

예비문제




**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

함께하는 과학
(Making science together!)

Second edition (19-2-28)



 <p>Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE</p>	<p>MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE</p>	<p>MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION</p>
--	---	--

목차

머릿말	4
심화 학습 주제	6
이론 문제	11
문제 1 뷰타다이엔 π -전자 계	12
문제 2 벤젠에서 편재화와 비편재화	15
문제 3 액체 벤젠 수소화에 대한 연구	16
문제 4 수소기체(dihydrogen)의 사용: 연료전지	18
문제 5 수소 저장	20
문제 6 천연가스 제산(Deacidification)과 탈황(desulfurization)	24
문제 7 라부아지에의 실험	26
문제 8 어떤 와인이지? 블라인드 맛보기 도전	28
문제 9 나이트로페놀(Nitrophenols): 합성과 물리적 특성	29
문제 10 프랑스 돌 꽃	33
문제 11 승자의 광물	36
문제 12 반응 진행 속도론	37
문제 13 나일론 6	40
문제 14 블록 공중합체(block copolymer)합성과 크기별 배제(size-exclusion) 크로마토그래피	42
문제 15 라디칼 고분자화	47
문제 16 생분해성 폴리에스터	49
문제 17 비트리머 (Vitrimers)	52
문제 18 마이야르 반응의 속도론 연구	54
문제 19 글리코시다아제와 억제제	57
문제 20 플루오르-디옥시글루코스(Fluoro-deoxyglucose) 그리고 PET 이미징(PET imaging)	61
문제 21 코발트 글리코 착화합물의 촉매작용 및 입체선택적 합성	65
문제 22 구리(II) 착화합물의 구조 연구	67
문제 23 분자 모터의 합성과 연구	69
문제 24 칸타리딘 합성의 몇 가지 단계	72
문제 25 리시놀 산의 연구	73
문제 26 오셀타미비어(oseltamivir)의 합성	75
문제 27 테스토스테론의 형식 합성 (Formal synthesis)	77
Back to 1990: 구리염들의 수용액	77

실험문제	79
문제 P1: 디벤질리덴아세톤 (Dibenzylideneacetone) 합성	80
문제 P2: (-)-보르네올의 (-)-캄페로의 산화반응	82
문제 P3: 아스피린(Aspirin [®])정	84
문제 P4: 빛나는 유럽	86
문제 P5: 포도농장 보호	88
문제 P6: 평형상수 측정	91

머릿말

51 회 국제화학올림피아드의 예비문제를 제공하게 되어 영광입니다. 이 문제들은 학생들을 올림피아드에 맞게 훈련시키면서 현대 및 전통적 화학의 다양한 주제를 발견하는 기회를 제공할 것입니다. 예비문제를 풀기 위해선 고등학교 교과과정외에 아래 명시한 심화주제(이론문제는 6 개, 실험문제는 2 개)에 대한 학습이 필요합니다.

이 문제지는 이론문제 27 문항, 실험문제 6 문항으로 구성되었습니다. 문제의 길이와 문제의 난이도가 일치하지 않습니다: 올림피아드의 최종문제와 가능한 유사한 문제를 출제하려고 노력한 결과입니다. 이론문제는 추가문제(Back to 1990)로 첫번째 장이 마무리됩니다. 마지막 문제는 다른 문제만큼 완벽하게 공부하지 않아도 됩니다. 마지막 문제는 1990 년 프랑스에서 열린 화학올림피아드의 예비문제에서 발췌한 것이기 때문입니다.

공식 답지는 2019 년 2 월 말까지 헤드멘토에게 제공됩니다. IChO 2019 공식홈페이지에는 6 월 1 일 이후에 공개될 것입니다.

이 문제에 대한 의견, 수정사항 및 질문은 contact-icho2019@laligue.org 으로 보내주시면 감사하겠습니다.

파리에서 여러분과 만나 화학을 즐기고 함께하는 과학을 만들어 가길 기대하며.

예비문제 준비 과학위원회 멤버들

Didier Bourissou, *CNRS, Toulouse*
Aurélien Moncomble, *Université de Lille*
Élise Duboué-Dijon, *CNRS, Paris*
Clément Guibert, *Sorbonne Université, Paris*
Baptiste Haddou, *Lycée Darius Milhaud, Le Kremlin-Bicêtre*
Hakim Lakmini, *Lycée Saint Louis, Paris*

알림

이 문제를 출제해주신 모든 분들의 수고에 감사드립니다. 몇 달에 걸친 힘든 작업 끝에 젊은 화학도들에게 유익한 이 예비문제집이 출간되었습니다. 또한 스티어링 커미티를 포함해 문제를 검토해 주신 분들의 정밀함과 엄격함이 훌륭한 문제를 출제하는데 도움이 되었습니다.

출제자

Pierre Aubertin, *Lycée Léonard de Vinci, Calais*
Tahar Ayad, *Chimie ParisTech, Paris*
Alex Blokhuis, *ESPCI, Paris*
Clément Camp, *CNRS, Lyon*
Jean-Marc Campagne, *ENSCM, Montpellier*
Xavier Cattoën, *CNRS, Grenoble*
Baptiste Chappaz, *Collège Les Pyramides, Évry*
Sylvain Clède, *Lycée Stanislas, Paris*
Éric Clot, *CNRS, Montpellier*
Olivier Colin, *UVSQ, Versailles*
Bénédicte Colnet, *Mines ParisTech, Paris*
Antton Curutchet, *ENS Lyon*
Élise Duboué-Dijon, *CNRS, Paris*
Alain Fruchier, *ENSCM, Montpellier*
Ludivine Garcia, *Lycée Jean Moulin, Béziers*
Catherine Gautier, *Lycée Algoud Laffemas, Valence*
Didier Gignes, *CNRS, Marseille*
Emmanuel Gras, *CNRS, Toulouse*
Laetitia Guerret, *ENS Paris-Saclay, Cachan*
Clément Guibert, *Sorbonne Université, Paris*
Dayana Gulevich, *Moscow State University*
Baptiste Haddou, *Lycée D. Milhaud, Kremlin-Bicêtre*
Laurent Heinrich, *Lycée Pierre Corneille, Rouen*
Lucas Henry, *ENS, Paris*
Claire Kammerer, *Univ. Paul Sabatier, Toulouse*
Dmytro Kandaskalov, *Aix Marseille Université*
Iuliia Karpenko, *Université de Strasbourg*
Maxime Lacuve, *ENSAM, Paris*
Hakim Lakmini, *Lycée Saint Louis, Paris*
Julien Lalande, *Lycée Henri IV, Paris*
Alix Lenormand, *Lycée Henri Poincaré, Nancy*
Étienne Mangaud, *Univ. Paul Sabatier, Toulouse*
Jean-Daniel Marty, *Univ. Paul Sabatier, Toulouse*
Olivier Maury, *CNRS, Lyon*
Bastien Mettra, *IUT-Lyon1, Villeurbanne*
Aurélien Moncomble, *Université de Lille*
Pierre-Adrien Payard, *ENS, Paris*
Daniel Pla, *CNRS, Toulouse*
Romain Ramozzi, *Lycée Henri Poincaré, Nancy*
Clémence Tichaud, *Lycée Jules Verne, Limours*
Vincent Robert, *Université de Strasbourg*
Jean-Marie Swiecicki, *MIT, Cambridge (USA)*
Guillaume Vives, *Sorbonne Université, Paris*
Hanna Zhdanova, *Université de Strasbourg*

추가 검토자

Lucile Anthore-Dalion	Olivier Durupthy	Guillaume Mériquet
Quentin Arnoux	Matthieu Emond	Mathilde Niocel
Marie Auvray	Johanna Foret	Artem Osypenko
Simon Beaumont	Mickaël Four	Valentin Quint
Nicolas Bolik-Coulon	Emma Gendre	Emelyne Renaglia
Jérémy Camponovo	Isabelle Girard	Tristan Ribeyre-Stecki
Natan Capobianco	Antoine Hoste	Clément Robert
Antoine Carof	Damien Lavergne	Nell Saunders
Guillaume Carret	Quentin Lefebvre	Laura Scalfi
Fabrice Dalier	Christina Legendre	Freddy Szymczak
Guillaume Didier	Anne Leleu	Julien Valentin
Philippe Drabent	Marion Livecchi	Dominique Vichard
Laurence Dupont		Vincent Wieczny

심화 학습 주제

이론문제

1. 열역학(Thermodynamics): 평형상수(equilibrium constants)와 깁스자유에너지(standard reaction Gibbs free energy) 사이의 관계, 열역학과 전기화학 데이터사이의 관계.
2. 화학반응속도론(Kinetics): 반응 차수, 반감기, 농도를 시간으로 미분한 속도, 적분속도법칙의 사용법, 고전적인 근사법(classic approximations).
3. 기본적인 양자역학(Basic quantum chemistry): 파동함수 개념(notion of wavefunction), 간단한 분자오비탈의 표현(expression of simple molecular orbitals), 전자 에너지 레벨(electronic energy levels), 결정장 이론(crystal field theory).
4. 분광학(Spectroscopy): 간단한 IR 분광학 (작용기의 확인만), ^1H NMR 분광학 (화학적 이동 chemical shifts, 적분 integrals, 짝지음과 다중도 couplings and multiplicity).
5. 고분자(Polymers): 블록공중합체(block copolymers), 중합(polymerization), 다분산도(polydispersity), 간단한 크기별 배제 크로마토그래피(size exclusion chromatography, SEC).
6. 입체화학(Stereochemistry): 유기 및 무기화학에서 입체이성질체, 유기합성에서 입체선택성.

실험문제

1. 유기 합성 테크닉 (침전물 말림, 재결정, TLC).
2. 분광광도계사용 (단파장 측정용, mono-wavelength measurements).

주요 사항들

이론: 다음의 심화된 주제는 문제에 출제되지 않는다.

- 고체상 구조(Solid state structures);
- 특정 촉매에 대한 지식(Specific notions about catalysis);
- 특정 효소에 대한 지식(Specific notions about enzymes);
- 특정한 탄수화물의 화학 (reactivity at the anomeric position, nomenclature, representation);
- 딜스알더반응과 관련된 Stereochemistry (supra-supra and endo approaches);
- Hückel theory;
- 미적분학 (미분과 적분).

실험: 아래의 기술들은 올림피아드에서 다루지 않는다:

- 분별깔대기의 사용과 섞이지 않는 용매를 이용한 추출;
- 회전증발농축기 사용;
- 승화(Sublimation);
- 녹는점 측정 장치 사용;
- pH 미터 사용.

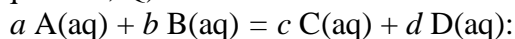
• 물리 상수들과 공식들

예비문제에서 모든 수용액의 화학종의 활동도는 몰농도(mol L^{-1})와 같다고 가정한다. 공식과 표기의 간단함을 위해 표준 농도(standard concentration $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$)는 생략됨.

아보가드로수:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
기체상수:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
표준압력(Standard pressure):	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
대기압(Atmospheric pressure):	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
섭씨기준점(Zero of the Celsius scale):	273.15 K
패러데이 상수:	$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
킬로와트시:	$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$

이상기체상태방정식:	$pV = nRT$
깁스자유에너지:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$

아래 반응에 대한 반응지수(Reaction quotient, Q)



$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Henderson–Hasselbalch equation:

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

Nernst–Peterson equation:

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

where Q is the reaction quotient of the reduction half-reaction

$$\text{at } T = 298 \text{ K, } \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

Beer–Lambert law:

$$A = \epsilon l c$$

Clausius–Clapeyron relation:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

아레니우스식:

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

적분형태의 속도식

0 차:

$$[A] = [A]_0 - kt$$

1 차:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

2 차:

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

1 차 반응의 반감기:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Number average molar mass M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Mass average molar mass M_w :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Polydispersity index I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

위의 상수와 공식은 이론문제를 위해 제공되었음.

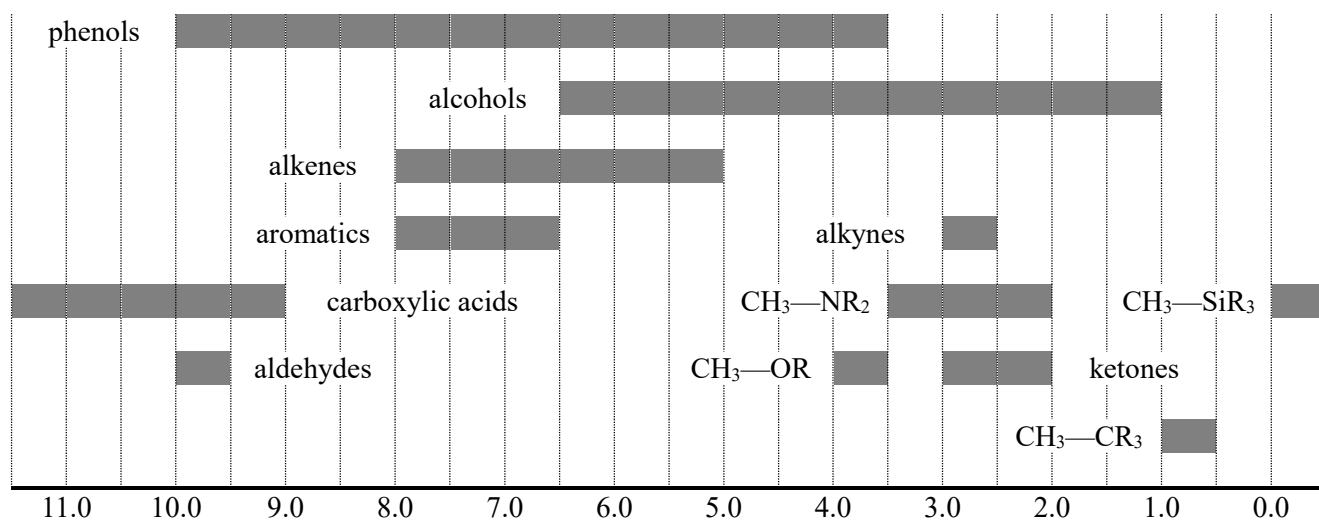
주기율표

1 H 1.008	2 He 4.003											13	14	15	16	17	18
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -			



¹H NMR

Chemical shifts of hydrogen (in ppm /TMS)



H-H coupling constants (in Hz)

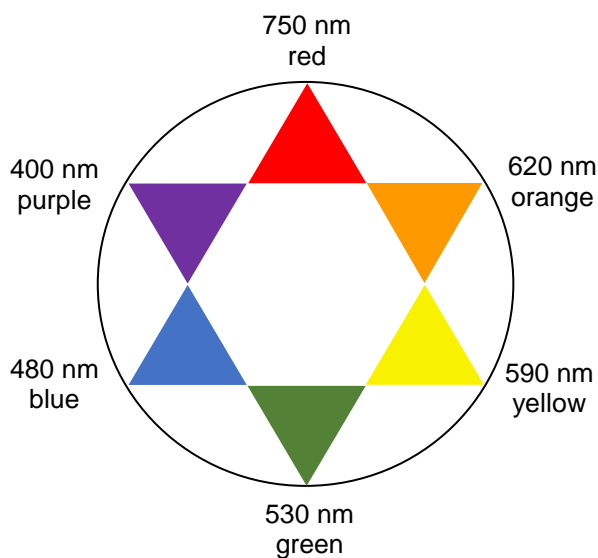
Hydrogen type	J _{ab} (Hz)
R ₂ CH _a H _b	4-20
R ₂ H _a C—CR ₂ H _b	2-12 if free rotation: 6-8 ax-ax (cyclohexane): 8-12 ax-eq or eq-eq (cyclohexane): 2-5
R ₂ H _a C—CR ₂ —CR ₂ H _b	if free rotation: < 0.1 otherwise (rigid): 1-8
RH _a C=CRH _b	cis: 7-12 trans: 12-18
R ₂ C=CH _a H _b	0.5-3
H _a (CO)—CR ₂ H _b	1-3
RH _a C=CR—CR ₂ H _b	0.5-2.5

IR spectroscopy table

Vibrational mode	σ (cm ⁻¹)	Intensity
alcohol O—H (stretching)	3600-3200	strong
carboxylic acid O—H (stretching)	3600-2500	strong
N—H (stretching)	3500-3350	strong
≡C—H (stretching)	3300	strong
=C—H (stretching)	3100-3000	weak
C—H (stretching)	2950-2840	weak
—(CO)—H (stretching)	2900-2800	weak
C≡N (stretching)	2250	strong

C≡C (stretching)	2260-2100	variable
aldehyde C=O (stretching)	1740-1720	strong
anhydride C=O (stretching)	1840-1800; 1780-1740	weak; strong
ester C=O (stretching)	1750-1720	strong
ketone C=O (stretching)	1745-1715	strong
amide C=O (stretching)	1700-1500	strong
alkene C=C (stretching)	1680-1600	weak
aromatic C=C (stretching)	1600-1400	weak
CH ₂ (bending)	1480-1440	medium
CH ₃ (bending)	1465-1440; 1390-1365	medium
C—O—C (stretching)	1250-1050 (several)	strong
C—OH (stretching)	1200-1020	strong
NO ₂ (stretching)	1600-1500; 1400-1300	strong

Visible light



이론 문제

문제 1 뷰타다이엔 π -전자 계

뷰타-1,3-다이엔 (Buta-1,3-diene, 이하 간단히 뷰타다이엔)은 화학식이 C_4H_6 인 다이엔으로, 1863년 프랑스 화학자 E. Caventou가 처음으로 분리하였고 1866년 영국 화학자 H. E. Armstrong이 확인(identify)했다. 뷰타다이엔은 합성 고무 생산에 기본이 되는 시약이다. 매년 1270만 톤 이상의 뷰타다이엔이 생산된다. 여기서는 뷰타다이엔의 π -전자 계에 대해 알아보자. 그 후, 유리된 형태로 분리된 적이 없는, 가상적인 사이클로뷰타다이엔의 성질과 비교해 보자.



1. 뷰타다이엔의 π -전자의 수를 구하십시오.

π -전자 계의 분자 오비탈 (분자 궤도함수, Molecular Orbitals, MO) Ψ_i 는 각 탄소 원자의 $2p_z$ 원자 오비탈 φ_j 의 가중 평균(선형 결합)으로 나타낼 수 있다.

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^4 c_{ij} \varphi_j ; i = 1 - 4$$

MO의 근사적인 식과 그 에너지가 아래에 주어졌다. 각 MO의 에너지는 음의 실수인 α 와 β 두 매개 변수의 함수로 나타낼 수 있다. α 는 고립된 $2p_z$ 오비탈에 있는 전자 하나의 에너지를 나타내고, β 는 인접한 두 $2p_z$ 오비탈 사이의 상호작용 에너지이다.

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= 0.3717 \varphi_1 + 0.6015 \varphi_2 + 0.6015 \varphi_3 + 0.3717 \varphi_4 ; E_1 = \alpha + 1.62 \beta \\ \Psi_2 &= 0.6015 \varphi_1 + 0.3717 \varphi_2 - 0.3717 \varphi_3 - 0.6015 \varphi_4 ; E_2 = \alpha + 0.62 \beta \\ \Psi_3 &= 0.6015 \varphi_1 - 0.3717 \varphi_2 - 0.3717 \varphi_3 + 0.6015 \varphi_4 ; E_3 = \alpha - 0.62 \beta \\ \Psi_4 &= 0.3717 \varphi_1 - 0.6015 \varphi_2 + 0.6015 \varphi_3 - 0.3717 \varphi_4 ; E_4 = \alpha - 1.62 \beta \end{aligned}$$

2. 뷰타다이엔의 MO 도형을 그리고 채워 넣으시오. 각 MO를 대략적으로 그리고 결합성인지 반결합성인지 밝히시오.

네 개의 탄소 원자들이 있고, 각 탄소는 에너지 α 를 가진 $2p_z$ 전자를 하나씩 가지고 와서 뷰타다이엔의 π -전자 계가 만들어지는 것을 생각해 보자.

3. 이 과정에 관여하는 생성 에너지 ΔE_f 를 계산하십시오.

여기서, 콘쥬게이션 에너지는 뷰타다이엔(the studied compound)의 전체 π -에너지와 상호작용하지 않는 두 에틸렌 분자의 전체 π -에너지의 차이로 정의된다. 에틸렌의 π -에너지는 $2(\alpha + \beta)$ 와 같다.

4. 뷰타다이엔의 콘쥬게이션 에너지 ΔE_c 를 계산하십시오. 그 부호를 구하십시오. 어느 계가 가장 안정한가? 옳은 답을 고르시오.

- 뷰타다이엔
- 에틸렌 분자 2개
- 둘다 똑같이 안정하다

이 경우에 대해서 각 탄소 원자의 알짜 전하 q_j (즉, 중성 상태와 비교해서 그 원자가 얻거나 잃은 전하)는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$q_j = 1 - \sum_{i=1}^{occ} n_i c_{ij}^2$$

여기서 합계는 **점유된 (occupied) MO**에 대해서 구하고, n_i 는 i 번째 MO에 있는 전자의 개수, c_{ij} 는 i 번째 MO에 있는 j 번째 탄소의 계수이다.

5. 뷰타다이엔 탄소 원자 1과 2의 알짜 전하 q_1 과 q_2 를 계산하시오. q_3 와 q_4 의 값을 추론하시오.

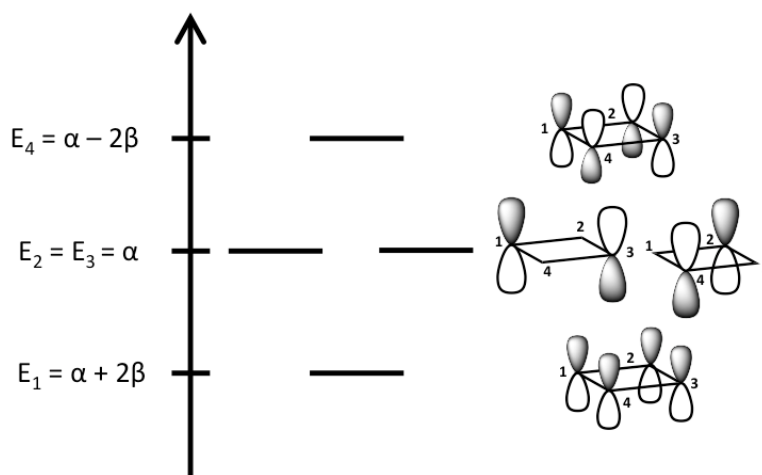
결합 차수 I 는 두 원자 사이의 π 화학 결합의 개수를 어림잡은 것이다. 예를 들어, 순수한 단일 결합은 결합 차수 $I=0$ 을 가지고, 순수한 이중 결합은 $I=1$ 에 해당한다. 인접한 두 원자 r 과 s 사이의 결합 차수 I_{rs} 는 MO로부터 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$I_{rs} = \sum_{i=1}^{occ} n_i c_{ir} c_{is}$$

여기서 I_{rs} 는 MO에 있는 전자의 개수와 이 MO에 있는 두 원자 r 과 s 의 계수를 곱한 것을 점유된 MO에 대해서 합한 것으로 정의한다.

6. 각 결합에 관련된 결합 차수 I_{12} , I_{23} , I_{34} 를 계산하시오. 가장 강한 이중 결합 성질을 가지는 결합(들)을 밝히시오.
7. 앞에서 구한 결과들(전하와 결합 차수)을 반영하는 뷰타다이엔의 새로운 루이스 구조들을 그려라.

가상적인 사이클로뷰타다이엔의 MO 도형이 아래에 주어져 있다. 각 원자 오비탈의 크기는 고차수인 MO에서의 계수에 비례하고, 그 색깔(회색 혹은 흰색)은 파동함수의 부호를 나타낸다.



8. 사이클로뷰타다이엔의 MO 도형을 채워 넣으시오.
9. 주어진 그림을 이용하고 분자의 대칭성을 고려하여, 다음 MO 식에서 주어지지 않은 계수들(c_{ij})을 결정하시오.

$$\Psi_1 = 0.5 \varphi_1 + c_{12} \varphi_2 + c_{13} \varphi_3 + c_{14} \varphi_4$$

$$\begin{aligned}\Psi_2 &= 0.707 \varphi_1 + c_{22} \varphi_2 + c_{23} \varphi_3 + c_{24} \varphi_4 \\ \Psi_3 &= c_{31} \varphi_1 + 0.707 \varphi_2 + c_{33} \varphi_3 + c_{34} \varphi_4 \\ \Psi_4 &= 0.5 \varphi_1 + c_{42} \varphi_2 + c_{43} \varphi_3 + c_{44} \varphi_4\end{aligned}$$

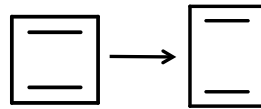
10. 사이클로뷰타다이엔에 대하여 생성 에너지 $\Delta E_f'$ 와 콘쥬게이션에너지 $\Delta E_c'$ 을 계산하시오. 어느 계가 가장 안정한가? 옳은 답을 고르시오.

- 사이클로뷰타다이엔
- 에틸렌 분자 2 개
- 둘다 똑같이 안정하다

11. 사이클로뷰타다이엔과 뷰타다이엔의 생성 에너지를 비교하시오. 어느 화합물이 가장 안정한가? 옳은 답을 고르시오.

- 뷰타다이엔
- 사이클로뷰타다이엔
- 둘다 똑같이 안정하다.

이제는 사이클로뷰타다이엔의 직사각형 변형에 대해 생각해 보자. 정사각형 구조에 비해서 이중 결합이 편재화되고 짧아지며, 단일 결합은 늘어난다.



12. 다음에서 옳게 말한 것(들)을 고르시오.

- 이 변형은 C=C 이중 결합을 안정화시킨다.
- 이 변형은 C=C 이중결합을 약화시킨다.
- 이 변형은 C=C 이중결합의 안정성에 영향을 미치지 않는다.
- 이 변형은 전자 콘쥬게이션으로 인해 안정성을 증가시킨다.
- 이 변형은 전자 콘쥬게이션으로 인해 안정성을 감소시킨다.
- 이 변형은 전자 콘쥬게이션으로 인해 안정성에 영향을 미치지 않는다.

13. 앞에서의 답을 이용하여, 다음 중 옳게 말한 것을 고르시오. 변형이 일어난 후 π -계는:

- 정사각형 사이클로뷰타다이엔보다 더 안정하다.
- 정사각형 사이클로뷰타다이엔보다 덜 안정하다.
- 정사각형 사이클로뷰타다이엔만큼 안정하다.

문제 2 벤젠에서 편재화와 비편재화

역사적으로, 벤젠은 벤조인(“아르메니아 종이”의 진액)에서 분리되었다. 이후 19세기 중반 프랑스 화학자 M. Berthelot가 아세틸렌 삼합체화 반응으로 합성했다. 이 문제의 목표는 대표적 방향족 분자인 이 화합물의 전자 성질에 대해 알아보는 것이다. 먼저 탄소원자를 시계 방향으로 돌아가며 C_i ($i = 1 - 6$)라고 부르자.

1. 아세틸렌 C_2H_2 로부터 벤젠을 생성하는 반응을 쓰시오.
2. 탄소 원자들 사이에 세 개의 단일 결합과 세 개의 이중 결합을 이용하여 벤젠의 구조를 그려라. 이것을 케쿨레의 벤젠이라고 부른다.
3. 다섯개의 단일 결합과 두 개의 이중 결합을 가지는 벤젠의 구조를 그려라. 이 구조는 듀어의 벤젠이라고 불린다.

C_1 과 C_2 원자 사이에 이중 결합을 가지는 케쿨레 구조 K_1 으로 시작해 보자. C_1 과 C_2 사이의 π 결합을 설명하는 간단한 모델은 전자 하나의 비편재화를 에너지 t 로 기술하는 것이다. ($t < 0$)

4. 이 결합의 π -계의 에너지 E_π 를 t 의 함수로 구하시오.
5. K_1 에서 이중 결합은 고정되어 있다고 생각한다. 이 구조 K_1 에 대해서, π -계의 에너지 E_{K_1} 을 t 의 함수로 계산하시오.
6. K_1 의 유사체를 쓰시오. 이것을 K_2 라고 부르자.
7. 이 구조 K_2 의 에너지 E_{K_2} 를 나타내시오.

수학적으로, 벤젠 분자는 K_1 과 K_2 사이의 혼합인 $K = c_1 K_1 + c_2 K_2$ 로 표현된다. 여기서 c_1 과 c_2 는 $c_1^2 + c_2^2 = 1$, $c_1 > 0$, $c_2 > 0$ 을 만족하는 실수이다. 벤젠을 올바르게 표현하려면 K_1 이나 K_2 로만 제한해서는 안된다는 점을 이 식에서 강조하고 있다.

8. C_1 과 C_2 사이에 편재된 이중 결합이 이동하는 (displacement) 것과 다른 이중 결합들이 움직이는 (movement) 것을 도표로 보이시오. 이 식들이 벤젠의 공명 구조들이다.

K_1 이나 K_2 라는 편재화된 관점에서 출발해서, 추가 에너지 항을 도입함으로써 전자가 모든 탄소 원자로 비편재화되는 것을 설명할 수 있다. K 의 에너지 E_K 는 따라서 다음과 같이 정의된다.

$$E_K = c_1^2 E_{K_1} + c_2^2 E_{K_2} + 2 c_1 c_2 H_{12}$$

여기서 H_{12} 는 t 와 0 사이에서 변화하고, $t < 0$ 이다. 따라서 E_K 는 c_1 과 c_2 의 함수이다.

9. E_K 를 c_1 만의 함수로 표현하시오.

$c_1 = 1/\sqrt{2}$ 일 때 E_K 가 최소값을 가짐을 보일 수 있다. 지금부터 $c_1 = 1/\sqrt{2}$ 라고 가정하자.

10. $H_{12} = 0$ 이라면, E_K 의 식은 무엇인가? 공명 에너지는 다음의 차(difference)로 정의된다. $\Delta E_1 = E_K(H_{12} = t) - E_K(H_{12} = 0)$. ΔE_1 를 t 의 함수로 구하시오.
11. ΔE_1 의 부호를 명시하시오. 다음 중 옳은 것을 고르시오.

- 전자가 비편재화되어 벤젠 분자를 안정화하는데 기여한다.
- 전자가 비편재화되어 벤젠 분자를 불안정화하는데 기여한다.

다른 방법으로, 분자 오비탈 (MO)의 점유로부터 n 탄소 원자 계의 π 에너지를 구할 수 있다. C. A. Coulson 은 고리형 n 탄소 원자 계의 MO 에너지 ϵ_k 는, 반드시 에너지 순서대로는 아니지만, 다음과 같다는 것을 보였다. (C. A. Coulson, Proc. Roy Soc., 1939.)

$$\epsilon_k = 2t \cos \frac{2k\pi}{n}; k \in \mathbb{N}, k \in [0; n-1]$$

12. 벤젠 ($n = 6$)의 π -계의 MO 도형을 그리고 각 MO 의 해당하는 에너지를 계산하시오.
13. MO 도형을 채워 넣으시오.
14. MO 를 에너지 증가 순서로 채워서 벤젠의 π -계 에너지 E_{MO} 의 값을 구하시오. 그 다음 공명 에너지 $\Delta E_2 = E_{MO} - E_K(H_{12} = 0)$ 를 계산하시오.
15. ΔE_2 와 ΔE_1 을 비교하시오.
16. 이전의 결과로부터, 사이클로헥세인의 표준 수소화 엔탈피($\Delta_r H_c^\circ$)와 벤젠의 표준 수소화 엔탈피($\Delta_r H_b^\circ$)의 관계에 대한 식을 고르시오.
 - $|\Delta_r H_b^\circ| < 3 |\Delta_r H_c^\circ|$
 - $|\Delta_r H_b^\circ| > 3 |\Delta_r H_c^\circ|$
 - $|\Delta_r H_b^\circ| = 3 |\Delta_r H_c^\circ|$

문제 3 액체 벤젠 수소화에 대한 연구

액체 벤젠의 표준 생성 엔탈피의 결정

1. 액체 벤젠이 표준 상태의 구성 원소들로부터 생성되는 균형 잡힌 화학 반응식을 적으시오.
2. 표준 결합 엔탈피, 표준 해리 엔탈피, 벤젠의 표준 승화(기화의 오타인 듯: 역자 주) 엔탈피를 이용하여 액체 벤젠의 표준 생성 엔탈피 $\Delta_f H^\circ(C_6H_6(l))$ 를 계산하시오.
3. 헤스의 법칙을 이용하여 액체 벤젠의 표준 생성 엔탈피 $\Delta_f H^\circ(C_6H_6(l))$ 를 계산하시오.
4. 이전 두 문제에서 구한 $\Delta_f H^\circ(C_6H_6(l))$ 값들의 차이를 계산하시오. 그 차이에 대한 옳은 설명을 고르시오.
 - 그 차이는 연소 반응의 표준 엔탈피 값들의 실험적 오차 때문이다.
 - 문제 2 에서 사용한 방법은 벤젠의 특징을 고려하지 않는다.
 - 헤스의 법칙은 표준 생성 엔탈피에만 엄밀하게 적용 가능하다.
 - 문제 3 에서 사용한 방법은 전자의 비편재화를 고려하지 않는다.

액체 벤젠의 순차적인 수소화 반응 연구

5. 액체 벤젠이 완전히 수소화되어 액체 사이클로헥세인이 되는 반응의 엔탈피를 계산하십시오.

도표 1 에 벤젠이 수소화되어 사이클로헥세인이 되는 단계들이 주어져 있다.

