

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:



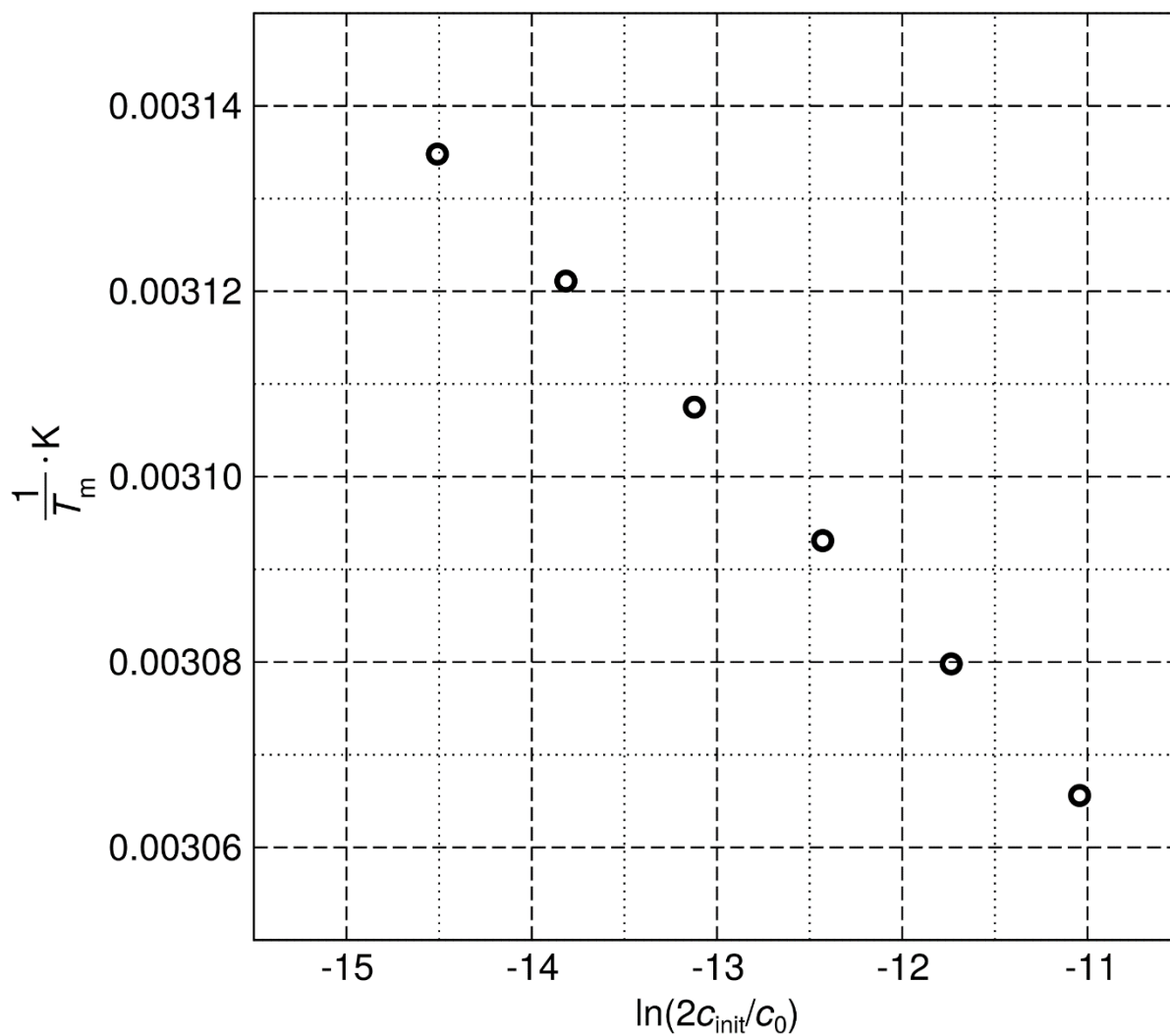
가장 짧은 회귀성 서열 dsDNA(palindromic dsDNA)의 염기쌍 수:

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									

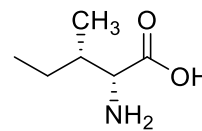
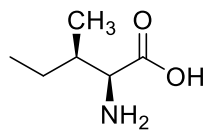
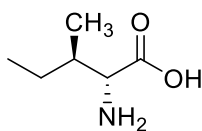
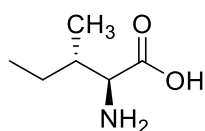
문제 2. 중세 시대의 시신 유해 송환

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)



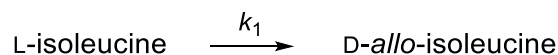
- 2.3 L-isoleucine 의 에피머화의 평형 상수(K_{ep})는 374K 에서 1.38 이다. L-isoleucine 의 몰당 깃스 에너지 G_m° 을 $G_m^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이라고 정한 경우, 374K 에서 문제 2.2 의 **A-D** 의 몰당 깃스 에너지 G_m° 의 값을 각각 구하라.

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)

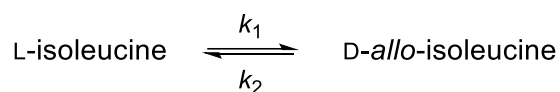
- 2.6 298K 에서 L-isoleucine 의 10%가 D-*allo*-isoleucine 로 바뀌는데 걸리는 시간을 계산하라.

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:

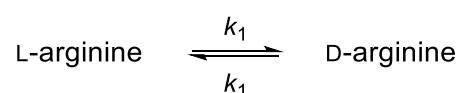
$$[L]_{eq} = \quad \text{mol dm}^{-3}$$

b) 계산 과정:



$d_e =$ % (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.

