

2018 년 7 월 19-29 일

슬로바키아, 브라티슬라바

체코 공화국, 프라하

www.50icho.eu

이론 문제

국가:	대한민국 (Korea, Republic of)
여권상 이름:	Kim, Jinyeong
학생 코드:	KOR 1
언어:	Korean



50th IChO 2018

International Chemistry Olympiad
SLOVAKIA & CZECH REPUBLIC

BACK TO WHERE IT ALL BEGAN



목차

지시 사항.....	2
상수 및 공식	3
문제 1. DNA	5
문제 2. 중세 시대의 시신 유해 송환	11
문제 3. 차세대 전기-운송 장치	19
문제 4. 방사성 구리의 컬럼 크로마토그래피	25
문제 5. 보헤미안 가넷.....	30
문제 6. 버섯 따러 가보자	36
문제 7. 싸이도포비어.....	41
문제 8. 캐리오필렌	48



지시 사항

- 이론 시험지는 55 페이지로 구성된다.
- **시작(START)**이라는 말을 들은 후 시험을 시작한다.
- 시험 시간은 **5 시간**이다.
- 모든 결과와 답변은 **시험지의 지정된 답란에 펜으로 알기 쉽게 작성하라**. 지정된 답란 밖의 답변은 채점하지 않는다.
- 세 장의 메모 용지가 주어진다. 메모 용지가 더 필요하다면, 시험지 뒷면을 사용하라. **지정된 답란 밖의 내용은 채점되지 않는다**.
- 주기율표와 가시광선 스펙트럼은 별도로 주어진다.
- 주어진 펜과 계산기만 사용하라.
- 번역이 불분명한 경우, **이 시험의 공식 영문판**을 요청하여 볼 수 있다.
- 화장실에 가거나 스낵을 먹기 위해 시험 장소를 떠나야 한다면, 파란색 IChO 카드를 흔들어라. 시험 감독관이 동행할 것이다.
- 시험 감독관은 시험이 끝나기 30 분 전에 한 차례 공지를 한다.
- 시험을 **중지(STOP)**하라는 말을 들으면 즉시 멈추어야 한다. 30 초 안에 멈추지 않는 경우, 시험에서 실격한다.
- 시험을 **중지(STOP)**하라는 말을 들은 후, 시험지를 시험 봉투에 집어 넣고 자리에서 기다려라. 시험 감독관이 와서 시험 봉투를 회수할 것이다.



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:	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
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 amu:	$u = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
1 Å:	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
1 eV:	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
1 와트:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
이상 기체 방정식:	$pV = nRT$
열역학 제 1 법칙:	$\Delta U = q + W$
전기소자의 일률(power):	$P = UI$ 이 때 U 는 전압, I 는 전류
엔탈피:	$H = U + pV$
깁스 에너지:	$G = H - TS$ $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -zFE_{\text{cell}}^\circ$ $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ 반응의 반응 지수 (Q):	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$



엔트로피 변화:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

여기서 q_{rev} 는 가역 과정의 열

열:

$$\Delta q = n c_m \Delta T$$

이 때, c_m 는 온도에 무관한 몰열용량

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 방정식:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

네른스트-피터슨 방정식:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

광자의 에너지:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

에너지 단위인 eV 와 J 사이의 관계:

$$E/\text{eV} = \frac{E/\text{J}}{q_e/\text{C}}$$

램버트-비어 법칙(Lambert-Beer law):

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$$

파수(Wavenumber):

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

분자 AX 의 환산 질량 μ :

$$\mu = \frac{m_A m_X}{m_A + m_X}$$

조화 진동자의 에너지:

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

아레니우스 식:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

적분 속도 법칙:

0 차:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

1 차:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

2 차:

$$\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt$$



이론 문제 1 전체의 7%	문제	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	총합
	배점	5	5	4	12	12	24	62
점수								

문제 1. DNA

회귀성(palindromic) 서열 이중 가닥 DNA(dsDNA)는 흥미로운 DNA의 일종이다. 회귀성 서열 이중 가닥 DNA는 동일한 두 가닥으로 구성되어서, 한 가닥의 서열을 5'→3' 방향으로 읽으면, 나머지 상보적 가닥의 서열을 5'→3' 방향으로 읽은 것과 같다. 그러므로, 회귀성 서열 DNA는 서로 상보적이면서 완전히 같은 두 가닥으로 구성된다. 아래 Drew–Dickerson dodecanucleotide (1)가 회귀성 서열 이중 가닥 DNA의 한 예이다.



(1)

- 1.1 염기쌍 12개로 구성된 이중 가닥 DNA(dsDNA dodecanucleotides) 중 회귀성 서열 이중 가닥 DNA는 모두 몇 가지인가?

- 1.2 염기쌍 11개로 구성된 이중 가닥 DNA(dsDNA undecanucleotides) 중 회귀성 서열 이중 가닥 DNA는 모두 몇 가지인가?

이중 가닥 DNA(dsDNA) 원래 양의 50%가 두 개의 단일 가닥으로 분리되는 온도를 dsDNA의 녹는점(T_m)으로 정의한다.

- 1.3 위의 Drew–Dickerson dodecanucleotide(1)를 살펴보자. G-C 염기쌍이 A-T 염기쌍보다 dsDNA를 열역학적으로 더욱 안정하게 만든다고 가정하자. Drew–Dickerson dodecanucleotide



(1)의 12 개 염기쌍 중 하나를 임의로 선택해서 G-C 염기쌍으로 치환했을 때, T_m 이 증가할 확률은 얼마인가?

확률

단일 가닥 DNA 가 이중 가닥 DNA(dsDNA)를 형성하는 반응을 열역학적으로 분석해보자. DNA 의 길이와 온도가 이 반응의 열역학적 성질에 미치는 영향도 살펴보자. 이중 가닥 DNA 형성 반응의 형성 평형 상수는 dsDNA 의 서열이 회귀성(palindromic)인지 비회귀성(non-palindromic)인지에 따라 다르다. dsDNA 용액의 초기 농도 (C_{init})를 $C_{init} = 1.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 라고 하자. 이 이중 가닥 DNA 용액을 녹는점(T_m)까지 가열하여 평형 상태에 도달하였다.

1.4 온도 T_m 에서 회귀성 서열(palindromic) dsDNA 와 비회귀성 서열 (non-palindromic) dsDNA 의 형성 평형 상수 (the equilibrium constant of **association**)를 각각 계산하라.

비회귀성 서열 (Non-palindromic) dsDNA

계산 과정:

$K =$



회귀성 서열(Palindromic) dsDNA

계산 과정:

$K =$

다양한 실험 조건에서 수행한 실험 결과를 바탕으로, G-C 염기쌍과 A-T 염기쌍이 이중 가닥 DNA(dsDNA)의 형성 깃스 에너지(Gibbs energy)에 미치는 영향을 살펴보았다. 평균적으로 G-C 염기쌍 한 개는 $-6.07 \text{ kJ mol}^{-1}$, A-T 염기쌍 한 개는 $-1.30 \text{ kJ mol}^{-1}$ 만큼 dsDNA 형성 깃스 에너지에 기여한다.

- 1.5 녹는점(T_m)이 330 K 이상인 dsDNA 중 **가장 짧은** dsDNA의 염기쌍 수는 얼마인가? 온도 T_m 에서 이중 가닥 DNA(dsDNA)의 형성 평형 상수는 다음과 같다고 하자 (비회귀성 서열 dsDNA의 형성 평형상수(K_{np})는 $K_{np} = 1.00 \times 10^6$ 이고, 회귀성 서열 dsDNA의 형성 평형 상수(K_p)는 $K_p = 1.00 \times 10^5$ 이다). 가장 짧은 dsDNA는 회귀성 서열 dsDNA인가? 아니면 비회귀성 서열 dsDNA인가?

염기쌍 수 계산 과정:

가장 짧은 비회귀성 서열 dsDNA(non-palindromic dsDNA)의 염기쌍 수:



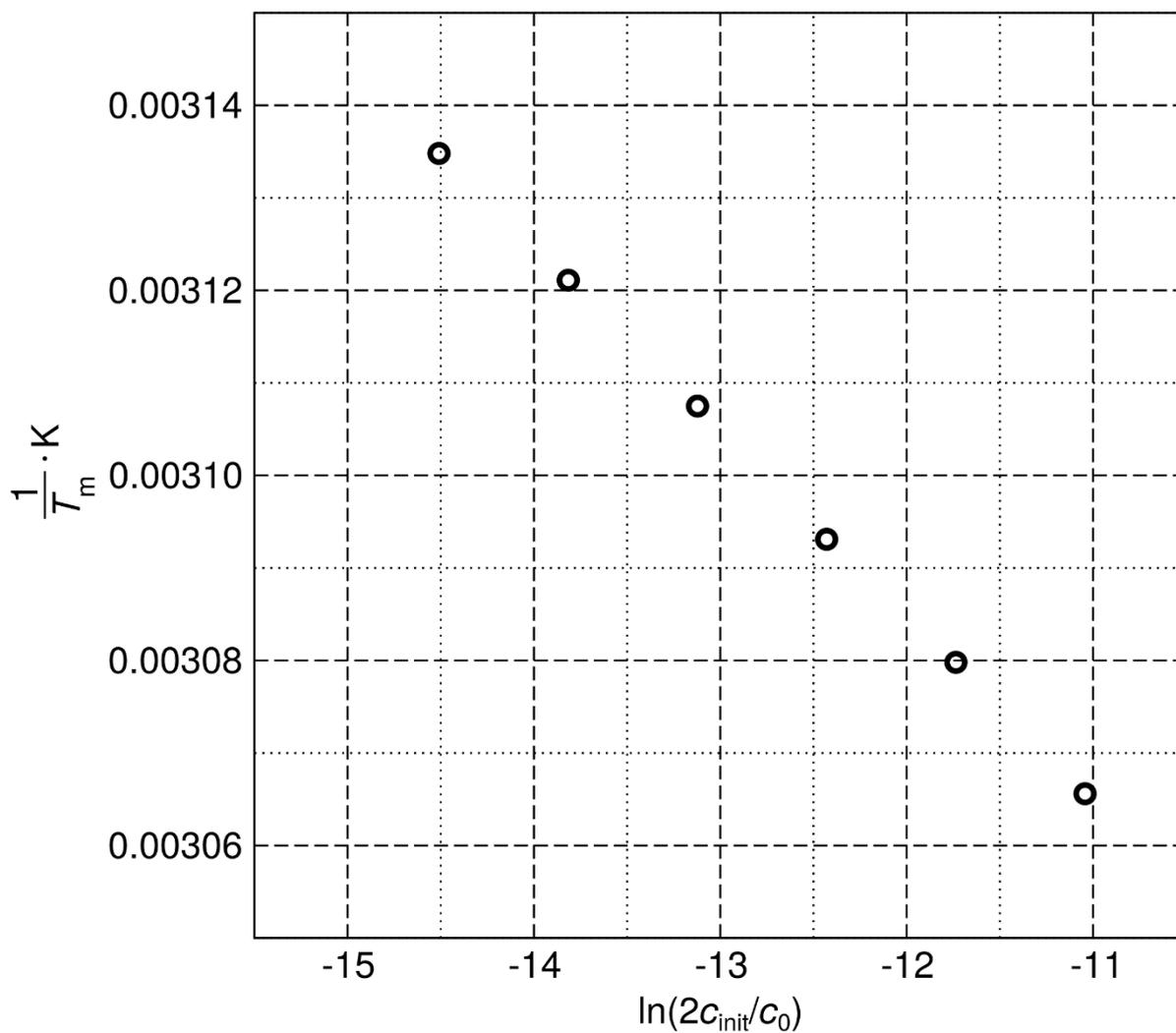
가장 짧은 회귀성 서열 dsDNA(palindromic dsDNA)의 염기쌍 수:

가장 짧은 dsDNA 는

- 회귀성 서열(palindromic) (P) 이다
- 비회귀성 서열(non-palindromic) (NP) 이다



회귀성 서열 dsDNA 의 형성 깃스 에너지는 온도에 따라 변화한다. Drew–Dickerson dodecanucleotide (1) 의 녹는점의 역수($1/T_m$)와 이중 가닥 DNA 의 초기 농도 로그 값 ($\ln(2c_{\text{init}}/c_0)$)은 아래 그래프 및 표와 같은 관계를 갖는다. (참고: 여기서, $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ 는 표준 농도이다.)