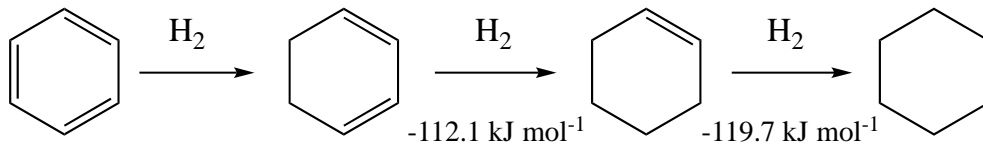


도표 1: 벤젠 수소화

6. 벤젠이 사이클로헥사-1,3-다이엔이 되는 표준 엔탈피를 계산해서 이 도표를 완성하십시오.

이 반응의 표준 엔탈피의 부호는 도표 1 에 나오는 다른 수소화 표준 엔탈피의 부호와 다르다.

7. 이러한 차이의 주된 이유는 무엇인가?

- 벤젠의 모든 이중 결합이 다 똑같지는 않다: 하나가 다른 것들보다 강하다.
- 벤젠 방향족성(aromaticity)가 깨짐.
- 무리한 구조를 가지는 반응 중간체(사이클로헥사-1,3-다이엔)이 생김.

8. 도표 1 에 나온 값들만 이용해서, 사이클로헥사-1,3-다이엔의 공명 에너지와 벤젠의 공명 에너지를 계산하십시오.

자료:

298 K 에서 표준 연소 엔탈피 $\Delta_{\text{comb}}H^\circ$ (kJ mol^{-1})

화합물	C(흑연)	H ₂ (g)	C ₆ H ₆ (l)
$\Delta_{\text{comb}}H^\circ$	-393.5	-285.6	-3268

298 K 에서 사이클로헥세인의 표준 생성 엔탈피

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})) = -156.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

298 K 에서 표준 결합 엔탈피 $\Delta_d H^\circ$ (kJ mol^{-1})

결합	C—H	C—C	C=C
$\Delta_d H^\circ$	414.8	346.9	614.5

298 K 에서 표준 해리 엔탈피 D° (kJ mol^{-1})

결합	O=O	H—H
D°	498.3	436.0

298 K 에서 표준 숨은 열 (kJ mol^{-1})

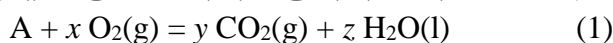
$$\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C(흑연)}) = 716.70 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) = 33.90 \text{ kJ mol}^{-1}$$

문제 4 수소기체(dihydrogen)의 사용: 연료전지

전기는 연료(수소기체, 메탄올 등)를 연소시켜 얻어진 열로 액체 물을 증발시켜 증기로 만든 후 터빈을 돌려 발전기를 돌려 생산할 수 있다. 이 과정에서 화학적 에너지는 먼저 열에너지로 변환된 후 기계적 에너지를 거쳐 최종적으로 전기적 에너지로 변환된다. 각 변환과정에서 손실이 생겨(주로 열방출의 형태), 전체과정의 효율이 감소한다. 반면 연료전지는 화학적 에너지를 직접 전기에너지로 변환한다.

1 당량의 연료 A 는 아래 균형잡힌 화학반응식과 같이 연소한다:



$\Delta_{\text{comb}}H^\circ(\text{A})$ 와 $\Delta_{\text{comb}}G^\circ(\text{A})$ 는 각각 반응(1)에 대한 표준반응엔탈피(standard enthalpy of reaction)와 표준 깁스에너지(standard Gibbs free energy of reaction)이다.

수소연료전지

수소연료전지의 전체반응식은 H_2 의 연소와 동일하다. 이 문제에서, 수소연료전지의 화학종들은 298 K 에서 표준상태로 존재한다.

1. 산화전극(anode)과 환원전극(cathode)에서 일어나는 반쪽반응을 적어라. 1 당량의 수소기체(dihydrogen)에 대한 균형잡힌 전체반응식을 적어라.
2. 이 전지의 열린 회로 전압(open circuit voltage)을 계산하라.
3. 수소기체 1 몰이 반응했을 때 생산가능한 이론적 최대 전기에너지를 계산하라.
4. 전기자동차는 10 ~ 20 kWh / 100 km 가 필요하다. 1.0 bar 에서 20 kWh 의 전기를 생산하는데 필요한 수소기체의 부피를 계산하라.

전지의 열역학적 효율은 다음과 같이 정의된다:

$$\gamma_{\text{thermo}} = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ}$$

$\Delta_r G^\circ$ 와 $\Delta_r H^\circ$ 는 각각 구동중인 전지의 전체반응의 표준깁스에너지와 표준반응엔탈피이다.

5. 298 K 에서 수소기체의 연소반응의 표준엔탈피 $\Delta_{\text{comb}}H^\circ_{298\text{K}}(\text{H}_2(\text{g}))$ 를 계산하라. 수소연료전지의 열역학적효율을 유도하라.

열역학적 효율은 시스템의 엔트로피의 변화로 1 보다 작다.

6. 298 K 에서 수소기체의 연소반응의 표준엔트로피 $\Delta_{\text{comb}}S^\circ_{298\text{K}}(\text{H}_2(\text{g}))$ 를 계산하라.

7. 이 표준엔트로피의 부호가 균형잡힌 화학반응식의 결과와 일치하는가? (**Yes/No**)
반응식의 계수를 이용한 간단한 계산으로 이 결과를 증명하라.

액체 메탄올 전지

수소기체는 낮은 에너지밀도(energy density)를 가지고 저장에 높은 압력이 필요하여, 다른 연료를 사용한 새로운 전지가 주목받고 있다. 연료로 액체 메탄올을 사용하는 전지의 전체반응식은 메탄올의 연소반응식이다.

8. 메탄올과 이산화탄소의 탄소원자의 산화수를 각각 구하시오.
9. 산화전극과 환원전극에서 일어나는 반쪽반응을 각각 적으시오. 액체 메탄올 1 당량에 대한 균형잡힌 전체반응식을 적으시오.
10. 이 전지의 열역학적 효율을 계산하라. 수소연료전지의 효율과 비교하라.
11. 20 kWh 를 생산하는데 필요한 액체 메탄올의 부피를 계산하라. 이 값을 앞서 계산한 수소기체의 부피와 비교하라.
12. H₂ 가 이상기체로 거동한다면, 20 kWh 를 생산하기 위해 필요한 액체메탄올의 부피(문제 11)와 동일한 부피에 동일한 수소기체를 보관하는데 필요한 압력을 계산하라.

데이터:

표준생성엔탈피(Standard enthalpies of formation $\Delta_f H^\circ$ at 298 K in kJ mol⁻¹)

Compound	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)	CH ₃ OH(l)
$\Delta_f H^\circ$	0.0	-394.0	-241.8	-239.0

동일 압력하에서 몰당 열용량(Molar heat capacities at constant pressure C°_P in J mol⁻¹ K⁻¹). 온도에는 무관한 것으로 가정한다.

Compound	H ₂ O(g)	H ₂ O(l)
C°_P	33.6	75.3

373 K 에서 물의 표준 증발열(Standard latent heat of water)

$$\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

25 °C 에서 표준수소전극(SHE)에 대한 표준환원전위

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1.23 \text{ V /SHE}$$

$$E^\circ(\text{CO}_2(\text{g})/\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})) = 0.03 \text{ V /SHE}$$

액체 메탄올의 밀도

$$\rho_{\text{methanol}} = 0.79 \text{ g cm}^{-3}$$

문제 5 수소 저장

수소(H₂)는 미래의 전력 생산이나 자동차 연료로 유망한 차세대 연료이다. 수소는 연소시 이산화 탄소를 방출하여 지구 온난화에 기여하는 화석 연료(탄화 수소)를 대체할 수 있다. 하지만 대량의 수소를 효과적으로 저장하는 것은 쉽지 않다. 수소는 상온에서 단위 부피당 에너지가 낮고 가연성이 높아 화석 연료와 경쟁하기 위해 몇 가지 해결해야 할 기술적 문제를 가지고 있다. 이 문제에서 몇 가지 수소 저장법의 장단점에 대해 알아보려고 한다.

기체 상태로 수소 저장

기체 상태의 수소를 압축하는 방법은 수소를 저장하는 일반적인 방법 중 하나이다. 이때 수소 기체를 350 에서 700 bar 사이의 압력으로 용기에 저장하게 된다.

1. 이상기체로 가정하고 500 bar 의 압력과 실온(293 K)에서 수소의 밀도를 계산하라.

액체 상태로 수소 저장

수소 기체는 듀어 플라스크(단열 용기)에서 비교적 낮은 압력(1~ 4 bar)하에 액화되어 보관된다. 하지만 이 방법은 1 atm 의 압력 하에서 H₂ 의 녹는점(T_m)이 -259.2 °C이고 끓는점(T_v)이 -252.78 °C이기 때문에 매우 낮은 온도를 유지해야 한다. H₂ 의 임계점(critical point)은 $P_c = 13.0$ bar, $T_c = -240.01$ °C 이다.

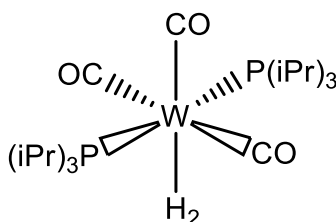
2. 다음 중 어느 온도에서 액체상태의 수소를 관찰할 수 있는가?

- 16 K
- 25 K
- 77 K
- 293 K

3. Clausius-Clapeyron 관계식을 사용하여 27.15 K 에서 이상 기체로 행동하는 수소를 액화시키는 데 필요한 압력을 계산하라.

착화합물 형태로 수소 저장

1984 년 G. J. Kubas 와 동료들은 중성자 회절 실험으로 텅스텐 착화합물 [W(CO)₃(P(*i*Pr)₃)₂(η^2 -H₂)]의 H—H 결합 길이가 자유 상태 수소 기체(H₂)의 결합 길이인 0.74 Å 와 비슷한 0.82 Å 를 갖는다는 사실을 밝혀냈다 (G. J. Kubas et al., J. Am. Chem. Soc., 1984). ((*i*Pr) = iso-propyl). 이 착화합물은 부분적인 진공 상태나 아르곤 상태에서 쉽게 수소 기체를 해리시키고 수소 기체 하에서 다시 재생성 될 수 있다.



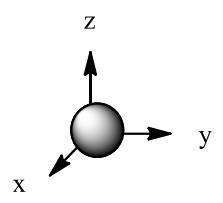
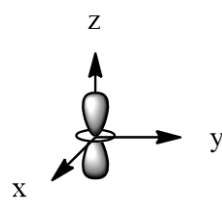
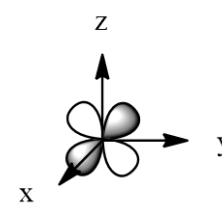
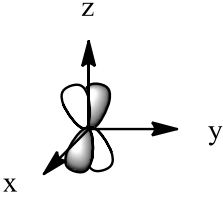
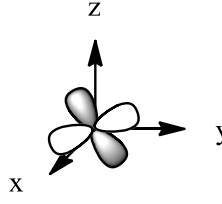
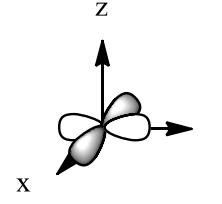
4. 1 kg 의 수소 기체(H₂)를 저장하는 데 필요한 탈수소화된 착화합물의 질량을 계산하라.

착화합물의 수소 밀도, ρ_H (착화합물 단위 부피 당 수소 원자들의 질량으로 정의됨)를 계산하라.

다음으로 서로 다른 리간드장 하에서 탈수소화된 착화합물에 H_2 분자가 결합하는 것에 대해 설명하겠다. 탈수소화된 착화합물은 사각피라미드(square-based pyramid) 구조라고 가정하고 여기에 수소 분자가 첨가된다.

금속 중심 원자

5. 텅스텐 원자의 전자 배치(electronic configuration)를 나타내라. 원자가 전자(valence electrons) 수는 몇 개인가?
6. 그림으로 나타낸 각각의 원자 오비탈 ($s, d_{yz}, d_z^2, d_{x^2-y^2}, d_{xz}, d_{xy}$)의 이름을 각 그림 아래 빈 칸에 기입하라.

리간드로서의 H_2

7. H_2 분자의 분자 오비탈 다이어그램을 그리고 전자를 채워라.

Kubas 착화합물

착화합물은 H_2 분자가 첨가될 사각피라미드 구조로 간주되기 때문에 다른 리간드의 영향에 대해 고려해야한다. 이와 같은 구조에 대한 오비탈 갈라짐 다이어그램은 아래 그림 1 과 같다.

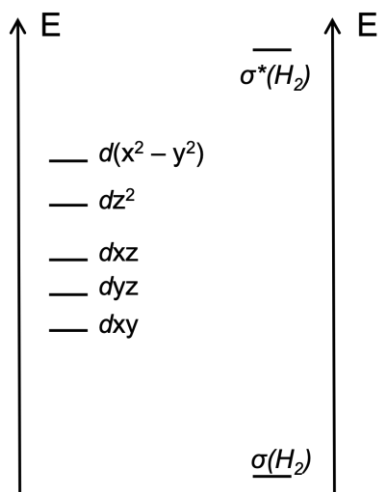


그림 1: Kubas 착화합물의 단순화된 분자 오비탈 다이어그램

Kubas 착화합물의 분자 오비탈 다이어그램을 작성하기 위해 금속 중심 원자의 d 오비탈과 H_2 분자 오비탈을 고려한 착화합물($[W(CO)_3(P(iPr)_3)_2]$)의 분자 오비탈 사이의 상호 작용에 대해 알아보아야 한다.

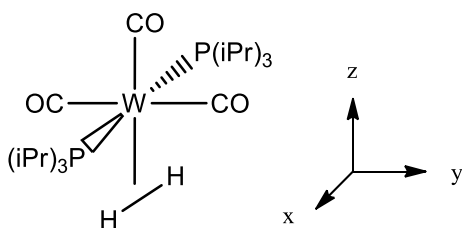
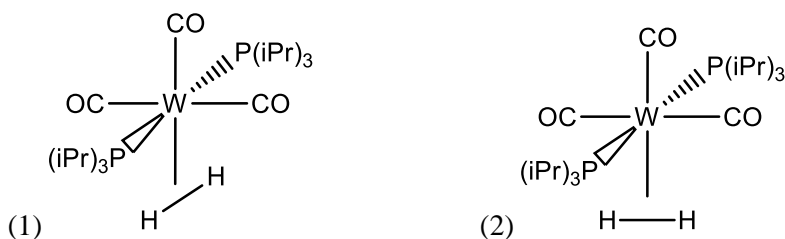


그림 2: Kubas 착화합물과 기준축

8. 그림 2의 축을 사용하여 Kubas 착화합물의 두 개의 대칭면(plane of symmetry)을 나타내라.
9. 그림 2의 축을 사용하여 금속 중심 원자의 각 d 오비탈들이 두 개의 대칭면에 대해 각각 대칭(symmetric)인지 반대칭(antisymmetric)인지 나타내라.

착화합물의 구조로 아래 그림과 같은 두 가지 형태가 제안되었다. (1) H_2 가 포스핀 리간드 $P(iPr)_3$ 에 평행한 형태와, (2) H_2 가 CO 리간드에 평행한 형태이다. 입체 효과(steric effect)만 고려하면 형태 (2)가 선호되나, 실제로는 형태 (1)이 보다 안정하다.

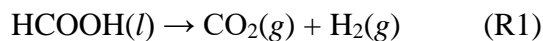


10. 그림 1의 다이어그램에 전자를 채워라.

11. 대칭성이 동일한 오비탈들만 서로 상호작용이 가능하다는 사실을 바탕으로 두 가지 형태에 대해 각각 가능한 상호 작용을 열거하라. 두 가지 형태 중 어떤 형태가 가장 안정한가?

포름산(formic acid) 형태로 수소 저장

2006년 스위스 EPFL의 연구팀은 H₂를 포름산 형태로 저장할 수 있다고 제안하였다 (C. Fellay *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008). 이 제안의 핵심은 다음 반응식에 따라 루테튬으로 만들어진 촉매를 이용하여 수소 기체와 이산화 탄소로 분해될 수 있는 포름산을 연료로 사용하는 것이다.



12. ρ_{H} (25 °C에서 포름산의 단위 부피당 수소 원자의 질량으로 정의된 수소의 밀도)를 계산하라. 얻어진 값을 500 bar의 수소 기체(H₂) 및 수소 액체(H₂)에서 얻은 값과 비교하라.

13. 20 °C에서 반응 (R1)에 대한 표준 엔탈피와 표준 엔트로피를 계산하라.

14. Ellingham 근사법(엔탈피와 엔트로피가 온도와 무관하다는 근사법)을 사용하여 20 °C에서의 반응 (R1)에 대한 평형 상수(equilibrium constant)를 계산하라.

일정 대기압과 25 °C의 초기 온도에서 0.1 g의 루테튬 촉매가 첨가된 1 L 용기에 포름산 2.3 g을 첨가한다. 초기에 용기는 질소로 채워져 있다.

15. 혼합물의 최종 조성(final composition)을 결정하라.

금속 수소화물 형태로 수소 저장

금속 수소화물 형태로 수소를 저장하는 방법이 또한 제안되었다. X_xY_yH_n 화학식을 갖는 화합물은 많은 양의 수소를 간단히 저장할 수 있다. 또한, 수소화 리간드(hydride ligand)와 친화력이 우수한 가벼운 원소(Li, Mg, B,...)나 기타 전기 양성 원소(란타넘족(lanthanide))중에서 원소 X를 선택하고, 수소화 리간드와 친화성이 낮은 전이 금속 중 원소 Y를 선택함으로써 수소의 흡-탈착 특성을 조절할 수 있다. 기존에 알려진 수많은 금속 수소화물 중에서 LaNi₅H₆ (300 K, 2 bar)와 Mg₂NiH₄ (550 K, 4 bar) 두 가지 화합물이 각각 주어진 조건에서 수소를 저장할 수 있다.

16. ρ_{H} (주어진 작동 조건에서 두 화합물의 단위 부피당 수소 원자의 질량으로 정의된 수소의 밀도)를 각각 결정하라.

흡-탈착 평형은 다음의 상 변화 A(g) → A(ads)로 기술할 수 있다. 따라서 수소 기체를 이상 기체로 간주하여 이상 기체 상 변환에 관한 Clausius-Clapeyron 식을 잘 만족한다고 근사할 수 있다. 이 경우 잠열(latent heat)은 흡착 엔탈피와 같다고 할 수 있다. 다음 표 1에서 압력 (MPa)은 온도 (K)의 함수로 주어졌다.

LaNi₅H₆

<i>P</i> (MPa)	2.15	0.68	0.10	0.07
<i>T</i> (K)	370	333	285	278

Mg₂NiH₄

<i>P</i> (MPa)	1.94	0.71	0.26	0.10
<i>T</i> (K)	667	625	588	555

표 1: 몇 가지 금속 수소화물들의 Van't Hoff 자료(압력 (MPa)이 온도 (K)의 함수임)
(A. Züttel, *Naturwissenschaften*, 2004)

17. 표 1 을 이용하여 LaNi₅H₆ 와 Mg₂NiH₄ 의 흡착 엔탈피를 결정하라.

자료:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

수소 기체에 대한 반데르발스 상수:

$$a = 0.2476 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-2}$$

$$b = 0.02661 \text{ L mol}^{-1}$$

표준 압력 하에서의 용융 비잠열(Specific latent heat of fusion): $\Delta_{\text{fus}}H^\circ_{\text{m}} = 58.089 \text{ kJ kg}^{-1}$

표준 압력 하에서의 기화 비잠열(Specific latent heat of vaporization): $\Delta_{\text{vap}}H^\circ_{\text{m}} = 448.69 \text{ kJ kg}^{-1}$

밀도

표준 조건에서의 수소 기체(H₂): 0.08988 g L⁻¹

액체 수소(H₂), -252.78 °C: 70.849 g L⁻¹

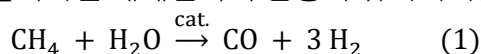
화합물	Kubas 착화합물	포름산	LaNi ₅ H ₆	Mg ₂ NiH ₄
조건	--	25 °C	300 K	550 K
<i>P</i>	1.94 g cm ⁻³	1.22 kg L ⁻¹	8620 kg m ⁻³	2643 kg m ⁻³

20°C, 1atm 의 일반적인 온도와 압력하에서의 열역학 자료

화합물	HCOOH(g)	HCOOH(l)	CO ₂ (g)	H ₂ (g)	N ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ \text{ kJ mol}^{-1}$	-378.60	-425.09	-393.51	0.00	0.00
$S_m^\circ \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	248.70	131.84	213.79	130.68	191.61

문제 6 천연가스 제산(Deacidification)과 탈황(desulfurization)

95% 의 수소기체는 천연가스를 수증기 변성(steam reforming)하여 생산된다. 이 반응은 촉매 존재하에서 약 900 °C 에서 일어나는 메테인과의 반응과 유사하다. (반응 1)



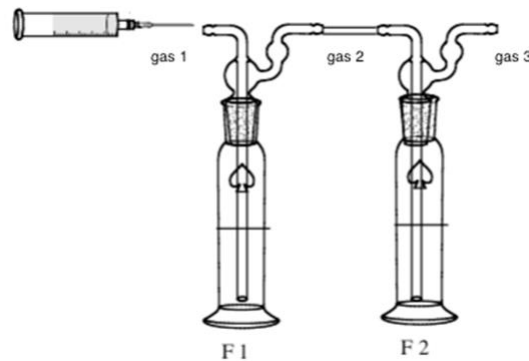
얻어진 수소기체의 35% ~ 40% 는 암모니아 합성에 사용된다. 하지만 1000 개 니켈원자에 1 개의 황원자만 있어도 니켈촉매는 활성을 잃는 독으로 작용한다. 한편 천연가스의 산성기체들 (H₂S 와 CO₂)은 배관에 손상을 줄 수 있어, 천연가스의 제산과 탈황과정이 필요하다.

천연가스의 수증기 변성

1. 알케인 C_nH_{2n+2} 의 수증기 변성의 화학반응식을 쓰시오.
2. $900\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 반응(1)의 평형상수 K° 를 계산하라.

산성기체의 제거

천연가스에서 산성기체들을 제거하는 일반적인 방법은 아민을 사용하는 것이다. 몇몇 아민용액들은 모든 산성기체들을 녹일 수 있는 반면, 어떤 것들은 H_2S 와 CO_2 의 속도론적 차이(kinetic differences)로 선택성을 가진다. 이 과정은 다음과 같이 탄화수소를 N_2 로 밀어내어 모델링 된다. 아래 실험은 그림에 주어진 장치를 이용하여 두 종류의 아민의 제산과정을 연구한다: monoethanolamine (MEA)와 methyl-diethanolamine (MDEA).



플라스크 F1 은 초기에 0.5 mol L^{-1} 아민 용액 100 mL 함유 ($n_0 = 50\text{ mmol}$: 과량).
 플라스크 F2 는 초기에 0.5 mol L^{-1} NaOH 용액 100 mL 함유 (역시 과량).

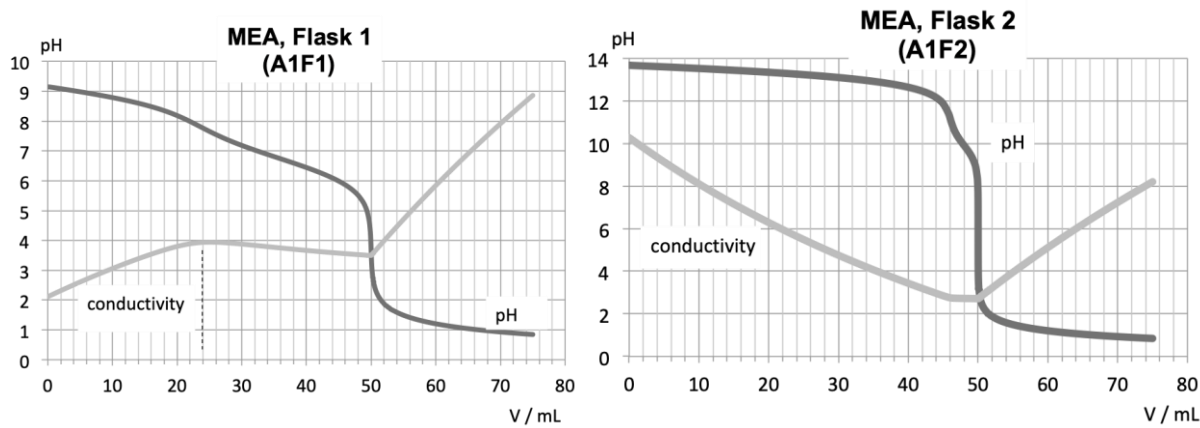
과정 1: 가스시료 (gas 1)를 N_2 를 흘려 아민용액이 있는 플라스크로 주입; 배출되는 기체 (gas 2)는 NaOH 가 있는 두 번째 플라스크에서 버블링; 최종 기체 (gas 3)은 더 이상 산성 기체가 없음.

과정 2: 각 플라스크의 액체를 HCl 용액($c_{HCl} = 1.0\text{ mol L}^{-1}$)으로 적정. 적정하는 동안 pH와 전도도를 기록하여, 각 실험에 대해 두 개의 곡선을 얻음.(아래 그림)

gas 1 시료는 CO_2 $n_1\text{ mmol}$, H_2S $n_2\text{ mmol}$, CH_3SH $n_3\text{ mmol}$ 을 함유하고 있다. 첫 번째 실험은 1 차 아민 MEA 를 가지고 수행했다; 두 번째 실험은 3 차 아민 MDEA 로 수행했다. 3. 다른 기체들과 (i) 아민 용액 (ii) NaOH 용액과의 열역학적으로 정량적인(thermodynamic quantitative, $K^\circ \gg 1$) 반응들을 적으시오.

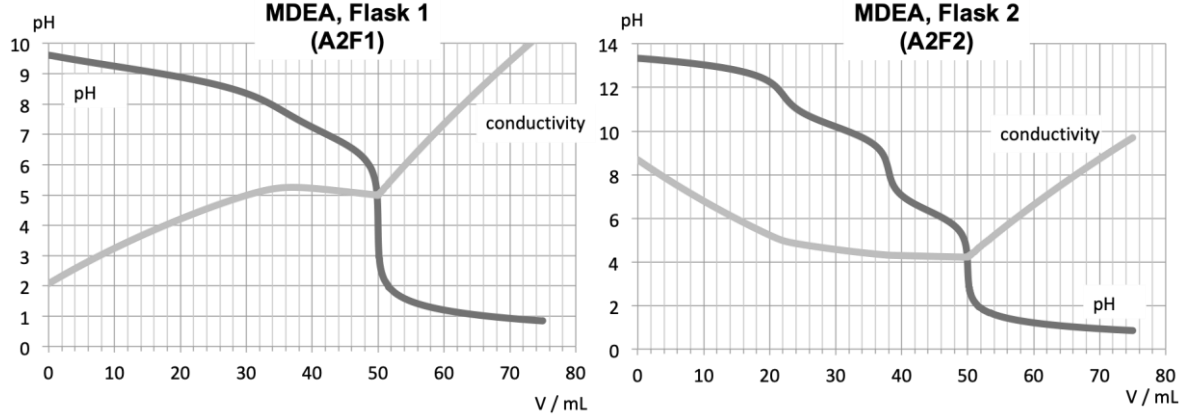
첫 실험은 MEA 와의 반응이다. 이 아민에서는 속도론적 방해가 없다.

4. 적정실험전에 플라스크 F1 에 존재한 각 화학종의 양(n_1, n_2, n_3)를 계산하라.
5. Gas 2 에는 어떤 화학종(들)이 존재하는가?
6. 곡선 A1F1 와 A1F2 를 이용하여, (i) n_3 (ii) n_1 과 n_2 사이의 관계를 구하라.



MDEA 는 산성화학종 중 오직 한 종류와만 반응하고 나머지는 속도론적으로 방해됨. 곡선 A2F1 를 이용하여 반응물질의 양을 계산하라.

7. 곡선 A2F2 를 이용하여, MDEA 가 선택적으로 반응하는 것이 CO₂ 인지 H₂S 인지 밝혀라. 남은 n₁ 과 n₂ 를 계산하라.



298 K 에서의 데이터:

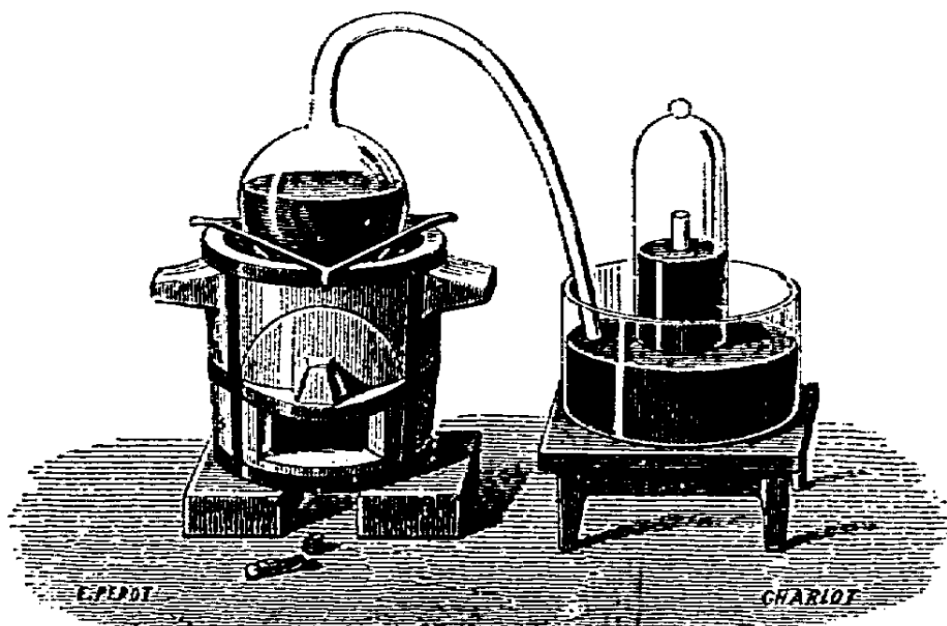
	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)	CH ₄ (g)	C ₅ H ₁₂ (l)	CO(g)	CH ₃ CH ₃ (g)	H ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	-393.5	-241.8	-74.6	-178.4	-110.5	-84.0	0.0
S_m° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	213.8	188.8	186.3	260.4	197.7	229.2	130.7

pK_a

아민: MEAH⁺/MEA; MDEAH⁺/MDEA pK_a = 9.5
 CO₂(aq) pK_{a1} = 6.4; pK_{a2} = 10.3
 H₂S pK_{a1} = 7.0; pK_{a2} = 13.0
 CH₃SH pK_a = 10.3

문제 7 라부아지에의 실험

1775 년에 현대 화학의 아버지인 프랑스의 화학자 A. L. de Lavoisier 는 산소가 공기의 구성 성분의 하나임을 실험을 통해서 보였다.



라부아지에의 실험 (Bussard and Dubois, *Leçons élémentaires de chimie*, 1897)

그가 수행한 실험은 다음과 같이 요약할 수 있다.

- 먼저 수은 122 g 을 증류기에 넣었는데, 증류기 끝은 0.80 L 의 공기가 들어있는 유리 덮개 안에 들어 있고, 유리 덮개는 수은을 담은 수조에 거꾸로 놓여 있다. (위의 그림을 참조하시오.)
- 그 다음 증류기를 가열해 며칠동안 계속 수은을 끓였다.
- 이를 후에, 수은의 표면이 붉은 색 입자들로 덮이기 시작했다.
- 12 일 후에, 입자층의 두께가 더 이상 증가하지 않은 것으로 보였기 때문에 수은의 소성(산소나 공기 중에서 고온으로 가열하는 것: 역자 주)이 끝난 것으로 보였고, 가열을 중지했다.
- 냉각 후에, 다음 사항들이 관측됐다.
 - 유리 덮개에는 “공기”가 0.66 L 만 남아있었다.
 - 남아 있는 이 “공기”는 양초를 끄거나 쥐를 죽일 수 있었다.
 - 붉은 입자 2.3 g 이 생성되었다. 그는 이것을 “수은 녹”이라고 불렀다.

아래의 표는 298 K 에서 몇몇 수은 기반 화합물과 산소의 열역학적 자료를 보여준다.

화합물	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S_m° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
HgO(s) (붉은 색)	-90	70
HgO(s) (노란 색)	-87	70
Hg ₂ O(s)	-90	
Hg(l)		75
Hg(g)	60	175
O ₂ (g)		200

1. 산화 제 1 수은 Hg₂O 의 표준 몰 엔트로피 S_m° 은 실험적으로 결정된 적이 없다. 실제에 가장 가까운 것 같은 값을 고르시오.

- $0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $100 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $200 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $300 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

2. HgO(s) 와 $\text{Hg}_2\text{O(s)}$ 의 생성 반응식을 적으시오.
3. 액체 상태의 수은만 반응하며, 노란 색 혹은 붉은 색의 HgO 가 생성될 수 있는 것으로 추정된다. 1에서 고른 값을 이용해서, a) 붉은 HgO , b) 노란 HgO , c) Hg_2O 의 298 K에서 평형 상수 K° 를 계산하시오.

붉은 형태와 노란 형태의 산화 수은(II)는 특히, 표준 퍼텐셜이 매우 비슷하고 자기화율이 거의 같다. 하지만, 노란 형태는 붉은 형태보다 큰 구조적 결함을 가지고 있다. 붉은 산화 수은은 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 를 천천히 열분해하여 얻을 수 있는 반면, 노란 산화물은 알칼리성 매질에서 수용성 수은(II) 이온을 침전시켜 얻을 수 있다.

4. 이 과정들의 화학식을 적으시오.

가열을 사용하고 수용성 매질이 없다는 점 때문에 라부아지에의 실험은 열분해와 비슷하고, 그래서 붉은 산화물이 생겼을 수 있다. 다음에서는 이 붉은 산화물만 반응의 생성물로 고려할 것이다.