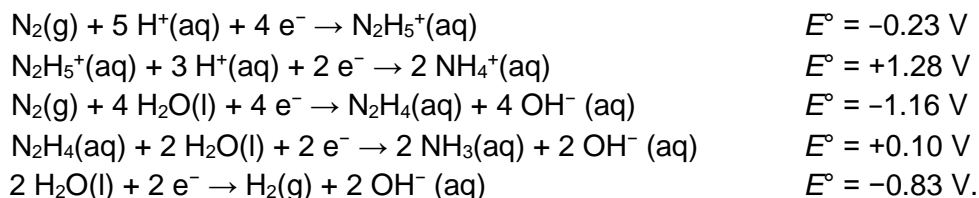
계산 과정:

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



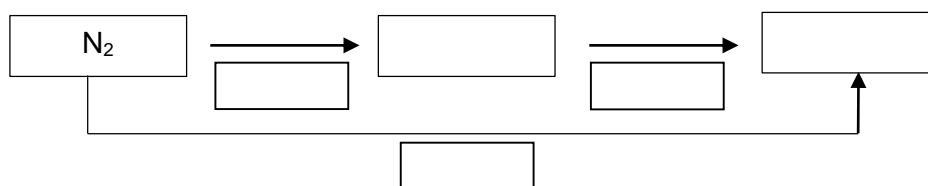
수소생산의 낮은 효율과 수소의 안정성, 저장성이 수소기반 운송기술에 발목을 잡고있다. 하이드라진 (N_2H_4) 연료전지는 수소에 대한 대안이 될 수 있을 것이다.

아래는 수용액 하에서 하이드라진의 표준 환원전위들이다:

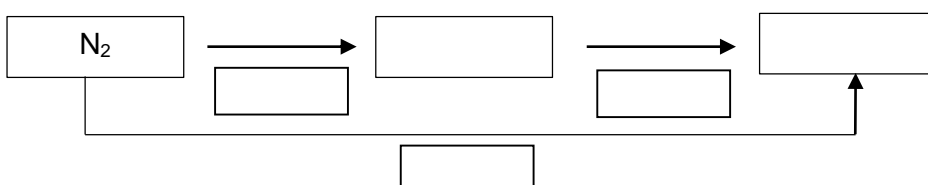


3.7 아래 주어진 조건에서 하이드라진 및 암모니아의 주된 형태를 선택해서 박스에 표기하고 전기화학 반쪽반응을 나타내는 화살표 밑의 박스에는 환원전위값을 기록하여 라티머 그림(Latimer diagrams)을 완성하라. 이때 수행한 모든 계산 과정들을 적어야한다.

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:

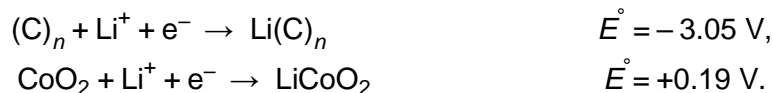
염기성 환경에서 하이드라진 분해로 NH_3 와 N_2 생성:

$K =$

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

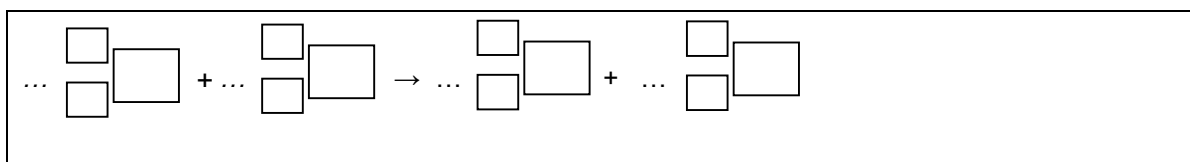


이론 문제 4 전체의 6%	문제	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	총합
	배점	2	5	1	2	7	2	3	2	24
	점수									

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.

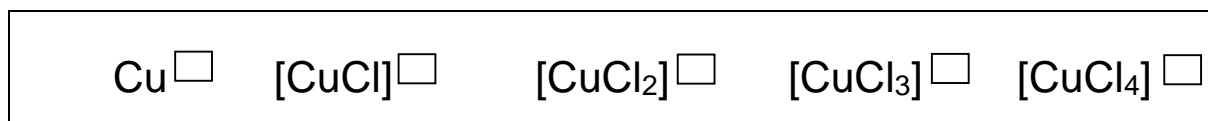


표 1. 구리 화학종(전하는 생략됨)에 대한 총괄 착물 형성 상수 β . 이때, $\beta_i = \frac{[\text{CuCl}_i]}{[\text{Cu}][\text{Cl}]^i}$ 이다.

