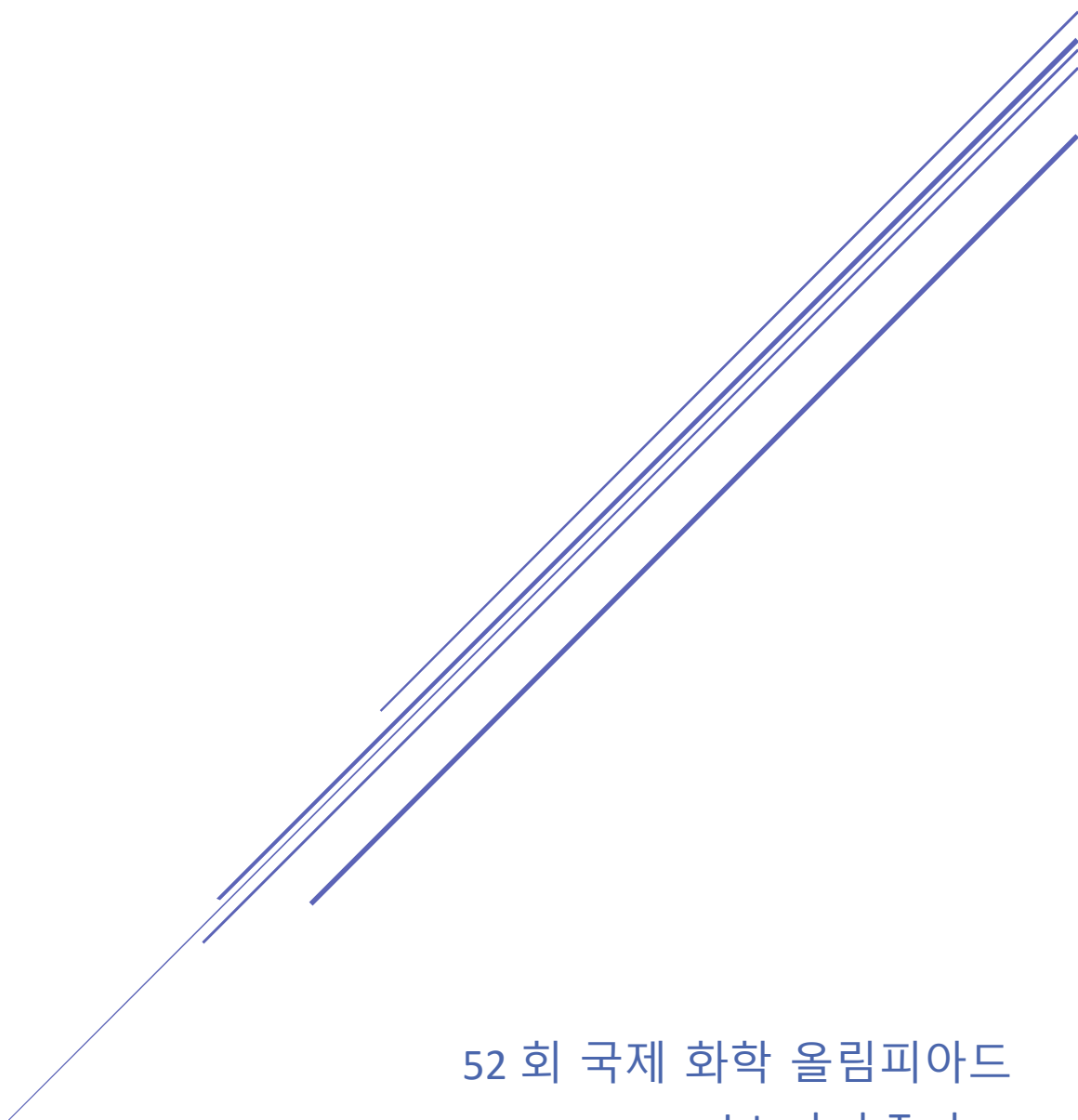
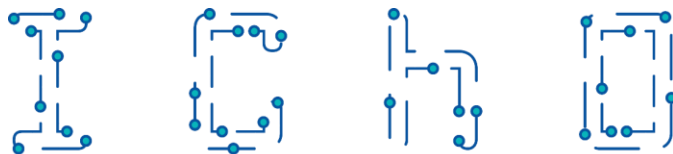