5. 라부아지에의 반응의 마지막 상태에서 각 화학종의 이론적 양을 계산하시오.
6. 마지막 상태에서 산화 수은(II)의 이론적 질량을 계산하시오.
7. 라부아지에가 얻은 질량과의 차이에 대한 설명을 하나 고르시오.
 - HgO_x ($x > 1$) 유형의 다른 산화물이 생겼다.
 - 수율이 최대가 아니다.
 - 라부아지에는 $T < 25^\circ\text{C}$ 에서 부피를 측정했다.
 - 수은 녹에는 질화물 Hg_xN_y 도 들어있다.

문제 8 어떤 와인이지? 블라인드 맛보기 도전

포도주스의 발효는 와인생산의 핵심과정이다. 이 생화학적과정에서 포도에 농축되었던 당들이 에탄올로 전환된다. 자연에 존재하는 미생물이 특히 과일의 표면에서 이 과정을 일으킨다. 미생물이 전환시키는 당 중 글루코즈(포도당, glucose)가 있다. 이후의 문제에서 미생물의 작용은 고려하지 않는다.

1. 고체 글루코즈($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$)가 액체 에탄올($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}(\text{l})$)과 기체 이산화탄소로 전환되는 균형잡힌 화학반응식을 쓰시오. 이 반응에 산소기체(dioxygen)가 필요한가? (Yes/No)
2. 298 K에서 이 반응에 대한 표준엔탈피, 표준엔트로피, 표준깁스자유에너지를 계산하라. 이 반응에서 열이 발생하는가? (Yes/No)

글루코즈를 이산화탄소와 물로 변환하는 과정을 세포호흡이라고 부른다.

3. 글루코스를 이산화탄소와 물로 변환하는 과정에 대한 균형잡힌 화학반응식을 쓰시오. 이 반응에 산소기체(dioxygen)가 필요한가? (**Yes/No**)

에탄올의 농도는 와인별로 크게 차이가 난다. “Kabinett”라는 독일산 리스링 와인은 에탄올 7-8% vol 만 있는 반면, 프랑스의 Rhone Valley 라는 지방의 Châteauneuf du Pape 와인의 에탄올은 보통 약 14% vol 이다. (“% vol”은 298 K 에서 와인에 함유된 에탄올의 부피와 와인의 총부피의 비율에 100 을 곱한 알코올의 부피 퍼센트 농도이다.) 그래서 발효과정에서 에탄올의 농도를 조절하는 것이 매우 중요하다. 와인의 에탄올 농도를 측정하기 위해 다음의 과정이 사용되었다: 와인 X 를 증류수로 50 배 묕힌다. 와인 수용액을 황산(0.1 mol L^{-1})과 이크로뮴산 포타슘(potassium dichromate, $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)을 함유한 수용액 100 mL 에 방울방울 떨어뜨린다. 당량점의 부피 V_e 는 15 mL 이다.

4. 이크로뮴산 음이온이 에탄올을 산화시키는 균형잡힌 화학반응식을 쓰시오.
5. 이 반응의 평형상수를 계산하라. 와인의 에탄올 농도를 측정하는데 사용이 가능한가? (**Yes/No**)
6. 적정이 시작되기 전 이크로뮴산 포타슘과 황산함유 용액의 pH 를 계산하라. 여기서 황산은 강한 일양성자산으로 작용한다.
7. 당량점에서 이크로뮴산 포타슘과 황산함유 용액의 pH 를 계산하라. (황산은 여전히 강한 일양성자산으로 생각하라) 용액의 pH 변화를 이용하여 당량점을 구할 수 있는가? (**Yes/No**)
8. 와인 X 에서 에탄올 농도(% vol)를 계산하라. 이 와인은 독일산 리스링와인인가 Châteauneuf du Pape 와인인가?

데이터:

열역학적 데이터 (298 K):

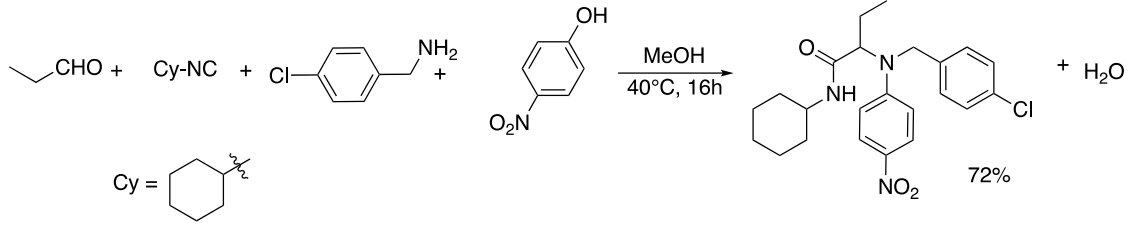
	CO ₂ (g)	Glucose(s)	Ethanol(l)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	-393.5	-1274	-277.0
S°_m (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	213.6	212.1	160.7

	Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	CH ₃ COOH/CH ₃ CH ₂ OH
E° (V)	1.33	0.19

293 K 에서 에탄올 밀도: 0.79 g cm^{-3}

문제 9 나이트로페놀(Nitrophenols): 합성과 물리적 특성

다성분(multicomponent) 반응이란 3 개 이상의 반응물이 반응하여 모든 반응물이 포함된 생성물을 형성하는 반응을 뜻한다. 한 예로 Ugi-Smiles 커플링 반응은 2005년 프랑스의 2인조 L. El-Kaim 과 L. Grimaud 에 의해 연구된 반응이다. 이 커플링 반응은 지난 10년 동안 여러 가지 후-응축(post-condensation) 과정을 이용한 다양한 헤테로 고리 화합물을 합성하는데 사용되었다. 이 반응에는 알데하이드, 아민, 아이소시아나화물 및 나이트로페놀과 같은 활성화된 페놀 등이 포함된다.

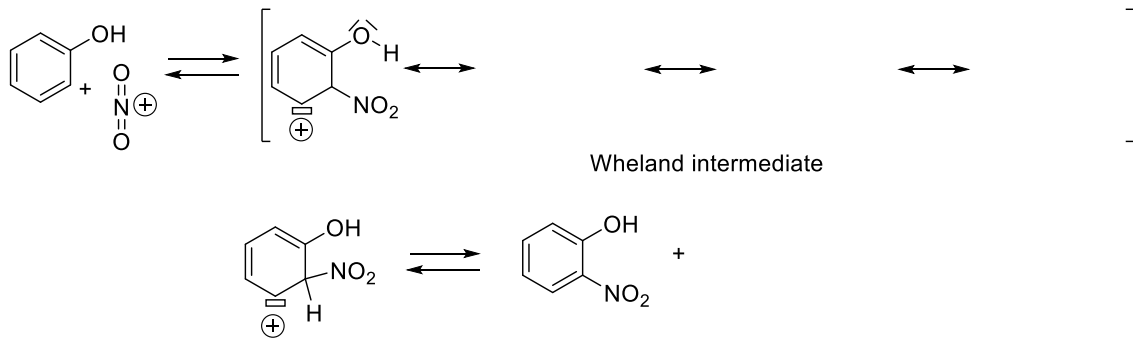


이 문제에서 나이트로페놀의 합성 과정에 대해 알아보고 4-나이트로페놀의 몇 가지 물리적 특성에 대해 공부하고자 한다.

나이트로페놀 합성

50.0 mL 의 증류수가 담긴 삼구 반응 플라스크(three-neck reaction flask)에 질산화 소듐(20.0 g, 235 mmol)을 녹인다. 얼음 조(ice bath)에 용액을 냉각시킨 후, 진한 황산(H_2SO_4 , 14.5 mL)을 조금씩 첨가한다. 격렬히 교반하면서 페놀(5.00 mL 의 증류수에 12.5 g, 133 mmol) 용액을 천천히 첨가한다. 온도를 20°C 미만으로 유지하면서 용액을 2 시간 동안 교반한다. 이어서 액체를 증류시켜 첫 번째 노란색 화합물인 2-나이트로페놀을 얻는다(46.5 mmol). 증류 플라스크 내 잔류물을 냉각시키고 수산화 소듐(NaOH) 2.00 mol L^{-1} 용액을 사용하여 pH 를 8-9 로 맞추고 숯 (2.00 g)을 첨가한다. 그런 다음, 혼합물을 5 분간 환류(reflux)하고 즉시 여과한다. 30 mL 의 물을 증발시킨 후, 농축된 혼합물을 얼음 조에서 냉각시킨다. 이어서 얻어진 결정을 50.0 mL 의 염산(HCl , 3.7%)으로 녹인 후 가열하고 거른다. 그런 다음 4-나이트로페놀을 얻는다(20.0 mmol).

1. 나이트로늄 이온(NO_2^+)에서 출발하는 2-나이트로페놀 생성에 관한 부분적인 과정이 아래 제시되어 있다. 비어 있는 중간체와 생성물을 그려라.



2. 수율이 낮은 이유를 설명할 수 있는 2-나이트로페놀과 4-나이트로페놀 이외의 2 종 이상의 생성물을 제시하라.

2-나이트로페놀과 4-나이트로페놀에 대해 $^1\text{H NMR}$, 녹는점, 끓는점 및 용해도 등 다양한 특성 분석을 수행하였다. 그 결과를 **A** 와 **B** 로 표시하였다.

A 와 B 의 $^1\text{H NMR}$:

A (δ , CDCl_3 용매 하에서 ppm): 10.6 (large s, 1H), 8.1 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 1H), 7.6 (dd, $J = 8.5, 8.4 \text{ Hz}$, 1H), 7.2 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 1H), 7.0 (dd, $J = 8.5, 8.4 \text{ Hz}$, 1H)

B (δ , DMSO- d_6 용매 하에서 ppm): 11.1 (large s, 1H), 8.1 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 7.0 (d, J = 9.1 Hz, 2H)

특성	m.p.	b.p.	물에서의 용해도(298K)
A	44 °C	214 °C	2 g L ⁻¹
B	113-115 °C	--	15 g L ⁻¹

3. NMR 자료를 사용하여 **A** 와 **B** 에 해당하는 생성물(2-나이트로페놀 또는 4-나이트로페놀)을 결정하라. 답을 정하기 위해 생성물의 NMR 화학적 이동(chemical shifts)을 해석하라.
4. **B** 와 물(H₂O) 사이의 어떤 상호작용(들)이 **A** 와 비교하여 더 높은 용해도를 갖는 이유를 설명할 수 있는지 정답을 선택하라.

- 분자 간 수소 결합
- 분자 내 수소 결합
- 정전기적 상호작용
- 반데르발스 상호작용
- 공유 결합

A 와 **B** 의 순도(purity)를 확인하기 위해, 실리카 재질의 박막 크로마토그래피(TLC)를 수행하였다. 전개액으로 펜테인/다이에틸 에터(부피 기준 7:3) 혼합 용액을 사용하였다. 자외선을 사용하여 TLC 를 가시화 한 후, 두 지점 (0.4 및 0.9)에 대한 머무름 계수(retention factor)를 계산하였다.

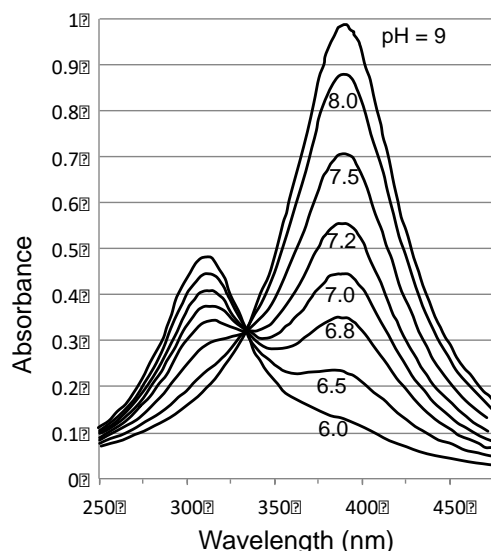
5. 올바른 문장(들)을 선택하라.

TLC 에서 **A** 는 **B** 에 비해 낮은 높은 머무름 계수(R_f)를 갖는다. 그 이유는:

- A** 가 실리카와 분자 간 수소 결합을 형성하기 때문이다.
- A** 가 분자 내 수소 결합을 형성하기 때문이다.
- B** 가 실리카와 분자 간 수소 결합을 형성하기 때문이다.
- B** 가 분자 내 수소 결합을 형성하기 때문이다.

4-나이트로페놀의 특성 분석

흡광도. 아래 그림에 다양한 pH 에서의 흡광도(A) 대 파장에 대한 그래프가 나타나 있다. 450 nm 이상의 흡광도는 무시하라. 흡광도의 두 최대값은 각각 310 nm 와 390 nm 이다.



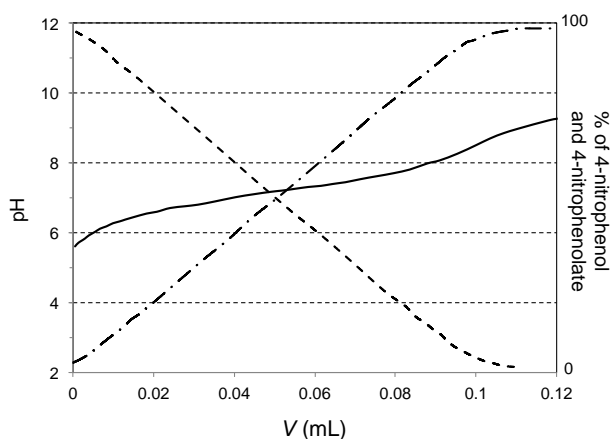
6. 중성 수용액에서 4-나이트로페놀 용액의 색깔은 어느 것인지 정답을 선택하라.

- Blue Green Pink Purple Red Yellow

7. 알맞은 설명을 선택하라.

- 4-나이트로페놀은 공쥬게이션 효과가 더 중요하기 때문에 공쥬게이트화 염기(conjugated base)보다 흡수 파장이 길다.
- 4-나이트로페놀은 공쥬게이션 효과가 덜 중요하기 때문에 공쥬게이트화 염기(conjugated base)보다 흡수 파장이 길다.
- 4-나이트로페놀은 공쥬게이션 효과가 더 중요하기 때문에 공쥬게이트화 염기(conjugated base)보다 흡수 파장이 짧다.
- 4-나이트로페놀은 공쥬게이션 효과가 덜 중요하기 때문에 공쥬게이트화 염기(conjugated base)보다 흡수 파장이 짧다.

pKa 결정. $c = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 의 4-나이트로페놀 10 mL 용액을 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 수산화소듐(NaOH) 용액으로 적정한다. 가해진 NaOH 용액의 부피에 따른 pH 변화가 아래 그림에 나타나있다. 점선으로 표시된 곡선은 4-나이트로페놀 및 4-나이트로페놀레이트(4-nitrophenolate) 음이온의 분율을 각각 나타내며 오른쪽 축에 백분율로 표시되어 있다. pH는 실선(왼쪽의 눈금)으로 표시되어 있다.



8. 4-나이트로페놀과 4-나이트로페놀레이트 음이온에 해당하는 곡선을 각각 표기하라.
9. 4-나이트로페놀의 pK_a 값을 예측하라.

이론적인 곡선에 따르면 pH 변화가 적을 것으로 예상되어 실제 실험으로 적정자료를 분석하기 어렵다.

10. 4-나이트로페놀 적정에 사용할 수 있는 적절한 대체 방법(들)을 선택하라.

- UV-Visible 분광학
- 전위차법(Potentiometry)
- NMR
- 전도도(Conductivity)

문제 10 프랑스 돌 꽃

탁비석(Laumontite)은 A 와 B 가 산화물이며 화학식 $(CaO)_x(A)_y(B)_z \cdot yH_2O$ 을 갖는 수화된 칼슘 알루미늄실리케이트 (hydrated calcium aluminosilicate)인 천연 제올라이트(zeolite)이다. 건조한 공기 조건에서는 탈수되어 쉽게 부서진다. 이런 특성 때문에 처음에는 ‘zéolithe efflorescente(돌 꽃)’이라고도 불렀다. 이후 이 광물은 1785 년 프랑스 광물학자 F. Gillet de Laumont 의 이름을 따서 Laumontite(탁비석)로 명명되었다.



Laumontite from Espira-de-l'Agly deposit, France (© Christian Berbain)

탁비석은 $a = 1.49 \text{ nm}$, $b = 1.37 \text{ nm}$, $c = 0.76 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 112^\circ$, $Z = 4$ 의 단사정계(monoclinic) 구조로 결정화된다. 탁비석의 밀도는 $\rho = 2.17 \text{ g cm}^{-3}$ 이다. 건조 공기로 가열한 후에, 질량의 15.3%를 잃어 버린 후 더 이상 질량 변화는 관찰되지 않는다.

1. 탁비석의 결정화된 물의 화학량론적 y 값을 계산하라.

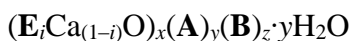
힌트 1: 단사정계 단위 세포의 부피는 $V = abc \times \sin \beta$ 이다.

힌트 2: 하나의 단위 세포 안의 $4(CaO)_x(A)_y(B)_z \cdot yH_2O$ 의 질량 m 은, $m = 4M/N_A$ 이며 여기서 M 은 광물의 몰질량이고, N_A 는 아보가드로의 상수이다. 또한 $m = \rho V$ 로도 표시할 수 있으며 여기서 ρ 는 밀도이고 V 는 단위 세포의 부피이다.

이 광물의 화학적 조성을 결정하기 위해 0.500 g 의 탁비석을 도가니에 넣고 2 mL 의 진한 염산을 가한 후 90°C 로 가열한다. 시료를 증류수로 씻고 120°C 에서 몇 시간 동안 건조시킨다. 불용성 잔류물을 다른 도가니로 옮긴 후($m_0 = 14.375 \text{ g}$) 900°C 에서 소성한다(calcined). 도가니와 광물 함유물의 최종 질량이 $m_1 = 14.630 \text{ g}$ 이었다. 잔류물은 염소 원자를 포함하지 않는 순수한 이성분 화합물(binary compound)이다.

2. **A** 와 **B** 의 특성과 x 와 z 값을 결정하라.

일부 탁비석 시료는 오렌지색을 띤다. 이 색은 칼슘을 부분적으로 치환하는 불순물 원소 **E** 에 의해서 나타나며 아래의 화학식을 갖는 화합물을 생성한다.



0.500 g 의 시료를 질산에 용해시키면 전과 동일한 침전물이 형성된다. 침전을 분리하여 얻은 여과액(filtrate)에 몇 방울의 NH_4SCN 을 첨가하면 밝은 붉은색으로 변한다. 침전물이 완벽히 생성될 때까지 여과액을 과량의 농축된 암모니아(NH_3) 수용액으로 중화시킨다. 침전물을 여과하여 물로 세척한 다음 1 mol L^{-1} 의 황산(H_2SO_4)으로 다시 녹인 후 과량의 아연 분말을 첨가한다. 이후 과량의 금속 아연을 여과하여 제거하고 이어 여과액을 100.0 mL 부피 플라스크에 옮기고 증류수를 첨가하여 부피를 100.0 mL 로 맞춘다.

부피 플라스크에서 20.0 mL 의 용액 일부를 취해 적정 플라스크에 옮기고 1 mol L^{-1} H_2SO_4 에 2.00 mmol L^{-1} 농도로 녹아 있는 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 용액 5.15 mL 를 사용하여 전위차 적정(포화 칼로멜 전극 (SCE)을 기준 전극으로 사용)을 하였다.

3. 불순물 **E** 가 무엇인지 확인하라.

4. 분액 준비 과정과 적정 과정에 해당하는 반응식을 써라.

5. 불순물 **E** 의 양 (Ca 대비 mol. % 로)을 결정하라.

6. 당량점(equivalence point)에서 전극전압 $E_{e.p}$ 는 다음과 같이 표현됨을 보여라.

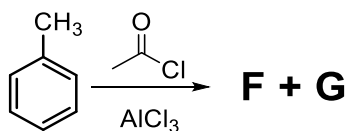
$$E_{e.p.} = \frac{1}{2} (E^\circ(\mathbf{E}^{3+}/\mathbf{E}^{2+}) + E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}))$$

7. 아래의 표를 참조하여 지시약으로 사용하기에 우수한 화합물 두 가지를 결정하라.

지시약	E° (V /SCE)	색깔	
		산화된 형태	환원된 형태
diphenylamine-4-sulfonic acid, sodium salt	0.60	blue	colorless
5,6-dimethyl,10-phenanthroline	0.73	yellow	red
3,3'-dimethoxybenzidine	0.54	red	colorless
safranin T	0.00	purple	colorless
4-ethoxychrysoidine hydrochloride	0.76	red	yellow
1,2-benzanthracene	1.00	colorless	colorless

제올라이트는 비표면적이 크며, 구조가 안정하고, 다량의 산 자리(acid site)를 가지고 있어 불균일 촉매반응(heterogeneous catalysis)의 촉매로 널리 사용된다. 또한 제올라이트는 균일한 다공성 구조로 인해 분자 체 효과(molecular sieve effect)를 나타낸다. 이 효과는 제올라이트 기공(pore) 크기와 유사한 운동 직경(kinetic diameter, 해당 분자가 장애물과 충돌할 수 있는 일반적인 길이)을 가지고 있는 반응물과 생성물이 관여하는 일부 반응에서 선택성을 증가시킨다. 탁비석의 최대 기공 직경은 $d_{\max} = 0.604 \text{ nm}$ 이다. 이와 비교하여 벤젠, 1,4-다이메틸벤젠 및 톨루엔의 운동 직경은 0.585 nm 이고 1,2-다이메틸벤젠의 운동 직경은 $d = 0.680 \text{ nm}$ 이다.

아래와 같은 반응을 고려해 보자:



8. 두 가지 주생성물 **F** 와 **G** 를 그려라.
9. 이 반응에 탁비석이 촉매로 사용될 수 있다. 이 광물의 기공 시스템에 의해 주로 생성될 생성물을 결정하라.

T = 298 K 에서의 자료:

$$E^{\circ}(\mathbf{E}^{3+}/\mathbf{E}^{2+}) = 0.53 \text{ V /SCE}$$

$$E^{\circ}(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0.56 \text{ V /SCE}$$

$$E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -1.00 \text{ V /SCE}$$

$$E^{\circ}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.09 \text{ V /SCE}$$

$$E(\text{SCE}) = 0.24 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Ox/Red}) (\text{V /SCE}) = E^{\circ}(\text{Ox/Red})(\text{V /SHE}) - E(\text{SCE}) (\text{V})$$

문제 11 승자의 광물

녹연석(pyromorphite, 그리스어 *pyro* - 불 및 *morpho* - 형태에서 유래)은 화학식이 $A_5(PO_4)_3B$ 인 광물이다. 이 광물은 용융된 후 재결정되는 독특한 특성을 따서 명명되었다. 이러한 특성 때문에 때로는 *승자의 광물(mineral of winners)*이라고도 불린다. 프랑스에서는 중부 지역에 이 광물이 매장되어 있다.

녹연석은 $a = b = 0.999 \text{ nm}$, $c = 0.733 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$, $Z = 2$ 의 육방정계(hexagonal) 구조로 결정화된다. 녹연석의 밀도는 $\rho = 7.111 \text{ g cm}^{-3}$ 이다.

1.000 g의 녹연석을 진한 질산에 완전히 용해시킨 후, 용액을 수산화 칼륨으로 $\text{pH} \approx 5$ 까지 중화시킨다. 1.224 g의 KI를 첨가하여 1.700 g의 밝은 노란색 침전물을 얻었다.



Pyromorphite from Chaillac Mine, Centre, France (© Didier Descouens)

1. 녹연석의 화학식을 결정하라.

힌트 1: 육방정계 단위 세포의 부피는 $V = abc \times \sin \beta$ 이다.

힌트 2: 하나의 단위 세포 안의 $2 A_5(PO_4)_3B$ 의 질량 m 은, $m = 2M/N_A$ 이며 여기서 M 은 광물의 몰질량이고, N_A 는 아보가드로의 상수이다. 또한 $m = \rho V$ 로도 표시할 수 있으며 여기서 ρ 는 밀도이고 V 는 단위 세포의 부피이다.

2. 과량의 KI를 첨가할 때 일어날 수 있는 반응에 대한 화학 반응식을 써라.

어떤 경우 **A**가 상당한 비율로 불순물 **C**로 치환된다. **A**의 원자 질량은 **C**의 원자 질량에 비해 3.98 배 크다. 불순물의 양을 결정하기 위해, 1.00 g의 광물을 HNO_3 에 용해시켰다. Na_2SO_4 를 녹인 용액에 첨가한 후 백색 침전물이 형성되었다. 침전물을 여과한 후 여과액을 암모니아 (NH_3) 수용액에 첨가하였다. 그런 다음 $\text{C}(\text{OH})_n$ 을 분리하여 황산(H_2SO_4) 용액에 용해시켰다. $\text{C}(+n)$ 을 적정하기 위해, 이 불순물은 $\text{C}(+m)$ 으로 미리 산화시켜야 한다. 이를 위해 $\text{C}(+n)$ 이 포함된 H_2SO_4 용액을 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Ag^+ 가 촉매로 사용됨) 존재 하에 가열하였다. 그 후, 용액을 100.0 mL 부피 플라스크에 옮기고 증류수를 첨가하여 부피를 100.0 mL가 되게 하였다. 이어서, 용액 10.0 mL를 취해 적정 플라스크로 옮겼다. 그런 다음 $0.100 \text{ mol L}^{-1} \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 산성 용액 10.0 mL를 첨가하였다. 마지막으로 얻은 혼합물을 $9.44 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 농도의 KMnO_4 수용액 15.0 mL로 적정하였다.

3. 불순물 **C**가 무엇인지 확인하라. 본문에 언급된 각 반응에 대한 화학 반응식을 작성하라.

4. 녹연석 내의 **C**의 비율(w. %)을 계산하라.

5. 298 K에서 과망간산 이온 1 당량에 대한 적정 반응의 평형 상수를 계산하라.

Mn^{2+} 를 용액에 첨가하여 $\text{C}(+n)$ 의 전-산화(pre-oxidation) 반응이 완전히 진행되었는지 알 수 있다.

6. $C(+n)$ 전-산화 반응의 완결성을 알 수 있는 화학 반응식을 써라. 반응의 완결성을 알 수 있는 화학종에 밑줄을 그어라.
7. 산화-환원 적정에서 $FeSO_4$ 대신 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 가 자주 사용되는 이유는 무엇인가? 정답을 선택하라.
- $FeSO_4$ 가 불안정하여 공기 중 산소와 반응하여 쉽게 산화되기 때문
 - $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 가 $FeSO_4$ 보다 더 잘 녹기 때문
 - $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 가 $FeSO_4$ 보다 더 싼 시약이기 때문

298 K 에서의 자료:

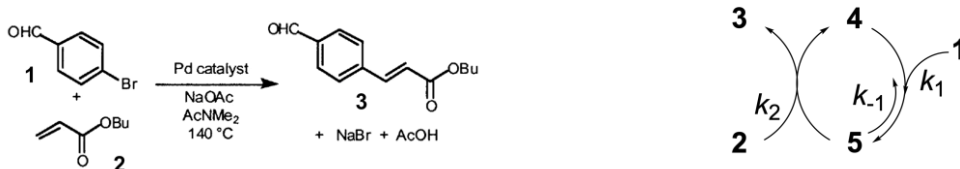
$$E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.51 \text{ V /SHE}$$

$$E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 \text{ V /SHE}$$

$$E^\circ(C(+m)/C(+n)) = 1.33 \text{ V /SHE}$$

문제 12 반응 진행 속도론

다단계 유기 반응을 속도론적으로 연구하는 것은 기초 메커니즘 연구에 매우 중요할 뿐만 아니라, 유기 합성의 실제 응용에도 필요하다. 반응 진행 속도론적 분석은 반응을 연속적으로 관측해서 얻은 많은 자료 세트를 활용하는 방법인데, 요즘엔 그런 자료를 손쉽게 얻어낼 수 있다. 아래의 그림은 팔라듐 착물에 의한 Heck 변환을 전형적 촉매 순환 과정의 연속적인 단계와 함께 보여주고 있는데, 여기서 기질 **1** 이 촉매 **4** 와 반응해서 중간체 **5** 를 만든다 (속도 상수 k_1). 그 역반응에는 속도 상수 k_{-1} 이 관련되어 있다. 이 중간체가 두번째 기질 **2** 와 계속 반응해서 생성물 **3** 을 만들어 내고 촉매 **4** 를 재생한다 (속도 상수 k_2). 팔라듐 착물 **4** 와 **5** 의 정확한 특징은 알려져 있지 않다.



- 반응의 속도 r 을 **2** 와 **5** 의 순간 농도 (각각 [2]와 [5])와 속도 상수 k_2 의 함수로 표현하시오.
- 촉매의 총 농도 $[4]_{tot}$ 를 [4]와 [5]의 함수로 표현하시오.
- 중간체 **5** 가 정류 상태 영역에 있다고 가정하고, 반응의 속도 r 이 다음과 같이 나타남을 보이시오.

$$r = \frac{k_1 k_2 [1][2][4]_{tot}}{k_{-1} + k_1 [1] + k_2 [2]}$$

[“excess”]라고 부르는 매개 변수를 정의해보자. 이것은 두 기질의 초기 농도의 차이와 같다.

$$[\text{“excess”}] = [2]_0 - [1]_0$$

여기서 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$[2] = [2]_0 - [1]_0 + [1] = [\text{“초과”}] + [1]$$

4. 반응 속도가 다음과 같이 나타남을 **보이시오**.

$$r = a \frac{[\text{“excess”}][1] + [1]^2}{1 + b[1]} [4]_{\text{tot}}$$

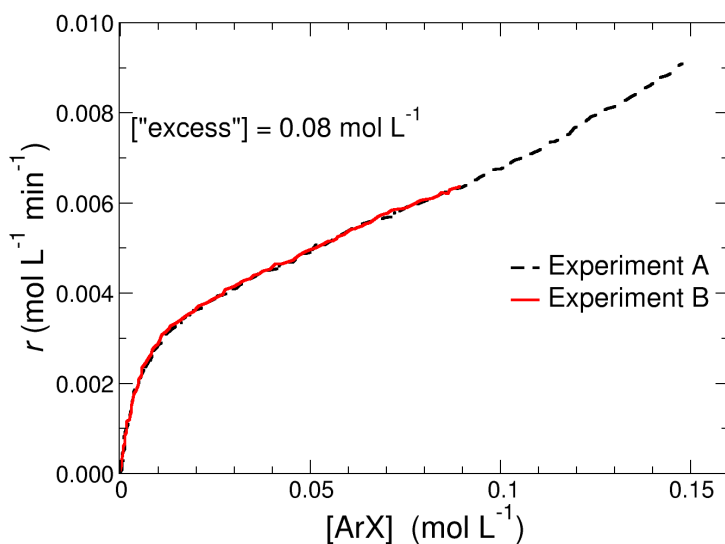
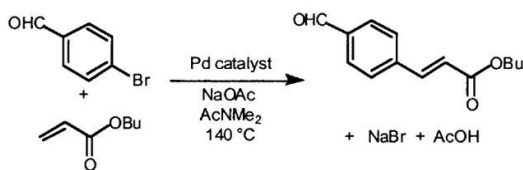
여기서 $a = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 [\text{“excess”}]}$ 이고 $b = \frac{k_1 + k_2}{k_{-1} + k_2 [\text{“excess”}]}$ 이다.

주어진 조건에서 $[4]_{\text{tot}}$ 와 $[\text{“excess”}]$ 값은 일정하고, 따라서 $[1]$ 이 유일한 변수로 남는다. 그러므로, 반응의 속도 r 과 반응물의 순간 농도 $[1]$ 사이에는 직접적인 관련이 있고, $[1]$ 은 흡광도 측정 등을 통해 알아낼 수 있다.

사용 가능한 방법 중 하나는 반응 열계량법이다. 온도를 조절해서 일정하게 유지하면서, 반응기를 출입하는 열을 시간에 따라 측정한다. $1 + 2 \rightarrow 3$ 의 한 가지 변환만 반응기에서 일어난다고 가정하자.

5. 주어진 시간 t 에서 dt 시간동안 구한 열 흐름 $dq(t)$, 반응기의 부피 V , 반응 엔탈피 $\Delta_r H$ 와 속도 r 사이의 관계를 **표현하시오**.

이들 서로 다른 실험 방법들의 결과를 결합하면, 속도 r 이 1 의 농도의 함수로 나타나는 반응 진행 분석 그래프를 만들 수 있다. 아래의 그림은 Heck 반응의 속도 r 과 기질 ArX 의 농도의 관계에 대한 실험 결과를 보여주고 있다. 총 촉매 농도와 $[\text{“excess”}]$ 값은 같고, 두 가지 다른 초기 조건에 대해 고려하였다.