$c_{\text{init}} / 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$	0.25	0.50	1.00	2.0	4.0	8.0
T_m / K	319.0	320.4	321.8	323.3	324.7	326.2



- 1.6 회귀성 서열 Drew-Dickerson dodecanucleotide(**1**) 형성 반응의 표준 엔탈피 변화량(ΔH°)과 표준 엔트로피 변화량(ΔS°)을 구하라. ΔH° 와 ΔS° 는 온도에 따라 변하지 않는다고 가정하자.

계산 과정:



이론 문제 2 전체의 8%	문제	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	총합
	배점	1	4	4	2	6	10	17	14	58
	점수									

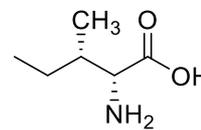
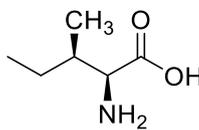
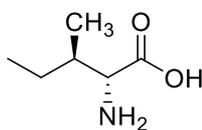
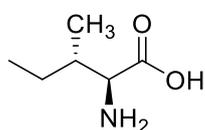
문제 2. 중세 시대의 시신 유해 송환

상온에서 라세미화(racemization)는 느린 반응이다. 따라서, 라세미화 반응을 생물체의 연대기 측정과 열 이력(thermal history)을 관찰하는데 사용할 수 있다. L-isoleucine (L-Ile, (2S,3S)-2-amino-3-methylpentanoic acid)를 살펴보자. L-isoleucine (L-Ile)은 알파-탄소(α -carbon)에서 이성질화가 일어나서 D-allo-isoleucine((2R,3S)-2-amino-3-methylpentanoic acid)로 전환된다. 두 개의 입체 발생 중심(stereogenic centers) 중에서 한 곳에서만 공간 배열이 바뀌기 때문에, 이 과정은 라세미화 라기 보다는 에피머화(epimerization)이다.

2.1 다음 중 옳은 문장을 모두 고르시오.

- D-allo-isoleucine 과 L-isoleucine 은 같은 값의 고유광회전(specific optical rotation)을 갖지만, 녹는점은 서로 다르다.
- D-allo-isoleucine 과 L-isoleucine 은 같은 절대값의 고유광회전을 갖지만, 부호는 반대이다. 두 이성질체의 녹는점은 서로 같다.
- D-allo-isoleucine 과 L-isoleucine 은 다른 값의 고유광회전을 갖지만, 녹는점은 서로 같다.
- D-allo-isoleucine 과 L-isoleucine 의 고유광회전과 녹는점은 모두 서로 다르다.
- D-allo-isoleucine 은 광학 활성이 없다.

2.2 아래 isoleucine 의 입체이성질체들을 알맞게 지정하라.



- 2S,3R (L-allo-isoleucine)
- 2R,3S (D-allo-isoleucine)
- 2S,3S (L-isoleucine)
- 2R,3R (D-isoleucine)



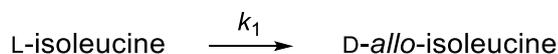
- 2.3 L-isoleucine 의 에피머화의 평형 상수(K_{ep})는 374K 에서 1.38 이다. L-isoleucine 의 몰당 깃스 에너지 G_m° 을 $G_m^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이라고 정한 경우, 374K 에서 문제 2.2 의 **A-D** 의 몰당 깃스 에너지 G_m° 의 값을 각각 구하라.

A	kJ mol^{-1}
B	kJ mol^{-1}
C	kJ mol^{-1}
D	kJ mol^{-1}

- 2.4 모든 입체 발생 중심(stereocenters)들을 고려해서 가능한 입체 이성질체의 수를 생각해보자. 트리펩타이드(tripeptide)인 Ile-Ile-Ile 의 가능한 입체 이성질체 수는 모두 몇 개인가?

입체 이성질체 수(the number of stereoisomers):

반응 초기에 에피머화의 역반응은 무시할 수 있다고 가정하자. 에피머화는 아래와 같이 1 차 반응이다(the first-order kinetics).



374K 에서 반응 속도 상수는 $k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ 이고, 421K 에서 반응 속도 상수는 $k_1(421 \text{ K}) = 1.18 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ 이다.

아래 계산 과정에서, L-isoleucine 의 농도는 [L]로 나타내고, D-*allo*-isoleucine 의 농도는 [D]로 나타내자. 부분입체이성질체 잉여(*de*, diastereomeric excess)는 아래와 같이 정의된다:

$$de = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \times 100(\%).$$



- 2.5 1943 시간 동안 L-isoleucine 을 374K 에서 끓이자. a) 끓이기 전과 b) 끓이고 난 후 L-isoleucine 의 d_e 값은 각각 얼마인가? 유효숫자 세 자리로 계산하라.

a) 끓이기 전

계산 과정:

$d_e =$ % (유효 숫자 세 자리)

b) 끓이고 난 후

계산 과정:

$d_e =$ % (유효 숫자 세 자리)

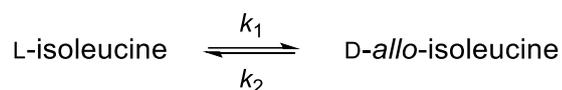
- 2.6 298K 에서 L-isoleucine 의 10%가 D-*allo*-isoleucine 로 바뀌는데 걸리는 시간을 계산하라.

계산 과정:



$t =$ years

실제로는, 역반응을 무시해서는 안된다. 올바른 반응식은 아래와 같다.



아래와 같이 L-isoleucine 농도([L])와 L-isoleucine 평형 농도([L]_{eq}) 간의 차이를 변수 x 로 정의하자.

$$x = [L] - [L]_{eq}$$

x 가 시간(t)에 따라서 다음과 같이 변함을 유도할 수 있다:

$$x = x(0) \times e^{-(k_1 + k_2)t},$$

여기서, $x(0)$ 은 시간 $t = 0$ h에서 x 의 값이다.

2.7 1.00 mol dm⁻³ L-isoleucine 용액을 374K에서 1943 시간 동안 끓이자. 이 때 정반응 속도 상수는 $k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ 이고, L-isoleucine의 에피머화 평형 상수(K_{ep})는 374K에서 1.38이다. 아래 계산 과정에서, L-isoleucine의 농도는 [L]로 나타내고, D-*allo*-isoleucine의



농도는 [D]로 나타내자. 끓이고 난 후 a) $[L]_{eq}$ 와 b) 부분 입체 이성질체 잉여(*de*, diastereomeric excess)를 계산하라. 유효 숫자 세 자리로 답하라.

a) 계산 과정:

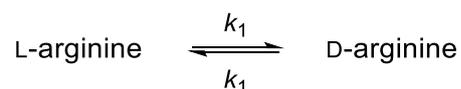
$[L]_{eq} =$ mol dm^{-3}

b) 계산 과정:



$de =$ % (유효 숫자 세 자리)

한 개의 광학 중심을 갖는 아미노산은 라세미화가 일어난다. 예를 들면 L-arginine 은 아래와 같이 라세미화가 일어난다:



위 반응의 농도 변화는 아래의 방정식을 만족한다.

$$\ln \frac{1 + \frac{[D]}{[L]}}{1 - \frac{[D]}{[L]}} = 2k_1t + C$$



여기서, [D]와 [L]은 각각 D-arginine 과 L-arginine 의 시간 t 에서의 농도 값이다. k_1 은 속도 상수이고, 마지막 항 C 는 초기 농도(the initial concentrations)에 따라 바뀌는 값이다.

신성 로마 제국 황제 로타르 3 세는 1137 년 시칠리아로 여행하는 중 사망하였다. 로타르 3 세의 유해를 신속히 송환하기 위해서, 로타르 3 세의 시체를 사망 즉시 물에 넣고 373 K 에서 일정 기간 동안 끓였다. 이 문제에서는 라세미화의 반응속도를 이용해, 로타르 3 세를 끓인 시간(t_{boiling})을 추정해 보자. 373 K, pH 7 에서 arginine 라세미화의 속도 상수는 $k_1 = 5.10 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ 이다.

로타르 3 세의 뼈 속 arginine 이성질체의 조성을 분석하기 위해서, arginine 을 용액에 녹여야 한다. 로타르 3 세의 뼈를 383 K 의 강한 산성 조건에서 4 시간 동안 가수분해한다. 이 때, 광학 이성질체의 비율 $\frac{[D]}{[L]}$ 은 $\frac{[D]}{[L]} = 0.090$ 이다. 반면 로타르 3 세의 아내인 리첸자(Richenza) 의 유해는 사후에 끓이지 않았다. 그녀의 뼈 역시 위와 같은 실험 과정에 의해 가수분해 되었고, 광학 이성질체 비율은 $\frac{[D]}{[L]} = 0.059$ 였다. (중요 사항: 라세미화는 가수 분해 과정에서도 일어나며, 이 때 반응속도 상수는 k'_1 로 k_1 과는 다르다.)

2.8 1137 년 신성 로마 제국 황제 로타르 3 세의 유해를 끓인 시간(t_{boiling})은 얼마인가?

중요 사항: arginine 의 라세미화는 일반적인 무덤의 온도에서 극단적으로 느리다. 로타르 3 세와 아내 리첸자의 시신 모두 880 년 정도 밖에 되지 않았기 때문에, 이 시간 동안 자연적으로 발생한 라세미화는 무시할 수 있다.