	[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}

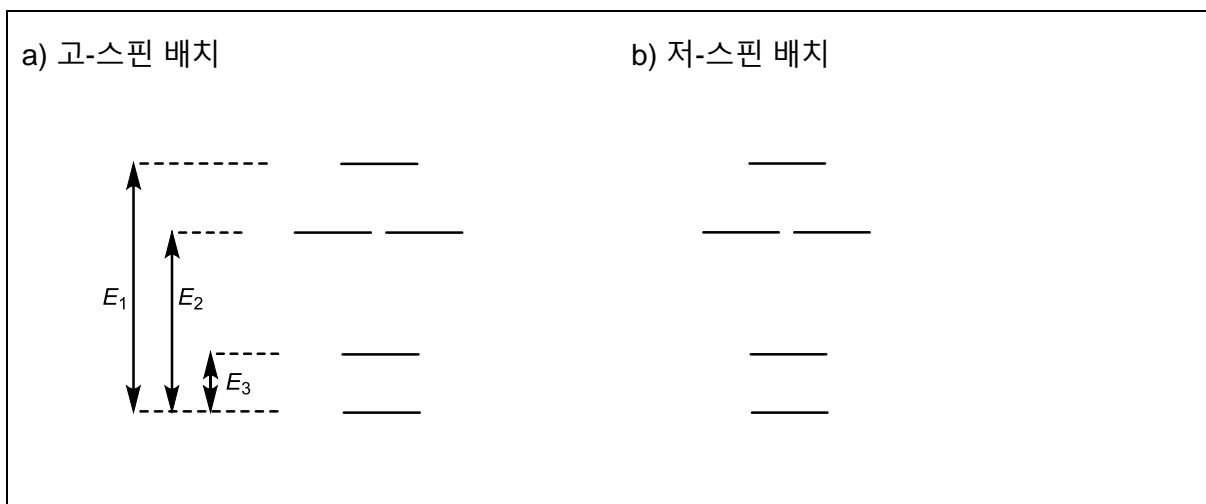
보헤미안 가넷의 경우 화학식 $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ 을 갖는다. 순수한 화합물은 무색이나 천연 가넷의 경우 호스트 물질의 양이온 자리에 치환된 전이 금속 양이온이 발색단으로 작용하여 색상을 띄게 된다. 보헤미안 가넷의 붉은색은 팔면체 자리에 치환된 미량의 Cr^{III} 이온과 12 면체 자리에 치환된 Fe^{II} 이온에서 기인한다.

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.

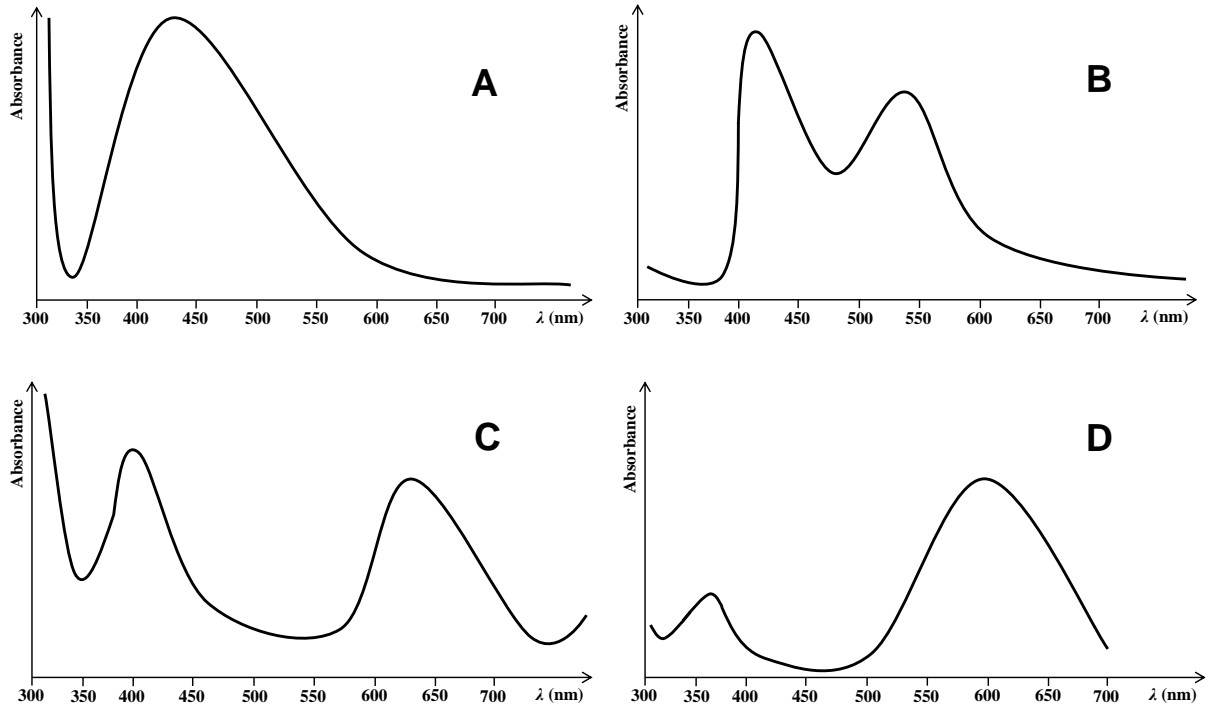
a) 고-스핀 배치: P

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.



- 5.9 솔로마이트의 팔면체 자리에 위치한 Fe^{III} 의 5%가 Ti^{IV} 로 치환되었다면 솔로마이트 시료의 몇 %의 Si^{IV} 이온이 Fe^{III} 로 치환되어야 하는지 계산하라.

$p = \quad \quad \quad \%$

광물 색깔은 [Fe^{III}O₆]^{oct} 와 [Fe^{III}O₄]^{tet}, 두 가지 발색단에 의해 결정된다. 두 발색단의 중심 이온은 모두 같은 수의 비공유 전자를 가지고 있다.

- 5.10 두 발색단에 대한 갈라진 *d*- 궤도 함수의 다이어그램을 그리고, 전자를 채워라.

[Fe^{III}O₆]^{oct}: [Fe^{III}O₄]^{tet}:

사면체 장은 팔면체 장보다 작은 갈라짐 값을 갖는다 ($\Delta_{tet} = \frac{4}{9} \Delta_{oct}$). 놀랍게도, Fe^{III} 이온의 첫번째 *d-d* 전이(매우 약하지만) 에너지(11 000 cm⁻¹)는 사면체 에너지(22 000 cm⁻¹) 보다 작다.

- 5.11 페어링 에너지(*P*)의 크기와 갈라짐 Δ_{oct} 와 갈라짐 Δ_{tet} 크기를 계산하라. 단, 두 발색단에서 페어링 에너지는 동일하다고 가정하라.