Experiment A: $[\text{ArX}]_0 = 0.16 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{알켄}]_0 = 0.24 \text{ mol L}^{-1}$

Experiment B: $[\text{ArX}]_0 = 0.12 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{알켄}]_0 = 0.20 \text{ mol L}^{-1}$

6. 그림 상에서 같은 농도 $[\text{ArX}]$ 에 대해, 어느 실험에서 생성물이 더 많이 생기는가?
(Experiment A / Experiment B)

7. 그림 상에서 같은 농도 $[ArX]$ 에 대해, 촉매가 더 많은 전환을 수행한 반응은 무엇인가?
(**Experiment A / Experiment B**)

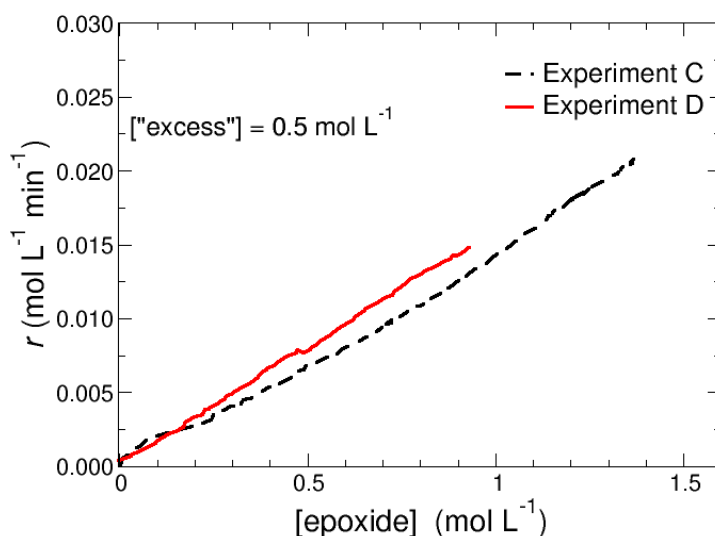
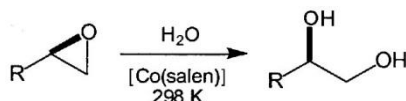
다음의 문제에서 옳은 답을 고르시오. (**True / False**).

8. 생성물에 의한 억제 는 생성물이 더 많이 생기는 반응의 속도를 더 줄어 들게 할 것이다. (**True / False**)

9. 촉매의 비활성화는 촉매가 더 많은 전환을 수행한 반응의 속도를 줄어 들게 할 것이다. (**True / False**)

10. 촉매의 비활성화도 생성물에 의한 억제도 제시된 Heck 반응의 요인이 아니다. (**True / False**)

코발트 촉매를 사용한 에폭사이드 고리 열림 반응에서 반응 진행 속도론적 분석을 한 실험 결과를 아래에 보여주고 있다. 이 반응에서는 이야기가 달라진다. 주어진 에폭사이드 농도에 대해, Experiment C (초기 농도가 높다)보다 실험 D(초기 농도가 낮다)에서 약간 속도가 빠른 것이 관측되었다. 이 결과를 보면 생성물에 의한 억제 혹은 촉매의 비활성화가 반응에 영향을 끼친다고 생각할 수 있다.



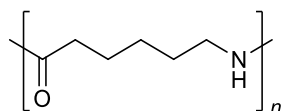
Experiment C: $[epoxide]_0 = 1.5 \text{ mol L}^{-1}$ and $[H_2O]_0 = 2.0 \text{ mol L}^{-1}$
Experiment D: $[epoxide]_0 = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ and $[H_2O]_0 = 1.5 \text{ mol L}^{-1}$

새로운 실험 Experiment E 를 수행한다고 생각해 보자. Experiment D 와 초기 조건은 같지만, 시작할 때부터 반응의 생성물을 조금 집어넣었다.

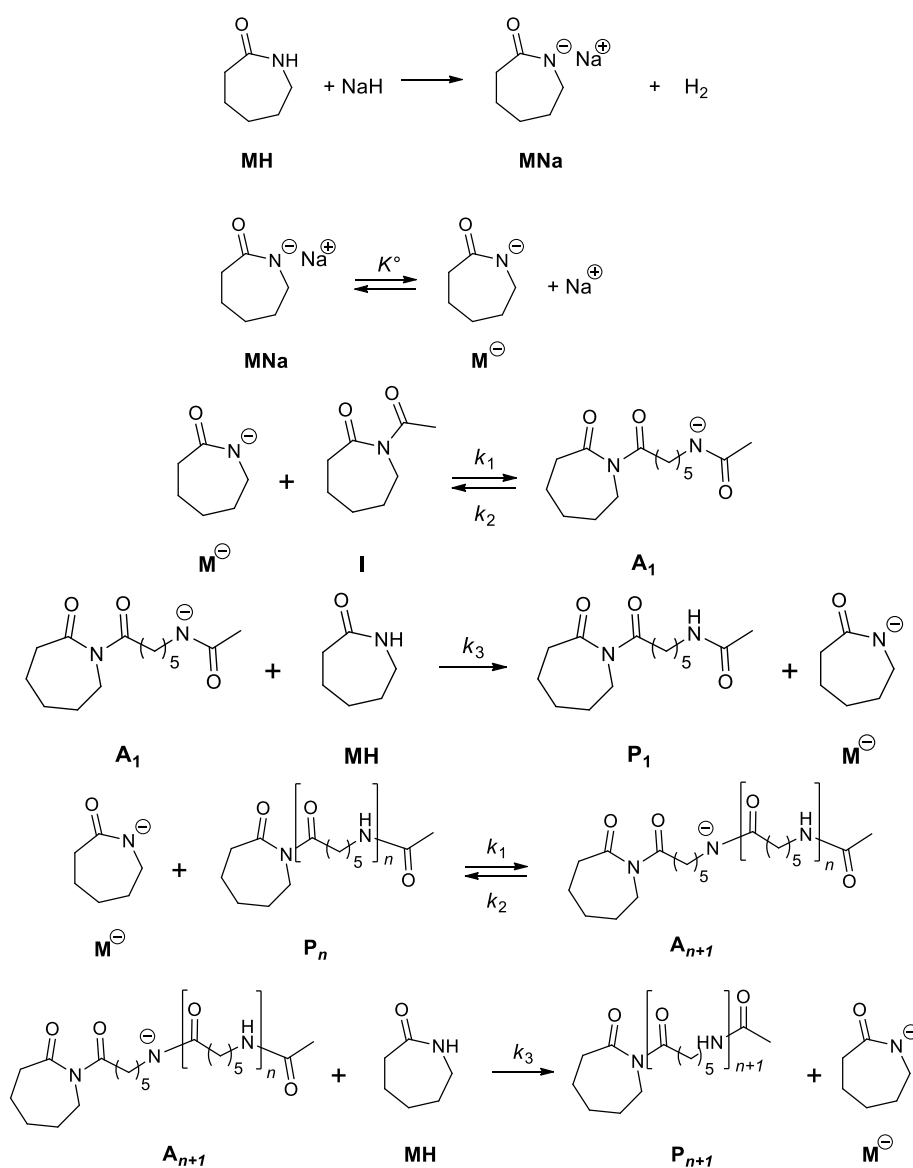
11. 반응 진행 속도론적 분석에서 얻은 곡선이 Experiment D 에서 관측된 것과 같다면, 촉매의 비활성화는 위 그림에서 보여주는 거동의 원인이 되는 요인이다. (**True / False**)

문제 13 나일론 6

나일론 6은 합성 선형 폴리아미드이다. 아래 그림에 보여주는 것처럼, 이것의 반복 단위에는 여섯 개의 탄소원자가 들어있다. 이 고분자는 IG Farben 의 P. Schlack 이 처음으로 합성했다. 대부분의 나일론 6 고분자는 반결정질(semi-crystalline)인 경향이 있고, 섬유질 가닥(실)의 형태로 생산된다. 나일론은 열적 화학적 내구성이 좋은 질긴 물질이다.



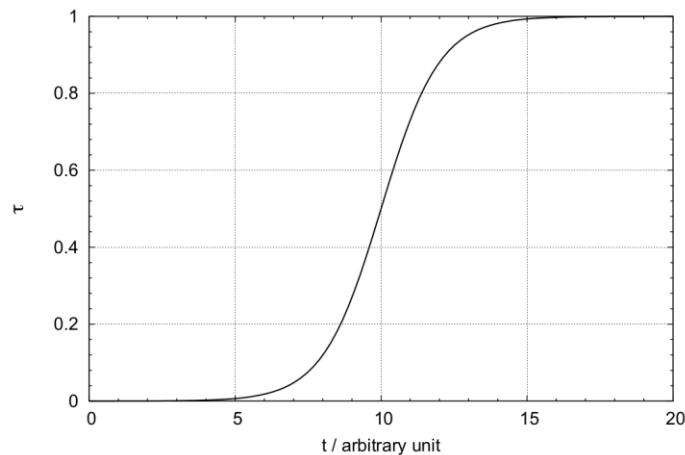
나일론 6은 ϵ -카프로락탐(ϵ -caprolactam)으로부터 촉매화 음이온 고리 열림 고분자화를 통해 만들 수 있다. **I**라고 불리는 아크릴화 락탐(acylated lactam)으로 이 고분자화 반응 속도를 빠르게 할 수 있다. 이 반응에 대해 제시된 메커니즘 중 하나가 아래에 나와 있다.



첫 산-염기 반응은 다음 연구에서는 고려하지 않는다. 그리고 위에 제시한 반응들 이외에 다른 반응은 일어나지 않는다고 가정한다.

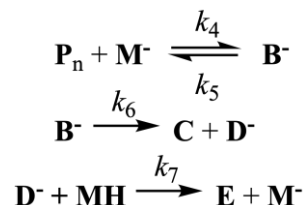
1. 다음 농도들 사이의 관계를 결정하십시오: $[I]_0$ (**I**의 초기 농도), $[I]$, $\sum_{i=1}^n [A_i]$, $\sum_{i=1}^n [P_i]$.
2. 모든 **A_n** 중간체에 정류 상태 근사법을 적용하십시오.
3. 단위체 **MH**가 사라지는 속도를 반응물 농도 $[I]_0$, $[MNa]$, $[MH]$, k_i , K° 의 함수로 유도하십시오.
4. 단위체 **MH**에 대한 부분 차수는 속도 결정 단계에 따라서 0이나 1이 됨을 보이고, 소모된 초기 단량체 농도의 분율을 나타내는 변환 τ 를 나타내시오.
5. 앞의 문제에서 본 두 극한 경우에서, 시간에 따른 단위체 **MH**의 변환 곡선을 그리시오.

Macosco 등이 얻어낸 단위체 변환 τ 대 시간 곡선은 다음과 같다.

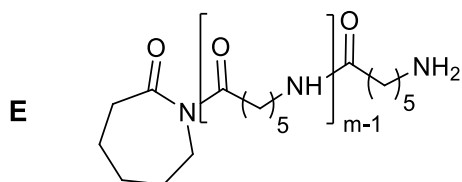


6. 단위체 변환 대 시간 곡선의 모양이 강조하는 것은 무엇인가? 옳은 답(들)을 고르시오.
 - 단위체의 억제 효과
 - 진동 반응
 - 2차 반응
 - 자체 촉매 과정
 - 촉매 반응

실험으로 얻은 속도론 자료를 설명할 수 있는 경쟁 메커니즘이 제시되었다. 이 부반응은 나일론의 고분자화 정도를 감소시킨다.



E의 화학 구조는:



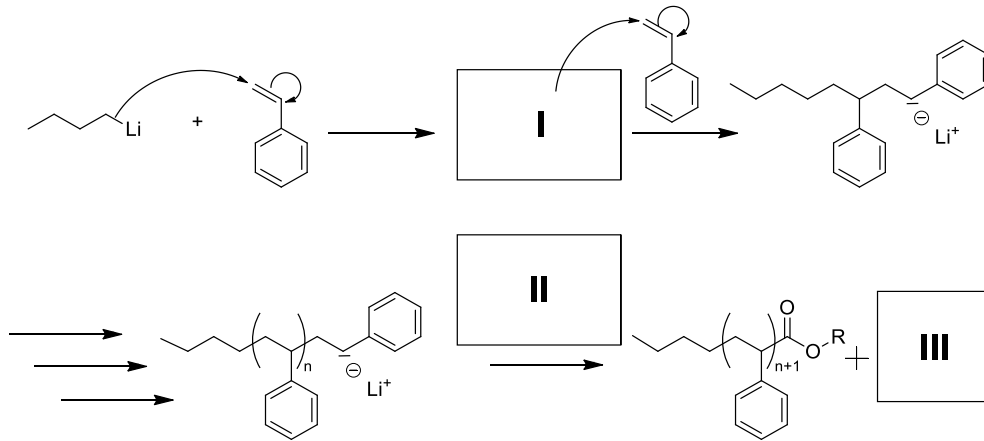
7. **B, C, D**의 가능한 구조를 그리시오.
8. 이 메커니즘만 고려하면, 단위체 **MH**가 없어지는 속도는 $[MH]([MH]_0 - [MH])$ 에 비례한다. 단위체 **MH**가 없어지는 속도를 단위체 농도 $[MH]$ 에 대하여 그리시오. 속도가 최대가 되는 단위체 농도를 구하시오.

문제 14 블록 공중합체(block copolymer)합성과 크기별 배제(size-exclusion) 크로마토그래피

고분자와 고분자 물질들은 다양한 물성을 가진다. 실제응용에서는 다양한 화학적, 열적, 기계적 성질을 동시에 가진 물질이 필요하다. 다양한 물성의 조합을 위한 한 가지 방법은 현존하는 고분자들을 블록공중합체라는 고분자로 조합하는 것이다. 이 문제에서 폴리스티렌(polystyrene)과 폴리디메틸실록세인(polydimethylsiloxane)으로 이루어진 블록공중합체를 합성하고 성질을 확인하는 과정을 공부해보자.

Polystyrene (PS) 합성

1. 중합개시제(polymerization initiator)에는 3 가지가 있다: 음이온성(anionic), 양이온성(cationic), 라디컬(free radical). 다음 중 음이온성 개시제(들)을 선택하라.
 - Benzoyl peroxide
 - Sulfuric acid
 - Azobisisobutyronitrile (AIBN)
 - n*-Butyllithium (*n*-BuLi)
2. 스티렌(styrene)이 *n*-BuLi (block I)와 존재할 때 polystyrene 합성의 중합 메커니즘을 완성하라. 종결단계(termination stage, block II)에서 에스터 (ester) 말단을 얻고 상응하는 부산물 (block III)에 사용되는 반응성 화학종의 예를 제시하라.

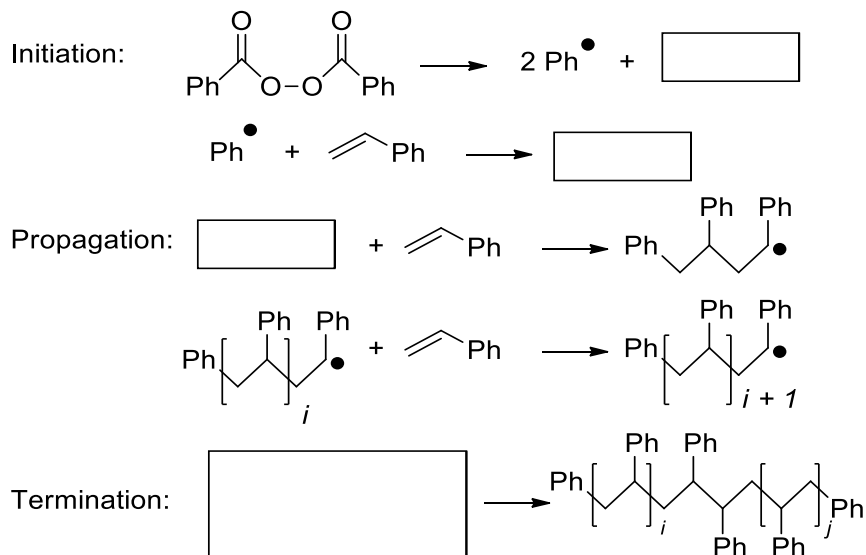


다음으로: 단위체(monomer) **M**, 개시제 **A**, 중합도 i 인 성장중인 고분자 **AM_k**. The rate constant for 증식(propagation) 속도상수 k_p 는 사슬 성장의 모든 단계에서 동일하다. k_a 는 개시단계의 속도상수이다. 개시반응은 빠르고 완전히 이루어진다고 가정한다.

- k_a 와 k_p 를 비교하라.
- 단위체 **M**이 소모되는 속도를 속도상수 k_p , 성장중인 고분자 농도 $[AM_i]$, 단위체 농도 $[M]$ 과 i 의 함수로 표기하라.

활성화학종의 농도는 일정하며 **C**로 동일하다고 생각하자.

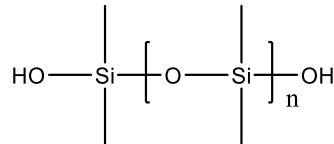
- 문제 4에서 얻은 단위체 **M**의 소모속도를 C , $[M]$, k_p 로 다시 쓰시오.
- 이 식으로부터 중합반응의 반감기 $t_{1/2}$ 를 k_p 와 C 의 함수로 유도하라.
- 스티렌 중합의 다른 합성조건을 살펴보자. 아래 주어진 메커니즘의 분자식을 완성하라.



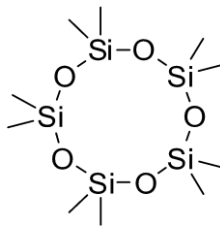
- 이 폴리스티렌 합성은 자리선택적(regioselective)인가? (**Yes/No**)

Polydimethylsiloxane (PDMS) 합성

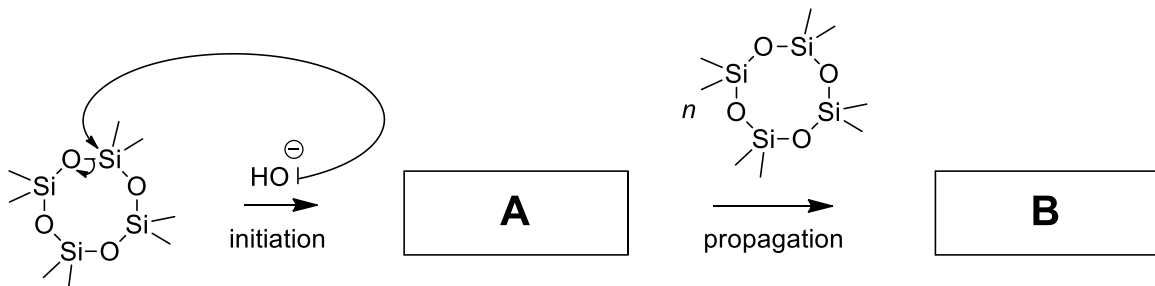
다음으로 아래 그림의 polydimethylsiloxane (PDMS, 아래 그림) 혹은 실리콘의 합성을 생각해보자. 이 고분자는 밀봉제, 접착제, 윤활제, 약, 조리도구, 방열제로 사용된다.



고리(cyclic)이고 짧은 PDMS, \mathbf{D}_n 에 대해서도 알아보자. 여기서 n 은 Si 원자의 갯수이다. 예로 \mathbf{D}_5 는 아래와 같다.



9. \mathbf{D}_4 와 수산화이온의 반응을 살펴보자. 아래 메커니즘에서 PDMS를 생성하는 **A**와 **B**의 구조를 제시하라.

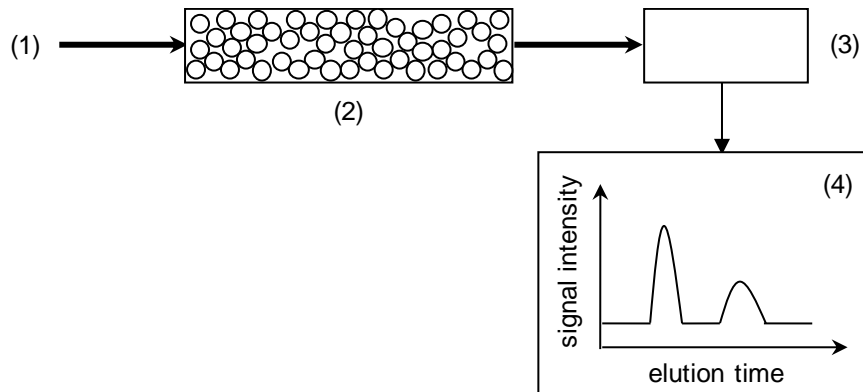


10. 이 반응동안 거대고리(macrocyclic)의 합성이 관찰되었다. 이러한 거대고리의 형성을 설명하는 메커니즘 혹은 패턴을 그리시오.
11. 전달반응(Transfer reactions)도 관찰되었다. 여기서 어떤 전달반응이 가능한지를 그리시오.

크기배제(Size-exclusion) 크로마토그래피와 블록공중합체 합성

공중합체를 크기 배제(size-exclusion) 크로마토그래피 (SEC) 혹은 젤침투 크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC)라고 불리는 방법으로 분석하였다. 이 분석법의 원리는 아래 그림과 같다: (1) 미세기공을 가진 물질로 채워진 컬럼(매우 다공성이 크면서 딱딱한 수백만개의 입자가 컬럼에 빽빽히 채워진)에 시료물질을 주입한다. (2)이 물질은 고분자들과 반응하지 않는다. 다양한 크기를 가진 분자들이 다른 속도로 컬럼에서 토출된다. 컬럼은 작은 유체역학부피(hydrodynamic volume)를 가진 분자들(예. 더 작은 크기의 분자들)을 유체역학부피가 큰 분자들보다 더 긴 시간동안 컬럼에 머물도록 한다. (3) 컬럼말단의 검출기인 굴절률 측정기나 적외선 흡수 측정기로 분자를 검출한다. (4) 하나의 화학종에 대해 측정된 신호의 크기는 검출된 분자의 농도에

비례한다. 실험 측정 곡선은 (4) 물질량(molar mass)에 따른 시료의 고분자 사슬의 질량 분율(mass fraction)을 나타낸다고 볼 수 있다. 이때 동일한 크기(monodisperse)를 가진 고분자 표준물질로 보정이 필요하다.



PDMS 는 THF 를 용매로 D_3 와 $[BuLi]_0$ 농도의 $n-BuLi$ 을 시작물질로 합성된다. 다양한 조합의 온도 및(혹은) $[BuLi]_0$ 조건에서 생성물을 얻었다. 이 과정에서 다분산 지수(polydispersity index)는 $I_p = M_w/M_n$ 로 표현된다. 이 때 M_w 는 무게평균분자량(weight average molecular weight)이고 M_n 는 수평균분자량(number average molecular weight)이다.

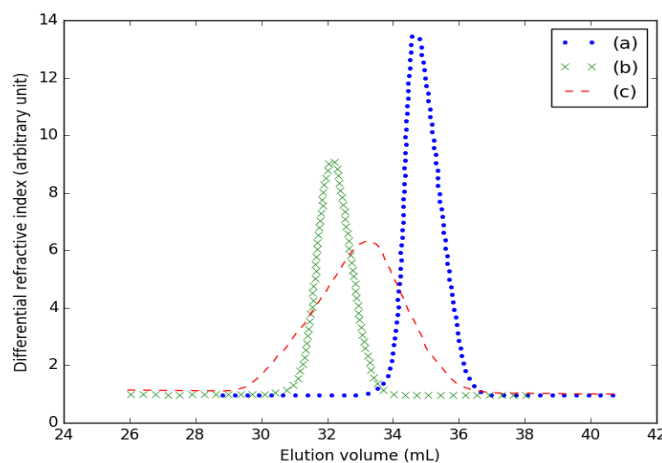
12. 다분산지수를 잘 이해하기 위해, 아래 문장의 밑줄친 부분에 “low” 혹은 “high”를 선택하여 채우시오.:

“ M_n 는 _____ 분자량의 분자들에 더 민감한 반면, M_w 는 _____ 분자량의 분자들에 더 민감하다. 따라서 더 많은 고분자 사슬의 길이가 일정한 사슬 길이를 가질 때, I_p 는 1 에 가까운 값을 가진다.”

다른 반응조건에서의 3 가지 실험을 수행하고 각각의 다분산지수 I_p 를 측정하였다. (참고문헌 V. Bellas *et al.*, *Macromolecules*, 2000)

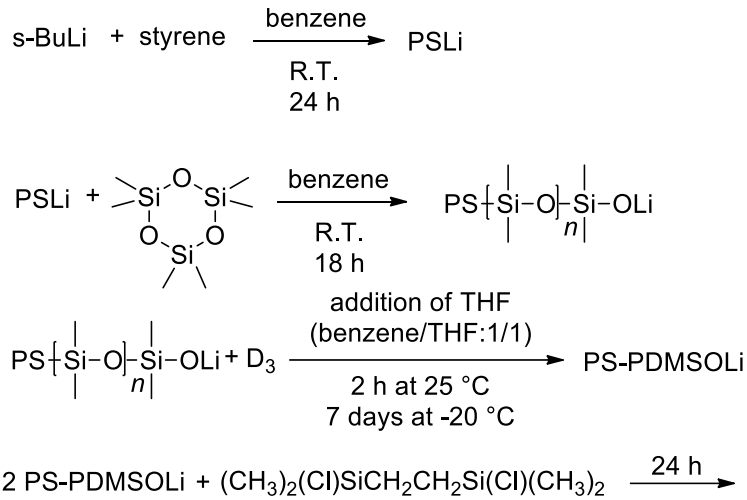
- (I) 50% 가 변환될 때까지 25 °C. SEC 분석결과 $I_p = 1.06$.
- (II) 조건 (I) 후에 -20 °C 에서 8 일동안 중합(polymerization).
- (III) 100% 가 변환될 때까지 25 °C. SEC 분석결과 $I_p = 1.3$.

아래 그림은 세 실험조건의 SEC 분석결과이다.

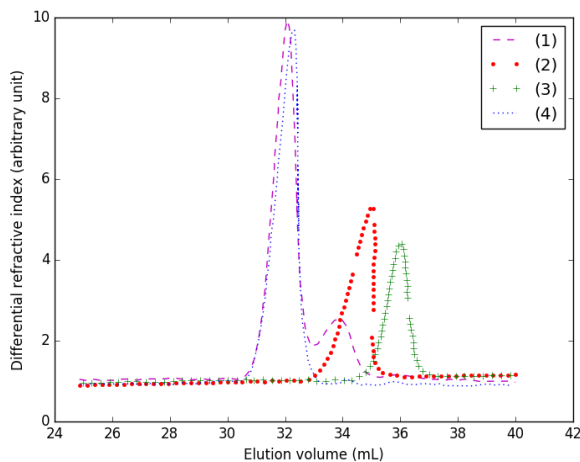


13. 어떤 반응조건이 가장 높은 M_n 값을 주는지를 SEC 결과 곡선을 보고 정성적으로 알 수 있다. 3 곡선 중 가장 높은 M_n 을 주는 것은 무엇인가?
14. 각각의 곡선이 어떤 반응조건에 대응하는지 짜시오. (I, II, III 과 (a), (b), (c)사이를 묶을 것).

(드디어!) 아래 과정을 따라 블록공중합체를 합성하고 SEC 로 반응을 관찰했다.

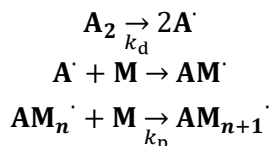


15. 최종적으로 얻어진 고분자의 구조를 제안하라.
16. 그후 최종생성물을 고분자 사슬의 조각들을 길이에 따라 시료에서 분리하여 분류하였다(fractionated). 다양한 합성단계에서 측정된 아래 SEC 실험 곡선 (1, 2, 3, 4)이 나타내는 분자들 (PS, PS-PDMS 전구체, 분류 전 고분자(unfractionated product), 분류된 생성물)을 짜지어라.

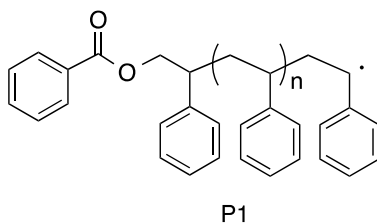


문제 15 라디칼 고분자화

라디칼 고분자화는 고분자 합성에서 일차적으로 선택되는 방법이다. 실행하기 쉽고 광범위한 기능성 단위체들에 적합하기 때문에, 이 과정은 물이 있는 과정을 포함한 여러 조건에서 수행할 수 있다. 일반적으로 라디칼 고분자화는 (i) 개시, (ii) 전파, (iii) 종료의 세 단계로 이루어진다. 초기 단계는 라디칼 메커니즘을 따라 유기 화합물이 열분해되는 것으로 구성되어 있다. (아래에 나온 속도론 도표의 첫 단계) 이 단계에 의해 라디칼 화학종이 생성되고 라디칼 고분자화를 계속 일으키게 된다.



1. 대칭적인 일분자 개시제를 고려해서, 고분자 **P1**의 합성을 위해 사용되는 개시제와 단위체의 화학 구조를 구하시오.



주어진 온도에서, 개시제의 농도 변화를 시간에 따라 추적해서 개시제의 반감기 $t_{1/2}$ 를 결정할 수 있다.

2. 82 °C 클로로벤젠에서 **A₂**의 농도 변화를 아래의 표에서 보여주고 있다. 82 °C 클로로벤젠에서 개시제 **A₂**의 $t_{1/2}$ 값을 그래프를 통하여 결정하시오.

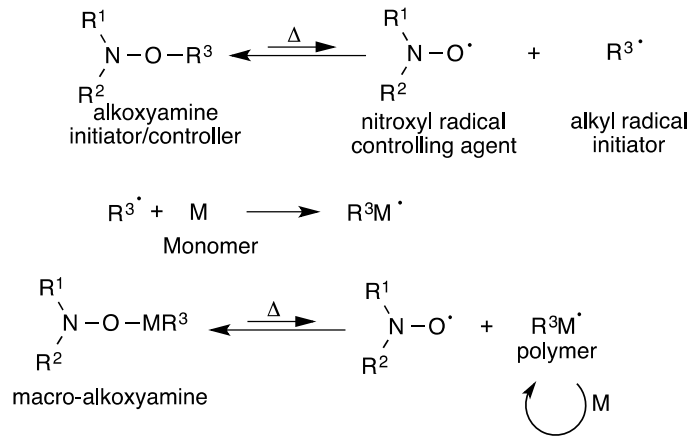
[A ₂] (mmol L ⁻¹)	1.00	0.81	0.66	0.54	0.44	0.24	0.06
시간 (h)	0.0	0.3	0.6	0.9	1.2	3.0	6.0

3. 82 °C 클로로벤젠에서 개시제 **A₂**의 분해 속도 상수 k_d 를 계산하시오.

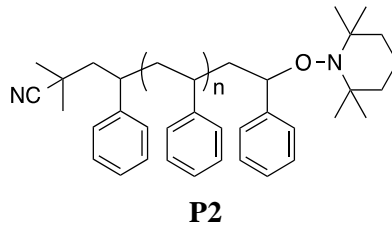
많은 장점에도 불구하고, 라디칼 고분자화는 몇 가지 불리한 점이 있다. 주로 비가역적인 종료 반응 (결합, 불균등화, 전이 반응) 발생과 관련이 있는데, 제어된 구조와 조성을 가지는 고분자를 얻을 가능성이 제한되게 된다.

4. **P1**의 종료 반응들로 가능한 것 중에서, 자체 결합 반응을 적으시오.

라디칼 사슬의 전파가 비가역적으로 종료되는 것을 막으려고 가역적-불활성화 라디칼 고분자화 (Reversible-Deactivation Radical Polymerization, RDRP) 같은 새로운 기술들을 개발하였다. 질소 산화물 존재 하에 수행하는 RDRP (Nitroxide Mediated Polymerization, NMP)는 아래 도식에 보여주는 것처럼 알콕시아민을 개시제로 사용한다. 이 알콕시아민을 가열하면 균일하게 분해되어 개시제 역할을 하는 알킬 라디칼과 고분자화 과정에서 고분자 사슬 말단을 가역적으로 막아주는 나이트록실 라디칼이 생긴다.



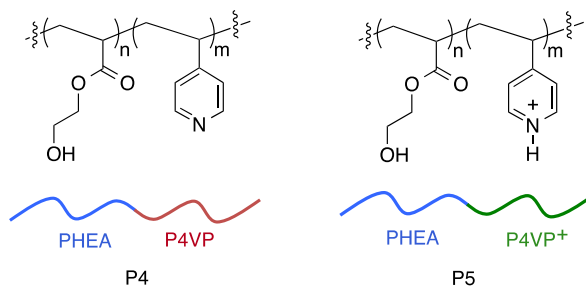
5. **ALK1** 이라고 적히고 고분자 **P2** 를 얻기 위해 사용되는 알콕시아민의 화학적 구조를 구하시오.



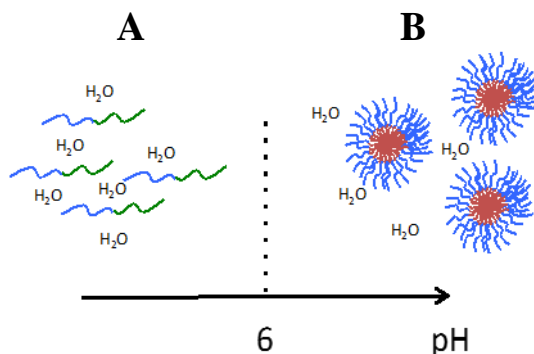
다음에서 사용되는 약어는: *conv* 단위체 변환 (소모된 단위체 %), *m* 스타이렌의 질량, *n* 개시제의 몰 수, *f* 효율 인자 (알콕시아민의 경우, *f* = 1).

6. 수 평균 몰 질량 M_n 이 $M_n = conv \times \frac{m}{f \times n}$ 로 나타내진다. 스타이렌의 변환이 100 % 일 때 $M_n = 20000 \text{ g mol}^{-1}$ 인 폴리스타이렌 10 g 을 얻기 위해 필요한 **ALK1** 의 몰수와 질량을 구하시오.

