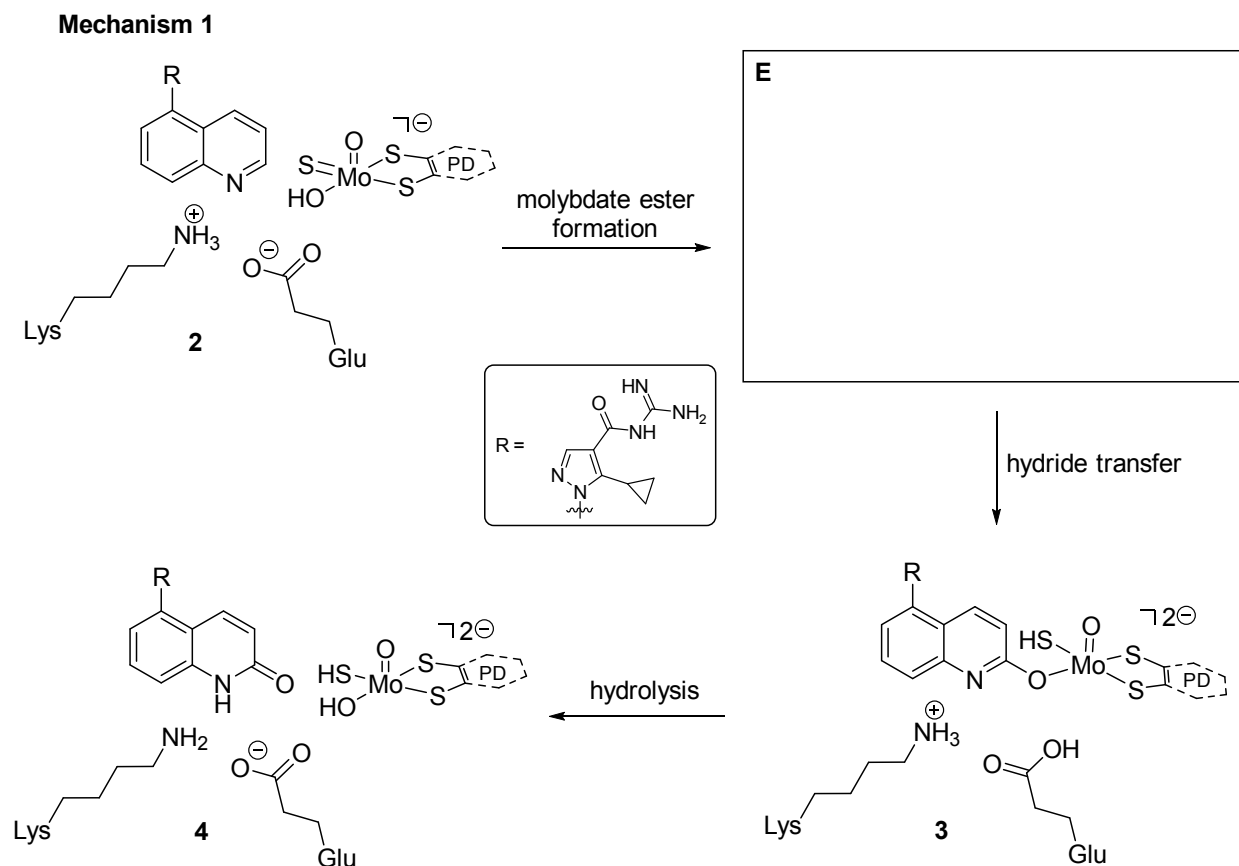
알데하이드 산화효소의 활성 부위는 pyranopterin dithiolate (PD)에 의해 킬레이트화된 몰리브덴(VI) (molybdenum(VI)) 보조인자를 가지고 있다.



Molybdenum(VI) cofactor chelated by pyranopterin dithiolate (PD)

Note: The negative charge next to the square bracket (\square^{\ominus}) reflects the formal charge on Mo.