$P = \quad \quad \quad \text{cm}^{-1}$
 $\Delta_{oct} = \quad \quad \quad \text{cm}^{-1}$
 $\Delta_{tet} = \quad \quad \quad \text{cm}^{-1}$



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.

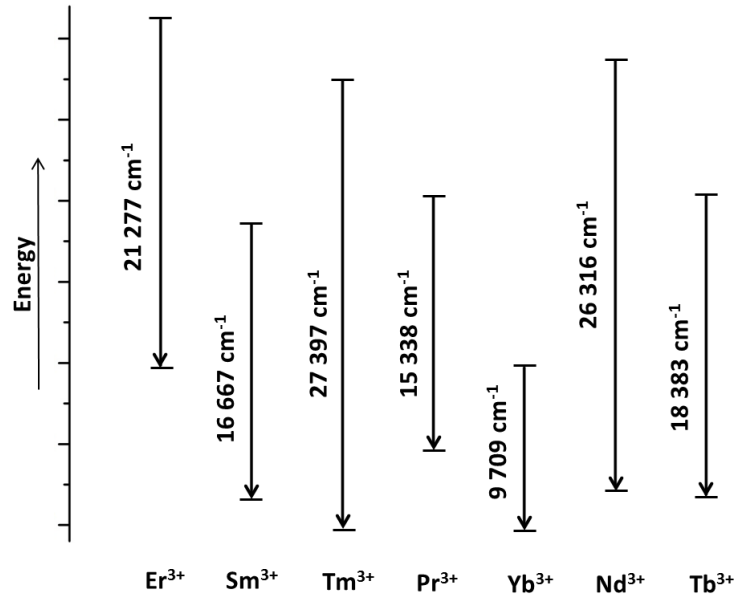
$Y_xCe_yAl_5O_{12}$	
$x =$	$y =$

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

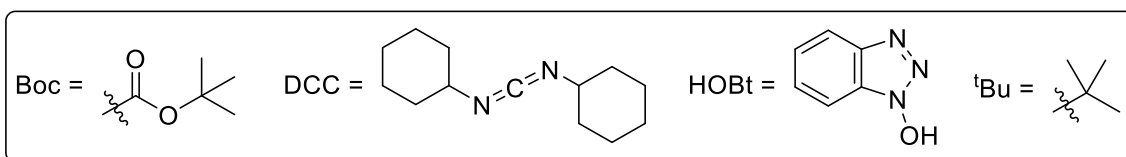
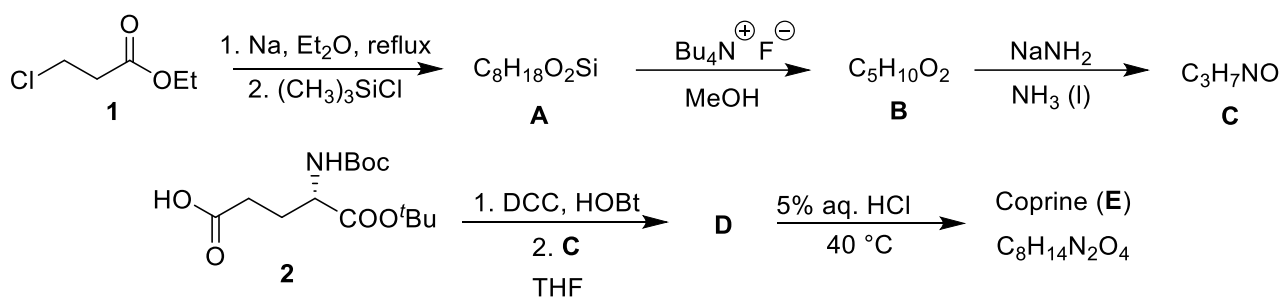


이론 문제 6 전체의 7%	문제	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	총합
	배점	18	4	8	3	4	12	16	3	68
	점수									

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.

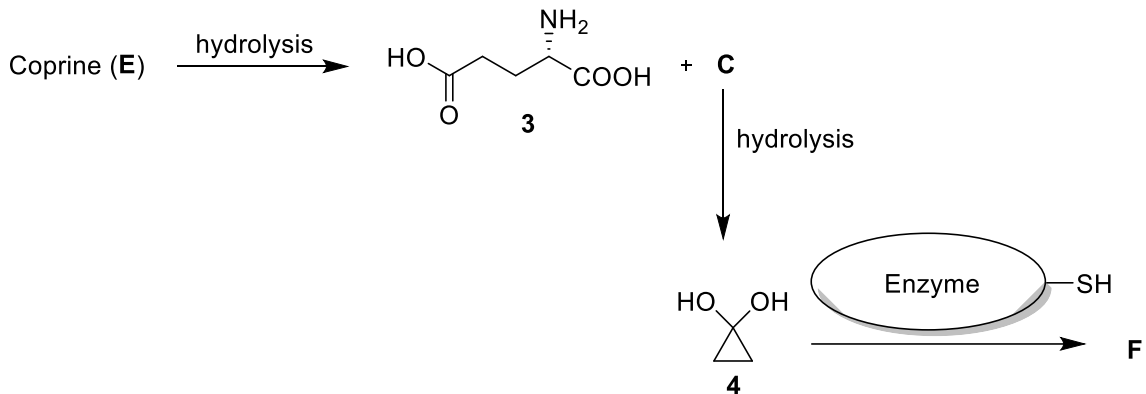


6.1 필요한 경우 입체화학을 포함하여 화합물 **A-E** 에 대한 구조식을 그려라. *힌트: 화합물 A 를 만드는 첫 번째 반응은 유기금속화합물이 생기고 그 후 고리화반응이 일어나서 진행된다.*