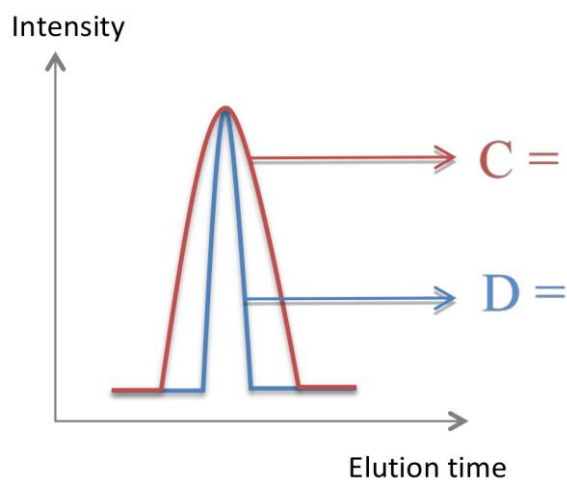
RDRP 기술 덕분에, 블록 공중합체에 대한 접근이 쉬워졌다. 공중합체는 최소 두 블록의 단일고분자들이 공유결합으로 연결되어 있다. 예를 들어 친수성 블록과 소수성 블록의 결합처럼 서로 다른 특성을 나타내는 단일고분자들의 성질을 결합한다. 예를 들어, 폴리(하이드록시에틸 아크릴레이트)-*b*-폴리(4-바이닐피리딘) 이블록 공중합체 (poly(hydroxyethyl acrylate)-*b*-poly(4-vinylpyridine), **PHEA-*b*-P4VP**, **P4**)는 계면활성제 역할을 한다. 폴리(하이드록시에틸 아크릴레이트)는 친수성이고, 폴리(4-바이닐피리딘)은 $\text{pH} < 6$ 에서 물에 녹고 (피리딘의 양성자화), $\text{pH} > 6$ 에서 물에 녹지 않는다.



7. 아래 그림에서, 수용액 상에서 PHEA-*b*-P4VP 블록 공중합체의 상태 (**P4** 혹은 **P5**)를 pH 값에 따라서 지정하시오.



8. 중수소화된 THF 에 녹아있는 공중합체 **P4** 의 곁가지 $C(=O)OCH_2CH_2OH$ 의 1H NMR 에서 예상되는 신호의 개수와 분열 패턴을 구하시오. 이 용매에서, 공중합체 P4 는 완전히 녹는다. (주: 말단 OH 기에 대해 짝지움은 고려하지 않는다.)
9. 크기별 배제 크로마토그래피 (Size Exclusion Chromatography, SEC; 문제 14 의 질문 12 를 보시오.)로 얻은 다음 크로마토그램에서 어느 커브가 기존 방식의 자유 라디칼 고분자화로 얻은 샘플(**P6**)인지 어느 것이 NMP 로 얻은 폴리스타이렌(**P7**)인지 지정하시오.



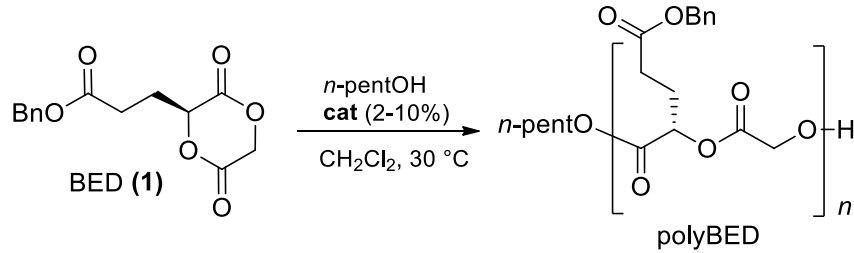
문제 16 생분해성 폴리에스터

환경 오염의 원인인 기존의 고분자 물질을 대체하는 수단으로 생분해성 고분자는 산업적으로 중요한 도전 분야이다. 이 문제를 풀며 학생들은 그러한 생분해성 고분자의 합성 및 특성에 대해 공부할 수 있을 것이다.

1. 생분해성 고분자란 무엇인가? 옳은 것을 모두 고르시오.

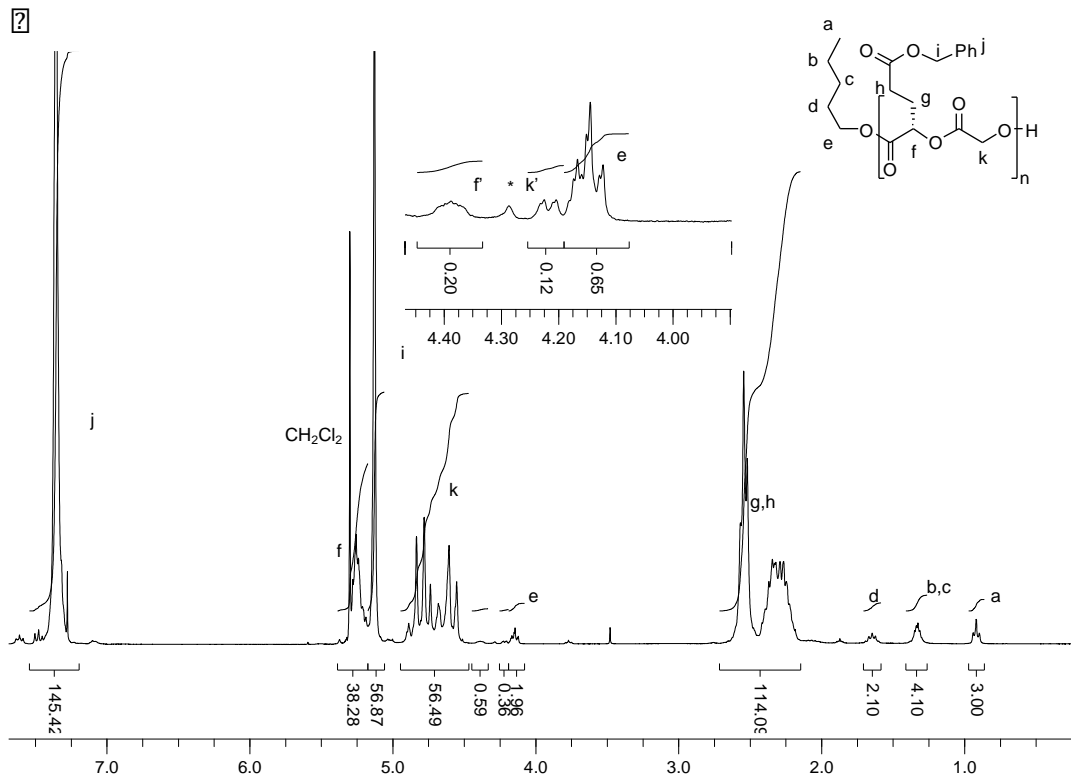
- 자연에서 얻은 형태로 이용 가능한 고분자
- 생체 기반 화합물로부터 만들어진 고분자
- 미생물에 의해 환경오염을 덜 시키는 분자로 변환될 수 있는 고분자

에스터 치환기가 달린 고분자는 해당하는 단일체 (BED)가 촉매의 도움을 받아 고분자화 반응을 일으켜 합성된다. 고분자화 반응은 1-펜탄올 (위의 반응식에서 *n*-pentOH 로 표현되었다)에 의해 시작된다. Bn 은 벤질기 (*i.e.* C₆H₅-CH₂-) 를 의미한다.



2. 이 고분자의 생분해성을 설명할 수 있는 화학적 작용기 (chemical function)를 써라.

이 고분자는 먼저 NMR 스펙트럼을 통해 분석되었다. 얻어진 ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) 는 아래에 나와있다.



3. 수평균 중합도 (X_n)의 정의를 써라.

NMR 을 이용하면 평균 중합도 ($X_{n,NMR}$) 와 수 평균 분자량 ($M_{n,NMR}$)을 구할 수 있다. 이를 위해, 우리는 사슬의 끝부분의 양성자의 넓이를 주 사슬의 양성자 넓이와 비교한다.

4. 대략적인 봉우리의 넓이를 이용해, 평균 중합도 ($X_{n,NMR}$) 를 구하여라.

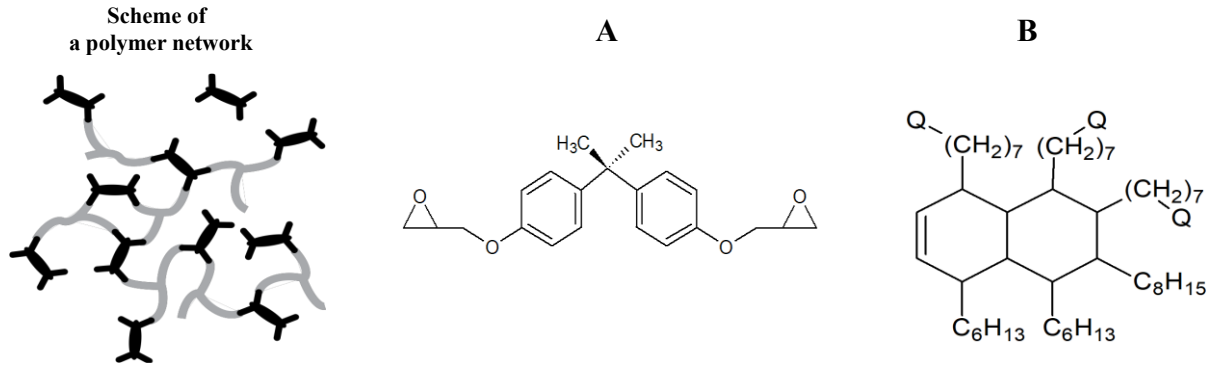
5. 단일체 단위와 사슬의 끝부분의 분자량이 각각 278 과 88g/mol^{-1} 임을 이용하여 $M_{n,\text{NMR}}$ 를 구하여라.
6. 일반적으로, $^1\text{H NMR}$ 분광학은 M_n 을 결정하는데 유용한 방법이다. 그러나, 이 방법은 굉장히 큰 고분자에 대해 한계점을 갖는다. 왜인가? 옳은 것을 모두 고르시오.
 - 사슬의 끝부분에 해당하는 봉우리가 주 사슬 부분의 봉우리에 비해 충분히 분리되지 않는다.
 - 큰 고분자에서는 폭의 넓이가 넓어져서 관측된 서로 다른 봉우리들의 넓이가 왜곡될 수 있다.
 - 양성자 수가 너무 많아서 적절히 분석되지 않을 것이다.

이 고분자는 이후 크기배제 크로마토그래피(SEC, 14 번 문제의 12 번 문항 참조) 를 이용해 분석되었다. 측정된 용리 부피는 고분자의 분자 질량(예를 들어 사전 주입된 표준 고분자(질량이 알려진 일정 범위의 폴리스타이렌)으로 알아낸다)과 연관될 수 있다. 얻어진 $M_{n,\text{SEC}}$ 의 값은 8950g/mol^{-1} 이다.

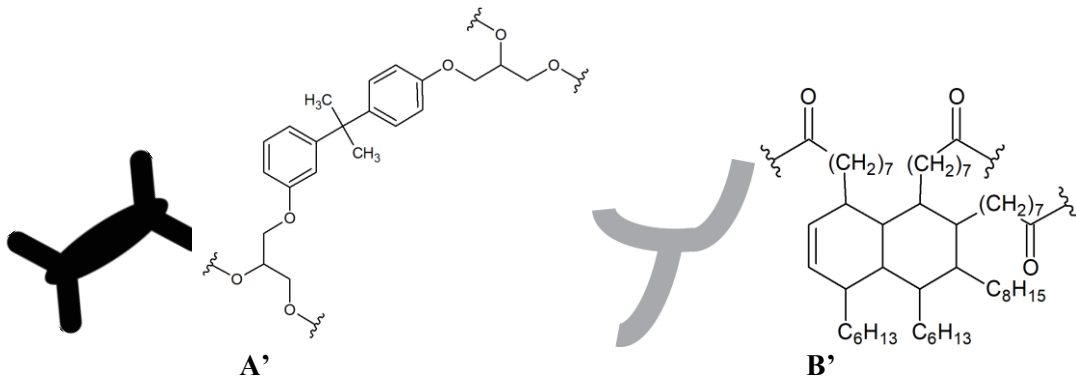
7. $M_{n,\text{NMR}}$ 과 $M_{n,\text{SEC}}$ 를 비교하라. 어떻게 차이를 설명할 수 있는가? 옳은 것을 모두 고르시오.
 - SEC 는 충분히 정확한 분석 방법이 아니다.
 - 폴리스티렌은 polyBED 보다 더 큰 유체역학 부피를 갖는다.
 - 폴리스티렌은 polyBED 보다 더 작은 유체역학 부피를 갖는다.
8. NMR 으로는 불가능 하고 SEC 로만 알 수 있는 고분자의 특성을 제시하라.

문제 17 비트리머 (Vitrimers)

비트리머 (Vitrimers) 들은 화학 결합이 끊임없이 교환되는 특징을 갖는 새로운 유형의 물질이다. 이것은 2010년대 초 프랑스에서 L. Leibler 등에 의해 개발되었다. 이런 고분자들은 고온에서 쉽게 만들어질 수 있으며, 자기-회복 (self-healing) 물질에 사용된다. 이 문제에서, 우리는 비트리머의 초기 형태를 다룰 것이다. 아래의 고분자 그물구조 (polymer network)은 **A** 와 **B** 를 산성조건에서 사용하여 만들었다.



- 위에 그려진 에스터 결합 (구불구불한 선)으로 연결된 **A'**과 **B'**으로 구성된 그물 구조에 주어진 **B** 에 있는 반응기 Q의 구조를 써라.



A 에 있는 각각의 에폭시기는 에스터를 형성하기 위해 **B** 분자에 있는 Q 작용기 2 개와 반응한다. **A** 는 두 개의 에폭시기가 있고, **B** 는 세 개의 Q 작용기가 존재한다. **A** 는 3:4 비율로 **B** 에 첨가되었다. 전체 반응기 (에폭시기 및 Q 작용기)에 대해 ζ 비율로 반응이 진행되었다 (전환율 = $\zeta \times 100$). 100% 전환율 ($\zeta=1.0$)은 **A** 의 모든 에폭시기와 **B** 의 모든 Q 작용기가 반응했다는 의미이다.

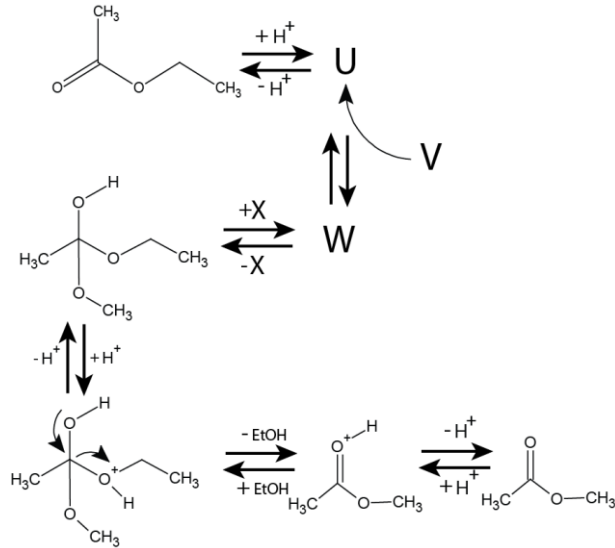
- A** 분자 당 형성되는 에스터 결합의 평균 숫자 (n_{EA}) 를 ζ 의 함수로 표현하라.
- B** 분자 당 형성되는 에스터 결합의 평균 숫자 (n_{EB}) 를 ζ 의 함수로 표현하라.

A 와 **B** 의 전체 분자 수는 $N=N_A+N_B$ 로 주어진다.

- 형성되는 전체 에스터 결합의 수(N_E)를 N_A, N_B, n_{EA}, n_{EB} 의 함수로 표현하여 계산하라.
- 분자에 붙은 에스터 결합의 평균 숫자 (\bar{n})를 ζ 의 함수로 계산하라 (e.g. **A'**은 4 개의 에스터 결합이 붙어있다).

6. 교차결합된 그물구조가 형성되기 시작하는 ζ 값을 계산하라.

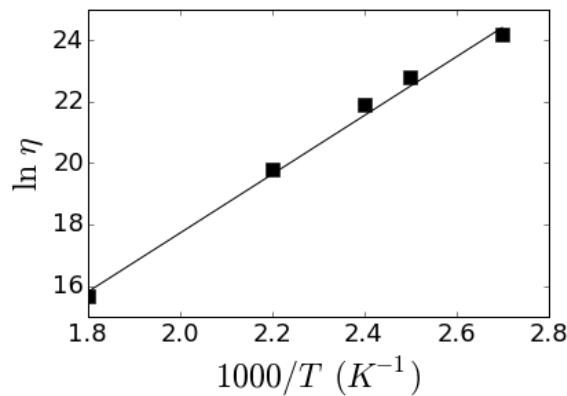
그물 구조는 화학 결합이 끊임없이 교차할 때 동적 (dynamic)이 된다. 이런 상태에 도달하기 위해서, 에스터화 반응이 필수적이다. 에틸 아세테이트 (CH_3COOEt)와 알려지지 않은 알코올 **V**의 산 촉매-에스터 교환 반응 메커니즘은 아래에 나와있다.



7. 빠진 구조 **U**, **V**, **W**, **X**를 그려라.

만약 에스터 교환 반응이 충분히 빠르다면, 비트리머는 쉽게 변형 될 수 있다. 흐름에 대한 저항도 η (점성도)가 측정되었고, $1/\eta$ 가 아레니우스 법칙을 따르는 것이 확인되었다. 점성도 η 은 물질이 그 자체에 적응하는 데 필요한 시간에 비례하며, 에스터 교환 반응 속도 상수 k 에 반비례한다: $\eta \propto 1/k$.

아래 그림과 표는 $1/\eta$ 가 아레니우스 방정식을 따른다는 것을 보여준다.



η (Pa s)	$6.310 \cdot 10^5$	$3.981 \cdot 10^7$	$3.162 \cdot 10^9$	$7.943 \cdot 10^9$	$3.134 \cdot 10^{10}$
$\ln \eta$	15.66	19.80	21.87	22.80	24.17
$1000 / T \text{ (K}^{-1}\text{)}$	1.8	2.2	2.4	2.5	2.7

8. 제공된 표를 사용하여, 에스터 교환 반응의 활성화 에너지 E_A 를 kJ mol^{-1} 단위로 구하여라.

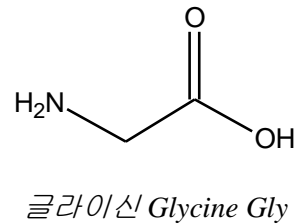
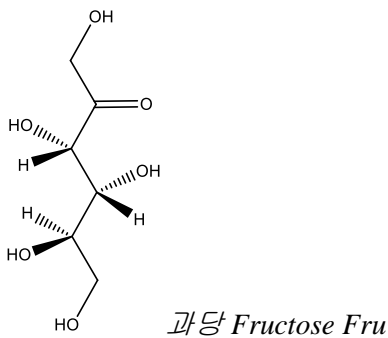
물질의 점성도 η 는 반응 조건을 바꿈으로써 조절할 수 있다.

9. 다음 문장들 중, 옳은 답을 고르시오.

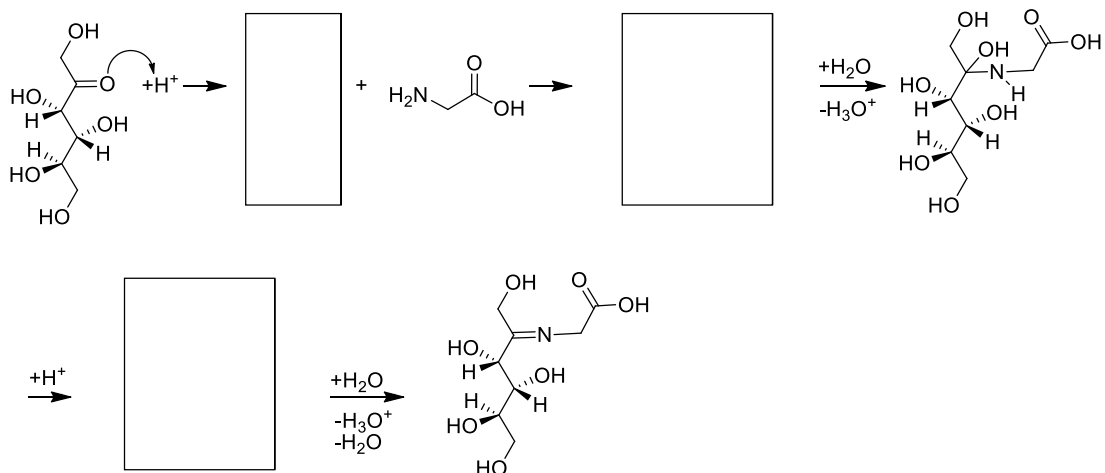
- I) 에스터 교환 반응의 촉매가 물질에 첨가되었을 때
 η 증가 η 유지 η 감소
- II) 온도가 감소했을 때
 η 증가 η 유지 η 감소
- III) pH가 중성에서 산성으로 감소했을 때
 η 증가 η 유지 η 감소

문제 18 마이야르 반응의 속도론 연구

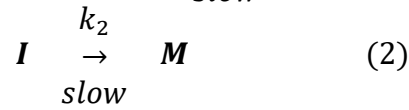
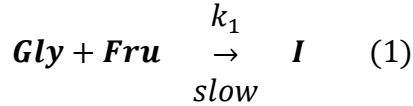
마이야르 반응은 아미노산과 환원당이 관여하는 화학 반응이다. 이 반응에 의해 효소 촉매 없이 갈색 분자(멜라노이딘 고분자)가 생긴다. 이것의 복잡한 메커니즘의 다른 단계들을 통해 다른 많은 생성물들이 생길 수 있다. 이 생성물들은 맛과 풍미를 현저히 높여준다. 마이야르 반응은 프랑스 화학자 Louis-Camille Maillard가 1912년에 처음 기술했다. (L. C. Maillard, *Compt. Rend.*, 1912) 육류, 빵, 커피 등을 볶고 굽는 도중에 이 반응을 관찰할 수 있다. (S. Martins *et al.*, *Trends in Food Science & Technology*, 2001). 마이야르 반응을 기술하기 위한 첫 시도로, 아미노산인 글라이신 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$)과 환원당인 과당($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)의 반응 모델을 고려한다.



1. 글라이신이 과당에 첨가되어 이민이 되는 첫 단계에 대해 제시된 반응 메커니즘을 **채워 넣으시오.** (산성 조건)



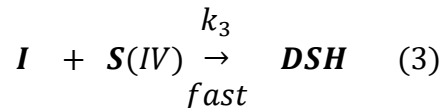
멜라노이딘 생성물의 형성을 기술하기 위해서, 다음 메커니즘이 제시되었다. (S. Mundt *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 2003)



여기서 **Gly** 는 글라이신, **Fru** 는 과당, **I** 는 알려지지 않은 중간체, **M** 은 멜라노이드 생성물을 나타낸다.

이전의 속도론 연구에서 단계 (1)은 글라이신 **Gly** 에 대해 영차 반응이고 단계 2)는 중간체 **I** 에 대해 1 차 반응이라는 것이 알려졌다. 이제부터 속도 상수 k_1 , k_2 와 단계 (1)에서 과당에 대한 반응 차수 (α)를 결정해 보자.

중간 생성물 **I** 와 메타바이아황산 소듐(sodium metabisulphite, **S(IV)**)의 반응을 생각해 보자. 이 반응은 열역학적으로 그리고 속도론적으로 유리한 것으로 알려져 있고, 안정한 생성물 **DSH** (3,4-dideoxy-4-sulfohexosone)를 만드는데, 이 생성물은 반응 매질의 다른 화합물과 반응하지 않는다. 이 반응은 생성물을 매우 선호하며 빠르다.



메타바이아황산 소듐은 엘만 시약(5,5'-다이싸이오비스-2-나이트로벤조산)과 반응해서 색이 있는 화합물을 만드는데, 이것의 농도는 412 nm 에서 분광광도법으로 결정할 수 있다. 메타바이아황산 소듐은 다른 반응물이나 생성물과 상호작용하지 않는다. 멜라노이드 생성물 **M** 은 470 nm 에서 흡수하고, 이 조건에서 그 흡광계수는 $\epsilon_M = 478 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이다. 다른 모든 화합물들은 자외선-가시광선 파장 영역에서 무색이라고 간주한다.

아세트산 소듐/아세트산 버퍼 (pH = 5.5) 용액 1L 를 준비했다. 모든 실험은 55 °C 에서 수행했다. 분광광도법 측정에서 큐벳 길이는 $l = 1 \text{ cm}$ 이었다.

2. **Fru** 와 **I** 가 사라지는 속도들을 적으시오.

3. 이 연구에서 혼합물의 pH 와 온도를 조절하지 않으면 안된다. 옳은 답(들)을 고르시오.

- 평형 상수가 pH 에 의존할 수 있다.
- 평형 상수가 온도에 의존할 수 있다.
- 속도 상수가 평형 상수에 의존할 수 있다.
- 속도 상수가 pH 에 의존할 수 있다.
- 속도 상수가 온도에 의존할 수 있다.

과당 $n_{\text{Fru,A,0}} = 1 \text{ mol}$, 글라이신 $n_{\text{Gly,A,0}} = 0.5 \text{ mol}$, **S(IV)** $n_{\text{S(IV),A,0}} = 0.02 \text{ mol}$ 을 아세트산 소듐/아세트산 버퍼 1L 에 동시에 넣어서 첫 실험 (A)를 수행했다. 15 시간마다(대략), 1 mL 씩 일정량을 반응 매질에서 추출해서, $l = 1 \text{ cm}$ 인 큐벳에 넣고 엘만 시약 한 방울을 가했다. 교반 후 흡광도를 측정했다. 이 실험에서 얻은 결과를 그림 1 에서 보여준다.

4. 실험 (A)에서 일정 추출량의 흡광도를 측정할 파장을 고르시오.

5. 다음 식에 의해서 시간 t 에서 농도 $[\text{S(IV)}]$ 와 초기 농도 $[\text{S(IV)}]_0$, $[\text{Fru}]_0$ 로부터 시간 t 에서 과당의 농도 $[\text{Fru}]$ 를 추정할 수 있음을 보이시오.

$$[\text{Fru}] = [\text{Fru}]_0 - [\text{S(IV)}]_0 + [\text{S(IV)}]$$

6. 다음 그래프와 질문 오류! 참조 원본을 찾을 수 없습니다.에서 결정한 속도식을 이용해서, 메커니즘의 단계 (1)에서 과당의 반응 차수 α 를 결정하십시오. 차수는 0, 1, 혹은 2이다.
7. 속도 상수 k_1 을 결정하십시오.

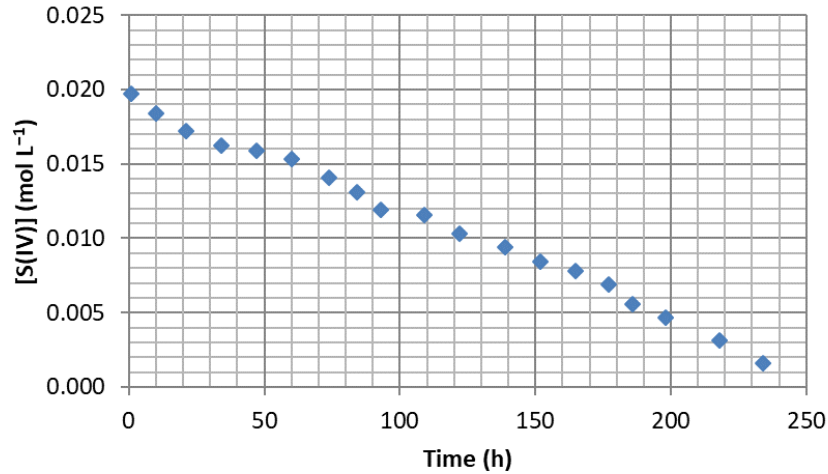


그림 1: 과당-글라이신-메타바이아황산 소듐 S(IV) 반응에서 시간의 함수로 나타낸 [S(IV)]

과당 $n_{\text{Fru,B},0} = 1 \text{ mol}$, 글라이신 $n_{\text{Gly,B},0} = 0.5 \text{ mol}$ 을 메타바이아황산 소듐 없이 아세트산 소듐/아세트산 버퍼 1L 에 넣어서 두번째 실험 (B)를 수행했다. 실험하는 동안 계속 자석 교반기를 사용했다. 6 시간마다, 1 mL 추출물을 $l = 1 \text{ cm}$ 큐벳에 넣고 470 nm 에서 흡광도를 직접 측정했다. 얻은 자료가 그림 2 에 나와있다. 단계 (1)과 (2)가 주어지면, 멜라노이딘 생성물의 농도 [M]은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[\text{M}] = k_1 t - \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t})$$

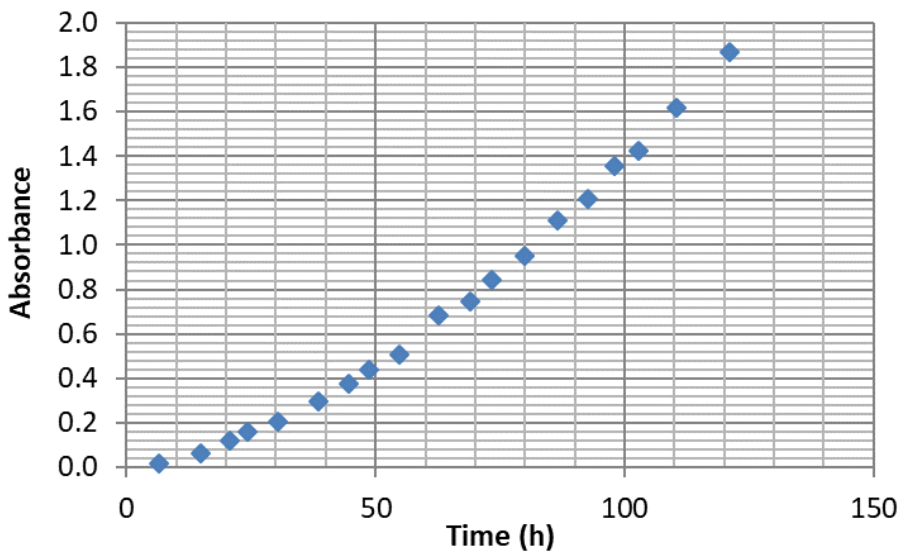


그림 2: 과당-글라이신 반응에서 시간의 함수로 나타낸 A_{470} (470 nm 에서 흡광도)

8. 그림 2에 기반해서 $t = 80 \text{ h}$ 일 때 470 nm 에서의 흡광도 A_{470} 의 미분 $\left. \frac{dA_{470}}{dt} \right|_{t=80\text{h}}$ 의 값을 그래프를 통해 결정하시오.

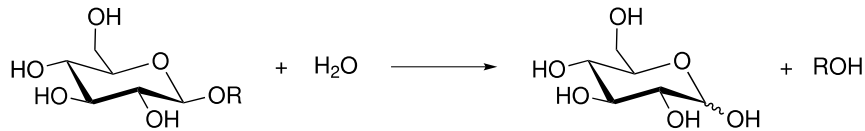
$t \text{ (h)}$	15.0	30.5	44.6	62.7	80.0
$dA_{470}/dt \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$6.95 \cdot 10^{-3}$	$9.22 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-2}$	$1.82 \cdot 10^{-2}$	

과당-글라이신 반응에서 시간 자료의 함수로 나타낸 A_{470} 의 미분값

9. $\ln \left[1 - \frac{1}{\epsilon_M k_1} \frac{dA_{470}}{dt} \right] = -k_2 t$ 라 가정하고, 속도 상수 k_2 의 값을 결정하시오.

문제 19 글리코시다아제와 억제제

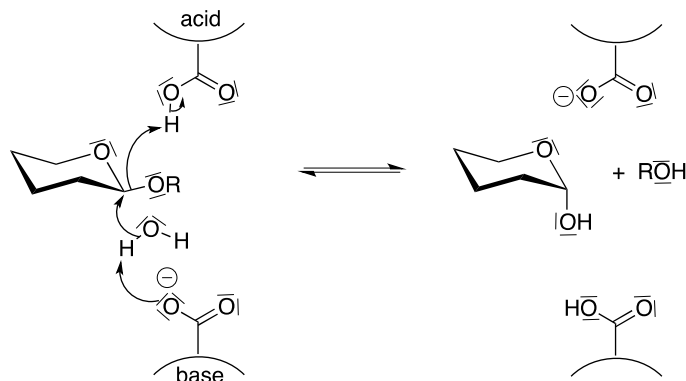
글루코사이드 결합은 생체 고분자를 이루는 결합 중 가장 안정한 결합이다. 이 결합은 DNA, 당단백질, 그리고 다당류에서 발견된다. 글리코사이드 가수 분해 효소라고도 불리는 글리코시다아제는 이 반응에 촉매로 작용하는 효소이다 (Scheme 1). 이 효소는 자연계에서 가장 풍부하고 유용하다: 이들은 C-O 결합 절단 반응 속도를 10^{17} 배 증가시킬 수 있다.



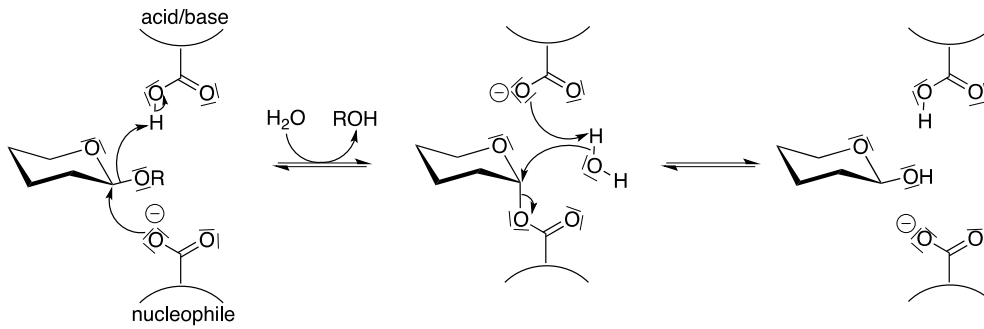
Scheme 1: 글루코사이드 결합의 가수 분해

글리코시다아제에 의한 가수 분해 촉매 반응 메커니즘

글루코사이드 결합의 가수 분해는 배열이 반전 (Scheme 2) 혹은 보존 (Scheme 3) 되며 일어날 수 있다.