계산 과정:



$t_{\text{boiling}} =$ h



이론 문제 3 전체의 8%	문제	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
	배점	2	6	7	3	7	8
	점수						
	문제	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	총합
	배점	6	10	5	2	6	62
	점수						

문제 3. 차세대 전기-운송 장치

현재의 교통체계는 화석연료의 연소를 이용하며, 현재 사용하는 실제 연소기관의 효율은 한계가 있으며 일반적으로 20-40% 사이이다.

3.1 현재 사용하는 실제 열기관의 효율을 더 높일 수 있는 항목에 마크 표시하라:

- 엔진의 기계적 부분의 마찰력을 높임
- 엔진 연료의 연소온도를 높임
- 엔진 작동온도의 고저차를 낮춤
- 기체의 작동 압력(working pressure)를 높임

연료전지는 미래자동차의 엔진 효율을 향상시키는 대표적인 방법이다. 엔진 효율은 수소 연료전지를 이용하여 향상될 수 있다.

3.2 액체상태 물의 표준 생성 엔탈피는 $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이고 아이소옥테인의 표준 연소 엔탈피는 $\Delta_c H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) = -5065.08 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이다 (모두 323.15 K 에서). 323.15 K 에서 순수한 액체 아이소옥테인과 기체 수소의 비열 연소 엔탈피(specific combustion enthalpy, 단위 질량당) 값들을 각각 계산하라.

$$\Delta_c H_s^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) =$$

$$\Delta_c H_s^\circ(\text{H}_2) =$$



- 3.3 323.15 K, 100 kPa 인 이상기체상태의 산소와 수소가 액체 물을 생성하는 연료전지의 표준 기전력(EMF, electromotive force)을 계산하라. 323.15 K 에서 다음 엔트로피 데이터를 사용하라: $S^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = 70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $S^\circ(\text{H}_2,\text{g}) = 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $S^\circ(\text{O}_2,\text{g}) = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

계산 과정:

EMF = V

- 3.4 353.15 K 에서 액체 물을 생산하는 연료전지의 이상적인 열역학적 효율(η)을 계산하라. 이 온도에서 물의 형성엔탈피는 $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = -281.64 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이고 동일한 조건에서 깁스에너지 변화는 $\Delta_r G^\circ = -225.85 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이다.

$\eta =$ %

- 3.5 고분자 분리막 전기분해장치는 2.00 V 의 전압에서 작동하고, 전원은 밤 10 시에서 낮 6 시까지 최대 출력으로 전기를 생산하는 10.0 MW 의 풍력발전기이다. 전기분해로 순수한 수소 1090 kg 을 생산하였다. 생산된 수소의 질량을 이론적 수소 생산 질량으로 나눈 값인 전기분해 효율(electrolysis yield)을 계산하라.

계산 과정:



$$\eta_{\text{electrolysis}} = \quad \%$$

- 3.6 310 kW 전기모터가 장착되어 최대출력의 15%만을 사용하여 평균속력 100 km h⁻¹ 로 프라하에서 브라티슬라바 사이(330 km)를 이동하는 연료전지차에 필요한 수소의 질량을 계산하라. 수소연료전지의 효율은 75%, 전기모터의 효율은 95%이고 수소연료의 연소시 깁스에너지 변화는 $\Delta_r G = -226 \text{ kJ mol}^{-1}$ 로 가정하라.

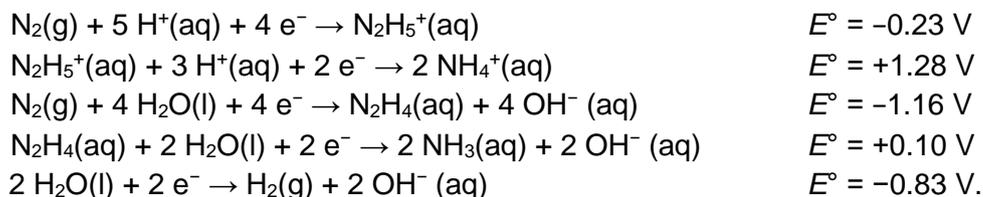
계산 과정:

$$m = \quad \text{kg}$$



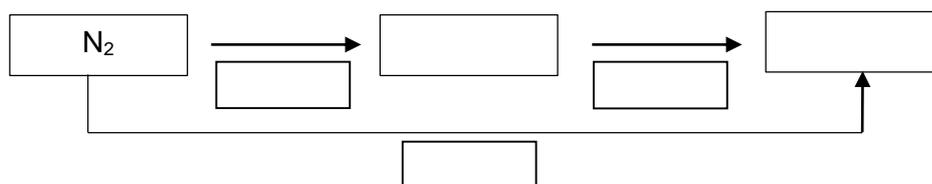
수소생산의 낮은 효율과 수소의 안정성, 저장성이 수소기반 운송기술에 발목을 잡고있다. 하이드라진 (N_2H_4) 연료전지는 수소에 대한 대안이 될 수 있을 것이다.

아래는 수용액 하에서 하이드라진의 표준 환원전위들이다:

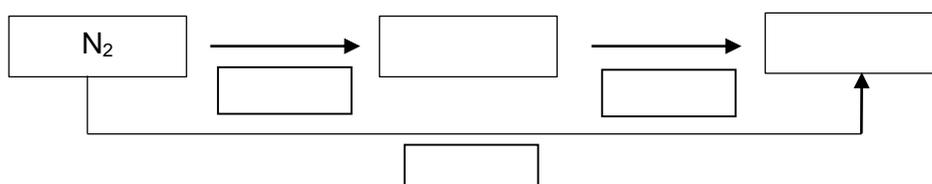


3.7 아래 주어진 조건에서 하이드라진 및 암모니아의 주된 형태를 선택해서 박스에 표기하고 전기화학 반쪽반응을 나타내는 화살표 밑의 박스에는 환원전위값을 기록하여 라티머 그림(Latimer diagrams)을 완성하라. 이때 수행한 모든 계산 과정들을 적어야한다.

a) 산성 조건 ($\text{pH} = 0$)



b) 염기성 조건 ($\text{pH} = 14$)



계산 과정:



독성, 냄새, 환경오염의 문제로 연료전지에서 암모니아가 생성물로 나오는 것은 가능한 피해야한다.

3.8 염기성 조건에서 하이드라진이 (i) 암모니아와 질소기체, (ii) 질소와 수소기체로 분해되는 알짜 반응식(net reaction)을 적고, $T = 298.15 \text{ K}$ 에서 각 반응에 대한 평형상수를 계산하라.

하이드라진 분해에 대한 반응식들:

계산 과정:

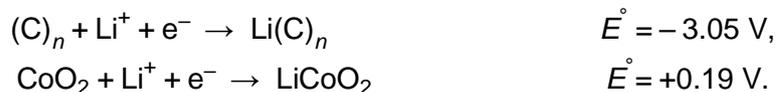
염기성 환경에서 하이드라진 분해로 NH_3 와 N_2 생성:

$K =$

염기성 환경에서 하이드라진 분해로 H_2 와 N_2 생성:

$K =$

연료전지 외에도 충전이 가능한 리튬기반 배터리들도 대안이 될 수 있다. 리튬이온 전지는 일반적으로 한쪽 전극으로 흑연을 반대편 전극으로 리튬 코발트 산화물(lithium cobalt oxide)을 사용하여, 충방전 과정에서 리튬 이온이 한쪽에서 다른 전극으로 가역적으로 이동한다. 이 시스템을 반쪽반응식으로 간단하게 표현하면 아래와 같다:





- 3.9 위에 주어진 반응식을 이용하여, **방전(discharge)**과정에서 일어나는 전체화학반응식을 적어라. 코발트 원자의 산화수도 적어라.

- 3.10 3.9 에서 풀어본 리튬기반 전지들의 **방전(discharge)**에 대한 서술로 올바른 것에 표시하라.

Li(C)_n 전극은 환원전극 리튬이온이 이 전극에서 환원.
 산화전극 리튬원자가 이 전극에서 산화.

LiCoO₂ 전극은 환원전극 코발트이온이 이 전극에서 환원.
 산화전극 코발트이온이 이 전극에서 산화.

- 3.11 두 전극 사이에 하나의 전자가 이동하는데 각각 한 개씩의 단위 C₆, CoO₂, Li 이 필요하며, 이들의 질량이 배터리의 활성질량이 된다. 리튬이온전지의 표준 EMF 를 이용하여 이 문제에서 공부한 리튬이온전지의 전체활성질량에 대한 이론적 비율 가역적 전지용량(specific reversible charge capacity, mAh g⁻¹) 와 에너지 밀도 (kWh kg⁻¹)를 계산하라.

계산 과정:

전지용량(c_{q,s}) = mAh g⁻¹

계산 과정:

에너지 밀도 (ρ_{el})= kWh kg⁻¹

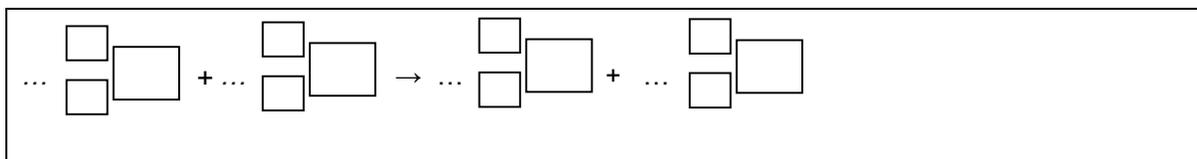


이론 문제 4 전체의 6%	문제	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	총합
	배점	2	5	1	2	7	2	3	2	24
	점수									

문제 4. 방사성 구리의 컬럼 크로마토그래피

양전자 방출 단층 촬영(positron emission tomography)에 이용되는 ^{64}Cu 는 아연 타겟을 중수소(deuterium) 핵과 충돌시켜(활성화된 타겟이라고도 함) 제조한다.

- 4.1 ^{64}Cu 를 생성하기 위한 중수소 핵과 ^{64}Zn 핵 간의 반응계수를 포함한 균형 반응식을 완성하라. 모든 화학종에 대해 원자 번호와 질량수를 각각 나타내라. 전하는 무시하라.



활성화된 타겟을 진한 염산($\text{HCl}(aq)$)에 녹이면 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 및 이 이온들의 염화 착물을 포함하는 혼합물이 생성된다.

- 4.2 아연 타겟의 활성화로 생성된 구리의 총량 대비 음으로 하전된 구리 화학종의 몰 분율(mole fraction)을 계산하라. 이때, $[\text{Cl}^-]$ 는 4 mol dm^{-3} 이며, 총괄 착물 형성 상수(overall complexation constants), β 는 표 1 을 참조하라.

계산하기 전에 모든 구리 화학종의 오른쪽 상단 빈칸에 알맞은 전하(charge)를 각각 적어라.