예비 문제



52 회 국제 화학 올림피아드
Istanbul, Turkey

예비 문제



52nd IChO 2020
International Chemistry Olympiad

Istanbul, Turkey

더 나은 내일을 위한 화학 (CHEMISTRY FOR A BETTER TOMORROW)

2 판 (2020.02.10)



머릿말

2020 년 터키 이스탄불에서 열리는 52 회 국제 화학 올림피아드의 예비문제를 제공하게 되어 매우 기쁘게 생각합니다. 참가자들의 훈련과 준비를 손쉽게 하기 위한 의도를 가지고 이 문제들을 준비했습니다. 이 문제들의 내용은 고전적인 화학과 현대적인 화학에서 접할 수 있는 넓은 범위의 도전적인 주제들을 망라할 수 있도록 신중하게 선정되었습니다. 고등학교 수준의 화학의 기본 원리 및 이론 영역 고급 난이도 주제 6 개와 실험 영역 고급 난이도 주제 3 개를 적용해 이 문제를 풀 수 있습니다. 이 고급 주제들은 “고급 난이도 주제” 제목 아래 명시되어 있고, 문제에서 적용 방법이 예시되어 있습니다. 참가자들이 이 고급 주제들에 친숙해지기를 바랍니다.

이 문제지에 포함된 문제들은 이론 문제 25 개와 실험 문제 8 개입니다. 해답은 각국의 단장들에게 2020 년 3 월 1 일 이전에 이메일로 보내지고, IChO 2020 웹사이트에 2020 년 5 월 15 일 이전에 발표될 것입니다. 문제들에 대한 의견, 제안, 수정, 질문 등은 icho2020@tubitak.gov.tr 로 보내주시면 감사하겠습니다.

국제 화학 올림피아드는 젊은 세대들이 기초 과학으로 진로를 정할 수 있도록 고취하고 대중의 과학, 특히 화학에 대한 태도에 긍정적인 영향을 끼칠 수 있는 커다란 기회를 제공합니다. 이 문제들을 푸는 것을 즐기시기 바라고, 터키 이스탄불에서 7 월에 만나기를 고대합니다.

감사의 말씀

예비문제에 기여해주신 모든 저자들의 헌신과 노력, 그리고 국제 운영위원회의 값진 의견과 제안에 진심으로 감사드립니다. 그리고 IChO2020 및 그 이전의 모든 조직 사무를 도와주신 the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK)와 the Faculty of Science, Istanbul Technical University (ITU)에 감사드립니다.

과학 위원회를 대신하여,

Arif DAŞTAN 박사

목차

저자	4
물리 상수와 공식	5
원소의 주기율표	7
¹ H NMR 화학적 이동	8
전형적인 짝지음 상수	8
¹³ C NMR 화학적 이동	9
IR 흡수 주파수 표	9
고급 난이도 영역	12
파트 I: 이론 문제	14
문제 1. 터키에 서식하는 <i>Salvia</i> 종: 아비에탄 다이테르페노이드의 분리와 전합성	15
문제 2. 이스탄불린과 관련된 세스퀴테르펜 천연물들	20
문제 3. Çay, Cha, Chai, Te, Tea, Tee, Thé, Thee, 그리고 얼그레이 차의 풍미: 베르가못(Bergamot)	24
문제 4. 초기 러시아의 유기 화학자와 Markovnikov 규칙	26
문제 5. Arndt-Eistert 동족체화 반응	30
문제 6. 아토바쿠온 (Atovaquone)	33
문제 7. (±)-트라이켄트린 A 는 어느 것인가?	37
문제 8. 1,2,3-트라이페닐프로페인-1,3-다이올의 입체이성질체들	41
문제 9. NMR, 대칭, 그리고 구조 분석	42
문제 10. Woodward-Hoffmann 규칙과 페리 고리 협동 반응	45
문제 11. 벤조포르피린	49
문제 12. 푸른색에서 녹색까지, 터키석	53
문제 13. 스피넬 산화물	60