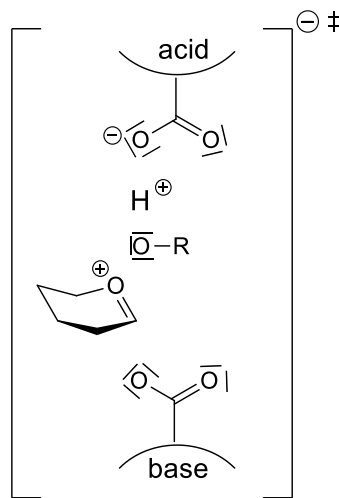


Scheme 2: 배열의 반전을 동반한 메커니즘



Scheme 3: 배열의 보존을 동반한 메커니즘

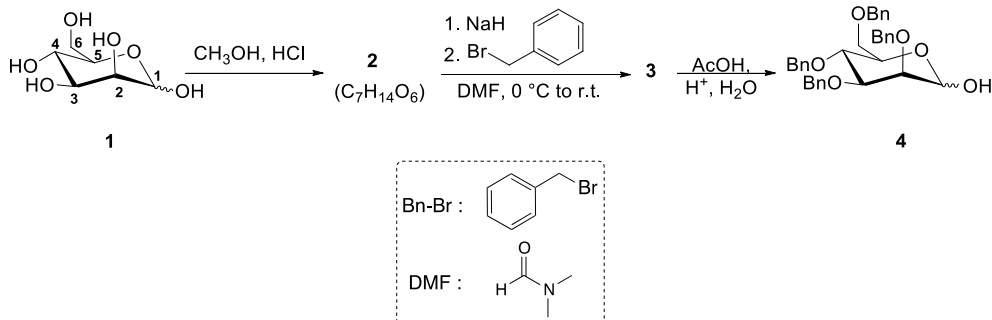
1. 배열의 반전 (Step 1)을 동반한 메커니즘에 대하여 결합의 형성과 절단을 점선으로 도식화하여 전이 상태 (Scheme 4)의 구조를 완성하라(---).



Scheme 4: 배열의 반전을 동반한 메커니즘의 첫 번째 단계의 전이 상태의 구조

글리코시다아제 억제제의 합성

글리코시다아제의 필수적인 역할 때문에 글리코시다아제 억제제는 연구자들에게 큰 관심의 대상이다: 그들은 글루코사이드 결합의 가수 분해 효소의 메커니즘의 이해를 돕고, 또한 이러한 종류의 효소와 관련된 상당수의 질병 (당뇨병, 인플루엔자, 낭성 섬유증, 등.) 때문에 치료법의 응용으로도 중요하다. 억제제로 작용 가능한 탄수화물 모방물을 얻는 한 방법은 내향고리 산소 원자를 질소 원자로 대체하는 것이다. 이러한 억제제는 반응 중간체 혹은 글루코사이드 가수 분해의 전이 상태를 모방한다. 이 부분에서, 우리는 만노이미다졸-타입 베타-만노시다아제 억제제의 합성을 공부한다.



Scheme 5

첫 단계에서, 화합물 **2**는 산성 환경에서 메탄올과 반응하는 천연 탄수화물 **1**로부터 형성된다.

2. **1**의 친전자성이 가장 큰 탄소의 번호를 쓰시오. 산성 환경에서의 토토머 형태를 그려서 정답 **1**을 증명하라.

3. 화합물 **2**는 $C_7H_{14}O_6$ 이다. 입체구조식을 그려라.

화합물 **2**는 수소화소듐 NaH과 브롬화벤질 Bn-Br과 반응하여 화합물 **3**을 생성한다.

4. 수소화소듐의 반응성을 나타내는 올바른 표현을 고르시오:

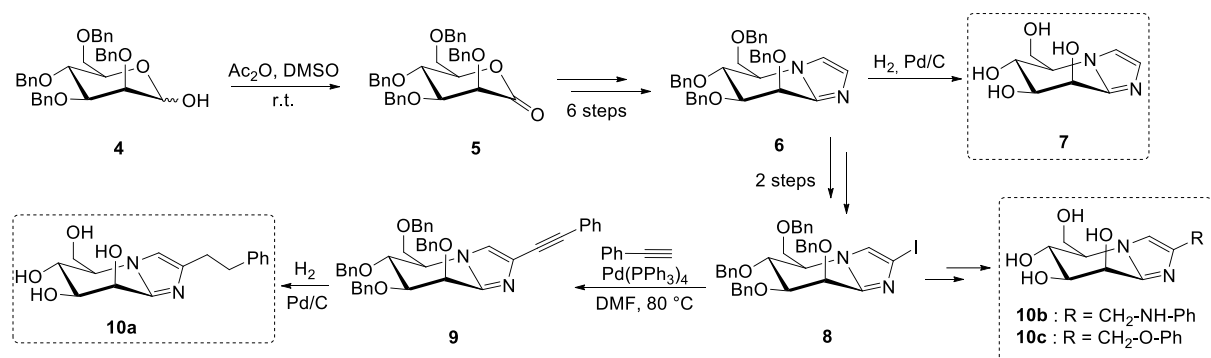
- 염기
- 산
- 친핵체
- 친전자체

5. 두 번째 단계에서 일어나는 반응을 나타내는 올바른 표현을 고르시오:

- 친핵성 첨가
- 친핵성 치환
- 제거
- 전자 이동

6. 화합물 **3**의 구조를 그려라.

화합물 **4**는 **3**의 아세탈 작용기의 가수 분해로 반아세탈을 생성한 뒤에 얻을 수 있다.



Scheme 6

화합물 **4**는 락톤 **5**를 생성한다. 두 고리 구조는 6 단계를 거쳐 얻어지며 자세한 내용은 생략한다. 여기서, 생성물 **7**은 Pd/C 존재 하에서 수소로 **6**의 알코올 작용기의 보호기 제거 이후에 얻어진다. **7**의 세가지 유사체는 **6**으로부터 4 단계에 걸쳐 합성된다(**10a**, **10b**, **10c**).

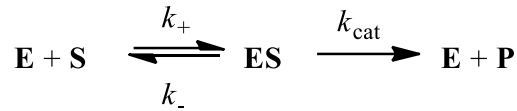
7. **4**와 **5** 사이의 산화 환원 반쪽 반응을 적어라.

8. 질문 1에 주어진 구조를 이용해, 모방물 **7**에 대한 작용 방식을 설명하는 과정을 그려라.

잠재적인 글리코시다아제 억제제들의 후보군이 얻어졌다. 이제 합성된 글리코시다아제 억제제가 전이 상태의 진정한 모방물인지 알 필요가 있다. 그렇게 하기 위해, 우리는 각 억제제의 활성자리에 대한 친화도를 결정해야 한다. 반응 역학에 기반한 효소 반응속도론의 고전 모형인 미카엘리스-멘텐 모형을 다음 주제로 알아보자.

미카엘리스-멘텐 반응속도론

다음의 메커니즘은 주로 효소 촉매 반응의 초기 단계를 설명하는데 사용된다. 첫 단계에서, 촉매 **E**는 기질 **S**와 결합하여 효소-기질 복합체 **ES**를 형성한다. 이 평형은 빠르다. 효소-기질 복합체는 두 번째 단계에서 분리되어 생성물 **P**와 재생성된 촉매 **E**를 생성한다.



9. 반응속도 r 이 다음과 같음을 보여라.

$$r = \frac{R_{\text{max}}[\text{S}]}{[\text{S}] + K_m};$$

$$K_m = \frac{k_- + k_{\text{cat}}}{k_+}, R_{\text{max}} = k_{\text{cat}}[\text{E}]_{\text{tot}}, [\text{E}]_{\text{tot}} \text{는 용액에 첨가된 효소의 총농도이다.}$$

10. $[\text{S}] \gg K_m$ 와 $[\text{S}] \ll K_m$ 의 경우를 고려하자. 두 가지 경우 모두에 대해, 반응속도 r 을 구하고 r 의 변화 모양을 $[\text{S}]$ 의 함수로 그려라.

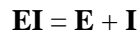
k_{cat} 은 효소-기질 복합체가 생성물로 변환되는 반응의 반응 속도 상수이다. K_m 은 미카엘리스 상수이다.

11. $k_- \gg k_{\text{cat}}$ 인 경우에, K_m 의 식을 구하라.

12. 기질에 대한 효소의 친화도와 K_m 의 연관 관계를 옳게 나타낸 상자에 표시하라.

	낮은 K_m	높은 K_m
높은 친화도		
낮은 친화도		

경쟁적 억제제의 존재 하에, 억제 상수 K_i 는 평형상수이다.



여기서 **I**는 억제제이다.

억제 농도 c_i (효소 자리의 절반이 사용되는 것에 대한 전형적인 농도)를 측정할 수 있다. 다음의 c_i 값은 박테로이드 테타이오타오미크론 베타-만노시다아제에 대해 연구된 몇몇 모방물에 대해 얻어진 것이다.

모방물	7	10a	10b	10c	11	12
c_i (mol L ⁻¹)	400	57	72	401	1000	975

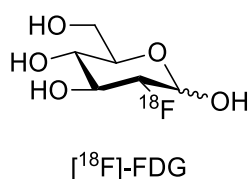
13. c_i 와 K_i 간의 관계에 대해 서술하라. 최고의 모방물, 즉 효소와의 친화도가 가장 큰 모방물을 고르시오.

문제 20 플루오르-디옥시글루코스(Fluoro-deoxyglucose) 그리고 PET 이미징(PET imaging)

양전자 방출 단층촬영(Positron Emission Tomography, PET)은 방사성 붕괴에 의해 양전자(β^+)를 방출하는 동위원소의 분포를 생체에서 조사하게 해주는 핵영상기법이다. β^+ 를 방출하는 입자 중에서, ^{18}F 는 그 특유의 성질 때문에 다양한 활용법이 발견되었다: ($t_{1/2} = 109.74$ 분, β^+ 방출에 의한 붕괴; ^{18}F 의 고유 활성도 = $6.336 \cdot 10^{19} \text{ Bq mol}^{-1}$). ^{18}F 는 수중의 ^{18}F 를 사용한 친핵성 과정 후 플루오르 이온의 탈용매화로부터 얻을 수 있다.

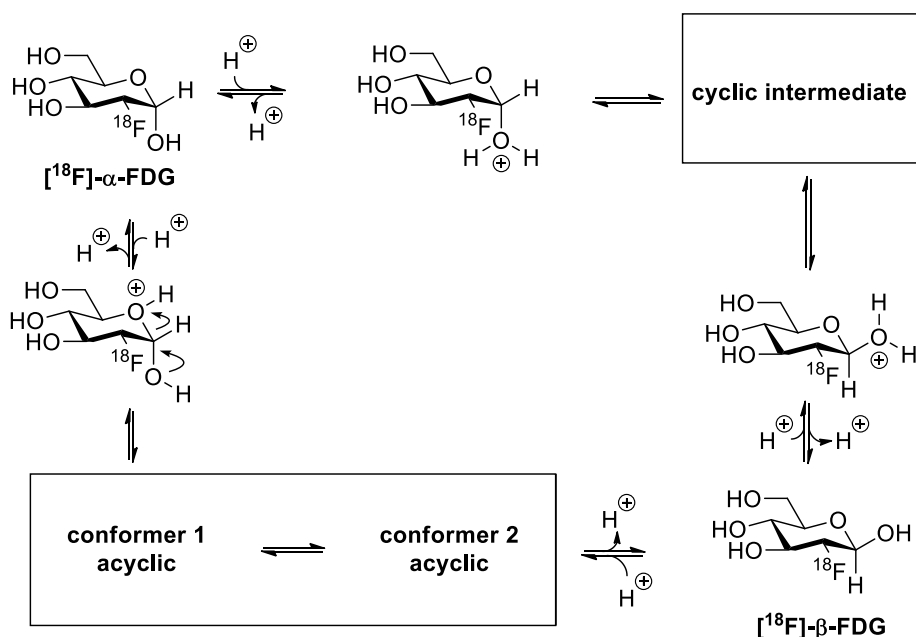
참고: Bq 는 베크렐(Becquerel) 단위이다. 이는 초당 1 번의 붕괴에 해당하는 방사성의 단위이다.

PET 이미징을 위해 전세계적으로 상용화된 극소수의 방사성 표지 분자들 중에서는, 2-디옥시-2- ^{18}F 플루오로-글루코스(2-deoxy-2- ^{18}F fluoro-glucose, ^{18}F -FDG)가 가장 많이 사용되고 있다. 이 문제에서는 ^{18}F 와 유기 물질로부터 ^{18}F -FDG를 합성하는 것을 다룬다.



C¹에서의 반응성과 입체선택성

^{18}F -FDG의 α 형태에서 β 형태로 가는 이성질화 반응은 양성자성 매질에서 2 가지 메커니즘으로 진행될 수 있다.



1. 내향 고리성(endocyclic bond) 결합 절단 경로는 2 가지 비고리성 이형태체(다시 고리를 만들어 ^{18}F - α -FDG와 ^{18}F - β -FDG 모두 얻을 수 있다)간의 평형을 이용한다. ^{18}F - α -FDG와 ^{18}F - β -FDG를 각각 합성할 수 있는 2 가지 비고리성 이형태체를 그려라.

2. ^{18}F - α -FDG와 ^{18}F - β -FDG 간의 구조적 관계에 대해서 맞는 것을 고르시오.

- ^{18}F - α -FDG와 ^{18}F - β -FDG는 거울상 이성질체이다.
- ^{18}F - α -FDG와 ^{18}F - β -FDG는 에피머이다.

- $[^{18}\text{F}]\text{-}\alpha\text{-FDG}$ 와 $[^{18}\text{F}]\text{-}\beta\text{-FDG}$ 는 부분 입체 이성질체이다.
- $[^{18}\text{F}]\text{-}\alpha\text{-FDG}$ 와 $[^{18}\text{F}]\text{-}\beta\text{-FDG}$ 는 회전장애 이성질체이다.

3. 비어있는 고리성 중간체의 구조를 그려라.

^{18}F 의 전개과정 그리고 동위원소 확산과 붕괴에 의한 분자 변화

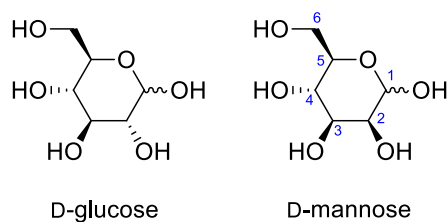
^{18}F 는 양전자 β^+ 의 방출로 인해 붕괴하는 방사성 동위원소이다.

4. ^{18}F 의 방사성 붕괴에 대한 핵화학식을 적어라.
5. $[^{18}\text{F}]\text{-FDG}$ 가 붕괴할 때 생기는 육탄당의 분자 구조를 그려라.
6. 방사성 붕괴의 화학식을 시간에 대한 함수로 나타내고, 방사성 붕괴 상수(λ , 방사성 붕괴 반응에 관련된 반응 속도 상수에 상응하는 값이다)의 값을 결정하여라.
7. 영상화를 할 때 사람 한 명에게 1 회 주입하는 양이 370 MBq 필요하며, 환자는 영상화 전에 1 시간을 쉬어야 할 때, (i)영상화하는 순간과 (ii) 4 시간 후에 남아있는 잔여 방사능을 계산하라.

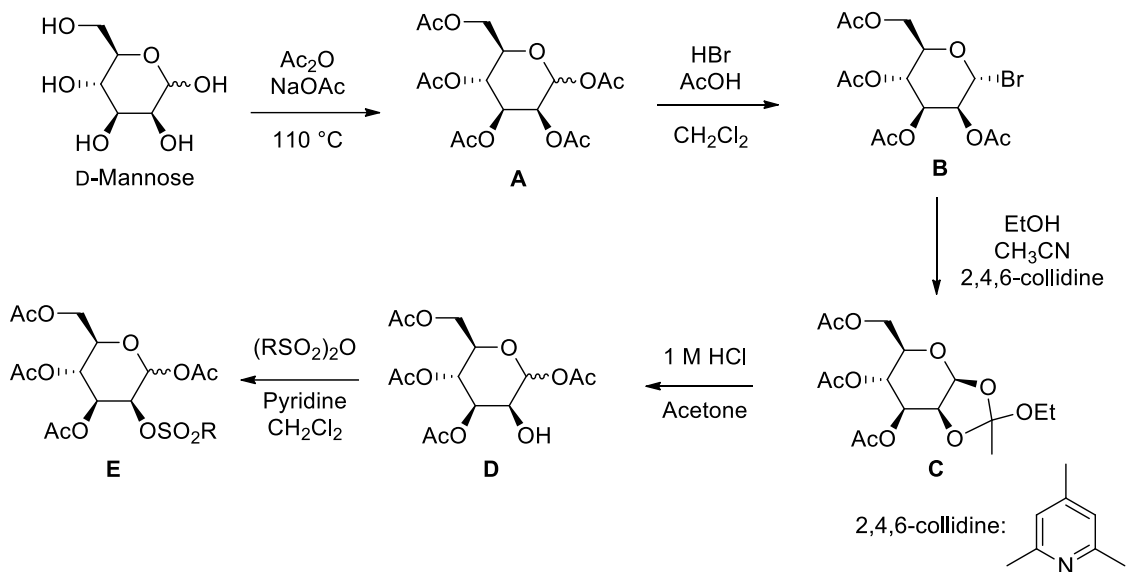
친핵성 방사성 플루오르화를 통한 2-디옥시-2- $[^{18}\text{F}]\text{플루오로-글루코스}$

D-만노스는 친핵성 방사성 플루오르화 반응을 통한 2-디옥시-2- $[^{18}\text{F}]\text{플루오로-글루코스}$ 의 합성에 필요한 출발 물질이다.

8. 다음 중에서, 어떤 종류의 반응이 만노스 종류의 물질을 완전한 입체선택성을 가지면서 입체 글루코스 종류로 바꿀 수 있는지 고르시오:
 - 2 차 친핵성 치환반응
 - 1 차 친핵성 치환반응
 - 제거-첨가 메커니즘

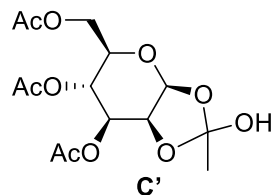


다음은 퍼아세틸화된 만노스 설포네이트(peracetylated mannose sulfonate) **E** 의 합성을 서술한 것이다. **E** 는 방사성 플루오르화 반응의 선구 물질이다.



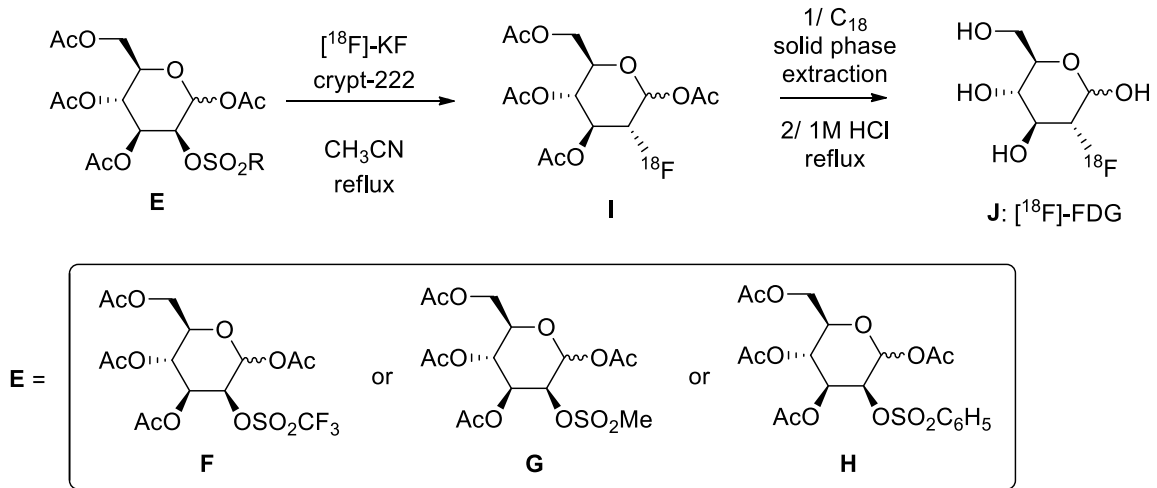
9. 첫 번째 단계는 **A** 를 얻기 위한 D-만노스의 퍼아세틸화 반응이다. 상술된 조건 아래 알코올의 아세틸화 반응에 연관된 사면체형 중간체를 나타내라.
10. 변환 **A** → **B** 는 내향 고리의 산소 원자에 대한 α 위치의 아세테이트 치환을 선호한다. 이 변환에 관여하는 탄소양이온을 그리고 관측되는 선택성의 원인인 전자적 효과를 서술하라.
11. **B** 에서 **C** 로 가는 변환에서, 다음 중 에탄올의 반응 역할을 고르시오.
- 친핵체
 - 친전자체
 - 비활성 용매
12. 같은 변환에서, 다음 중 2,4,6-콜리딘의 반응 역할을 고르시오.
- 친핵성 촉매 nucleophilic catalyst
 - 염기 base
 - 보조 용매 co-solvent

C'은 **C** 에서 **D** 로 가는 변환에서 나오는 중간체 중 하나이다.



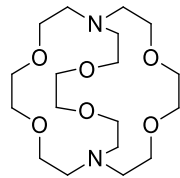
13. **C'**와 **C** 사이의 이온 반응 중간체의 구조를 그려라.

[¹⁸F]-FDG 의 합성은 다음과 같이 최종적으로 완료된다. 위에 나온 일반적인 구조식 **E** 는 다음과 같은 과정을 통해 **F**, **G** 또는 **H** 가 될 수 있다.



14. 3 가지 물질 **F**, **G** 또는 **H** 중에서 어떤 것이 **I** 를 만들기 위한 친핵성 치환반응에서 가장 반응성이 높을지 설명하라.

크립트-222 는 다음과 같은 구조를 가진다:



15. 왜 크립트-222 를 사용하는 것이 플루오르의 친핵성을 증가시키는 방법인가? 정답을 고르시오.

- 크립트-222 는 포타슘 이온을 킬레이트시켜서 플루오르 이온의 친핵성을 증가시킨다.
- 크립트-222 는 플루오르 이온을 킬레이트시켜서 그 친핵성을 증가시킨다.
- 크립트-222 는 ^{18}F 를 선택적으로 붙잡아서 방사성 플루오르화물의 수득률을 증가시킨다.
- 크립트-222 는 **E** 를 킬레이트 시켜서 플루오르에 의한 치환 반응을 촉진시킨다.

C_{18} 고체상 추출법은 카트리지를 물로 용출할 때 무극성 물질들만 카트리지에 남겨서 극성 물질들과 무극성 물질들을 분리하는 정제 과정이다. 그 다음 안에 남은 무극성 물질들은 유기 용매를 통해 용출시킨다.

16. $[^{18}\text{F}]\text{-FDG}$ 생산 과정에서, 첫 번째 용출은 약간 산성인 수용성상 (pH 3 근처)으로 진행되었으며 그 다음 두 번째는 아세토나이트릴로 진행되었다. 다음 중 올바른 명제를 고르시오 (pK_a 값의 목록은 문제의 끝에 주어졌다):

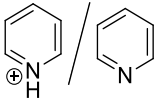
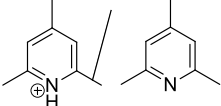
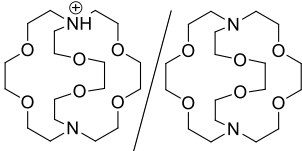
- 크립트-222 가 제일 먼저 용출되고, 그 다음은 $[^{18}\text{F}]\text{-FDG}$ 이다.
- $[^{18}\text{F}]\text{-FDG}$ 가 제일 먼저 용출되고, 그 다음이 크립트-222 이다.
- 크립트-222 는 C_{18} 관에 남아있는 반면, 글루코스 유도체들이 용출된다.

17. ^{18}F 이 한계 반응물이라고 가정할 때, 산 가수분해 이후에 $[^{18}\text{F}]\text{-FDG}$ 와 단당류를 얻을 수 있다. 이 단당류의 구조를 그려라. 왜 생체 내 영상화를 위한 약물 주입 전에 이 단당류와 $[^{18}\text{F}]\text{-FDG}$ 를 분리할 필요가 없는가?

선택된 **E** 의 형태로부터 **J** 를 만드는 전체 과정은 30 분이 소요되며 75%의 화학적 수득률을 나타내었다.

18. 사람에게 영상화를 하기 위해 필요한 1 회 주입량에 드는 ^{18}F 의 몰수의 최소량을 계산하라.

298K 에서의 데이터:

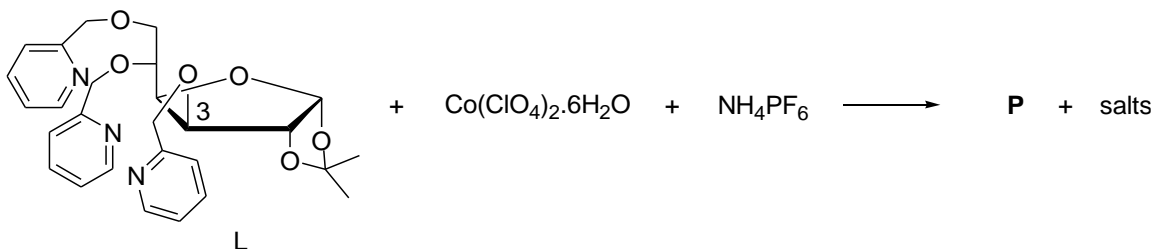
	$\text{p}K_{\text{a}}$ values
AcOH/AcO^-	4.8
ROH/RO^-	15.5 – 17
 <i>pyridinium/pyridine</i>	5.23
 <i>2,4,6-collidinium/2,4,6-collidine</i>	7.43
 <i>mono-protonated Crypt-222/Crypt-222</i>	8.5

문제 21 코발트 글리코 착화합물의 촉매작용 및 입체선택적 합성

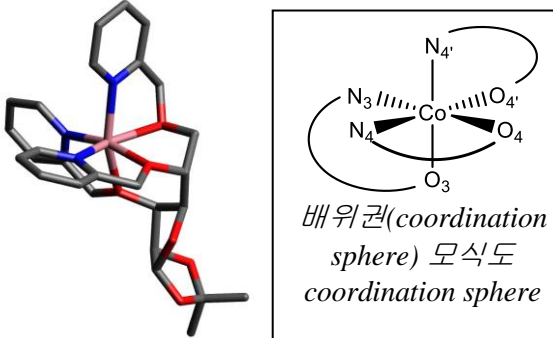
카이랄(chiral) 리간드를 갖는 배위 화합물의 입체선택적 합성(Stereoselective synthesis)은 매우 활발히 연구되고 있는 분야이다. 주로 이러한 화합물은 비대칭 촉매 및 약물 설계 등에서 잠재적 응용성을 갖는다. 한 가지 합성 전략은 당 순환(sugar cycle) 과정에서 선택된 위치에 루이스 염기를 첨가함으로써 얻어지는 다양한 당 골격 구조를 이용하는 것이다(F. Cisnetti *et al.*, Dalton Trans., 2007 and F. ellot *et al.*, Chem. Commun., 2005).

코발트 착화합물의 입체선택적 합성

먼저 글리코리간드 **L** 과 그 에피머(epimer) **L'** (탄소 C3 위치에)을 합성하였다. 그런 다음 이에 대응하는 코발트 착화합물 **P** 와 **P'** 을 제조하였다.



아래는 **P** 와 **P'** 착화합물에 대한 물리·화학적 연구에 관한 몇 가지 결과를 요약한 것이다.

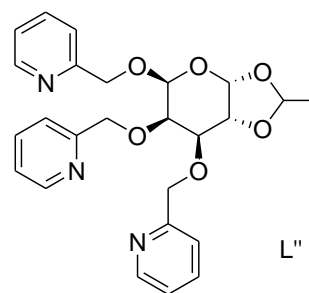
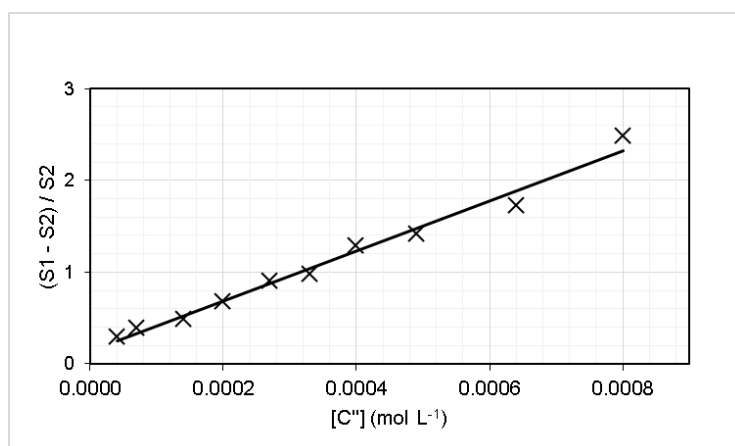
<p>중성 염상태의 P 원소 분석 C: 38.50%; H: 3.71%; N: 4.99%; Co: 7.00 %; P: 7.35 %.</p>	<p>P의 결정 구조 (X-선 회절) 상대 이온(Counter-ion)은 제거됨</p> 
<p>P (*)의 가시광 스펙트럼 $\lambda_{\max} = 515 \text{ nm}$ ($\epsilon = 50 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (*) $c_P = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (에탄올/아세톤(1/1) 혼합 용매 하에서)</p>	
<p>P의 스핀 상태 $S = 3/2$</p>	

1. 글리코리간드 **L**의 C3 위치 에피머인 **L'**을 크럼 표시법(Cram representation)을 사용하여 그려라.
2. 중성 염 **P**의 원소 분석 결과를 바탕으로 착화합물 **P**의 코발트 산화수를 계산하라. 상응하는 자유 상태 코발트 이온의 전자 배치를 추론하라.
3. **P**의 가시광 스펙트럼에서 관찰된 전이 유형(type of transition)은 무엇인가?
4. 측정된 스핀 상태와 일치한 **P**의 d 오비탈 다이어그램을 그리고 전자를 채워라. 리간드 **L**의 리간드 장 유형(낮은 장/높은 장)은 무엇인가?
5. **P**'의 배위권(coordination sphere)을 그려라(삼입된 그림 참조).

SOD-유사 활성

글리코리간드 **L''**으로부터 합성된 코발트 착화합물 **C''**은 산화 스트레스를 막아 약학적 관심의 대상인 과산화물 제거효소(superoxide dismutase(SOD))와 유사한 활성을 지니 이에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 과산화물이 **C''**이나 페리사이토크롬-C(ferricytochrome-C)와 반응속도 경쟁(kinetic competition)으로 반응하는 것에 기초하여, 변형된 McCord-Fridovich 분석법으로 수행했다.

S1은 착화합물이 첨가되기 전 $\text{cytcFe}^{\text{III}}$ 의 감소에 대한 반응속도 그래프의 기울기이고, S2는 SOD-유사 활성을 갖는 것으로 추정되는 착화합물을 첨가한 후 기록된 기울기이다.



6. 과산화 라디칼 음이온 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 의 루이스 구조를 그려라.

- 산소 분자와 과산화 수소를 생성하는 과산화물 라디칼의 불균등화(dismutation)에 대한 산화-환원 반응식을 작성하라.
- 저해제가 없을 때의 반응의 50%를 억제하는데 필요한 농도에 해당하는 C'' 의 농도 IC_{50} (half maximal inhibitory concentration)을 결정하라.

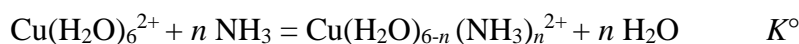
문제 22 구리(II) 착화합물의 구조 연구

화학량론 및 분자식

착화합물의 화학량론(stoichiometry)은 다양한 방법을 통해 결정할 수 있다. 이 중 하나는 Job 의 방법으로 연속 변화법(method of continuous variation)으로도 알려져 있다. 이 방법은 아민 아쿠아 구리(II) 착화합물 **Z**의 화학식을 결정하는데 사용될 수 있다.

- 수용액 속 황산 구리($CuSO_4$)는 푸른색이다. 용액의 색에 해당하는 착화합물의 화학식과 이 착화합물이 흡수하는 대략적인 파장(λ_1)을 써라.

우리는 헥사아쿠아 구리 착화합물과 암모니아수 사이의 반응을 고려하고자 한다. 이 반응의 평형 상수는 K° 이다. n 개의 암모니아 리간드가 금속 이온의 배위권에서 아쿠아(H_2O) 리간드와 치환된다고 가정하자. 이에 대한 반응식은 다음과 같다.



황산 구리 용액($c_0 = 0.044 \text{ mol L}^{-1}$), 암모니아 용액($c_0 = 0.044 \text{ mol L}^{-1}$) 및 질산 암모늄(NH_4NO_3) 2.0 g 을 혼합하여 몇 가지 용액을 제조하였다. 각 용액의 흡광도(absorbance)를 λ_1 에서 측정하였고 물에 NH_4NO_3 를 녹인 용액을 바탕 용액(blank solution)으로 사용하였다.

용액	1	2	3	4	5	6
Cu^{2+} : x mL	2.50	3.00	3.50	3.75	4.00	4.25
NH_3 : (20-x) mL	17.50	17.00	16.50	16.25	16.00	15.75
A	0.224	0.262	0.305	0.327	0.329	0.326
용액	7	8	9	10	11	12
Cu^{2+} : x mL	4.50	5.00	5.50	6.00	12.0	20.0
NH_3 : (20-x) mL	15.50	15.00	14.50	14.00	8.00	0.00
A	0.319	0.309	0.295	0.275	0.134	0.080

- λ_1 에서의 암모니아와 황산 이온의 흡광도를 무시할 수 있다면, 보정된 흡광도 A' 을 다음과 같이 나타낼 수 있음을 보여라.

$$A' = A - x/20 A_{12} = (\epsilon_Z - \epsilon_{Cu}) \times [Z] \times l$$

여기서, A_{12} 는 12 번째 용액의 흡광도, ϵ_Z 는 아민 아쿠아 구리(II) 착화합물 **Z**의 몰흡광 계수, ϵ_{Cu} 는 구리 이온의 몰흡광 계수, $[Z]$ 는 아민 아쿠아 구리(II) 착화합물 **Z**의 농도이며, l 은 큐벳의 경로 길이이다.