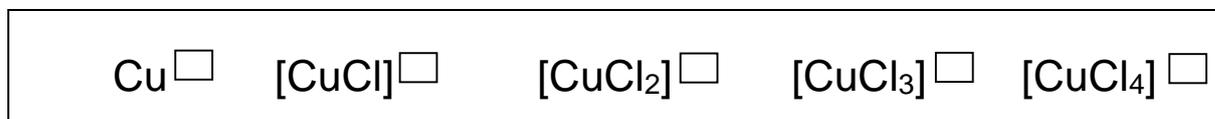


표 1. 구리 화학종(전하는 생략됨)에 대한 총괄 착물 형성 상수 β . 이때, $\beta_i = \frac{[\text{CuCl}_i]}{[\text{Cu}][\text{Cl}]^i}$ 이다.

	[CuCl _i]의 i 값			
	1	2	3	4
β_i	2.36	1.49	0.690	0.055



계산 과정:

몰 분율 =

(소수점 이하 두 자리까지 답하라)

Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 및 이 이온들의 염화 착물을 포함하는 혼합물을 음이온 교환수지(anion exchange resin)로 분리하였다. OH^- 형태의 건조된 교환수지를 물에 분산시킨 현탁액으로 컬럼을 채웠다. Cl^- 이온으로 모든 자리가 치환되도록(즉, Cl^- 형의 수지를 얻기 위해) 수지를 염산으로 세척한 다음 증류수로 결합하지 않은 과량의 Cl^- 이온을 씻어 냈다.

4.3 염산으로 세척하기 전 모든 것들은 실험실 온도였다. 염산으로 세척하는 동안 컬럼의 온도가 변하는가?

- 아니오.
 예, 온도가 감소한다.
 예, 온도가 증가한다.

Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 및 이 이온들의 염화 착물을 포함하는 혼합물을 교환수지로 충전된 컬럼에 부었다. 분리를 위해 염산 용액을 용출액(eluent)으로 사용하였다.

간단한 실험식을 사용하여 컬럼에서 구리 종과 아연 종의 평균 용출 특성을 결정하는 값들을 계산할 수 있다. 머무름 부피 V_R (retention volume, 화합물의 50%가 컬럼을 통해 용출되는 이동상의 부피)은 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$V_R = D_g \times m_{\text{OH 형태의 건조된 수지}} + V_0$$



- 4.4 평균 질량 분포 계수 (average mass distribution coefficients) D_g ($D_g(\text{Cu 종}) = 17.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $D_g(\text{Zn 종}) = 78.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)를 이용하여, OH^- 형태의 건조 수지 질량, m_{OH} 형태의 건조된 수지 = 3.72 g 이고 컬럼의 공극 부피(void volume), $V_0 = 4.93 \text{ cm}^3$ 일 때 구리 종과 아연 종 모두에 대한 머무름 부피 V_R 을 cm^3 단위로 계산하라.

계산 과정:

$$V_R(\text{Cu 종}) = \quad \text{cm}^3 \text{ (소수점 이하 한 자리까지 답하라)}$$

$$V_R(\text{Zn 종}) = \quad \text{cm}^3 \text{ (소수점 이하 0 자리까지 답하라)}$$

답을 구하지 못한 경우, 이후 계산에서 $V_R(\text{Cu 종}) = 49.9 \text{ cm}^3$ 와 $V_R(\text{Zn 종}) = 324 \text{ cm}^3$ 를 대신 사용하라.

두 종류의 화학종 A와 B가 아래의 간단한 실험식을 만족할 때 완전히 분리된 것이다.

$$V_{0.001}(\text{A}) - V_{0.999}(\text{B}) > 10V_c$$

여기서, $V_{0.001}$ 은 A의 0.1%가 컬럼으로부터 용출되는 이동상의 부피를 뜻하고, $V_{0.999}$ 은 B의 99.9%가 컬럼으로부터 용출된 이동상의 부피를 의미한다.

$$V_{0.001}(\text{A}) = V_R(\text{A}) \times \left(1 - 6.91 \sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.001}(\text{B}) = V_R(\text{B}) \times \left(1 - 6.91 \sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.999}(\text{B}) = 2V_R(\text{B}) - V_{0.001}(\text{B})$$

- 4.5 계산 결과를 바탕으로 구리 종이 아연 종과 완전히 분리 가능할지 결정하라. 이때, 팽창된 교환수지로 채워진 컬럼의 부피 $V_c = 10.21 \text{ cm}^3$ 이고, 교환수지 입자의 지름 $d_p = 0.125 \text{ mm}$ 이며 컬럼 안의 팽창된 젖은 교환수지의 높이 $L_c = 13.0 \text{ cm}$ 이다.

$$V_{0.001}(\text{A}) = \quad \text{cm}^3$$



$$V_{0.999}(\text{B}) = \quad \text{cm}^3$$

아연 종으로부터 구리 종을 분리할 수 있는가?

예(True) 아니오(False)

- 4.6 이 문제에 사용된 건조 수지의 총 이온 교환 용량(total ion exchange mass capacity) 이론값, $Q_{m,\text{theor}}$ 를 mmol g^{-1} 단위로 계산하라. Tetraalkylammonium 기가 수지의 이온 교환 가능한 유일한 작용기로 생각하라. 이외의 질소를 함유한 작용기는 수지에 존재하지 않는다. 건조 수지의 질소 질량 분율(mass fraction)은 4.83%이다.

$$Q_{m,\text{theor}} = \quad \text{mmol g}^{-1} \text{ (소수점 이하 두 자리까지 답하라)}$$

답을 구하지 못한 경우, 이후 계산에서 $Q_{m,\text{theor}} = 4.83 \text{ mmol g}^{-1}$ 을 대신 사용하라.

실제로는 모든 tetraalkylammonium 기가 이온 교환에 참여하지는 않는다. 총 이온 교환 부피 용량(total ion exchange volume capacity), Q_v 를 결정하기 위해 Cl^- 형태로 변환된 3.72 g의 건조 수지로 채워진 컬럼을 과량의 황산 소듐 용액으로 세척하였다. 용출액을 500 cm^3 부피 플라스크에 모은 다음 표시선까지 증류수로 채웠다. 이 용액의 100 cm^3 를 0.1027 mol dm^{-3} 질산은(silver nitrate) 용액을 이용한 전위차 적정법으로 적정하였다. 당량점(equivalence point)까지 소모된 질산은 용액의 부피는 22.20 cm^3 였다. 팽창된 수지가 충전된 컬럼의 부피, V_c 는 10.21 cm^3 이었다.

- 4.7 팽창된 수지의 단위 부피(cm^3)당 이온교환에 참여하는 tetraalkylammonium 기의 양을 mmol 단위로 계산한 Q_v 를 구하라.

$$Q_v = \quad \text{mmol cm}^{-3} \text{ (소수점 이하 두 자리까지 답하라)}$$



답을 구하지 못한 경우, 이후 계산에서 $Q_v = 1.00 \text{ mmol cm}^{-3}$ 을 대신 사용하라.

4.8 이온 교환에 참여하는 tetraalkylammonium 기의 몰 분율 (x)을 계산하라.

$x =$

(소수점 이하 세 자리까지 답하라)



이론 문제 5 전체의 8%	문제	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9
	배점	3	3	1	5	3	2	4	1	2
	점수									
	문제	5.10	5.11	5.12	5.13	5.14	5.15	5.16	5.17	총합
	배점	5	7	3	2	6	1	1	1	50
	점수									

문제 5. 보헤미안 가넷

체코에서 보헤미안 가넷(pyrope)은 핏빛(blood colour)을 띠는 준보석으로 유명하다. 천연 가넷의 화학 조성은 화학양론식, $A_3B_2(SiO_4)_3$ 로 표현되는데, 여기서 A^n 는 2 가 양이온이고 B^m 는 3 가 양이온이다. 가넷은 입방 단위 세포(cubic unit cell)당 화학식 $A_3B_2(SiO_4)_3$ 8 개를 포함하고 있다. 가넷에는 3 가지 다면체(polyhedral)가 존재하는데 A^n 양이온이 12 면체(dodecahedral) 위치에 있고(8 개의 O 원자로 둘러싸인), B^m 양이온이 팔면체 위치에 존재하며(6 개의 O 원자로 둘러싸인), Si^{IV} 가 4 개의 O 원자와 정사면체 배열을 하고 있다.

가장 일반적인 가넷 광물로는 화학식 $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ 을 갖는 귀석류석(almandine)이 있다. 이 광물의 단위 세포 상수 a 는 11.50 \AA 이다.

5.1 귀석류석(almandine)의 이론적 밀도를 계산하라.

$\rho =$ g cm^{-3}

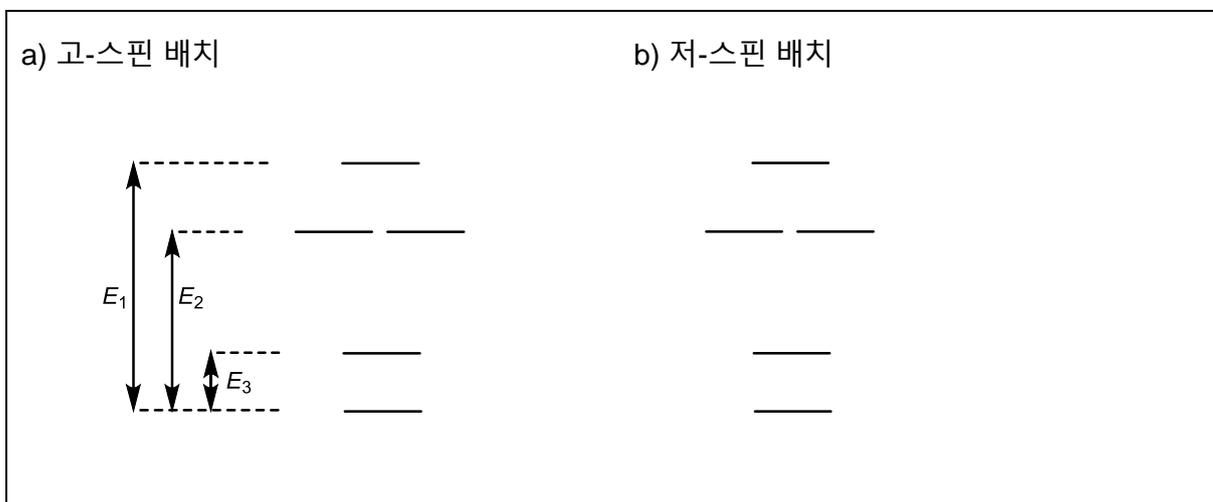
보헤미안 가넷의 경우 화학식 $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ 을 갖는다. 순수한 화합물은 무색이나 천연 가넷의 경우 호스트 물질의 양이온 자리에 치환된 전이 금속 양이온이 발색단으로 작용하여 색상을 띄게 된다. 보헤미안 가넷의 붉은색은 팔면체 자리에 치환된 미량의 Cr^{III} 이온과 12 면체 자리에 치환된 Fe^{II} 이온에서 기인한다.

5.2 $[Cr^{III}O_6]^{oct}$ 에 대한 갈라진 d -궤도 함수를 그리고 전자를 채워라.