A	B	C
D		E



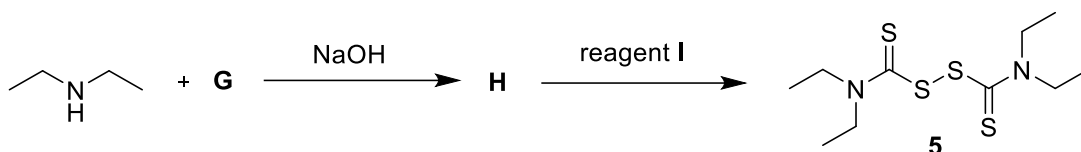
코프린은 인체에서 가수분해되어 L-글루타민산(L-glutamic acid, **3**), 화합물 **C**, 화합물 **4**가 생성되는데, 이것이 코프린의 해로운 부작용의 원인이다. 이 화합물들은 알코올의 대사과정에 필요한 아세트알데히드 탈수소효소(acetaldehyde dehydrogenase)의 촉매작용을 억제한다. 이 효소가 억제되면 알코올 탈수소효소(alcohol dehydrogenase)에 의해 생성된 아세트알데히드가 몸에 축적되어 심한 숙취(안타부스 효과, antabuse effect)를 일으킨다. 효소의 활성자리는 시스테인의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



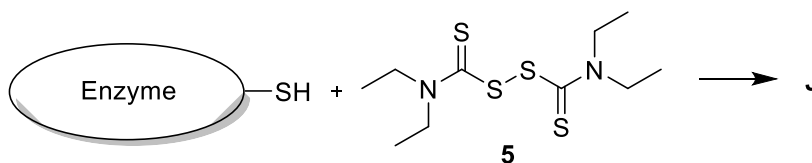
6.3 화합물 **G** 와 화합물 **H** 의 구조를 그려라. *힌트: 화합물 H 는 5 개의 탄소 원자를 가지고 있다.*

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.



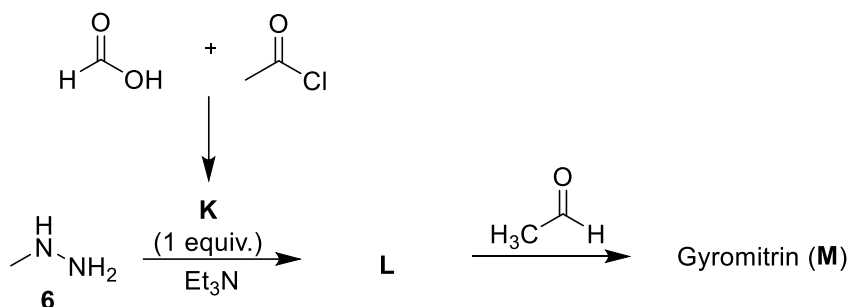
Enzyme = 아세트알데히드 탈수소효소

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:



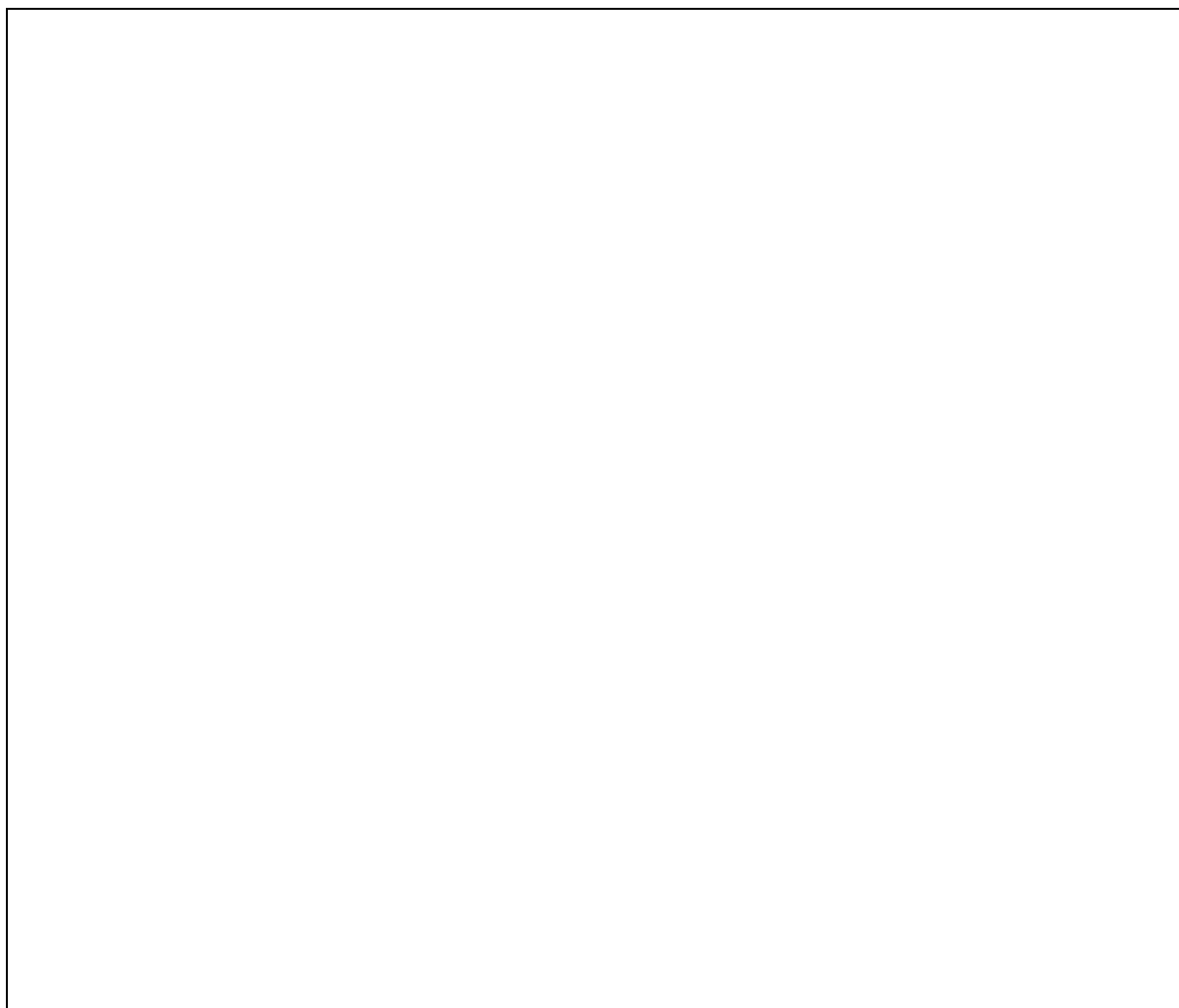
6.6 화합물 **K–M**의 구조들을 그려라.