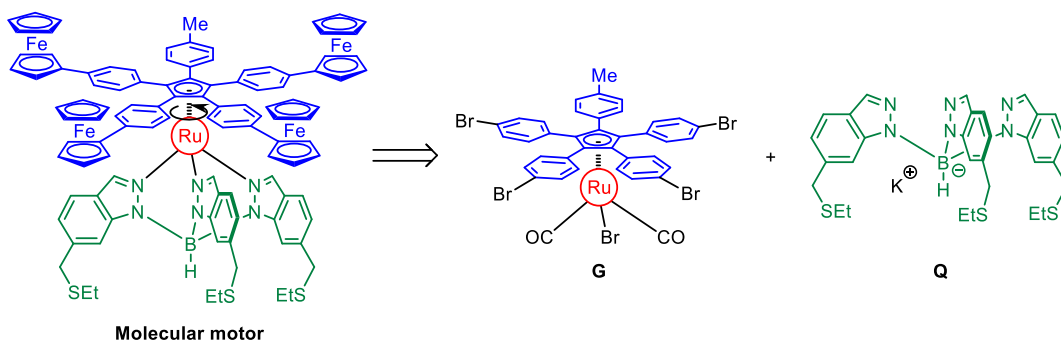
3. x 에 대해 보정된 흡광도 A' 을 그림으로 나타내라.
4. 구리 이온이 한계 시약이라고 가정하고 x 에 대해 보정된 흡광도 A' 을 결정하라.
5. 리간드가 한계 시약이라고 가정하고 x 에 대해 보정된 흡광도 A' 을 결정하라.
6. $x_{\max} = 20/(1+n)$ 일 때 두 직선이 교차함을 보여라.
7. 아민 아쿠아 구리(II) 착화합물 Z 의 적절한 분자식을 나타내라.

착화합물의 전자 연구

8. 리간드가 배워된 구리 착화합물을 정팔면체 구조로 가정하고 에너지 축에 따라 d 오비탈의 전자 준위를 그리고 전자를 채워라.
9. 구리(II) 이온 대신 망가니즈(II) 이온을 사용했을 때 $(\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ 착화합물) 예상되는 다이어그램을 그리고 전자를 채워라. 이 착화합물에 대한 스핀의 최대값은 얼마인가?
10. 아쿠아 리간드 대신 사이아노 리간드 $(\text{Mn}(\text{CN})_6)^{4-}$ 착화합물)로 대체되었을 경우의 다이어그램을 그리고 전자를 채워라. 이 착화합물의 스핀에 대한 최대값은 얼마인가?
11. 질문 1에서 고려된 변환과정에서 물이 암모니아로 대체될 때 구리 (II) 착화합물의 전자 준위의 변화를 화살표를 사용하여 그림으로 나타내라. 관여하는 리간드는 z 축 상에 위치한다.

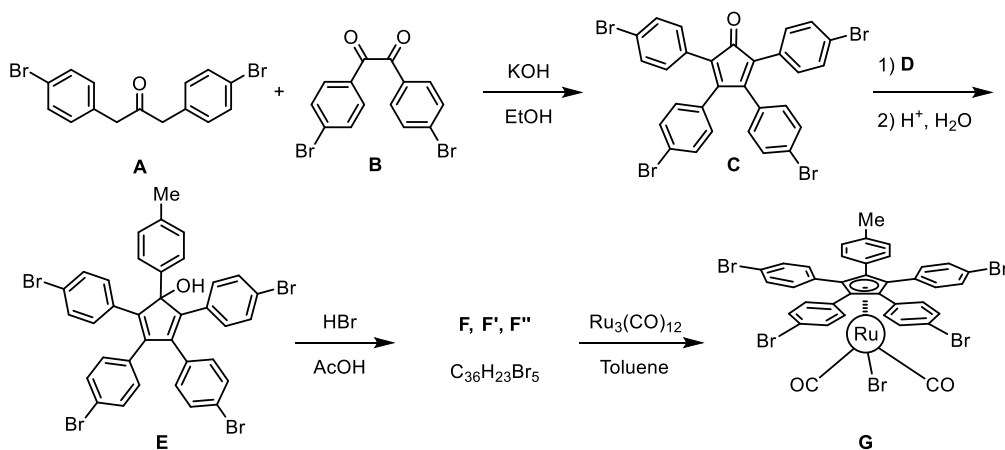
문제 23 분자 모터의 합성과 연구

2016년 노벨 화학상은 “분자 기계의 설계와 합성”에 대한 공로로 J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart 및 B. L. Feringa 에게 공동으로 수여되었다. 2008년 이 분야의 연구 중 하나로 전자의 흐름을 제어하여 단방향 회전운동으로 전환시킬 수 있는 새로운 유형의 분자 모터 합성에 관해 보고되었다(G. Vives *et al.*, *Tetrahedron*, 2008).



이 분자 모터의 구조는 사이클로펜타다이에닐 리간드(파란색으로 표시된 로터(rotor)로 불리는 회전하는 서브유닛)와 금 표면에 강하게 고정될 수 있는 싸이오에터(thioether)기로 기능화된 트리스(인다조닐)보레이트(tris(indazolyl)borate) 리간드(녹색으로 표시된 고정자(stator)로 불리는 움직이지 않는 서브유닛)로 이루어진 루테늄(II) 착화합물을 기초로 하고 있다. 이 문제에서, 합성과정의 핵심 중간체인 루테늄 착화합물 **G**의 합성법에 대해 먼저 고려할 것이다. 그리고 나서 트리스(인다조닐)보레이트 리간드 **Q**를 합성하는 과정을 자세히 언급할 것이며 최종적으로 전체 분자 모터의 산화-환원 특성에 대해 다룰 것이다.

중간체 루테늄 착화합물 **G**의 합성



1. KOH가 화합물 **A**와 반응하여 생성된 첫 반응 중간체의 구조를 그려라.
2. 이런 유형의 반응에서 KOH를 촉매양만 사용할 수 있는가? (예/아니오)
3. **C**로부터 알코올 **E**를 생성할 수 있는 가능한 시약 **D**의 구조를 그려라.

세 번째 단계(**E** → **F** + **F'** + **F''**)에서 화합물 **E**를 빙초산 하에서 HBr과 반응시켜 세 개의 위치 이성질체(와 그것들의 거울상 이성질체) **F**, **F'** 및 **F''**(분자식: $C_{36}H_{23}Br_5$)의 혼합물 형태의 상응하는 생성물을 얻었다.

4. 다음 중 단계 **E** → **F** + **F'** + **F''**와 관련된 적절한 반응 메커니즘의 유형을 선택하라.

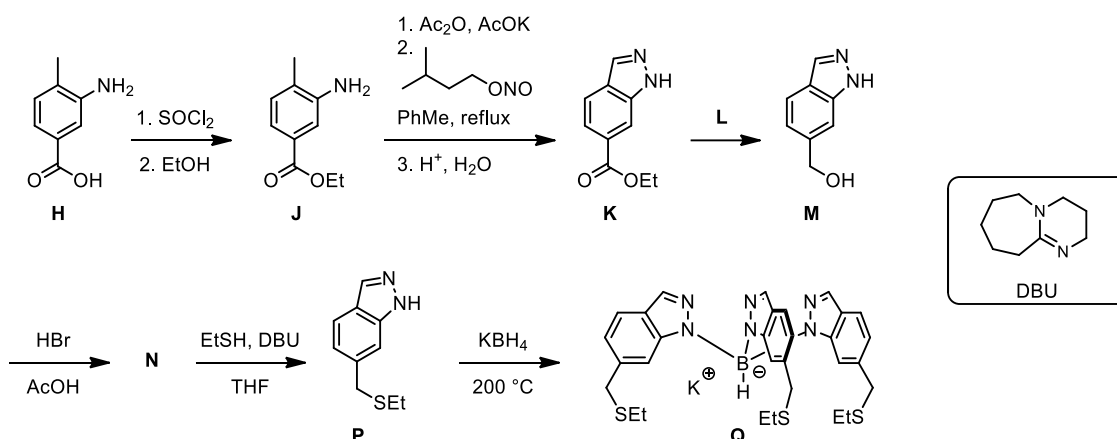
- 친전자성 방향족 치환반응
- 친핵성 방향족 치환반응
- 일분자 친핵성 치환반응 S_N1
- 이분자 친핵성 치환반응 S_N2

5. 3 가지 위치 이성질체(regioisomers)를 형성할 수 있는 반응 중간체 구조를 제안하라.
6. 3 가지 이성질체 **F**, **F'** 및 **F''**의 구조를 각각 그려라.

네 번째 단계(**F** + **F'** + **F''** → **G**)에서, 3 가지 위치 이성질체는 루테늄 뭉치화합물(cluster) Ru₃(CO)₁₂와 반응하여 분자 모터 합성과정의 주요 중간체인 루테늄(II) 착화합물 **G**를 생성한다. 이 반응 과정 동안 기체 발생이 관찰된다.

7. 금속 뭉치화합물은 금속-금속 결합을 통해 연결된 적어도 세 개 이상의 금속 원자를 포함하는 구조를 가지고 있다. 뭉치화합물 Ru₃(CO)₁₂의 루테늄 원자의 산화 상태는 무엇인가?
8. **G**에 상응하는 자유 이온 상태의 루테늄의 전자 배치를 써라.
9. **F**와 Ru₃(CO)₁₂가 반응하여 착화합물 **G**를 형성하는 반응의 균형 반응식을 작성하라.

트리스(인다조닐)보레이트 리간드 합성



10. 첫 번째 단계(**H** → **J**)에서 중간체로 합성된 화합물을 그려라.
11. 두 번째 단계(**J** → **K**)에 포함된 3-메틸부틸 아질산(3-methylbutyl nitrite) 시약의 루이스 구조를 그려라.
12. 세 번째 단계(**K** → **M**)에 적합한 실험 조건을 선택하라.
- NaBH₄ in ethanol/water (vol. 50/50)
 - LiAlH₄ in diethyl ether
 - CrO₃, H₂SO₄ in water
 - PTSA in toluene
 - (COCl)₂, DMSO, NEt₃ in dichloromethane
13. 화합물 **N**의 구조를 그려라.

선택적으로 알코올 **M**은 피리딘 존재 하에서 메테인설폰일 염화물 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ 과 **M**의 반응에 의해 메실레이트(mesylate)로 전환될 수도 있다. 그러나, 이 반응은 분자식 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 을 갖는 부산물 생성에 의해 제한된다.

14. 이 부산물의 구조를 그려라.

다섯 번째 단계(**N** → **P**)에서 친핵성 치환 반응이 DBU(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) 존재 하에 일어난다.

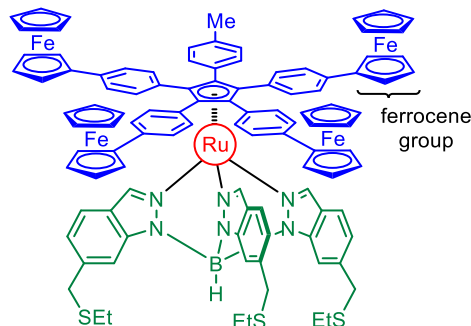
15. 이 반응에서 DBU의 역할은 무엇인가? 다음 보기에서 적절한 답을 선택하라.

- 친핵체
- 친전자체
- 브뢴스테드 염기
- 브뢴스테드 산
- 산화제
- 환원제

16. 기능화된 인다졸(indazole) **P**와 수소화붕소 포타슘(potassium borohydride)으로부터 출발하여 포타슘 트리스(인다조닐)보레이트 **Q**를 형성하는 과정을 설명하는 균형 반응식을 작성하라.

분자 모터의 산화-환원 특성

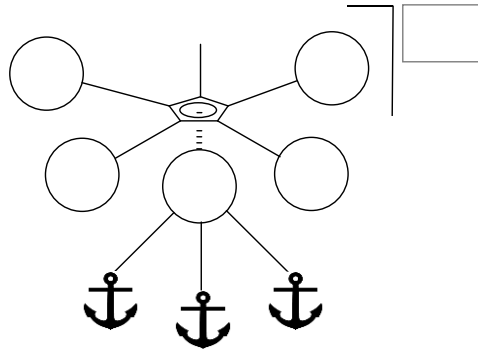
분자 모터 설계 시 네 개의 로터 축 말단에 페로센(ferrocene)과 같은 전기 활성기를 포함하고 있다. 이 페로센 작용기는 모터에 전자가 제공될 때 회전 운동을 제어하는 중요한 역할을 한다. 이러한 분자 모터에 대한 순환 전압-전류법(Cyclic voltammetry) 연구를 통해 루테늄의 산화-환원 전위가 페로센 철 중심의 산화-환원 전위보다 높다는 것을 알 수 있다.



17. 각 페로센 작용기의 철 중심의 산화 상태를 나타내라.

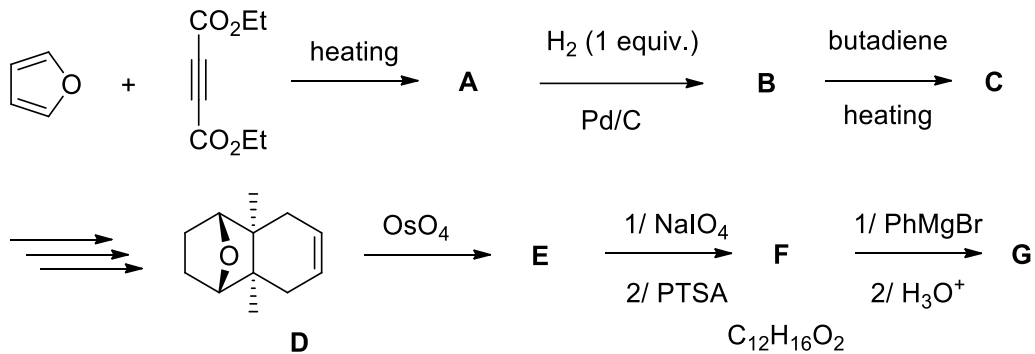
18. 네 개의 철 중심은 선택적으로 산화되어야 한다. 루테늄과 철 이온 중 하나와 관련된 적절한 산화제("Ox"로 표기된)의 표준 전위를 나타내라.

19. 네 개의 철 중심의 선택적 산화 이후 각 금속 중심의 산화 상태와 착화합물의 전하를 아래의 도표에 기입하라.



문제 24 칸타리딘 합성의 몇 가지 단계

칸타리딘은 몇몇 딱정벌레가 분비하는 테르페노이드이다. 아주 오래된 몇 개의 의약적 사용법들이 알려져 있지만, 1810년 프랑스 화학자 P Robiquet 에 의한 이 물질의 분리가 이루어진 이후 철저한 연구가 진행되었다. 현재 이것은 특별히 말에게 강력한 독으로 알려져 있으며, 부수적으로 무사마귀를 제거하기 위한 약으로 사용된다. 1951년 벨기에 화학자 G Strok 에 의해 이루어진 합성 방법 중 몇 개의 단계가 여기서 다루어질 것이다.



PTSA = *para*-toluene sulfonic acid

1. **A** 와 **B** 의 구조를 그려라.
2. **A** 는 광학 활성을 갖는가?
 그렇다
 아니다
3. 부타다이엔의 가장 안정한 형태를 그려라.
4. **C** 의 3차원 구조를 그려라 (하나의 부분 입체 이성질체로 얻어진다)
5. 생성물 **C** 를 생성하기 위한 전이 상태의 3차원 구조를 그려라.

C 에서 **D** 를 만드는 몇 개의 단계는 여기서 다루지 않는다.

6. 이성질체의 혼합물인 **E** 와 **F** 의 구조를 그려라.

7. 어떻게 F의 형태를 열역학적으로 더 선호되게 할 수 있는가?

- 열을 가함으로써
- 무수 마그네슘 황산염을 사용함으로써
- 열을 식힘으로써
- 산화제를 사용함으로써

8. 이성질체 혼합물인 **G**의 구조를 그려라.

문제 25 리시놀 산의 연구

피마자 씨앗은 트리글리세리드를 대략 50~70% 가량 함유하고 있는데, 이 트리글리세리드의 지방산 사슬은 거의 90 % 가량이 리시놀 산으로 구성되어 있다. 올레산과 리놀산 또한 소량 존재한다(각각 지방산 사슬의 4, 3 %). 지방산은 긴 지방족 사슬의 카복실산이다. 지방산에는 주로 두 가지 종류: 포화 지방산과 단일- 혹은 다중불포화 지방산이 있다. 한 개 이상의 이중 결합이 존재할 때, 사슬에서의 그들의 위치와 배열은 IUPAC 규칙에 따라 지정된다.

1. 포화 지방산의 일반적인 화학식을 제시하라.

리시놀 산은 화학식 $C_{18}H_{34}O_3$ 를 갖는 지방산이다. 이것의 탄소 사슬은 가지화되어 있지 않다. 리시놀 산은 C9=C10 불포화와 C12에 R 배열을 갖는 입체 발생 중심이 있다.

부분적 분광학적 데이터:

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 5.53 과 5.40 ppm 에서의 두 에틸렌 수소 간의 짝지음 상수는 7.8 Hz 이다.

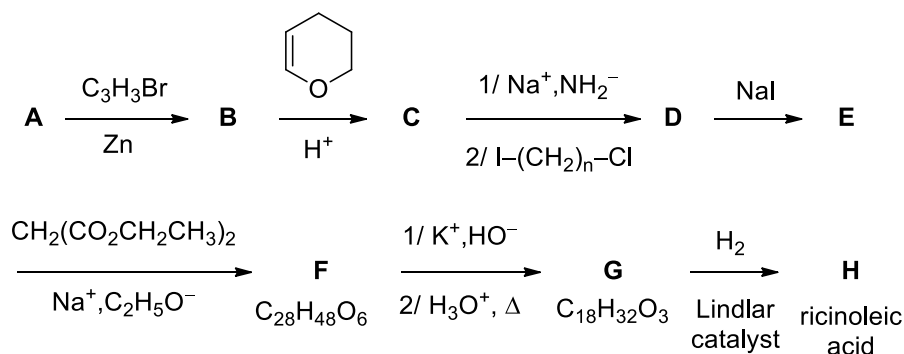
IR (σ , cm^{-1}): 1711; 3406.

2. 분광학적 데이터에 기반해 리시놀 산의 구조를 그려라.

3. 리시놀 산의 입체 이성질체의 개수를 제시하라.

4. 우선 순위에 따라 치환기를 분류하여 C12의 입체서술어 R이 배정될 수 있음을 보여라.

라셈 리시놀 산의 전합성은 이러한 과정에 따라 1955년에 L. Crombie와 A. G. Jacklin에 의해 보고되었다. **A**에서 **B**로의 합성은 Reformatskii 반응에 의해 진행될 수 있다 (R-Br과 아연).



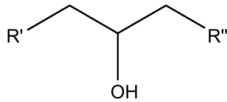
사용된 화합물에 대한 몇 가지 데이터:

A:

- **A**의 질량 조성: %C = 74%; %H = 12%; %O = 14%

- 1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm in 300 MHz): 9.7 (s, 1H), 2.1 (m, 2H), 1.6 (m, 2H), 1.3 (m, 6H), 0.9 (t, 3H)

B:



- 일반 구조:

$I-(CH_2)_n-Cl$: %I = 52%; %C = 29%; %Cl = 14%; %H = 5%

5. **A** 와 **B** 의 구조를 나타내어라.

6. 올바른 문장을 고르시오.

- B** 를 생성하는 도중의 화합물은 빛을 회전시킬 것이다.
- B** 를 생성하는 도중의 화합물은 빛을 회전시키지 않을 것이다.
- B** 는 한 개의 입체 발생 탄소를 포함하고 있다.
- B** 는 두 개의 입체 발생 탄소를 포함하고 있다.
- 반응은 입체 선택적이다.
- 50/50 R/S 혼합물이 얻어졌다.

7. 3,4-디히드로-2H-피란에 대한 대안으로 이 반응 순서에서 사용되었을 수 있는 반응물을 고르시오:

- 브롬화 벤질 $PhCH_2Br$
- 요오드화 에틸 C_2H_5I
- 염화 트리메틸실릴 Me_3SiCl
- 염화 티오닐 $SOCl_2$
- 1-헥센 $n-BuCH=CH_2$

8. **B** → **C** 단계에서의 반응 중간체에 관여하는 옥소늄의 구조를 그려라.

9. **C** 의 구조를 그려라.

10. **C** + Na^+ , NH_2^- 반응 에 대하여 화학 반응식을 서술하라.

11. **D** → **E** 단계 에 관련된 전이 상태의 구조를 그려라. 주 탄소 사슬은 **R** 기로 나타낼 수 있다. 전이 상태에서 반응이 일어나는 탄소 원자의 기하 구조를 제시하라.

12. **D**, **E**, **F**, 그리고 **G** 의 구조를 그려라.

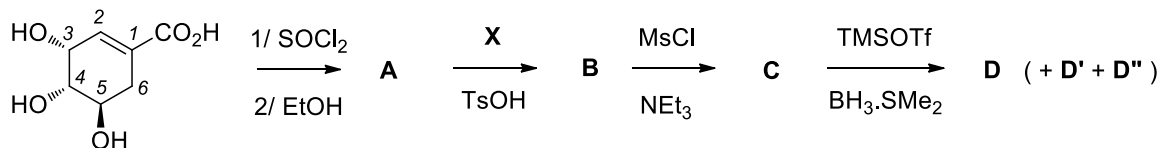
13. **F** → **G** 변형의 첫 단계의 균형 화학 반응식을 서술하라. 이 변형의 다음 단계 동안 기체 분자가 생성된다. 이 분자의 화학식을 서술하라.

14. **G** → **H** 단계에서의 입체 화학적 특성은 무엇인가?

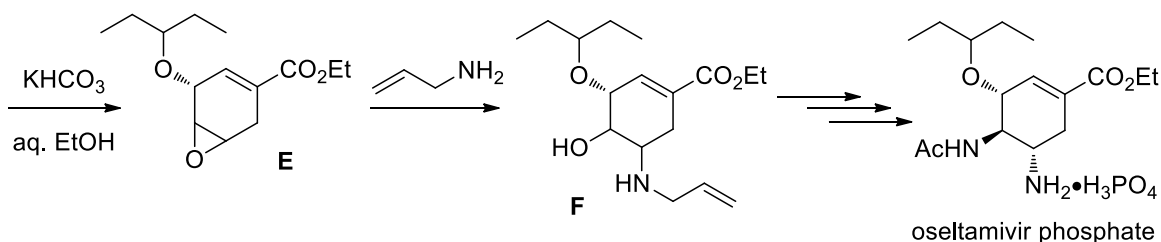
- 입체 특정성
- 입체 선택성
- 거울상 특정성
- 부분입체 선택성

문제 26 오셀타미비어(oseltamivir)의 합성

오셀타미비어는 인플루엔자 A 와 B 를 예방, 치료하는데 사용하는 항바이러스제 (Tamiflu®)에 들어가는 활성 성분이다. 오셀타미비어를 합성하는데는 여러가지 방법이 존재한다. 밑에 제시된 경로 (Karpf-Trussardi synthesis)는 식물들에서 다양한 합성들의 선구 물질로 쓰이는 3,4,5-트라이하이드록시사이클로헥스-1-엔-카복실산의 입체 이성질체인 (-)-시킴산((-)-shikimic acid)을 기반으로 한다. 그 초기 단계들을 이 문제에서 다룰 예정이다. 에폭사이드 E의 열림 반응 후에 연속되는 반응들(나오지 않음)이 이어지고, 최종적으로는 오셀타미비어가 합성된다.



(-)-shikimic acid



notes: Ms = mesyl = CH_3SO_2 / Ts = tosyl = *para*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$
Tf = triflyl = CF_3SO_2 / TMS = trimethylsilyl = Me_3Si

1. (-)-시킴산의 입체 이성질체의 개수를 써라.
2. (-)-시킴산의 (-) 부호의 의미를 고르시오.
 - 시킴산의 고유 광회전도의 부호이다.
 - 시킴산은 좌회전성이다.
 - 시킴산은 우회전성이다.
 - 시킴산은 관측자가 광원을 볼 때 편극면을 오른쪽으로 회전시킨다.
 - 시킴산은 관측자가 광원을 볼 때 편극면을 왼쪽으로 회전시킨다.
 - 이는 시킴산의 카복실산에 대한 절대 배열을 알려준다.
3. A의 구조를 그려라.
4. A의 생성 단계에서 반응 중간체로 참여하는 영화물질의 구조를 그려라.

다음은 A의 ^1H NMR 스펙트럼을 부분적으로 서술한 것이다 (OH 신호는 보고되지 않음). C6에 결합한 두 개의 수소는 부분 입체 이성질성이며 두 개의 다른 신호로 나타난다.

A (δ , ppm in CDCl_3 , 400 MHz): 6.78 (1H, m), 4.37 (1H, m), 4.20 (2H, q, 7.3), 4.00 (1H, dt, 7.2 and 5.2), 3.69 (1H, dd, 7.2 and 4.0), 2.70 (1H, dd, 18.4 and 5.2), 2.21 (1H, dd, 18.4 and 5.2), 1.28 (3H, t, 7.3)

5. A의 수소 원자(들)에 상응하는 모든 ^1H NMR 신호들을 규명하라.

물질 X에 대한 정보:

- 질량 조성: %C = 70; %H = 12; %O = 18
- ^1H NMR (δ , ppm in CDCl_3 , 300 MHz): 2.42 (q, 2H), 1.05 (t, 3H)
- 부분적 IR 분광학적 데이터: 1715 cm^{-1} 에서의 강한 흡수

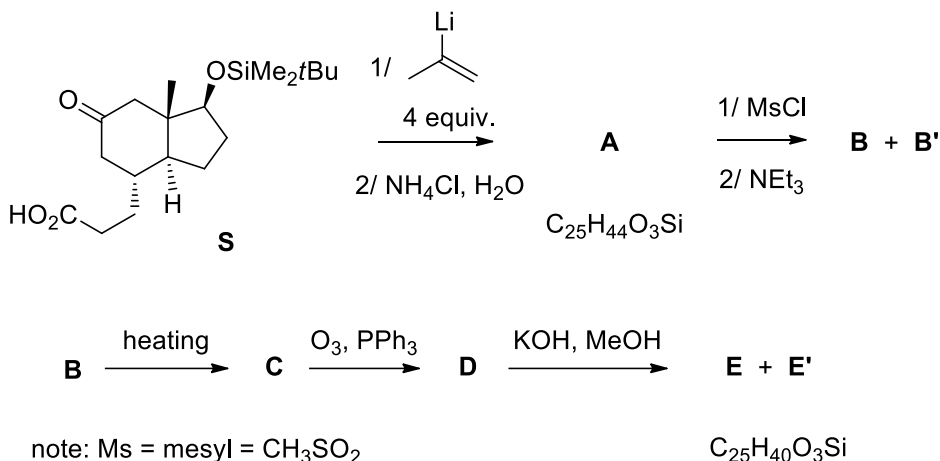
6. **X**를 규명하고 그 구조를 그려라. 또한 **B**의 구조를 그려라.
7. **B**의 생성 단계에서 반응 중간체로 참여하는 헤미아세탈의 구조를 그려라.
8. 변환 **A** → **B**의 합성에서의 중요사항을 고르시오.
 - C3 하이드록시기를 보호한다
 - C3 그리고 C4 하이드록시기를 보호한다
 - 6각 고리의 한 쪽 면을 커다란 작용기로 가린다
 - C3 하이드록시기의 유도체화를 준비한다
 - C5 하이드록시기의 반응성을 증가시킨다
 - 세 하이드록시기를 화학적으로 구별시킨다
9. **C**의 구조를 그려라.

케탈 **C**의 열림 반응은 메실레이트의 혼합물을 생성하는데 (**D**, **D'** and **D''**가 각각 10/1/1의 비율)이 중 오직 **D**만이 합성의 다음 단계에 사용이 가능하다. **D** ($C_{15}H_{26}O_7S$)는 3300 cm^{-1} 근처에서 진동 밴드(vibration band)를 가진다. 부산물 **D'**는 **D**의 이성질체이다. 마찬가지로 3300 cm^{-1} 근처에서 진동 밴드를 가지지만 제시되어 있는 조건에서 에폭사이드로 변하지 않는다. **D''**는 **D**의 이성질체는 아니지만 비슷하게 3300 cm^{-1} 근처에서 진동 밴드를 가지고 있다. **D'**와는 다르게, 이 물질은 제시된 조건에서 에폭시화 반응이 가능하다. 이때 생성물은 **E''**이며 이 물질 또한 3300 cm^{-1} 근처에서 진동 밴드를 가지고 있다.

10. 모든 입체 화학적 중심의 입체 화학을 고려하여 **E**를 그려라.
11. 주어진 정보들과 역합성 분석법을 이용하여 **D**, **D'**, **D''**, 그리고 **E''**의 구조를 그려라 (입체화학을 고려할 것).
12. 모든 입체 화학적 중심의 입체 화학을 고려하여 **F**를 그려라.
13. 오셀타미비어의 입체 발생적 중심들에 대한 입체화학 설명어를 써라.

문제 27 테스토스테론의 형식 합성 (Formal synthesis)

테스토스테론은 신호 특성의 생물학적 활성을 갖는 호르몬이며, 살아있는 유기체에서 생성된다. 이것은 암컷과 수컷 모두를 포함하는 대부분의 척추동물에서 관찰된다. 이것이 건강에 미치는 효능은 매우 중요해서 테스토스테론은 세계 보건 기구의 필수 의약품의 목록에 포함되어 있다. 이 문제에서는 이 분자의 형식 합성의 몇 단계에 대해 공부할 것이다.



1. **S** 는 광학 활성을 갖는가? (그렇다/아니다)
2. **A** 의 구조를 그려라 (두 개의 부분 입체 이성질체).
3. **A** 로 MsCl의 첨가가 일어난 후 얻어지는 분리되지 않은 중간체의 구조를 그려라.
4. **B** 와 **B'**의 구조를 그려라.
5. **C** 와 **C**를 생성하기 위한 전이상태의 3 차원 구조를 그려라 (오직 **B** 만 반응성을 갖는다).
6. **D** 의 구조를 그려라.
7. **D** 에서 가장 산성이 강한 양성자에 동그라미를 그려라.

KOH 와 MeOH 혼합물에서, **D** 는 두 개의 생성물을 만든다. **E** 는 열역학적 생성물이며, **E'**은 속도론적 생성물이다. **E** 는 3 개의 6 각 고리와 하나의 5 각 고리로 이루어져있으며, **E'**은 두개의 6 각 고리와 2 개의 5 각 고리로 이루어져 있다.

8. 이 두 개의 생성물의 구조를 그려라.

Back to 1990: 구리염들의 수용액

이 문제는 1990년 파리에서 개최된 22nd IChO 에서 따왔다. 이 문제는 예비문제는 아니지만 프랑스에서 개최된 과거 IChO 를 회고하기 위해 주어졌다.

수화된 Cu^{2+} 의 산도(acidity)와 수산화물(hydroxide)의 침전에 대해

$1.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 의 질산 구리(II)용액이 있다. 이 용액의 pH 는 4.65 이다.

1. 수화된 Cu^{2+} 이온의 짝염기의 형성을 나타내는 반응식을 쓰시오.
2. 대응하는 짝염기쌍의 $\text{p}K_a$ 를 계산하라.
3. 수산화구리(II)의 용해도곱은 $K_{sp} = 1 \cdot 10^{-20}$ 이다. 이 문제의 용액에서 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 가 침전되는 pH 를 계산하라. 수화된 Cu^{2+} 이온의 짝염기가 무시할 정도의 양만 존재하는 것을 보여 이 계산을 증명하라.

구리 (I) 이온의 복분해

Cu^+ 이온은 두 산화환원쌍에서 보인다:

- 산화환원쌍 (1): $\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$ 표준환원전위 $E_1^\circ = 0.52 \text{ V}$
- 산화환원쌍 (2): $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Cu}^+(\text{aq})$ 표준환원전위 $E_2^\circ = 0.16 \text{ V}$

4. 구리(I)이온들의 복분해에 대한 반응식을 쓰고 이 반응에 대한 평형상수를 계산하라.
5. $1.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ 의 구리 (I)를 1.0 L 의 물에 녹인 용액의 조성을 mol L^{-1} 단위로 계산하라.
6. 수용액에서 복분해로 형성된 두 화학종의 명칭을 Cu^+ 를 제외하고 적으시오; 관련된 화학반응식을 적고 복분해가 관찰되는 실험 조건을 기술하라.

이제 산화구리(I) Cu_2O 가 $1.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 의 Cu^{2+} 용액과 접촉했을 때의 안정성을 생각해보자. 산화구리(I)의 용해도곱은 $K_{sp} = [\text{Cu}^+][\text{OH}^-] = 10^{-15}$ 이다.