- 5.3 3 가 양이온(들)인 M^{III} 형태로 팔면체(octahedral) 위치에 치환될 수 있고 저-스핀(low-spin) 배치에서 반자성(diamagnetic)을 나타내고 고-스핀(high-spin) 배치에서 상자성(paramagnetic)을 나타낼 수 있는 전이 금속 첫째 줄에 해당하는 원소(들)를 구하라.

- 5.4 아래 그림은 12 면체 결정장에서 갈라진 d -궤도 함수를 나타내고 있다. $[Fe^{II}O_8]^{12-}$ 12 면체 발색단의 두 가지 배치에 전자를 채워라.



- 5.5 두 배치의 에너지 E_1 , E_2 및 E_3 와 페어링 에너지(pairing energy, P)의 크기를 부등식(예: $P < E_1 + E_2 + E_3$)으로 나타내라.

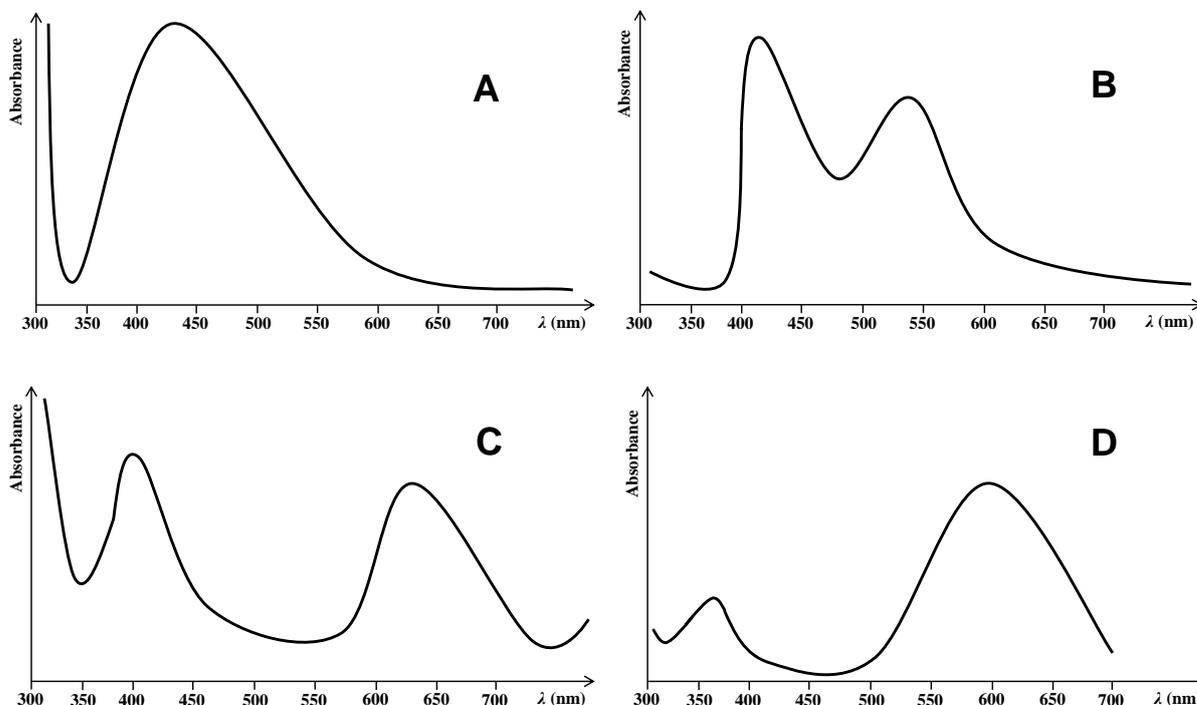
a) 고-스핀 배치: P

b) 저-스핀 배치: P

- 5.6 $P > E_3$ 이라고 가정하고 2 가 양이온 M^{III} 형태로 12 면체 자리에 치환되어 저-스핀 배치에서 반자성을 띠고, 고-스핀 배치에서 상자성을 띠는 전이 금속 첫째 줄에 해당하는 원소(들)를 구하라.



아래 그림은 네 가지 색깔의 광물, 핏빛의 보헤미안 가넷, 녹색의 우바로바이트(uvarovite), 파란색의 사파이어(sapphire), 노란-오렌지색(Yellow-orange)의 시트린(citrine)에 대한 단순화된 흡수 스펙트럼을 보여준다.



5.7 위 스펙트럼과 광물을 각각 짝지으시오.

보헤미안 가넷(Bohemian garnet):	사파이어(Sapphire):
우바로바이트(Uvarovite):	시트린(Citrine):

5.8 청녹색(blue-green) 단색광을 비추면 보헤미안 가넷은 어떤 색깔로 보이는가?

<input type="checkbox"/> Red	<input type="checkbox"/> Blue	<input type="checkbox"/> Yellow-orange	<input type="checkbox"/> Black
<input type="checkbox"/> Yellow	<input type="checkbox"/> Blue-green	<input type="checkbox"/> Violet	<input type="checkbox"/> White

안드라다이트(Andradite)는 또 다른 가넷 광물이다. 이 광물의 화학 조성은 $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ 이다. 팔면체 위치의 Fe^{III} 가 Ti^{IV} 로, 사면체 위치의 Si^{IV} 가 Fe^{III} 으로 치환되는 이중 양이온 치환(double cation substitution)에 의해 검정색의 솔로마이트(schorlomite)가 생성된다. 솔로마이트의 화학적 조성은 $\text{Ca}_3[\text{Fe}, \text{Ti}]_2^{\text{Oct}}([\text{Si}, \text{Fe}]^{\text{Tet}}\text{O}_4)_3$ 로 표현된다.



광전자 제품에 사용되는 합성 가넷인 YAG(Yttrium Aluminium Garnet)은 $Y_3Al_5O_{12}$ 의 화학 조성을 가지고 있다. 이 구조는 가넷의 일반 구조인 $A_3B_2(SiO_4)_3$ 에서 A, B 및 Si 위치를 Y^{III} 와 Al^{III} 로 치환시켜 얻어진다.

5.12 상대적인 이온 반경 크기에 대한 지식을 바탕으로 어떤 양이온이 어느 위치에 치환되는지 결정하라.

A:	B:	Si:
----	----	-----

5.13 LED 에 사용하기 위해 YAG 에 Ce^{III} 을 도핑하기도 한다. 이트륨 원자 5%가 세륨(cerium)으로 치환된 YAG 의 아래 화학식에서 x 와 y 값을 결정하라.

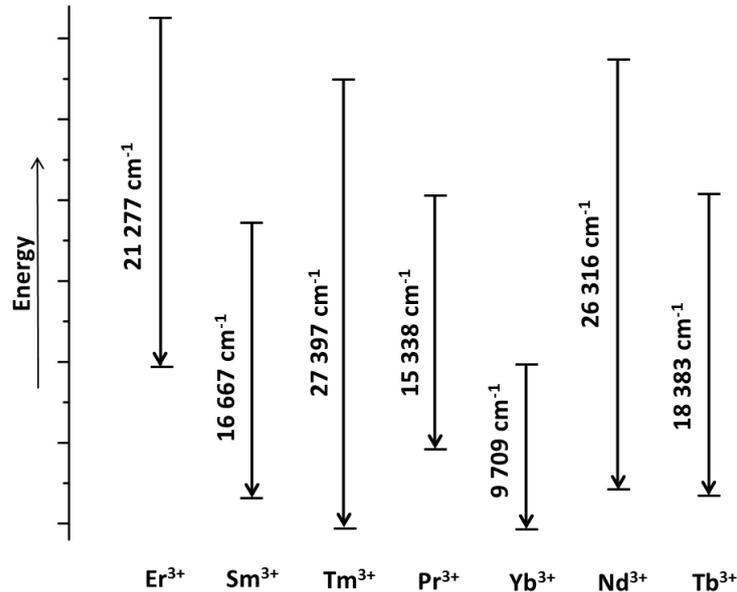
$Y_xCe_yAl_5O_{12}$	
$x =$	$y =$

답을 구하지 못한 경우, x 값으로 2.25 그리고 y 값으로 0.75 를 사용하라.

5.14 Ce^{III} 가 도핑된 YAG 는 Y_2O_3 , Al_2O_3 및 CeO_2 혼합물을 H_2 환경 하에서 가열하여 제조된다. 5.13 에서 얻은 화학식을 사용하고 가장 작은 정수의 화학량론 계수를 사용하여 이 반응에 대한 균등 반응식을 작성하라.



희토류(rare-earth) 이온을 YAG 구조에 도핑하면 UV 에서 중-적외선 영역에 이르는 방출 파장을 갖는 레이저를 만들 수 있다. 아래 그림에는 몇몇 희토류 이온에 대한 간략한 $f-f$ 에너지 전이가 나타나 있다.



5.15 어떤 양이온이 파란색 빛에 해당하는 전이를 갖는가?

<input type="checkbox"/> Er^{3+}	<input type="checkbox"/> Sm^{3+}	<input type="checkbox"/> Tm^{3+}	<input type="checkbox"/> Pr^{3+}
<input type="checkbox"/> Yb^{3+}	<input type="checkbox"/> Nd^{3+}	<input type="checkbox"/> Tb^{3+}	

5.16 이 빛의 방출 파장을 계산하라.

$\lambda =$	nm
-------------	----

5.17 전설에 의하면, 노아(Noah)는 항해 도중 지팡이에 박힌 가넷을 조명으로 사용하였다. 광발광(photoluminescence) 현상만 일어난다고 가정하고 노아가 핏빛(blood-coloured) 보헤미안 가넷을 사용했다면 지팡이에서 방출되는 레이저 광의 색깔을 결정하라

<input type="checkbox"/> Red	<input type="checkbox"/> Blue	<input type="checkbox"/> Yellow-orange	<input type="checkbox"/> Black
<input type="checkbox"/> Yellow	<input type="checkbox"/> Blue-green	<input type="checkbox"/> Violet	<input type="checkbox"/> White

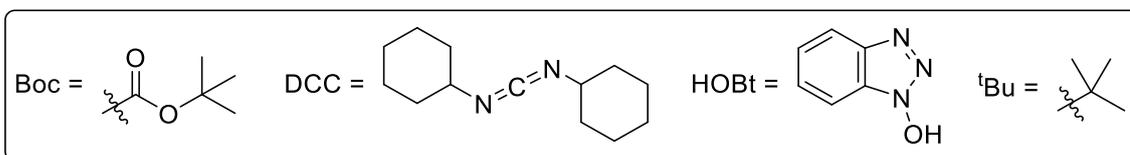
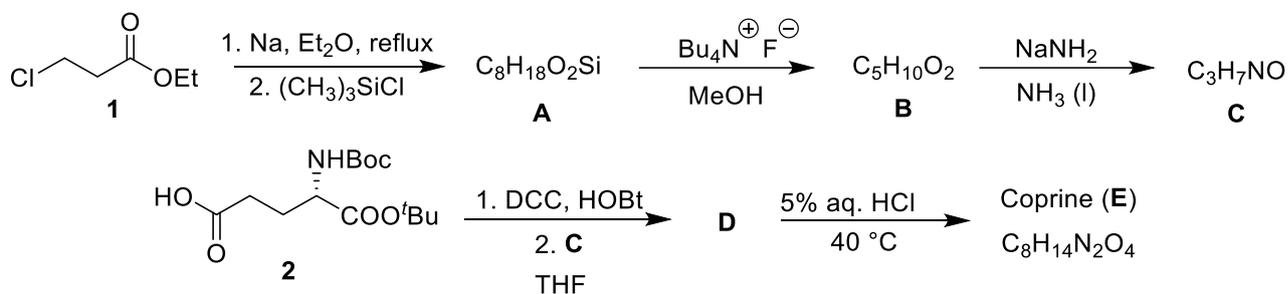


이론 문제 6 전체의 7%	문제	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	총합
	배점	18	4	8	3	4	12	16	3	68
	점수									

문제 6. 버섯 따라 가보자

버섯채집은 체코와 슬로바키아의 전통적 여가활동이다. 일부 버섯은 식용이지만, 어떤 것은 먹을 수 없거나 심지어 독성이 있는 경우도 있다.