문제 14. 항암제로서의 백금 착화합물	64
문제 15. 염속의 소듐 화합물	68
문제 16. 터키의 온천과 황 화학	72
문제 17. 루틴(Rutin)의 전기화학적 검출	76
문제 18. 상자 속의 입자 문제: 자유 전자 모형	80
문제 19. 조화 진동자와 강제 회전자 모형	83
문제 20. 다른 지구형 행성으로의 여행	86
문제 21. 속도 상수 모형과 속도론적 동위원소 효과	88
문제 22. 병렬 반응 속도론	91
문제 23. 흡광도 측정과 반응 속도론	93
문제 24. 아크리딘 오렌지 / DNA 결합 상호작용	95
문제 25. 항히스타민제의 분광학적 농도측정	99
파트 II: 실험 문제	95
문제 P1. 고분자 하이드로젤의 약물전달	107
문제 P2. Oltu Stone (Black Amber) 시료의 총 탄소양 측정	112
문제 P3. 착물 형성평형상수의 분광학적 측정	116
문제 P4. 1-브로모뷰테인	120
문제 P5. 카니자로(Cannizzaro) 반응	125
문제 P6. 2,3-다이하이드로-5,6-다이페닐피라진	132
문제 P7. <i>n</i> -Butyl Acetate 가수분해의 속도상수 측정	135
문제 P8. Bromide / Bromate 반응의 활성화 에너지	138

저자

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*
ARSLAN, Yasin, *Burdur Mehmet Akif Ersoy University*
AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*
BOZKAYA, Uğur, *Hacettepe University*
BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*
DAĞ, Ömer, *Bilkent University*
DAŞTAN, Arif, *Atatürk University (Chair of Scientific Committee)*
ELTUĞRAL, Nurettin, *Karabük University*
GÖLCÜ, Ayşegül, *İstanbul Technical University*
KANBUR, Yasin, *Karabük University*
KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*
METİN, Önder, *Koç University*
SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*
TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*
ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*
YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

편집자: SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

물리 상수와 공식

아보가드로 수, $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

볼츠만 상수, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

기체 상수, $R = 8.3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

빛의 속도, $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$

플랑크 상수, $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$

패러데이 상수, $F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

전자 질량, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

표준 압력, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

대기압, $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$

섭씨 0 도, 273.15 K

1 피코미터 (pm) = 10^{-12} m ; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$; 1 나노미터 (nm) = 10^{-9} m

1 eV = $1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$

1 cal = 4.184 J

1 amu = $1.66053904 \times 10^{-27} \text{ kg}$

전자의 전하: $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

이상기체 방정식: $PV = nRT$

엔탈피: $H = U + PV$

깁스 자유 에너지: $G = H - TS$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^0$$

엔트로피 변화:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}, \text{ 여기서 } q_{\text{rev}} \text{ 는 가역 과정에서의 열}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ (이상기체의 등온 팽창에 대해)}$$

$$\text{네른스트 식: } E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$$

$$\text{광자의 에너지: } E = \frac{hc}{\lambda}$$

적분 속도식

0 차: $[A] = [A]_0 - kt$

1 차:

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

2 차:

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

아레니우스 식: $k = Ae^{-E_a/RT}$

선형 보정 곡선의 식: $y = mx + n$

표준 편차:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{x=1}^N (x_1 - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