7. Cu_2O 가 안정되었을 때 pH 를 계산하라.
8. Cu_2O 가의 침전을 관찰할 수 있는 간단한 실험의 예를 들어보라.

Cu^+ 와 Cu^{2+} 이온들을 포함한 착이온 형성

9. 착이온 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 의 해리상수는 $K_{D1} = 1 \cdot 10^{-11}$ 이다. 다음 산화환원쌍의 표준환원전위 E_3° 를 계산하라: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq})$
10. 산화환원쌍 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s}) + 4 \text{NH}_3(\text{aq})$ 의 표준환원전위 $E_4^\circ = -0.02 \text{ V}$ 이다. 착이온 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 의 해리상수 K_{D2} 를 계산하라.
11. 다음 산화환원쌍의 표준환원전위 E_5° 를 유도하라:
$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq})$$
12. 양이온 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 의 복분해가 일어나는가? (Yes/No)

실험문제

안전(Safety)

올림피아드 참가자는 화학 실험실에서 실험할 준비가 되어 있어야 하며 관련 규칙과 안전에 유의해야 한다. 주최측은 대회 기간 동안 부록 A에 있는 IChO 안전 규약을 엄격히 준수시킬 것이다.

실험 문제는 적절한 실험실에서 숙련된 감독 하에서만 진행되도록 만들어졌다. 사용되는 시약의 GHS 유해성 번호가 문제에 나와 있다. 각국마다 다른 안전과 폐기물에 관한 지침을 모두 신지는 않았다. 멘토는 문제를 적절하고 신중하게 적용시켜야 한다.

복장

실험실에서 학생들은 다음의 복장을 착용해야 한다:

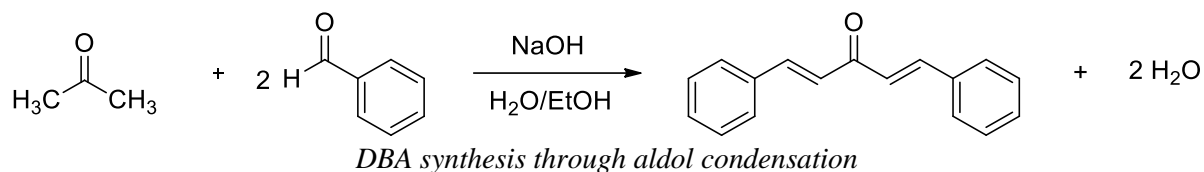
- 하반신 전체를 덮는 바지;
- 발가락을 포함해 전체 발을 덮는 평평한 신발;
- 긴 소매의 실험복;
- 긴머리는 뒤로 묶을 것.

안경을 착용한 경우라도 모든 실험에서 제공한 안전고글을 착용하라. 콘택트렌즈는 사용할 수 없다.

이 규칙을 따르지 않는 학생은 실험실에 입장할 수 없다.

문제 P1: 디벤질리덴아세톤 (Dibenzylideneacetone) 합성

이 실험에서, 당신은 아세톤과 벤즈알데히드를 알돌-축합 반응시켜 디벤질리덴아세톤 (DBA)을 합성할 것이다.



시약

수산화 소듐	부식성	H290-H314; P260-P280-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338
벤즈알데히드	흡입 시 유해	H302 + H312-H315; P264-P270-P280-P301 + P312 + P330-P302 + P352 + P312-P501
아세톤	가연성	H225-H319-H336; P210-P233-P261-P280-P303 + P361 + P353-P370 + P378
95% 에탄올	가연성	H225-H319; P210-P233-P280-P303 + P361 + P353-P337 + P313-P370 + P378
에틸 아세테이트	가연성	H225-H319-H336; P210-P233-P261-P280-P303 + P361 + P353-P370 + P378
TLC 이동상 (싸이클로헥세인/에틸 아세테이트 3 :1)	가연성	H225-H304-H315-H319-H336-H410 ; P210-P233-P261-P273- P280-P301 + P310-P331-P501-P303 + P361 + P353- P370 + P378

초자 및 기구

- 1 2 목 둥근 바닥 플라스크, 250 mL
- 1 눈금 실린더, 10 mL
- 1 눈금 실린더, 100 mL
- 1 삼각 플라스크, 50 mL
- 1 삼각 플라스크, 100 mL
- 1 감압 플라스크, 500 mL
- 1 투하 깔때기
- 1 계량 접시
- 1 페트리 접시
- 1 저울 (0.01 g)
- 1 응축기
- 1 큰 감압 깔때기
- 1 재결정 접시
- 1 이동 깔때기
- 1 온도계
- 1 자석 젓개
- 1 자석 막대
- 1 실험 스탠드
- 3 TLC 샘플 바이알
- 1 TLC 챔버
- 1 TLC 판 (형광 시약이 발라진)
- 거름종이
- 파스퇴르 피펫

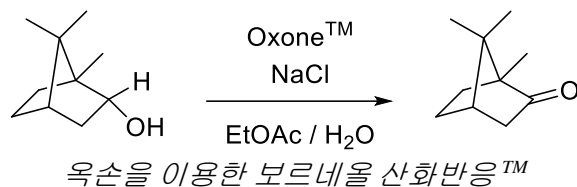
약수저
TLC 모세관
클램프
UV 램프 (TLC 용)
실험용 오븐 (80 °C)

실험과정

1. 250 mL 2목 둥근바닥 플라스크를 설치한 후, 35 mL 의 증류수를 플라스크에 첨가한다. 막대 자석을 넣고 대략 3.2 g 의 수산화소듐을 플라스크에 첨가한다. 세계 교반한다.
2. 용해가 완료되면 30 mL 의 95% 에탄올을 첨가한다. 플라스크를 얼음물을 이용하여 20-25 °C 로 식힌다. *얼음으로 찬 결정기를 플라스크 아래에 놓고 온도가 20-25 °C 이하로 낮아질 때까지 교반한다.*
3. 응축기를 둥근 바닥 플라스크의 주목에 장치하고 투하 깔때기를 옆목에 장치한다. *투하 깔때기의 꼭지가 잠겨있도록 주의한다.*
4. 7.6 mL (7.9 g)의 벤즈알데히드 와 2.8 mL (2.2 g)의 아세톤을 섞은 용액을 50 mL 삼각 플라스크에 준비한다.
5. 혼합물이 동질이 되면, 이를 투하 깔때기에 옮긴다. 절반의 용액을 둥근 바닥 플라스크에 부드럽게 붓는다. 몇 분 뒤, 몽게몽게 피어나는 노란 침전물에 의해 노랗게 흐려짐 현상이 나타난다.
6. 교반 15분 후, 나머지 절반의 벤즈알데히드-아세톤 혼합물을 방울방울 첨가한다.
7. 반응 혼합물을 15분간 교반한다.
8. 감압 깔때기를 사용해 여과를 통해 생성물을 모으고, 노란색 고체를 50 mL 의 차가운 증류수를 이용해 씻고 2번 더 반복한다. 고체를 5분간 건조시킨다.
9. 조생성물 (crude product)을 에틸 아세테이트 (대략 20-25 mL 필요)를 이용해 100 mL 삼각플라스크에서 재결정한다.
10. 재결정된 생성물을 여과를 통해 모은다. 감압 깔때기 위에서 생성물을 5분간 건조시킨다.
11. 페트리 접시의 무게를 측정하고 값을 기록한다. 재결정된 생성물을 페트리 접시로 옮긴 후 실험용 오븐에서 건조시킨다 (80 °C).
12. 건조된 생성물의 무게를 측정한 후 수득률을 계산한다.
13. 재결정된 생성물과 주어진 벤즈알데히드와 DBA 기준 샘플을 사용해 얇은 층 크로마토그래피를 수행한다. 이동상은 싸이클로헥세인/에틸 아세테이트 3:1 이다. 각 화합물의 R_f 값을 보고하고 재결정된 DBA 의 순도를 확인한다.

문제 P2: (-)-보르네올의 (-)-캠퍼로의 산화반응

이 과제에서 당신은 일과산화 칼륨(MPS)과 염화 소듐을 이용하여 (-)-보르네올의 산화반응을 통해 (-)-캠퍼의 합성을 진행할 것이다. 옥손™이라는 이름으로 시판되는 MPS는 강산화제이고 다루기 쉬운 안전한 고체라서 선정되었다. 게다가 생성된 황산염은 무독성이다.



시약

증류수		
(-)-보르네올 (2.0 g, 13 mmol)	인화성	H228-H317; P210-P280
염화 소듐(NaCl, 0.2 g)		
옥손™ (일과산화 칼륨, MPS) (4.8 g)	강산화제	H314; P260-P280-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338
아황산 소듐		
무수 황산 마그네슘(소듐)		
아세트산 에틸 (50 mL)	인화성	H225-H319-H336; P210-P233-P261-P280-P303 + P361 + P353-P370 + P378
요오드 녹말 종이		

초자 및 기구

- 1 둥근 바닥 플라스크(or 삼각 플라스크), 100 mL
- 1 배 모양의 둥근 바닥 플라스크
- 1 자석 막대
- 1 자석 젓개
- 1 깔때기
- 거름종이
- 1 유리 막대
- 1 눈금 실린더, 50 mL
- 1 눈금 실린더, 10 mL
- 3 삼각 플라스크, 100 mL
- 1 분별 깔대기+ 마개, 125 mL
- 1 승화 장치
- 1 실험 스탠드
- 계량 접시
- 1 페트리 접시
- 약수저
- 보스 헤드, 고리와 조임쇠
- 회전식 증발기
- 녹는점 장치

실험과정

1. 100 mL 둥근 바닥 플라스크를 조임쇠로 고정시킨다. 2.0 g 의 (-)-보르네올과 10 mL 의 아세트산 에틸을 첨가한다. 자석 막대를 투입하고 교반하여 녹인다.
2. 교반을 계속하면서, 4.8 g 의 옥손™을 플라스크에 첨가하고, 0.16 g 의 염화 소듐과 3 mL 의 증류수를 첨가한다.
3. 상온에서 50 분간 세게 교반을 진행한다. 0.06 g 의 염화 소듐을 첨가하고 10 분간 교반을 지속한다. *반응은 종결되어야 하며 과량의 산화제는 캠퍼의 추출 이전에 환원되어야 한다.*
4. 플라스크에 30 mL 의 증류수와 약수저 2회 분량의 아황산 소듐을 첨가한다. 대부분의 염이 용해될 때까지 계속 교반한다. 요오드 녹말 종이로 수용액 층을 검사한다 (유리막대를 수용액 층에 담근 뒤 요오드 녹말 종이에 찍는다; 검은색은 산화제가 남아있음을 나타낸다). *만약 검사 결과가 양성인 경우, 색이 나타나지 않을 때까지 약수저 분량의 아황산 소듐을 첨가한 뒤 요오드 녹말 종이 검사를 반복한다.*
5. 반응 플라스크 속의 내용물을 분별 깔때기로 옮긴 뒤 층을 분리한다. 수용액 층을 10 mL 의 아세트산 에틸을 이용해 추출한다 (3회).
6. 혼합된 유기 층을 무수 황산 마그네슘 (혹은 소듐)으로 건조시킨다. 미리 무게를 측정한 증발용 둥근 바닥 플라스크에 중력을 통한 여과를 진행한 후 회전식 증발기로 용매를 제거한다. 백색의 조(粗)고체의 질량과 녹는점을 기록한다.
7. 조생성물 (crude product)을 승화로 정제한다. 정제된 캠퍼의 질량과 녹는점을 기록한다.
8. 합성의 수득률을 계산한다.

비고

본선에서는 다음 기술은 출제되지 않는다:

- 섞이지 않는 용매에 대한 분별 깔때기 사용법, 추출 진행 방법;
- 회전식 증발기 사용법;
- 승화;
- 녹는점 장치의 사용법.

문제 P3: 아스피린(Aspirin®)정

아세틸 살리실산은 고대 이집트 때부터 의약품으로 사용되어 왔다. 이 약품은 1853년에 C Gerhardt 라는 프랑스 화학자가 살리실화 소듐과 염화 아세틸을 써서 처음으로 합성했으나, 이 때 얻은 물질은 불안정했으며 충분히 순수하지 못했다. 이 후 몇 년 동안 합성 방법은 발전했으며 최종적으로는 바이엘(Bayer)의 직원이자 독일 화학자였던 F Hoffman 이 순수한 물질을 전합성하는데 성공하였다.

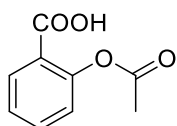


이 물질은 그 뒤 바이엘에 의해 전세계적으로 알려져 있는 아스피린(Aspirin®)이란 이름으로 시판되었다. 특허와 상표는 지금으로부터 120 년 전인 1899년에 등록되었다.

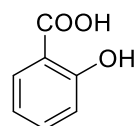
이 약품은 통증, 열, 염증을 치료하기 위해 사용하며, 항혈소판제로도 사용한다.

120 주년인 지금도 아스피린은 여전히 가장 많이 사용되는 약물이며, 연간 44 000 톤이 생산되며 1200억 정이 소비되는 것으로 추산된다. 바이엘은 여전히 이 생산의 85%를 담당하고 있다.

이 약품은 세계 보건 기구 필수 약물 목록에서 가장 안전하고 가장 효율적인 의약품 중 하나로 기재되어 있다.



acetylsalicylic acid
(Aspirin)



salicylic acid

제시된 달성 목표는 시판되는 약 한 알 안에 있는 아스피린의 양을, 수산화 소듐 용액을 이용한 역적정을 통해 결정하는 것이다. 비누화 반응이 먼저 진행된 후에 남아있는 과량의 수산화 소듐 용액을 염산으로 적정한다.

두 번째 달성 목표는 이 비누화 반응을 관찰하기 위한 TLC 전개액의 최적화이다.

시약

증류수		
아세틸 살리실산		
살리실산		
전개액 A(순수한 싸이클로헥세인)	인화성	H225-H304-H315-H336-H410; P210-P261-P273-P301 + P310-P331-P501
전개액 B(순수한 에틸 아세테이트)	인화성	H225-H319-H336; P210-P233-P261-P280-P303 + P361 + P353-P370 + P378
전개액 C(싸이클로헥세인: 에틸 아세테이트:아세트산의 65:30:5 혼합물)	인화성	H225-H304-H315-H319-H336-H410 ; P210 - P233-P261-P273-P280-P301 + P310-P331-P501-P303 + P361 + P353- P370 + P378
아스피린(Aspirin®) 정 (500 mg 의 아세틸살리실산)		
페놀프탈레인 지시약 용액		
염산 0.200 M 표준 용액		
수산화 소듐 (정) ($M = 40.00 \text{ g mol}^{-1}$)	부식성	H290-H314; P260-P280-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338
아세톤	인화성	H225-H319-H336; P210-P233-P261-P280-P303 + P361 + P353-P370 + P378

초자 및 기구

- 1 부피 플라스크(마개 포함), 100 mL
- 1 계량 접시
- 1 약수저
- 1 저울 (0.1 mg)
- 1 이동 깔때기
- 1 부피 피펫, 20 mL
- 1 부피 피펫, 10 mL
- 1 피펫 고무
- 1 핫플레이트(자력 교반 기능 포함)
- 1 삼각 플라스크, 100 mL
- 1 공기 응축기
- 1 자석 막대
- 1 뷰렛, 25 mL
- 1 스탠드와 뷰렛 클램프
- 보스헤드와 클램프
- 2 적정 플라스크, 100 mL
- 1 적정 플라스크, 250 mL
- 1 초시계
- 2 TLC 샘플 바이알
- TLC 모세관
- 1 TLC 챔버
- 3 TLC 판 (형광 지시약 함유)
- 비커 (끓이기 용도)

역적정 과정

1. 1.6 g의 고체 수산화 소듐을 이용해서 0.4 M의 수산화 소듐 용액을 준비한다. 이 용액을 S_B 라고 부른다.
2. 스탠드에 100 mL 삼각 플라스크를 고정시킨다. 안에 아스피린 정을 첨가하고 준비한 20.00 mL의 수산화 소듐 용액 S_B 를 첨가한다. 자석 막대를 넣은 뒤에 반응 혼합물을 15분 동안 환류될 때까지 가열한다.
3. 환류되는 동안, 주어진 0.200 M 염산 용액을 뷰렛에 채운다.
4. 100 mL 적정 플라스크로 10.00ml의 용액 S_B 를 옮긴다. 몇 방울의 페놀프탈레인 지시약 용액을 첨가한다. 0.200M 염산 용액으로 적정한다. 부피 V_1 을 기록하고 필요하다면 적정을 반복한다.
5. 15분 동안의 환류가 끝나면, 삼각플라스크가 상온으로 식을 때까지 기다린다. 내용물을 전부 250 mL 적정 플라스크로 옮기고 증류수로 씻는다 (세척한 증류수는 적정플라스크에 붓는다).
6. 페놀프탈레인 지시약 용액을 몇 방울 첨가한다. 0.200M 염산 용액으로 적정한다. 부피 V_2 를 기록한다.
7. 또 다른 아스피린 정으로 과정 (1,2, 5 그리고 6)을 반복한다.
8. 수산화 소듐 용액 S_B 의 농도를 계산한다.
9. 한 개의 정 안에 들어있는 아스피린의 양을 계산한다.

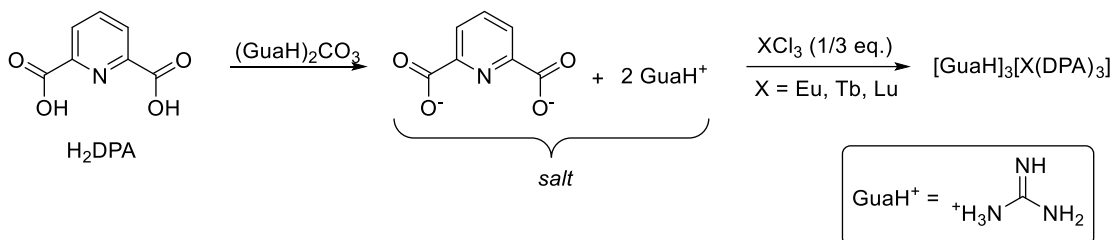
TLC 최적화

- 아세톤에 녹은 아세틸 살리실산과 살리실산 TLC 샘플을 준비한다.
- 아세틸 살리실산 샘플과 살리실산 샘플을 찍은 TLC 판을 준비한다.
- 전개액 A 로 TLC 판을 전개시킨다.
- UV 램프로 TLC 판을 확인한다.
- 전개액 B 와 C 로 과정(11, 12, 13)을 반복한다.
- TLC 판들을 분석하고 어떤 전개액이 아스피린 비누화 반응을 관찰하는데 가장 적합한지 규명한다.

문제 P4: 빛나는 유럽

이 실험에서는 란타넘족 착화합물을 합성하기 위한 두 단계 과정을 수행할 것이다. 첫 번째 단계는 2,6-피리딘다이카복실 산(2,6-pyridinedicarboxylic acid)과 탄산화 구아니딘(guanidinium carbonate)사이의 반응으로 염을 생성하는 산 염기 반응이다. 그 다음 과정에서 생성된 염을 란타넘족 염(XCl_3) 과 반응하여 란타넘족 착화합물을 생성한다. 아래 도표에 반응을 나타내었다.

이러한 란타넘족 착화합물들은 유로 지폐를 만드는데 사용되며 자외선을 조사하면 특정 파장의 빛을 방출한다.



란타넘족 착화합물의 두 단계 합성과정

화학물질

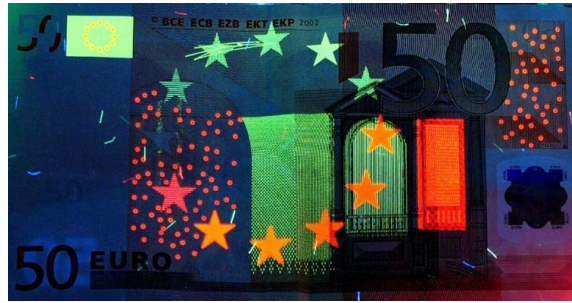
증류수		
2,6-피리딘다이카복실 산 pyridinedicarboxylic acid(H_2DPA); $M = 167.1 \text{ g mol}^{-1}$	자극제	H315-H319-H335; P261-P305 + P351 + P338
탄산화 구아니딘 Guanidinium carbonate($(GuaH)_2CO_3$); $M = 180.2 \text{ g mol}^{-1}$		H302-H318; P280-P305 + P351 + P338-P313
염화 유티륨(III) 육수화물 Europium (III) chloride hexahydrate; $M = 366.4 \text{ g mol}^{-1}$		H315-H319; P305 + P351 + P338
염화 루테튬(III) 육수화물 Lutetium (III) chloride hexahydrate; $M = 389.4 \text{ g mol}^{-1}$		H315-H319; P305 + P351 + P338
염화 터븀(III) 육수화물 Terbium (III) chloride hexahydrate; $M = 373.4 \text{ g mol}^{-1}$		H315-H319; P305 + P351 + P338

초자 및 장비

삼각 플라스크, 50 mL 1 개
눈금 실린더, 25 mL 1 개
부흐너 플라스크(Büchner flask) 1 개
부흐너 깔때기(Büchner funnel) 1 개
결정기(Crystallizer) 1 개
교반기 1 개
마그네틱 바 1 개
페트리 접시 1 개
실험실용 스텐드 1 개
저울(0.1 mg) 1 개
실험실용 오븐(80°C)
보스헤드(Bossheads) 및 클램프
무게 측정용 접시(Weighing dishes)
지폐 실험용 UV 램프(365 nm)
€50 지폐(아래 그림 참조)
거름 종이
스파츨라(Spatula)
스톱워치

실험 과정

- 50 mL 삼각 플라스크를 고정시킨다. 플라스크에 2,6-피리딘다이카복실 산 0.70 g 과 증류수 20 mL 를 넣는다. 탄산화 구아니딘 0.75 g 을 첨가하고 두 고체가 모두 녹을 때까지 플라스크를 흔든다.
- 마그네틱 바를 넣고 화학량론적 양의(3 몰 당량의 2,6-피리딘다이카복실 산에 대해 1 몰 당량의 XCl_3) 란타넘족 염을 플라스크에 첨가한다. 실온에서 1 시간 동안 플라스크를 저어준다.
- 여과하기 전 얼음 조(ice bath)에서 5 내지 10 분간 냉각시킨다.
- 부흐너 깔때기로 여과하여 생성물을 수집하고, 소량의 얼음물로 결정을 씻는다. 부흐너 깔때기에서 결정을 5 분간 건조시킨다.
- 미리 무게를 측정해 놓은 페트리 접시에 고체를 옮기고 오븐(80 °C)에서 건조시킨다. 착화합물의 무게를 측정하고 백분율 수득율을 계산한다.
- 자외선 램프 하에서 3 개의 착화합물을 관찰한다. 각 착화합물의 형광색을 기록한다.
- 자외선 램프 하에서 50 유로 지폐를 관찰한다. 이전 착화합물 중 어떤 것이 지폐의 잉크로 사용될 수 있는지 식별하라.



UV 조사 하의 €50 지폐

주석

이 문제는 유럽에 헌정된 것이다. IChO 경쟁에 란타넘족 화학에 대한 특별한 지식이나 란타넘족 착화합물의 형광 특성에 관한 지식이 필요하지 않다.

문제 P5: 포도농장 보호

곰팡이로부터 포도를 보호하기 위해, 프랑스 보르도(프랑스의 남동부지역)의 와인생산자들은 포도나무에 뿌리는 보르도 혼합물(“Bordeaux mixture”)라고 불리는 것을 개발하였다. 보르도 혼합물은 황산제이구리(CuSO_4)와 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)로 제조된다. 이 실험문제는 보르도 혼합물에서 구리의 함량을 측정하는 것을 목적으로 한다.



“보르도 혼합물”이 뿌려진 포도원

Picture from Pg1945, under CC BY-SA 3.0 license (Wikipedia page “Bordeaux mixture”)

시약

Bordeaux mixture		H302-H315-H319-H410; P264-P273-P280-P337 + P313-P391-P501
0.001600 M 표준 아이오딘산 포타슘용액 (KIO_3) solution		
0.0200 M 싸이오황산 소듐 용액 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)		
아이오딘화 포타슘 (KI)		H372; P260-P264-P270-P314-P501
1 M 황산 (H_2SO_4)		H290-H315-H319; P302 + P352-P305 + P351 + P338
1 M 암모니아수 (NH_3)	Corrosive	H315-H318-H412; P280-P305 + P351 + P338 + P310
0.02000 M 표준황산구리용액 (CuSO_4)		H411; P273
증류수		

초자 및 기구

- 1 뷰렛 클램프와 스탠드
- 1 삼각플라스크, 250 mL
- 1 거름종이
- 1 깔대기
- 3 적정플라스크, 250 mL
- 1 저울 (0.1 mg)
- 1 뷰렛, 25 mL
- 1 부피플라스크 (마개), 250 mL
- 1 부피 피펫, 20 mL
- 3 눈금 피펫, 5 mL
- 1 눈금 실린더, 50 mL
- 1 눈금 실린더, 10 mL
- 3 질량측정 접시(Weighing dish)
- 1 스파츨라
- 알루미늄 호일
- 비커, 100 mL (이송용)
- 1 분광계 (610 nm 에서 검정된 것)
- 1 UV-vis 플라스틱 흡광 큐벳 ($l = 1.0$ cm)
- 1 시험관대
- 7 시험관, 15 mL
- 7 플라스틱 파스퇴르 피펫, 2-3 mL
- 1 피펫벌브
- 비커들 (이송용)

구리의 간접아이오딘적정법(iodometric titration)을 위한 실험과정

1. 보르도 혼합물 약 1 g 을 정확하게 무게를 잰다. (무게를 기록해 둘 것라). 250 mL 삼각플라스크에 옮겨라. 약 50 mL 의 증류수와 1 M 황산용액 5 mL 를 첨가하라. 5 분간 삼각플라스크를 흔든다. (용액의 색이 더 이상 변하지 않을때까지)
2. 깔대기와 거름종이를 이용해 이 용액을 250 mL 부피플라스크로 옮긴다. 삼각플라스크와 거름종이를 조심스럽게 헹거(rinse) 부피플라스크에 넣는다. 증류수를 부피플라스크 표선까지 채운다. 용액을 균일하게 만들고 **S_{BM}** 이라고 표시하라.
3. 0.0200 M 싸이오황산 소듐 용액으로 뷰렛을 채운다.
4. 0.001600 M 표준 아이오딘산 포타슘 용액 20.00 mL 를 250 mL 적정플라스크에 옮겨라. 아이오딘화 포타슘 2 g, 증류수 25 mL, 1 M 황산용액 10 mL 를 첨가하라. 아이오딘화 포타슘이 전부 녹을 때까지 흔들어라. 적정플라스크를 마개로 막고 어두운 곳에 5 분간 방치하라. (알루미늄 호일이나 서랍 같은 것을 이용할 것)
5. 0.0200 M 싸이오황산 소듐 용액으로 적정하라. 적정에 소모된 부피 V_1 을 기록하라. 필요하면 적정실험을 반복하라.

6. 20 mL 부피피펫으로 **S_{BM}** 용액 20 mL 를 250 mL 적정 플라스크로 옮겨라. 1 M 황산용액 5 mL 와 아이오딘화 포타슘 5 g 을 첨가하라. 아이오딘화 포타슘이 전부 녹을 때까지 흔들어라. 적정플라스크를 마개로 막고 어두운 곳에 5 분간 방치하라. (알루미늄 호일이나 서랍 같은 것을 이용할 것)
7. 0.0200 M 싸이오황산 소듐 용액으로 적정하라. 적정에 소모된 부피 V_2 을 기록하라. 필요하면 적정실험을 반복하라.

분석

8. 싸이오황산 소듐의 표준화(standardization)에서 일어나는 모든 화학반응식을 적으시오.
9. 싸이오황산 소듐 용액의 정확한 농도를 계산하라.
10. **S_{BM}** 용액의 구리가 간접아이오딘적정법에서 일어난(준비과정과 적정과정 모두에서) 화학반응식을 적으시오.
11. **S_{BM}** 용액에 존재하는 구리의 몰농도를 계산하라.
12. 보르도 혼합물의 구리의 질량백분율 %Cu 를 계산하라.

구리의 분광학적 분석

아이오딘적정법으로 얻은 결과를 확인하기 위해, 구리와 아민의 착화합물의 분광학적 분석을 수행해보자. 과량의 암모니아수에 알려진 양의 구리를 섞는다.

시험관 #	0	1	2	3	4	5	보르도
0.0200 M 황산 구리 용액	0.0 mL						0.0 mL
1 M 암모니아수	5.0 mL						5.0 mL
증류수	5.0 mL						0.0 mL
S_{BM} 용액	0.0 mL	0.0 mL	0.0 mL	0.0 mL	0.0 mL	0.0 mL	5.0 mL

13. **S_{BM}** 용액에 대한 계산된 농도(문제 11)를 사용하여, 구리의 검정 척도(calibration scale)로 사용될 부피들을 위 표에 채워 넣어라.
14. 눈금피펫을 사용해 용액을 옮겨 시험관에 모든 용액 (0 에서 5, “보르도”)을 제조하라.
15. 610 nm 에서 각 용액의 흡광도값 A 를 기록하라.
16. 흡광도값 A 와 각 시험관의 구리 농도에 대한 그래프를 그려라. (0 에서 5).
17. 이 그래프를 이용하여 **S_{BM}** 용액에 존재하는 구리의 몰농도를 계산하라.
18. 보르도 혼합물의 구리의 질량백분율 %Cu 를 계산하라. 간접아이오딘적정법에서의 결과와 비교하라.

문제 P6: 평형상수 측정

pH-지시약들은 산과 염기의 비색법(colorimetric) 적정에 종종 사용된다. 지시약 선택에서 중요한 점은 당량점의 pH에 근접한 pK_a 를 가지는 것을 찾는 것이다. 그래서 산/염기쌍의 정확한 pK_a 를 알아내는 것은 매우 중요하다.

다행히 pH-지시약들은 매우 큰 흡광계수를 가진다. (보통 $\epsilon > 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ L mol}^{-1}$) UV-visible 분광학은 이 상수를 구하는데 사용될 수 있다.



다양한 pH 지시약

Picture from TheChimist, under CC BY-SA 3.0 license (Wikipedia page "Potentiel hydrogène")

이번 실험의 목표는 UV-Vis 분광학을 이용하여 브로모페놀블루(bromophenol blue, BPB)의 pK_a 를 측정하는 것이다.

시약

브로모페놀블루 (BPB)		
0.2 M 염산과 1 M 아세트산 혼합용액 (HCl/CH ₃ COOH mixture)		H290
1 M 아세트산소듐 용액		H290-H314; P280-P301 + P330 + P331-P305 + P351 + P338-P308 + P310
95% Ethanol	발화성	H225-H319; P210-P233-P280-P303 + P361 + P353-P337 + P313-P370 + P378
증류수		

초자 및 기구

- 1 저울 (0.1 mg)
- 2 부피플라스크 (마개), 250 mL
- 1 부피플라스크 (마개), 100 mL
- 1 부피피펫, 5 mL
- 1 눈금피펫, 10 mL
- 1 질량측정접시(Wighing dish)
- 1 스파츨라
- 비커, 100 mL (이송용)
- 1 분광광도기 (590 nm 에서 검정)
- 1 UV-vis 플라스틱 흡광 큐벳 ($l = 1.0 \text{ cm}$)
- 1 시험관대
- 7 시험관, 15 mL
- 7 플라스틱 파스퇴르 피펫, 2-3 mL

1 피펫벌브

1 pH-센서(산성영역에서 검정된 것)와 pH 미터
비커들 (이송용)

실험과정

1. 브로모페놀블루 약 0.100 g 을 저울로 잰다. 95% 에탄올을 이용해 100 mL 부피플라스크로 옮긴다. 95% 에탄올을 이용해 브로모페놀블루를 녹인다. 용액을 균일하게 만들고 $S_{0,BPB}$ 로 표시하라.
2. 부피피펫으로 $S_{0,BPB}$ 5.00 mL 를 250 mL 부피플라스크로 옮긴다. 염산/아세트산 혼합용액으로 플라스크를 채운다. 용액을 균일하게 만들고 $S_{A,BPB}$ 로 표시하라.
3. 부피피펫으로 $S_{0,BPB}$ 5.00 mL 를 250 mL 부피플라스크로 옮긴다. 수산화소듐용액으로 플라스크를 채운다. 용액을 균일하게 만들고 $S_{B,BPB}$ 로 표시하라.
4. 아래 표의 각각의 열(column)에 제시된 부피대로 시험관에 용액을 준비하라. 눈금피펫들을 사용하여 저장용액(stock solution)을 옮겨라.

시험관 #	1	2	3	4	5	6	7
$S_{A,BPB}$	0.0 mL	5.0 mL	6.0 mL	7.0 mL	8.0 mL	8.5 mL	10.0 mL
$S_{B,BPB}$	10.0 mL	5.0 mL	4.0 mL	3.0 mL	2.0 mL	1.5 mL	0.0 mL
pH							
흡광도 A (at 590 nm)							

5. pH 미터로 각 시험관의 pH 를 측정해 기록하라.
6. 590 nm 에서 각 용액(1 에서 7) 의 흡광도 값 A 를 측정하여 기록하라.

분석

7. BPB 의 분석화학적 농도(analytical concentration)이 모든 시험관에 동일한 이유를 설명하라. 이 농도를 c_{BPB} 라고 부르자.
8. pH 에 대한 흡광도 A 의 그래프를 그려라.
9. 이 그래프와 증명한 가설을 가정했을 때, c_{BPB} 의 함수로 BPB 의 산성형태 HInd 와 염기성형태 Ind⁻의 몰흡광계수 ϵ_{HInd} 와 ϵ_{Ind^-} 를 계산하라.
10. ϵ_{HInd} , ϵ_{Ind^-} , c_{BPB} , [HInd], [Ind⁻]의 함수로 용액의 흡광도 A 를 나타내는 방정식을 유도하라.
11. 헨더슨하셀바흐식(Henderson-Hasselbalch equation)을 이용해 pH = pK_a 에 대한 흡광도 A 를 나타내는 방정식을 유도하라.
12. A = f(pH) 그래프를 이용하여, BPB 의 pK_a 를 구하라.

노트

본선에서는 다음 기술은 출제되지 않는다: pH 미터 사용