알데하이드 산화효소의 활성 부위에 붙어있는 Zoniporide 의 구조(2)가 아래에 그려져 있다. 약물의 퀴놀린 부분의 2 번 위치의 산화 반응에 대하여 두개의 메커니즘이 제시되었다. **Mechanism 1** 은 3개의 주요한 개별적인 단계들을 포함한다: 몰리브덴산염 에스테르의 형성, 하이드라이드 이동과 최종 가수분해 단계.

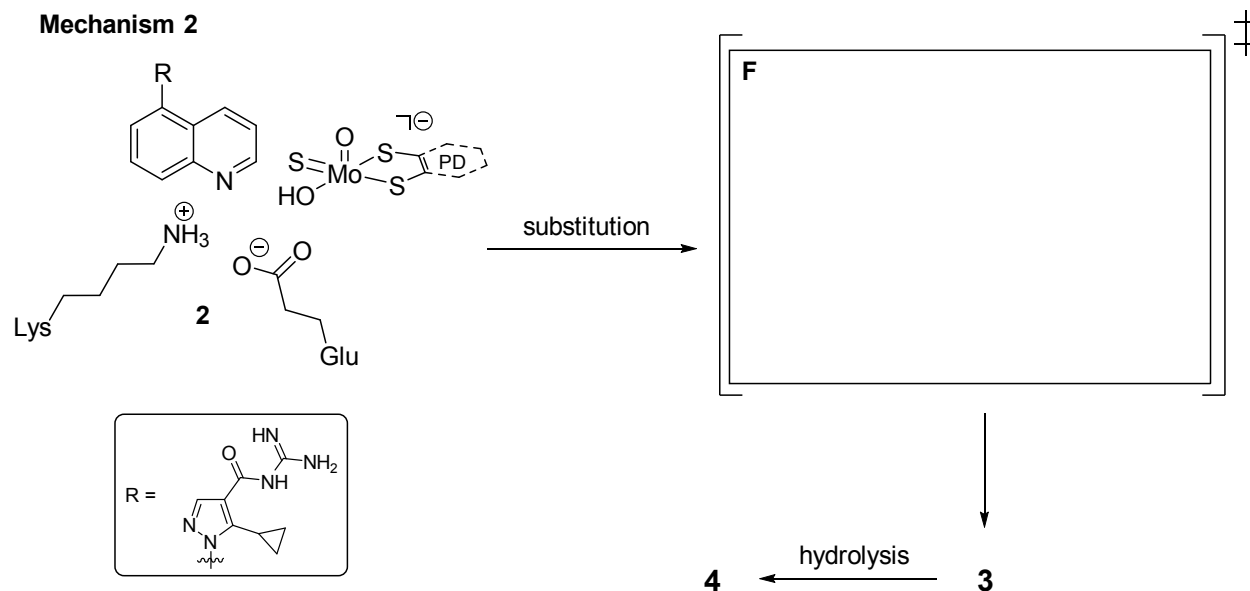


27.3 제시된 Zoniporide 산화의 **Mechanism 1** 에서 중간체의 활성 부위의 구조 **E** 를 그려라.

27.4 중간체 구조들 **E**, **3**, **4** 에서 각각의 몰리브덴의 산화 상태 (oxidation state)를 밝혀라.



반면에 또 다른 메커니즘 **Mechanism 2**에서는 합세한(concerted) 치환 반응의 결과로 중간체 **3**이 생기고, **3**은 그 이후에 **Mechanism 1**에서와 같은 방식으로 가수분해 되어 **4**가 된다.



27.5 합세한 치환 반응 **2** → **3**의 전이 상태 **F**의 구조를 그려라. 생성되는 결합과 끊어지는 결합은 점선으로 표시하라.

다음의 실험적 증거는 Zoniporide (그리고 관련된 질소 헤테로고리들)의 산화 반응 메커니즘에서 **2** → **3**의 변환이 **Mechanism 1**에서처럼 단계적인지, **Mechanism 2**에서처럼 합세한 것인지 결정하기 위해 모아졌다:

- Zoniporide(퀴놀린 부분의 2번 위치가 중수소화 된)의 알데하이드 산화효소에 의한 산화 반응의 동적 동위원소 효과 k_H / k_D 는 37°C에서 5.8이다.
- 헤테로고리 부분에 전자 끄는 기 (electron withdrawing group)가 도입되면 반응속도가 증가하고 k_H / k_D 의 값이 조금 감소한다.