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?

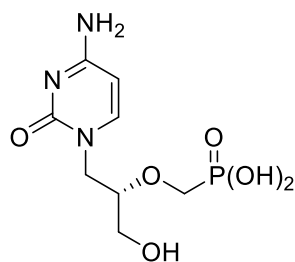
- 양성자화된 아마이드 작용기(protonated amidic moiety)에 물의 친핵성 반응
- C-N 결합 끊어짐
- 자이로미트린 분자의 양성자화(Protonation)



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							

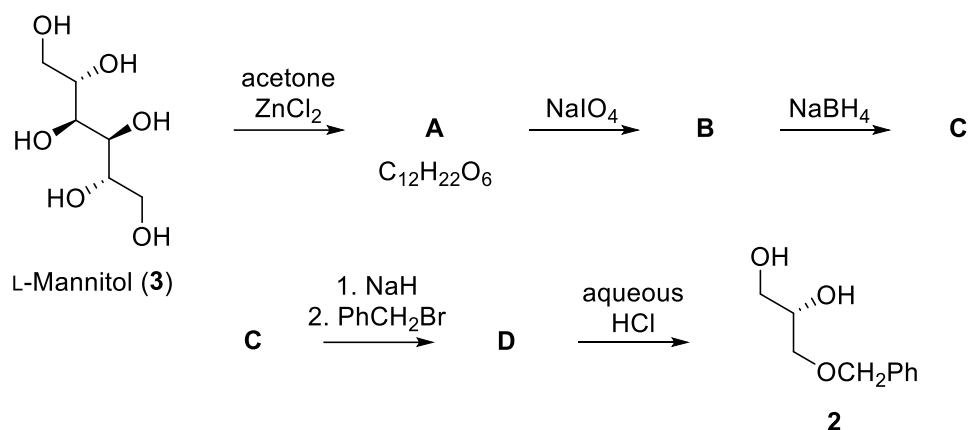
문제 7. 싸이도포비어

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.

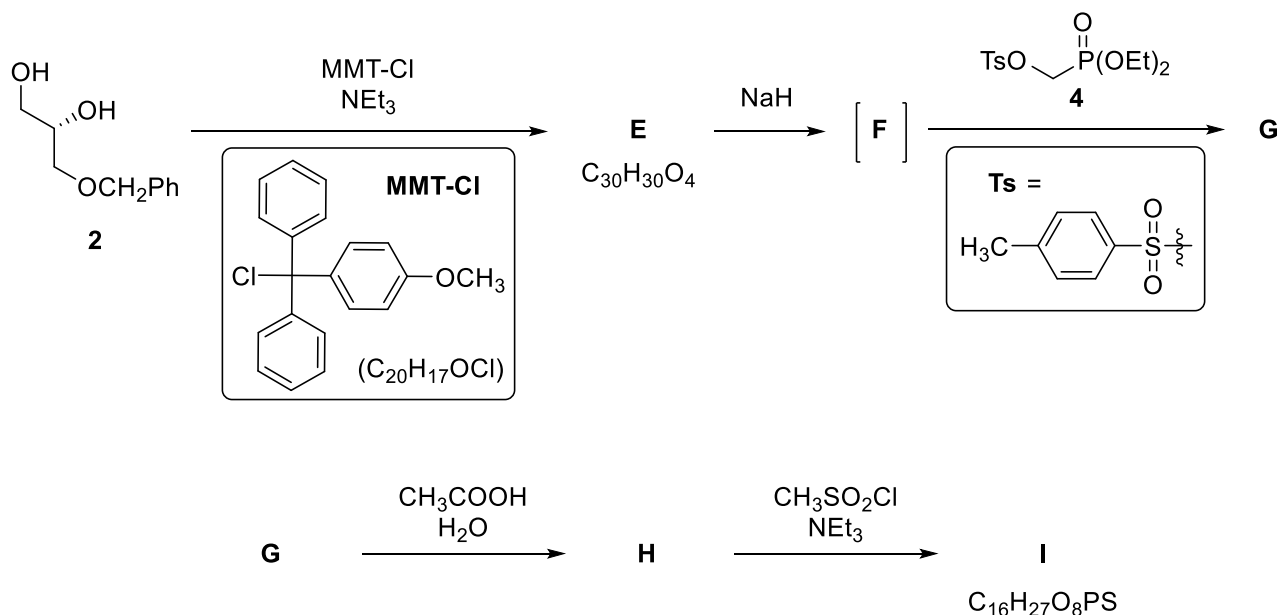
<p>A</p> <p style="text-align: center;">$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6$</p>	<p>B</p>
<p>C</p>	<p>D</p>