갈색먹물버섯(*Coprinopsis atramentaria*)은 맛있는 식용버섯이다. 이 버섯은 코프린(coprine, **E**)이라는 천연물을 함유하고 있는데 이 성분은 ethyl 3-chloropropanoate (**1**) 을 시작물질로 쉽게 합성이 가능하다.

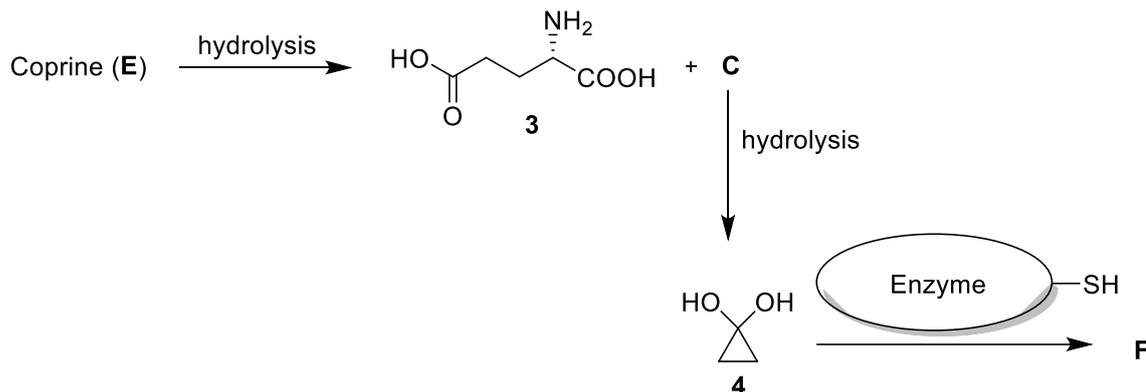


6.1 필요한 경우 입체화학을 포함하여 화합물 **A-E** 에 대한 구조식을 그려라. *힌트: 화합물 A 를 만드는 첫 번째 반응은 유기금속화합물이 생기고 그 후 고리화반응이 일어나서 진행된다.*

A	B	C
D		E



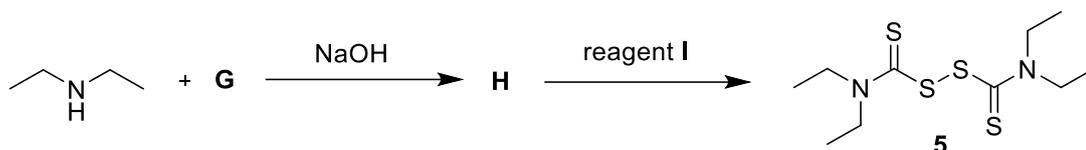
코프린은 인체에서 가수분해되어 L-글루타민산(L-glutamic acid, **3**), 화합물 **C**, 화합물 **4**가 생성되는데, 이것이 코프린의 해로운 부작용의 원인이다. 이 화합물들은 알코올의 대사과정에 필요한 아세트알데히드 탈수소효소(acetaldehyde dehydrogenase)의 촉매작용을 억제한다. 이 효소가 억제되면 알코올 탈수소효소(alcohol dehydrogenase)에 의해 생성된 아세트알데히드가 몸에 축적되어 심한 숙취(안타부스 효과, antabuse effect)를 일으킨다. 효소의 활성자리는 시스테인의 SH 작용기를 가지고 있는데, 이 작용기는 화합물 **C** 혹은 화합물 **4**에 의해 활성이 방해된다.



6.2 아세트알데히드 탈수소효소에 대한 위쪽 형상(pictogram)을 이용해서 화합물 **4**로 활성이 억제된 효소의 구조 **F**를 그려라.

F

안타부스 효과는 가장 잘 알려진 알코올중독 치료제인 안타부스 (**5**)에서 기인한 용어다. 이 약은 아래 스킴과 같이 합성될 수 있다.



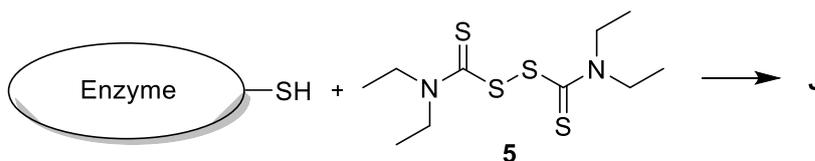
6.3 화합물 **G** 와 화합물 **H** 의 구조를 그려라. *힌트: 화합물 H 는 5 개의 탄소 원자를 가지고 있다.*

G	H
----------	----------

6.4 아래 목록에서 반응시약(reagent) **I** 로 사용가능한 모든 화합물을 마크 표시하라.

- | | |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> <i>m</i> -chloroperbenzoic acid (<i>m</i> CPBA) | <input type="checkbox"/> diluted H ₂ O ₂ |
| <input type="checkbox"/> Zn/CH ₃ COOH | <input type="checkbox"/> NaBH ₄ |
| <input type="checkbox"/> I ₂ | <input type="checkbox"/> hot concentrated H ₂ SO ₄ |
| <input type="checkbox"/> K ₂ CO ₃ , H ₂ O | <input type="checkbox"/> AlCl ₃ |

안타뷰스가 아세트알데히드 탈수소효소를 억제하는 메커니즘은 화합물 **C** 와 **4** 의 작용방식과 유사하다.



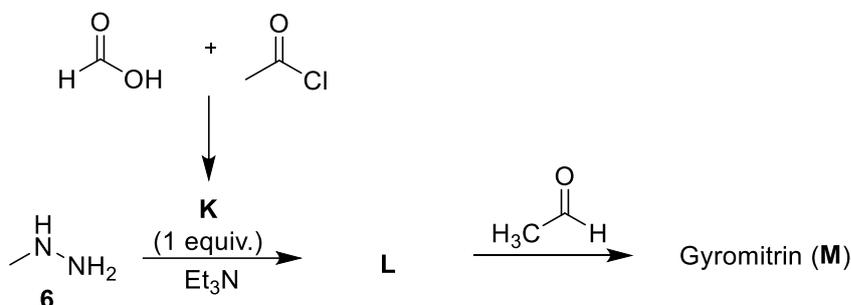
Enzyme = 아세트알데히드 탈수소효소

6.5 아세트알데히드 탈수소효소에 대한 위쪽 형상(pictogram)을 이용하여 안타뷰스 (**5**)이 억제 효소의 구조 **J** 를 그려라. *힌트: 구조식에 3 개의 황 원자가 포함됨.*

J



마귀곰보버섯(*Gyromitra esculenta*)은 또다른 흥미로운 버섯이다. 예전에는 이 버섯이 식용이라고 생각했으나(*esculentus*는 라틴어로 식용이라는 의미), 이 버섯의 자이로미트린(*gyromitrin*, **M**) 성분이 독성이 있다는 명백한 증거가 있다. 이 천연물은 *N*-methylhydrazine (**6**)으로부터 합성될 수 있다:



6.6 화합물 **K–M**의 구조들을 그려라.

K	L	M

인체에서 자이로미트린(**M**)은 가수분해되어 강한 간독성을 가진 *N*-methylhydrazine (**6**)을 만든다. 자이로미트린(**M**)의 가수분해는 사람 위(stomach)의 산성환경에서 일어나, 그것이 가진 아마이드(*amide*)와 이민(*imine*)작용기들이 가수분해된다.

자이로미트린 분자 안에 있는 아마이드 작용기의 가수분해에 주목해보자. 이 작용기의 C-N 결합의 신축 모드(*stretching mode*)의 진동 파수(*vibrational wavenumber*)는 1293.0 cm^{-1} 이고 동위원소 치환(*isotope substitution*)효과는 포텐셜 에너지 표면(*potential energy surface*)에 큰 변화를 주지 않는다.

6.7 체온인 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 이 가수분해반응과 관련된 질소와 탄소원자들이 둘 다(즉 ^{14}N 는 동위원소 ^{15}N 로 ^{12}C 는 동위원소 ^{13}C 으로) 치환되었다면 가능한 가장 큰 가설적 속도론적 동위원소 효과(*highest possible hypothetical kinetic isotope effect*)를 계산하라. 오직 영점 진동에너지(*zero point vibrational energy*)만이 반응속도상수(*rate constant*)에 영향을 준다고 생각하라. 모든 동위원소의 물질량은 정수라고 가정할 것. 이후 모든 과정에서 유효숫자는 5 자리.



6.8 이러한 동위원소의 변화 후에도, 가수분해 속도는 크게 변하지 않는다. 속도결정단계로 가장 적합한 것은 다음 중 무엇인가?

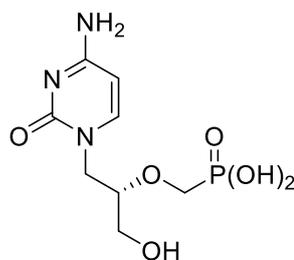
- 양성자화된 아마이드 작용기(protonated amidic moiety)에 물의 친핵성 반응
- C-N 결합 끊어짐
- 자이로미트린 분자의 양성자화(Protonation)



이론 문제 7 전체점수의 7%	문제	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	전체
	배점	10	6	15	9	11	6	57
	점수							

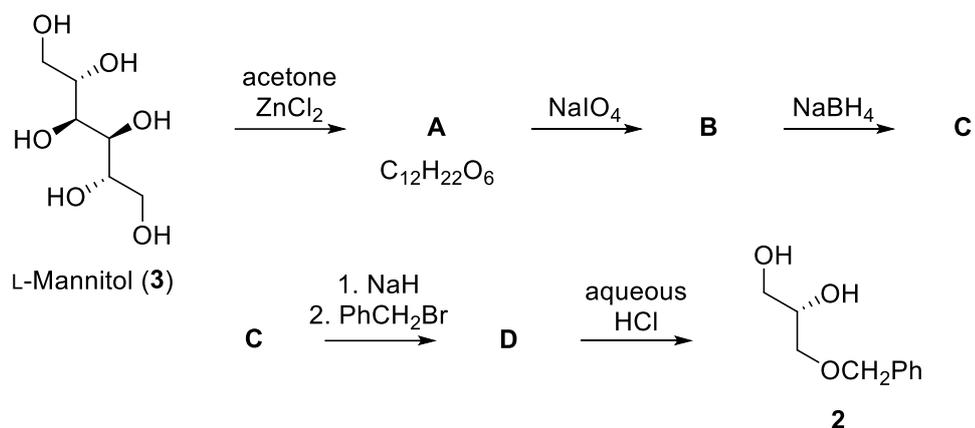
문제 7. 싸이도포비어

체코슬로바키아의 홀리교수에 의해 처음으로 고안되고 합성되어진 싸이도포비어(Cidofovir, **1**)는 항바이러스효과를 가진 뉴클레오타이드 유도체이다. 이것은 AIDS 환자들의 바이러스 감염 치료를 위해 사용되어 왔다.