27.6 알데하이드 산화효소에 의한 퀴놀린 산화 반응의 두가지 메커니즘 (**Mechanism 1**, **Mechanism 2**) 중에 어떤 것이 타당한지 앞에 제시된 실험적 단서를 근거로 설명하라.

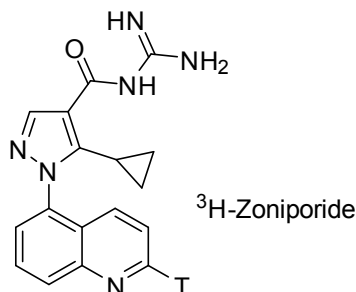
몰리브덴 보조인자는 후에 다시 산화되어 원래의 상태로 되돌아와야 한다. 한 반응의 환원 당량은 황화철 덩어리 보조인자와 플라빈 보조인자를 통해 화학양론적 산화제로써의 산소 단일 분자에게 전해진다.

27.7 이 과정에서 산소 분자의 환원반응으로 생기는 소분자(small molecule) 부산물은 무엇인가?

수소의 중동위원소는 중수소(deuterium)만 있는 것은 아니다. 이론적으로 삼중수소(tritium)를 사용하면 더 큰 속도론적 동위원소 효과가 예상된다. 삼중수소는 경제적, 안전상의 이유로



약물이 대사 속도를 느리게 하는 데 사용되지는 않았지만 이론적으로는 ^3H -zoniporide 를 생각해 보도록 하자.



27.8 알데하이드 산화효소에 의한 삼중수소가 치환된 Zoniporide 산화 반응의 37°C 에서의 속도론적 동위원소 효과 ($k_{\text{H}} / k_{\text{T}}$)를 계산하라. 같은 반응에 대한 중수소 속도론적 동위원소 효과는 5.8 이다. 다음의 근사들을 고려하라:

- 조화 진동자 근사
- 동위원소 교환은 속도 결정 단계의 전이 상태 구조에 영향을 미치지 않는다
- 속도론적 동위원소 효과는 오로지 ^{12}C -H/D/T 신축 진동(stretching) 진동에 의해서만 영향을 받는다
- 속도론적 동위원소 효과는 오로지 영점진동에너지에 의해 결정된다 (더 높은 진동에너지 준위의 효과는 미미하다).

$$m(^1\text{H}) = 1.0078 \text{ amu}; m(^2\text{H}) = 2.0141 \text{ amu}; m(^3\text{H}) = 3.0160 \text{ amu}; m(^{12}\text{C}) = 12.0000 \text{ amu}$$

힌트: 최종 속도론적 동위원소 효과 값을 계산하기 전에 1) 적합한 환산 질량과 2) C-H/D 결합의 힘의 상수를 계산해야 한다.

불행히도, 알데하이드 산화효소에 의한 Zoniporide 산화 반응의 속도론적 동위원소 효과 값 5.8 은 더 복잡한 상황에는 적용되지 않는다. 인간의 간세포에서 중수소가 치환된 ^2H -Zoniporide 의 분해 속도는 ^1H -Zoniporide 보다 1.9 배 느릴 뿐이다. 이는 알데하이드 산화효소 이외에도 Zoniporide 의 이화작용에 관여하는 효소가 많기 때문이다. Zoniporide 를 분해하기 위해 알데하이드 산화효소는 비특이성 세포 가수분해 효소들(nonspecific cellular hydrolases)과 시토크롬 P450 (cytochrome P450) 효소와 경쟁한다.

27.9 비특이성 세포 가수분해 효소에 의해 가수분해 된 Zoniporide 의 두가지 생성물을 그려라.

힌트: 온화한 조건에서 비효소적(non-enzymatic) 수성 알칼리분해 (aqueous alkaline hydrolysis)도 같은 생성물을 만들어낸다.