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

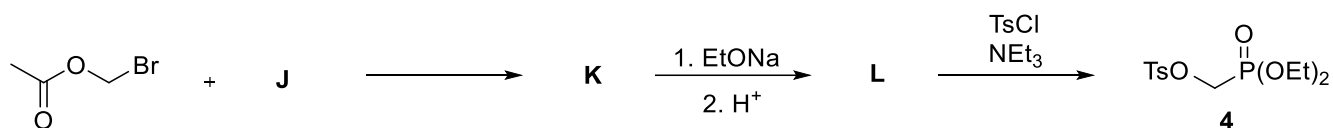
G

H

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



Phosphonate **4** 는 다음 경로로 만들 수 있다:



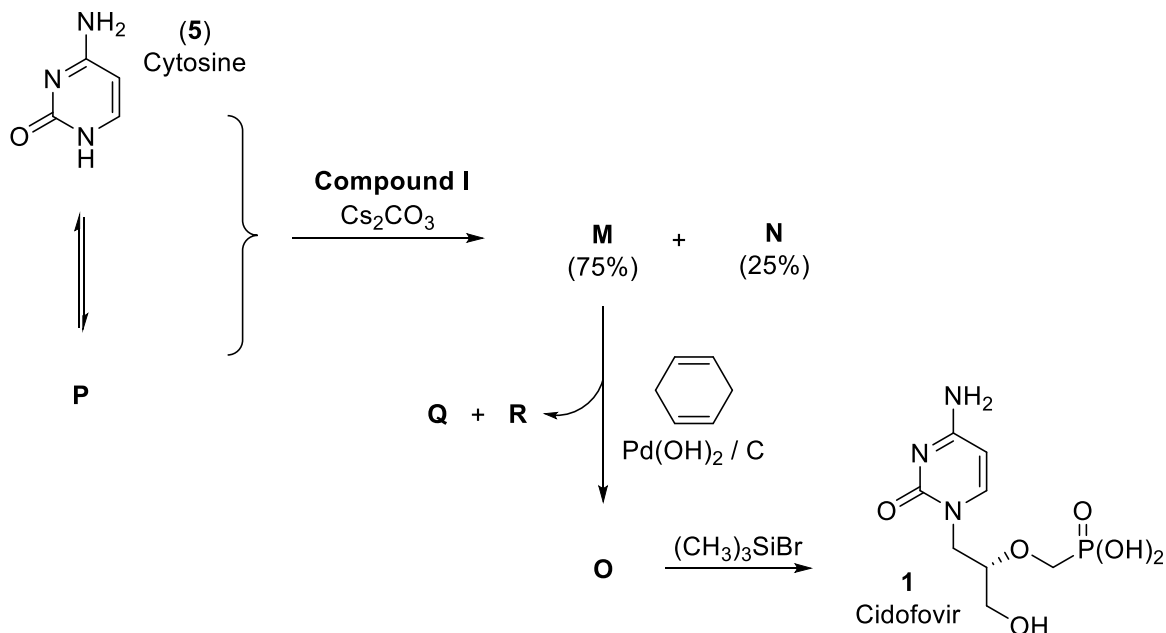
7.4 화합물 **J-L** 의 구조들을 그려라.

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 토토머 **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
--------------------------------	----------------------------------

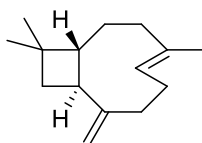


이론 문제 8 전체의 9%	문제	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	전체
	배점	14	14	2	16	6	8	9	6	75
	점수									

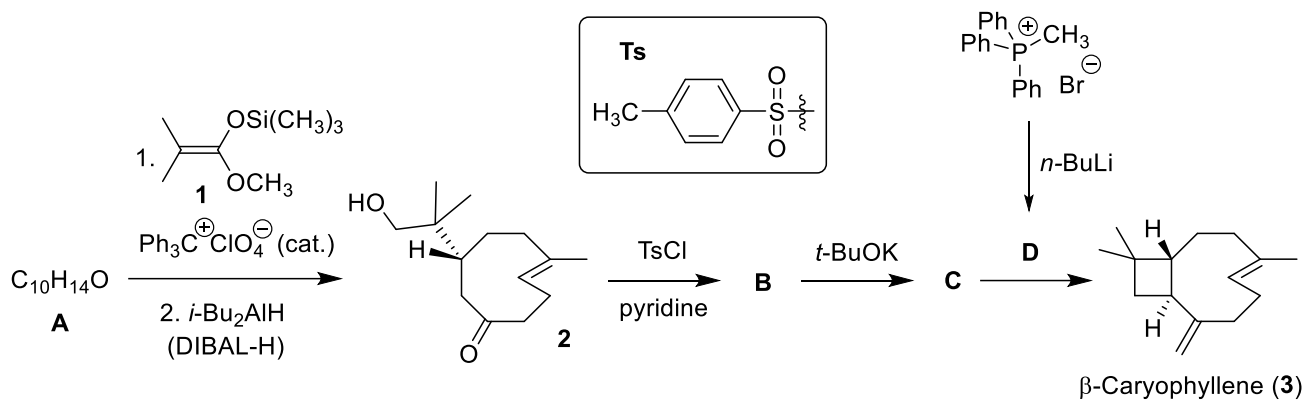
문제 8. 캐리오필렌

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**)

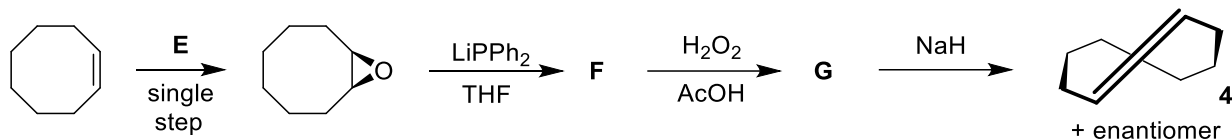


8.1 적절한 입체화학을 포함하는 화합물 A-D의 구조를 그려라. *힌트: A \rightarrow 2의 전환에서 silyl ketene acetal 은 nucleophile 로 반응한다.*

<p>A $C_{10}H_{14}O$</p>	<p>B</p>
<p>C</p>	<p>D</p>



2 와 3 에 있는 이중결합은 트랜스(trans) 구조인데 그 고리 골격은 크기 때문에 충분히 안정하다. *trans*-Cyclooctene (**4**)는 트랜스의 이중결합을 가질 수 있는 가장 작은 고리구조이다. 다음의 경로를 통해 합성이 가능하다:



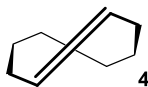
8.2 적절한 입체화학을 포함하여 시약 **E** 와 중간체들 **F** 와 **G** 의 구조를 그려라. **F** 와 **G** 의 경우 입체화학적 결과물에 대해 해당하는 박스에 체크하여라.