람베르트-베르 식(Lambert-Beer equation): $A = \epsilon lc$

원소의 주기율표

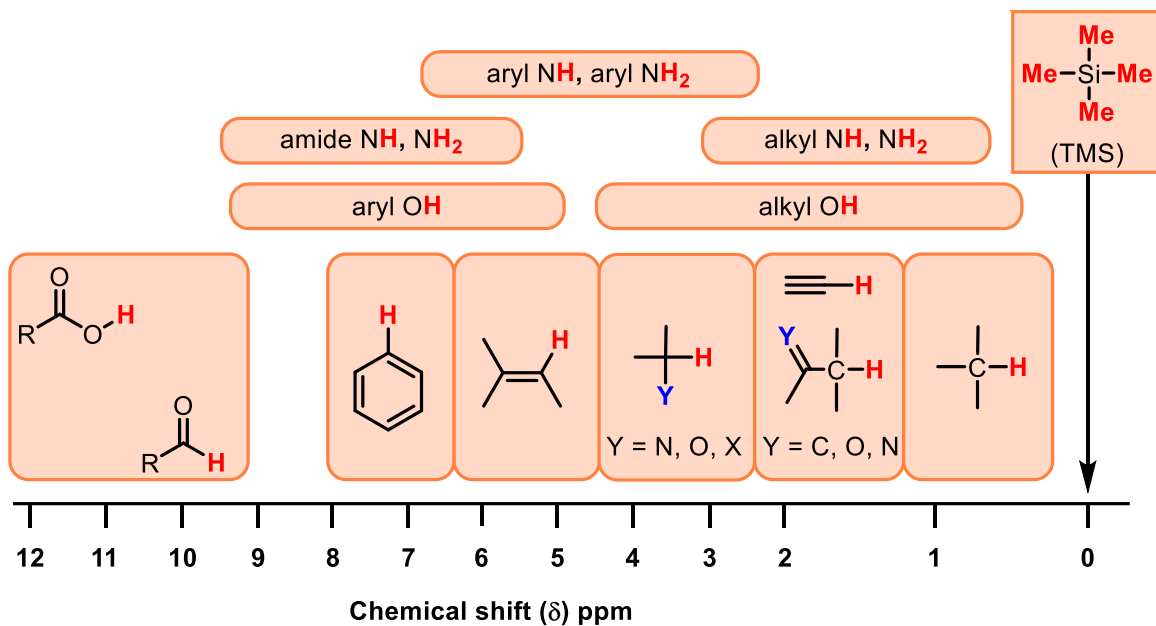
1 H 1.008	2	원자번호 원소기호 원자량										13	14	15	16	17	18 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	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 -