Cidofovir (**1**)

싸이도포비어의 합성에 중요한 중간체는 L-mannitol(**3**)으로부터 만들 수 있는 광학적으로 순수한 다이올(diol) **2**이다.

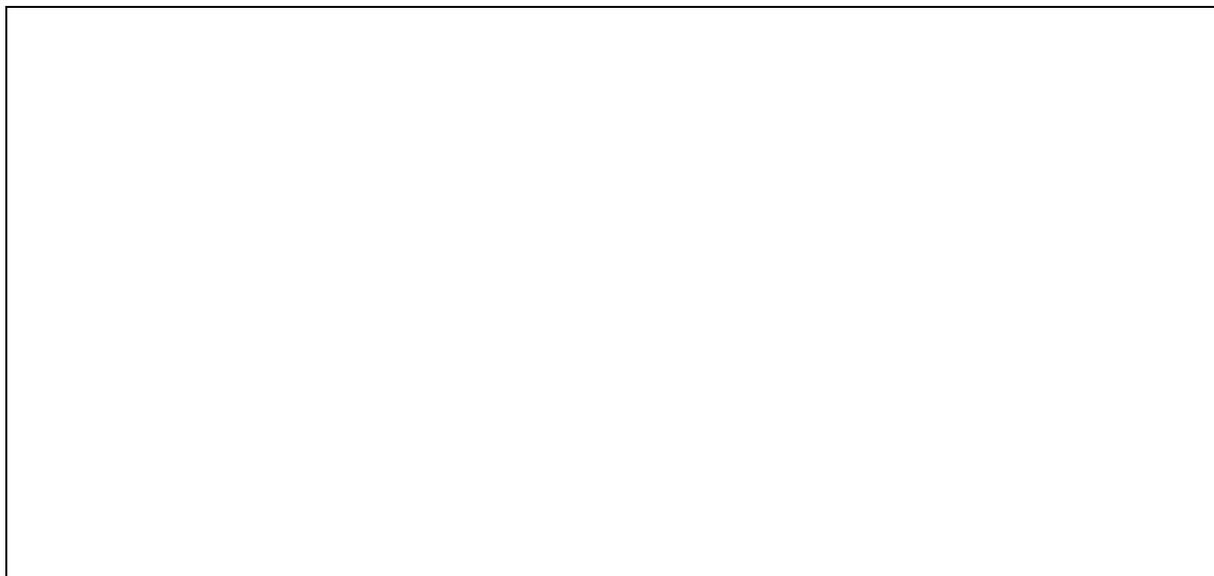


7.1 입체화학을 포함하는 화합물 **A-D**의 구조를 그려라. 한 개의 **A** 분자는 **B** 분자 두 개를 만든다.

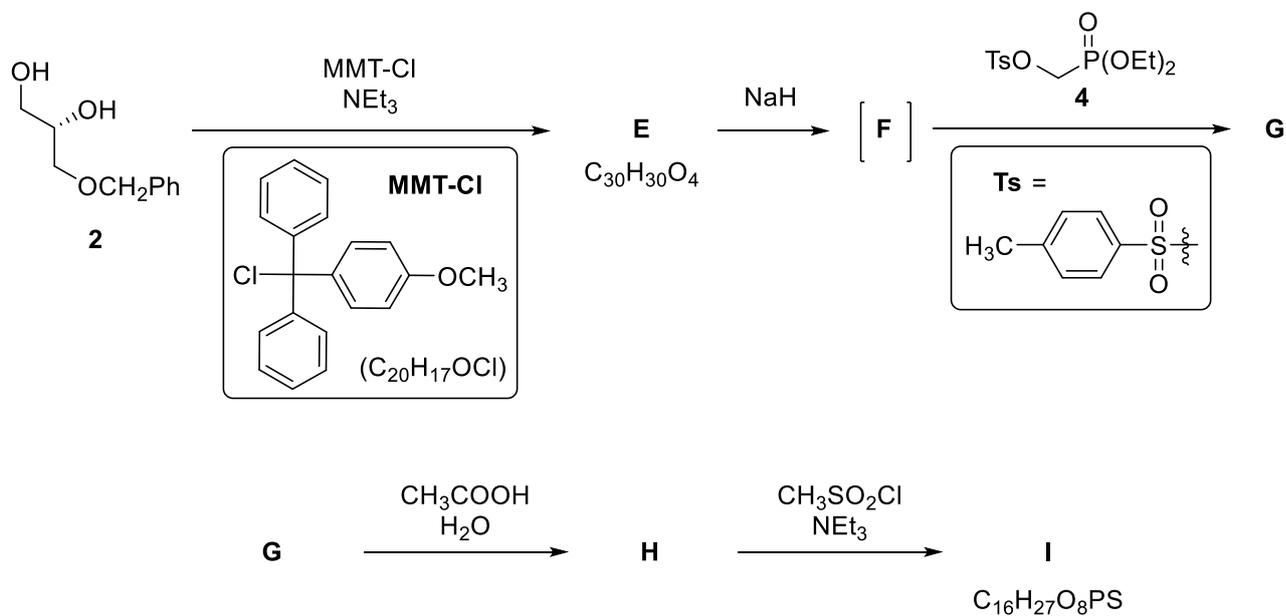
A	B
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6$	
C	D



7.2 동일한 생성물 **2** 를 얻기 위해 같은 반응 경로로 진행하는 경우, 화합물 **3** 대신 사용이 가능한 **3** 의 다른 입체이성질체들의 모든 구조식을 그려라.



다이올 **2** 는 더 반응을 시켜 화합물 **I** 로 전환된다. 화합물 **F** 를 **G** 로 전환시키는 phosphonate **4** 의 합성은 뒤에 다룰 것이다.





7.3 입체화학을 포함한 화합물 **E-I** 의 구조를 그려라. (4-methoxyphenyl)diphenylmethyl 기의 경우 약자인 MMT 를 사용해라.

The same scheme as on the previous page, for easier orientation

E $C_{30}H_{30}O_4$

F

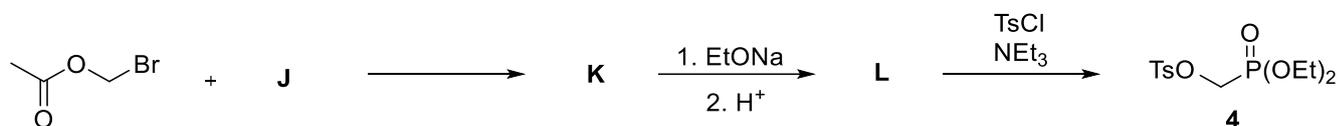
G

H

I $C_{16}H_{27}O_8PS$



Phosphonate **4** 는 다음 경로로 만들 수 있다:



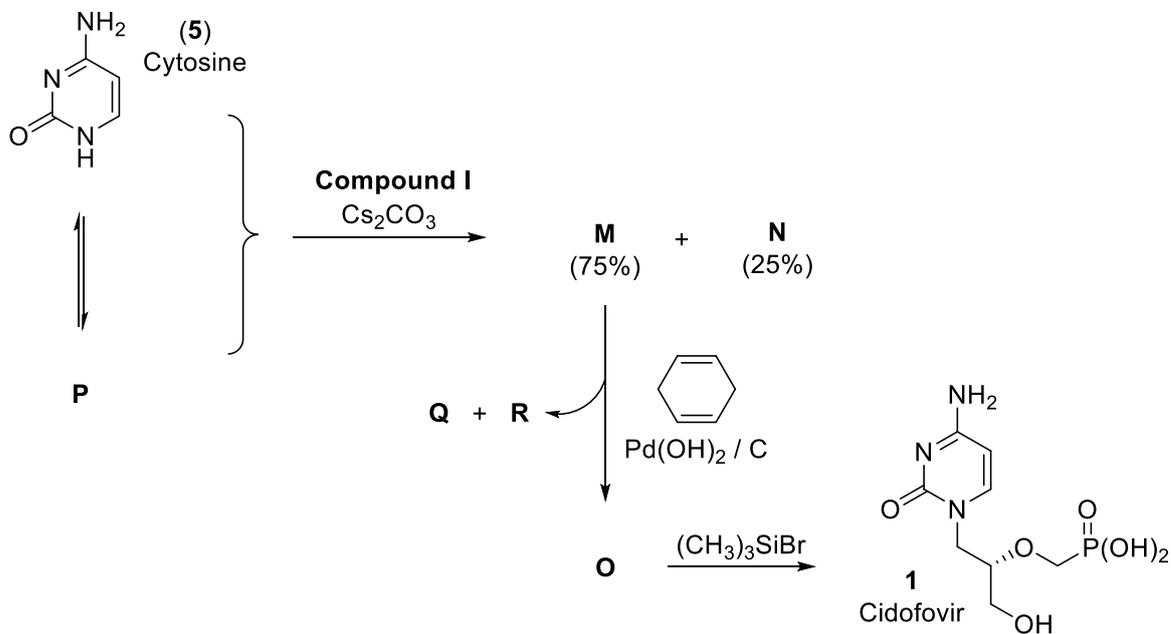
7.4 화합물 **J-L** 의 구조들을 그려라.

J	K
L	

I (문제 7.3 에서)와 cytosine(**5**)와의 반응은 3:1 의 이성질체 화합물 **M** 과 **N** 을 생성한다. 이 두 화합물의 생성은 cytosine(**5**)가 아로마틱 토토머(aromatic tautomer) **P** 로 존재한다는 것을 알고 있다면 이해될 것이다. Palladium hydroxide on carbon 존재 하에 **M** 을 cyclohexa-1,4-diene 과 반응하면 화합물 **O**



가 생성된다. **O** 에 있는 phosphonic ester 기는 bromotrimethylsilane 과 반응을 하여 싸이도포비어(**1**)를 생성한다.