E	F
G	<input type="checkbox"/> achiral <input type="checkbox"/> single enantiomer <input type="checkbox"/> racemic mixture <input type="checkbox"/> mixture of diastereoisomers

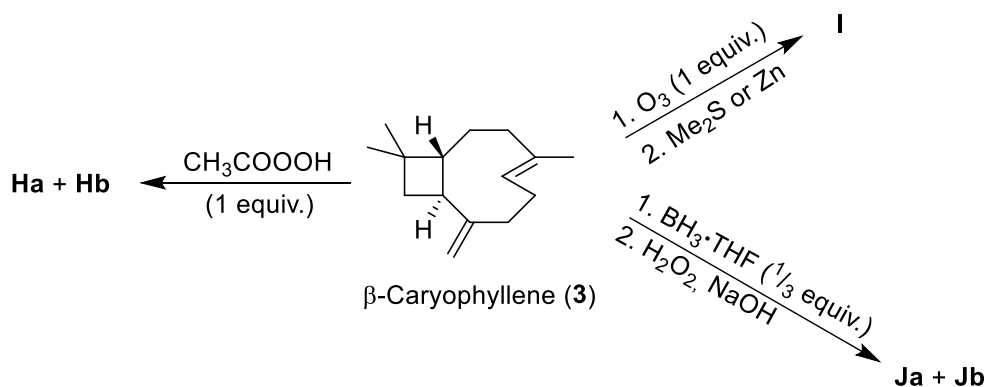
achiral
 single enantiomer
 racemic mixture
 mixture of diastereoisomers



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



베타-캐리오피렌의 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.



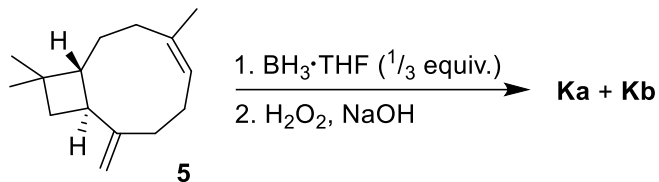
Ha + Hb

I

Ja + Jb



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

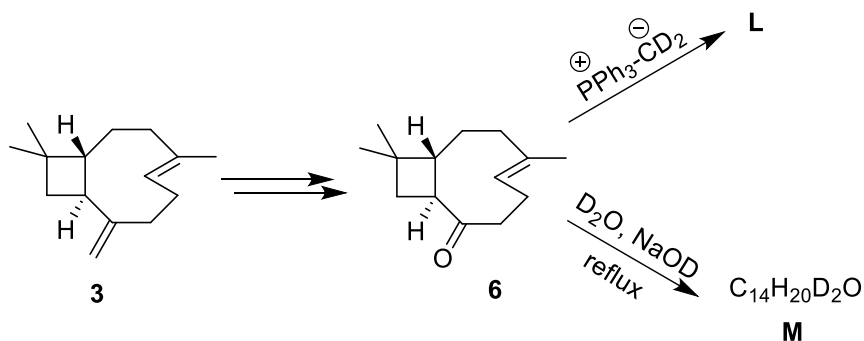


8.5 화합물 **Ka** 와 **Kb** 의 구조를 그려라.

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.

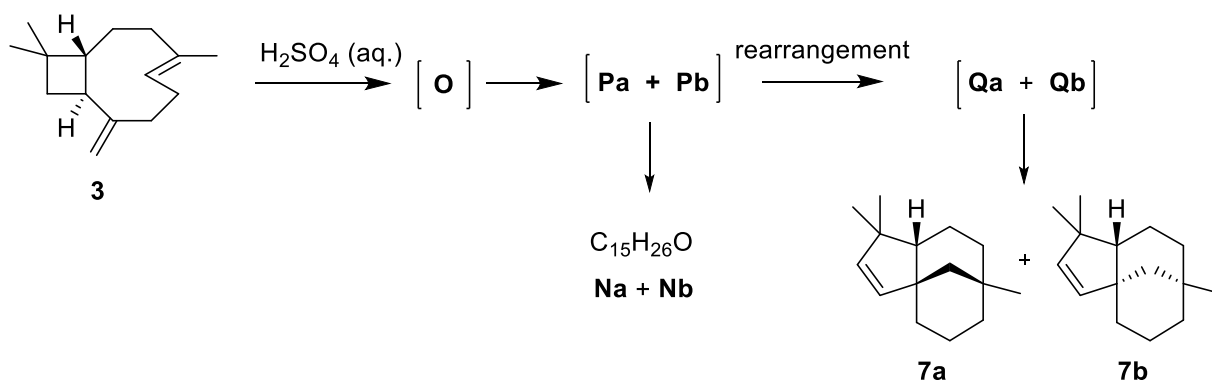


8.6 적절한 입체화학을 포함하여 화합물 **L** 과 **M** 의 구조들을 그려라.



L	M $C_{14}H_{20}D_2O$
----------	---

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
----------------	--------------------------------------