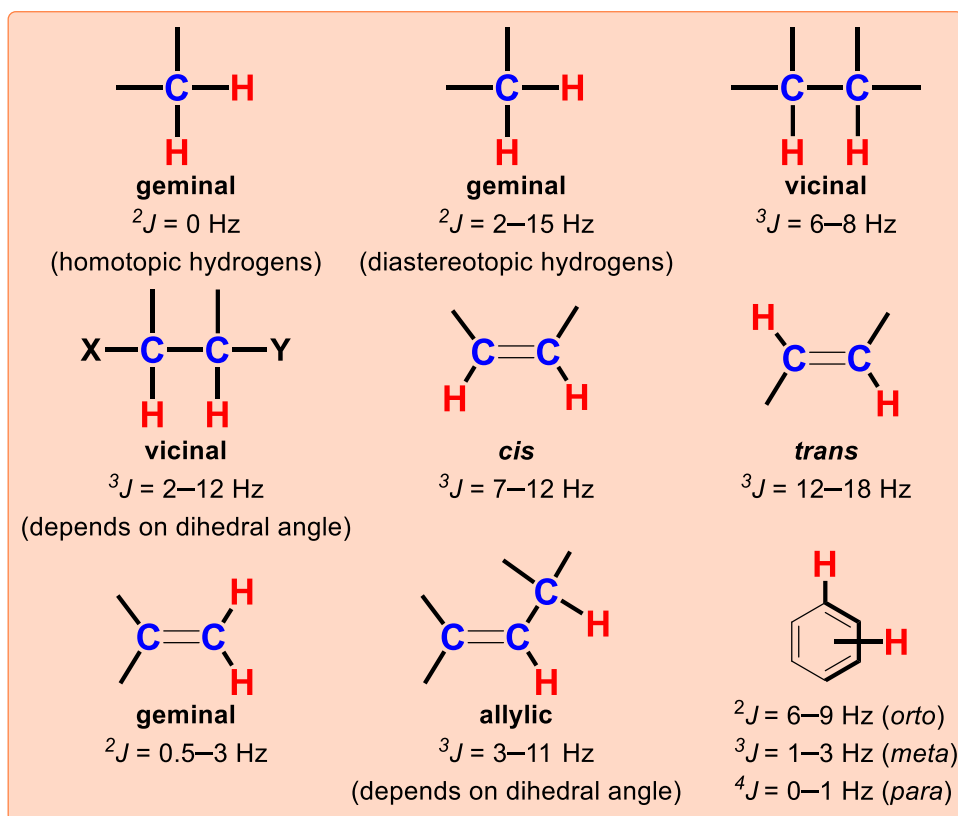


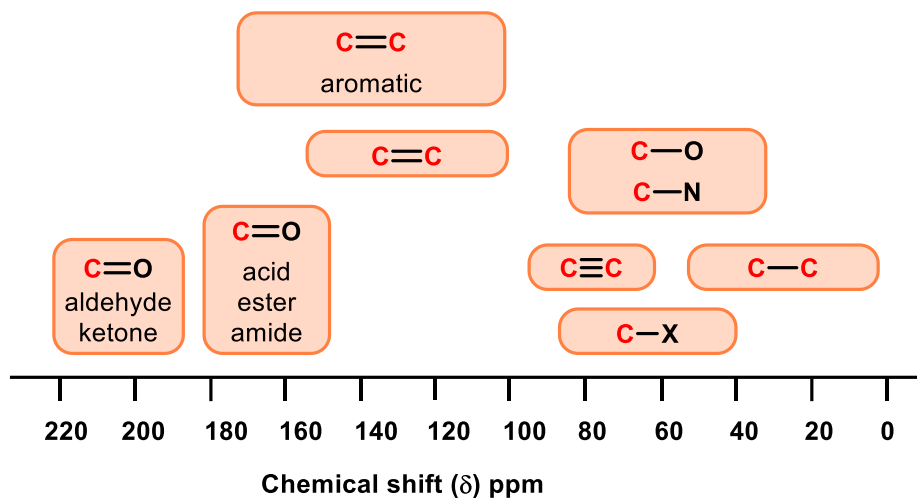
Copyright © 2018 International Union of Pure and Applied Chemistry

Reproduced by permission of the International Union of Pure and Applied Chemistry

¹H NMR 화학적 이동

전형적인 짝지음 상수



¹³C NMR 화학적 이동**IR 흡수 주파수 표**

작용기	진동의 유형	흡수 주파수 영역 (cm ⁻¹)	세기
알코올			
O-H	(늘어남, H-결합)	3600–3200	강함, 넓은
	(늘어남, 자유)	3700–3500	강함, 날카로움
C-O	(늘어남)	1150–1050	강함
알케인			
C-H	늘어남	3000–2850	강함
	굽힘	1480–1350	가변적
알켄			
=C-H	늘어남	3100–3010	중간
	bending	1000–675	강함
C=C	늘어남	1680–1620	가변적
할로젠화 알케인			
C-F	신축	1400–1000	강함
C-Cl	늘어남	800–600	강함
C-Br	늘어남	600–500	강함
C-I	늘어남	500	강함