7.5 두 이성질체들 **M** 과 **N**, 또한 화합물 **O** 의 구조를 입체화학을 포함하여 그려라. Cytosine (**5**)의 아로마틱 토포머 **P** 의 구조도 그려라. **M** 으로부터 **O** 로의 전환은 보호기(protecting group) 의 제거과정이다.

M (75%)	N (25%)



O	P
----------	----------

7.6 **M**에서 **O**로 변하는 과정에서 생기는 두개의 간단한 유기부산물 **Q**와 **R**은 무엇인지 구조를 그려라.

Q cyclohexadiene 으로부터 온	R protecting group 으로부터 온
--------------------------------	----------------------------------

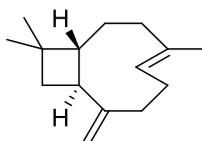


이론 문제 8 전체의 9%	문제	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	전체
	배점	14	14	2	16	6	8	9	6	75
	점수									

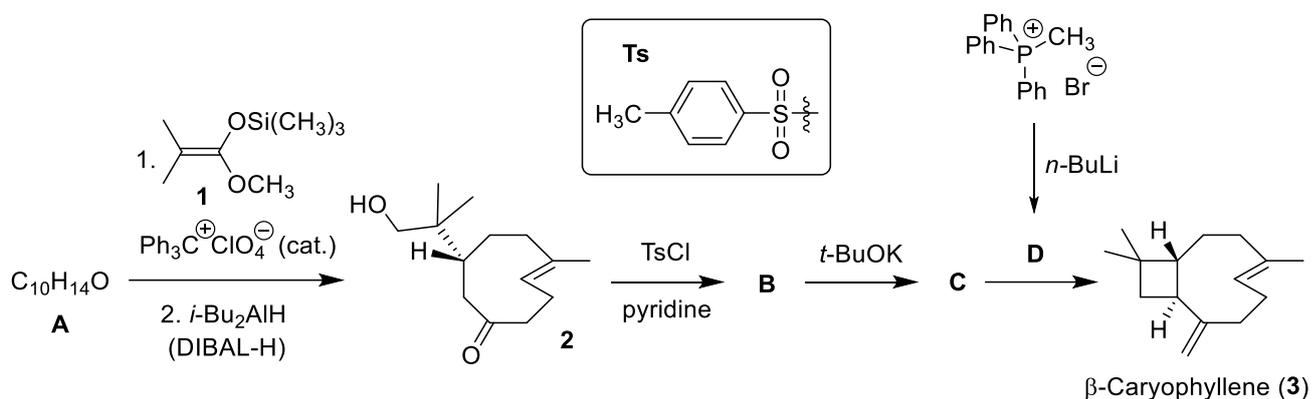
문제 8. 캐리오필렌

베타-캐리오필렌(β -Caryophyllene)(**3**)은 정향나무와 체코와 슬로바키아의 홉나무 또는 작은 잎의 보리수들에 존재하는 천연 세스퀴테르펜(sesquiterpene)이다.

베타-캐리오필렌 합성은 하나의 광학 이성질체 dienone **A**에서 출발한다. **A**와 silylketene acetal **1**과의 반응 후 바로 환원반응을 하고 물 워크-업(work-up)을 하여 ketone **2**를 합성한다. 그 후 이 중간체는 tosyl chloride와 반응하여 **B**를 만들게 된다. 이 화합물을 염기성 고리화반응(basic cyclization)을 하여 **C**를 얻게 된다. 최종적으로 **C**와 ylide **D**의 반응으로 베타-캐리오필렌을 합성한다.



β -Caryophyllene (**3**)

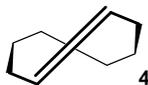


8.1 적절한 입체화학을 포함하는 화합물 **A-D**의 구조를 그려라. *힌트: A → 2의 전환에서 silyl ketene acetal 은 nucleophile 로 반응한다.*

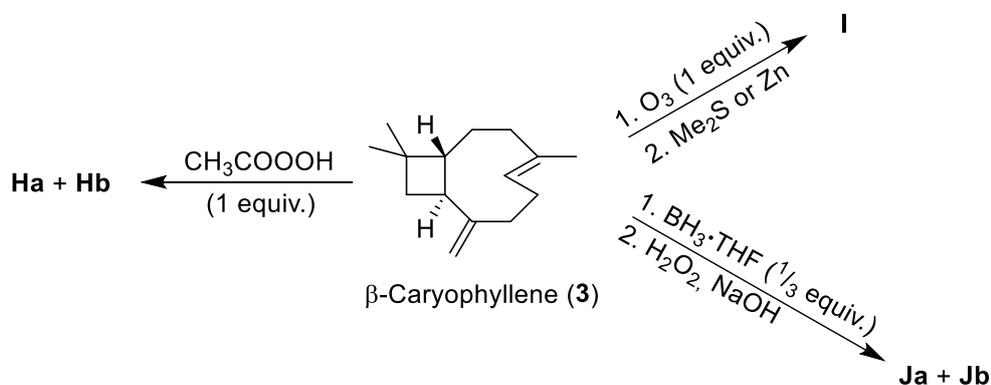
<p>A $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$</p>	<p>B</p>
<p>C</p>	<p>D</p>



8.3 Cycloalkene **4** 의 광학이성질체의 구조를 그려라.



베타-캐리오필렌의 두 개의 이중결합들은 서로 다른 반응성들을 보인다: 고리에 있는 이중결합(endocyclic)이 ring strain 때문에 다른(exocyclic) 이중결합보다 반응성이 더 크다.



8.4 적절한 입체화학을 포함하여 화합물들 **Ha + Hb**, **I** 또한 **Ja + Jb** 의 구조를 그려라.

*힌트: **Ha + Hb** 또한 **Ja + Jb** 는 각각 입체이성질체(diastereomer) 쌍이다.*



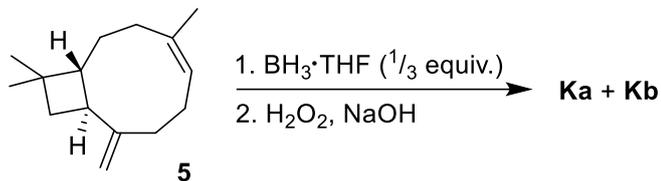
Ha + Hb

I

Ja + Jb



흥미롭게도, 이소캐리오필렌(isocaryophyllene)(5)를 베타-캐리오필렌(3) 대신 사용한 경우 이중결합의 반응성은 역전된다.

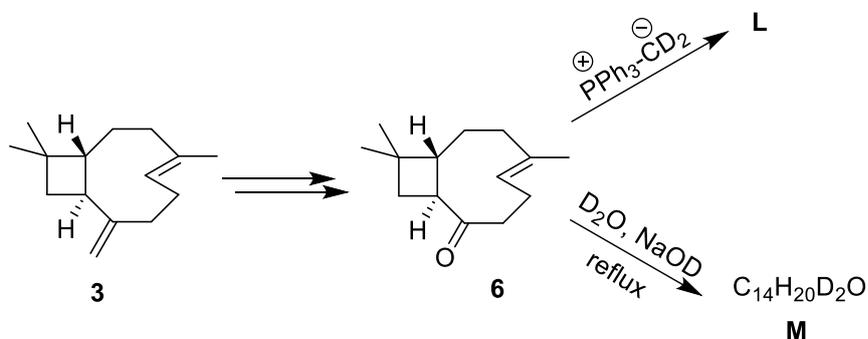


8.5 화합물 **Ka** 와 **Kb** 의 구조를 그려라.

힌트: **Ka + Kb** 는 입체이성질체(diastereomer) 쌍이다.



동위원소-라벨된 화합물들은 반응메커니즘, 구조결정, mass 또는 NMR spectroscopy 연구에 중요한 도구이다. 다음은 베타-캐리오필렌의 몇 가지 동위원소-라벨된 유도체들의 합성이다.

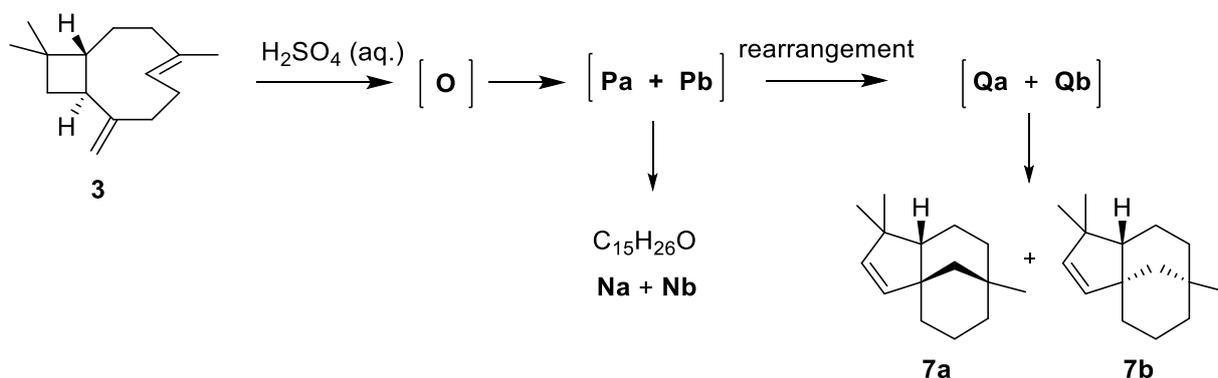


8.6 적절한 입체화학을 포함하여 화합물 **L** 과 **M** 의 구조들을 그려라.



L	M C₁₄H₂₀D₂O
----------	--

베타-캐리오필렌(**3**)은 산-촉매 고리화 반응이 일어나면 복잡한 생성물의 혼합물로 전환된다. 그 들 중에 입체이성질체들 쌍인 **Na + Nb** 그리고 또 다른 입체 이성질체들의 쌍 **7a + 7b** 들이 가장 많은 생성물이다. 이 반응은 반응성이 더 큰 고리안쪽 이중결합에 양성자화(protonation)가 일어나서 양이온 **O** 가 생기면서 반응이 시작된다. 그 후에 탄소-탄소 결합이 끊어지지 않고 재배열이 일어나는 경우, 삼환고리 양이온(tricyclic cation) **Pa** 와 **Pb** 가 생성되고, 물첨가(hydration)가 되면서 생성물 알코올 **Na** 와 **Nb** 로 전환된다. 다른 경우로는 양이온들 **Pa** 와 **Pb** 의 탄소-탄소 결합이 끊어지며 재배열 되어 양이온들 **Qa** 와 **Qb** 로 전환되며 양성자빠짐(deprotonate)에 의해 화합물 **7a** 와 **7b** 로 전환된다.



8.7 입체이성질체 **7a**로 전환되는 3개의 중간체들 **O**, **Pa**, **Qa**의 구조를 적절한 입체화학을 포함하여 그려라.



O	Pa
Qa	

8.8 입체이성질체들 **Na + Nb** 의 구조를 그려라

Na + Nb	C₁₅H₂₆O
----------------	--------------------------------------