문제 28. 핵산들

유전 정보는 당-인산 골격에 붙어 있는 핵염기(nucleobases)의 배열들에 담겨 있다. Deoxyribonucleic acid (DNA) 는 아데닌 (A), 시토신(C), 구아닌 (G)와 티민(T)을 포함하는 반면에 ribonucleic acid (RNA) 는 티민 대신에 우라실(U)을 포함한다.

가장 공통적인 핵염기의 구조들을 그림 1 에서 보여준다. 그러나 다른 형태의 구조도 가능하다. 핵염기들은 많은 이중결합들을 가지고 있기 때문에 몇 가지 다른 토토머(tautomer) 형태로 존재할 수 있다. 심지어 쌍성이온형(zwitterionic) 토토머들도 이론적으로 가능하지만 하전되지 않은 분자구조들만 고려하도록 하자.

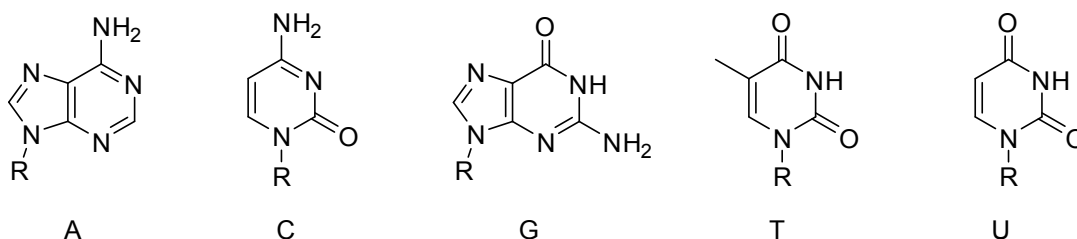


그림 1. 당-인산 골격 (R)에 붙어 있는 핵염기 A, C, G, T 와 U 구조식들.

28.1 시토신의 하전되지 않은 토토머들의 모든 구조를 그려라. 핵염기는 당-인산 골격에 붙어 있는 것으로 가정한다. 이미노 *E/Z* 이성질체들의 쌍은 두 개의 다른 토토머들로 고려하라.

DNA 는 두 개의 DNA 가닥이 나선형구조로 복합체를 형성하는 혼성화(hybridization) 구조를 만든다. 핵염기 사이의 수소결합들로 두 가닥 DNA (dsDNA)의 두 대응 가닥들의 정확한 짝지움을 이루게 한다. 시토신 쌍은 구아닌과 아데닌 쌍은 티민과 짝들을 이룬다(그림 2). 그러나 DNA 가닥들 중 드물게 나타나는 토토머들로 인해 비정상적인 핵염기 쌍들이 가능하게 된다.

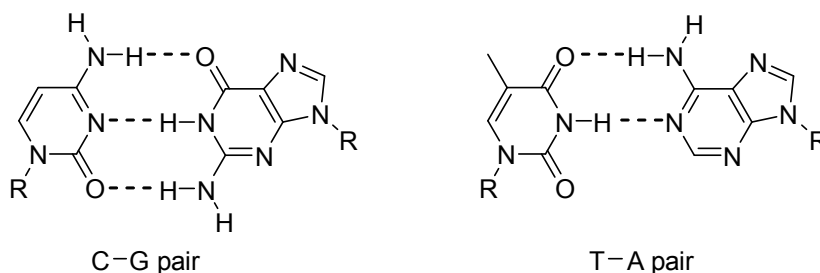


그림 2. 정상적인 DNA 염기쌍들.

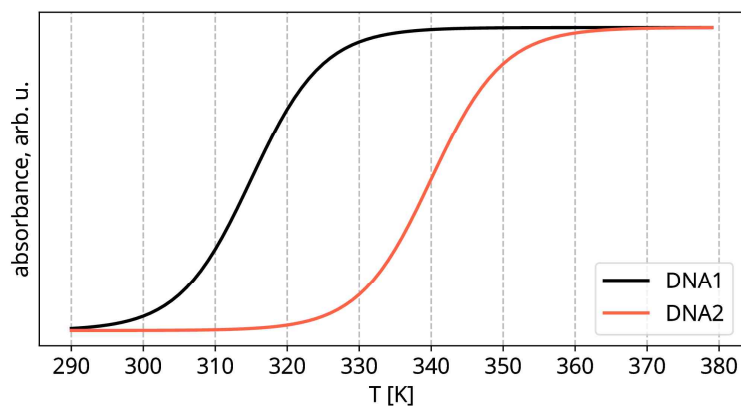
28.2 하전되지 않은 토토머의 경우 별표로 표시된 T-G*, T*-G, A-C* 와 A*-C 비정상 쌍들의 구조식을 그려라. 상대적인 당-인산 골격의 방향을 정상인 쌍처럼 유지시키고 핵염기 사이의 수소결합 수를 최대한 되게 하여라.



분광광도법(Spectrophotometry)은 핵산들을 연구하는 데 특히 유용한 기술이다. 방향족이기 때문에 핵염기들은 UV 영역에서 전자기파를 흡수한다. 260 nm 에서, 미지 농도의 아데닌을 가진 핵산 샘플 1 은 11%의 UV 빛을 투과한다. $27 \mu\text{mol dm}^{-3}$ 의 아데닌 농도를 가진 표준용액의 경우 57% UV 빛을 같은 파장에서 흡수한다.

28.3 핵산 샘플 1 에서 아데닌의 미지 농도를 계산하라. 260 nm 에서 다른 핵염기의 흡수는 무시하고 두 측정들이 같은 조건들(큐벳길이, 완충용액 구성, 온도 등)에서 수행되었다고 가정하라.

근자외선(near-UV) 영역 분광광도법은 온도 변화에 따른 DNA 의 혼성화를 관찰하는 유용한 도구이다. 녹는점 T_m 은 나선형 DNA 의 처음 양의 50%가 각각의 가닥들로 분리되었을 때의 온도를 말한다. dsDNA 의 핵염기들은 ssDNA 일 때보다 흡수를 덜 강하게 한다. 따라서 dsDNA 의 분리는 흡광도의 증가로 나타난다. 아래의 곡선은 260 nm 에서 두 다른 DNA 종들(DNA1 과 DNA2)의 온도 함수에 대한 흡광도를 보여준다. 두 DNA 종들이 같은 분자흡수 계수(molar absorption coefficients)를 가지고 모든 측정들이 같은 장비와 조건(초기농도, 완충용액, 큐벳 등)에서 수행되었다고 가정하자.



28.4 위에 보여진 곡선결과를 고려하여 아래의 기술들이 참, 거짓 또는 이 결과로는 결정할 수 없음에 답하라.

a) 320 K 에서, dsDNA1 의 농도는 dsDNA2 의 농도보다 적다.

참 거짓 결정할 수 없음

b) DNA1 의 녹는 점 T_m 은 DNA2 의 녹는 점 T_m 보다 높다.

참 거짓 결정할 수 없음

c) 단일 가닥들의 형태와 관련해서 DNA1 종의 dsDNA 는 열역학적으로 DNA2 의 것보다 더 안정하다.

참 거짓 결정할 수 없음



d) dsDNA1 은 dsDNA2 보다 더 많은 수의 핵염기들로 이루어져 있다.

참 거짓 결정할 수 없음

라우스 육종 바이러스는 레트로바이러스이다. 그것의 유전정보는 dsDNA 가 아니라 단일가닥 RNA 에 담겨 있다; RNA 는 티민 대신에 우라실(U)을 포함한다 (그림 1). 그 바이러스는 역전사 효소를 이용하여 그것에 상응하는 DNA (cDNA)를 합성하고 그 후 메신저 RNA (mRNA)에 옮겨 쓴다. 최종적으로 이 mRNA 를 이용해서 감염된 세포의 리보솜에서 폴리펩타이드가 합성되게 된다.

다음의 8 개 뉴클레오타이드들은 바이러스의 RNA 에서 발견된다: 5'-CCCCAGGU-3'.

28.5 이 8 개 뉴클레오타이드에 상응하는 cDNA 와 mRNA 를 써라. 이 때 분자의 방향을 고려하고 5'- 과 3'-끝을 표시하라.

28.6 얼마나 많은 8 개 뉴클레오타이드들의 단일가닥 RNA 가 존재할 수 있는가?