알카인			
C-H	늘어남	3300	강함, 날카로움
C≡C	늘어남	2260-2100	가변적, 대칭적 알카인에서 나타나지 않음
아민			
N-H	늘어남	3500-3300	중간 (1 차 아민은 2 개 띠를 가짐; 2 차 아민은 1 개의 띠를 가지는 데 주로 아주 약함)
C-N	늘어남	1360-1080	중간-약함
N-H	굽힘	1600	중간
방향족			
C-H	늘어남	3100-3000	중간
C=C	늘어남	1600-1400	중간 -약함, 많은 띠
카보닐			
C=O	늘어남	1820-1670	강함
Acid			
C=O	늘어남	1725-1700	강함
O-H	늘어남	3300-2500	강함, 아주 넓은
C-O	늘어남	1320-1210	강함
알데하이드			
C=O	늘어남	1740-1720	강함
C-H	늘어남	2850-2820 & 2750-2720	중간, 2 봉우리
아미드			
C=O	늘어남	1690-1640	강함
N-H	늘어남	3500-3100	치환되지 않은 것은 2 개의 띠를 가짐
	굽힘	1640-1550	
무수물			
C=O	늘어남	1830-1800 & 1775-1740	2 개의 띠
에스터(Ester)			
C=O	늘어남	1750-1735	강함
C-O	늘어남	1300-1000	2 개 혹은 그 이상의 띠
케톤			
선형	늘어남	1725-1705	강함
고리형	늘어남	3-원자 고리 - 1850	강함

	늘어남	4- 원자 고리 - 1780	강함
	늘어남	5- 원자 고리 - 1745	강함
	늘어남	6- 원자 고리 - 1715	강함
	늘어남	7- 원자 고리 - 1705	강함
, -불포화	늘어남	1685-1665	강함
콘주게이션이 있으면 흡수는 더 낮은 파수로 이동함			
아릴 케톤	늘어남	1700-1680	강함
에터(Ether)			
C-O	늘어남	1300-1000 (1150-1070)	강함
니트릴			
C≡N	늘어남	2260-2210	중간
니트로			
N-O	늘어남	1560-1515 & 1385-1345	강함, 2 개의 띠

고급 난이도 영역

이론

1. 페리 고리 협동 반응(Pericyclic reactions): 고리화 첨가 반응과 전자고리화 반응 (Cycloaddition and electrocyclicization reactions).
2. sp^2 탄소 중심에서 친핵성 치환 반응.
3. *분광학*: 기본적인 ^1H 와 ^{13}C NMR 분광학 (화학적 이동, 신호 다중도, 세기와 짝지음 상수); 간단한 IR 분광학.
4. *속도론*: 속도 상수 모델과 속도론적 동위원소 효과.
5. *기본적인 양자 화학*: 전자 에너지 준위, 콘주게이션 계에 적용된 전이, 분자의 진동과 회전 운동 (식이 주어짐), 콘주게이션 계의 간단한 이론.
6. *무기화학*: 배위 화학 (결정 구조, 결정장 이론, 이성질현상), 동종/이종핵 이원자 분자의 분자 궤도함수 에너지 도표.

주:

i) 다음 주제는 시험에 나오지 **않는다**:

- 금속-촉매된 교차-짝지음 반응과 올레핀 복분해 반응.
- 마이크로소프트 Excel 이나 다른 관련된 컴퓨터 소프트웨어 사용.
- 미분과 적분의 사용.
- 예비 문제의 몇가지 예가 생체 분자와 관련이 있지만, 학생들이 생화학이나 탄수화물 화학을 고급 주제로 다루기를 기대하지 않는다.
- 무기 반응 메커니즘.
- 다원자 분자의 분자 궤도함수 도표.

ii) 중요하지 않는 한, 용매나 온도와 같은 반응 조건은 반응 도식의 화살표에 주어지지 않았다.

실험

1. 분광광도계의 사용 (단일/이중-파장 측정).
2. 유기 합성의 기본적인 기술: 기술된 절차를 따르는 침전물의 재결정, 얇은 층 크로마토그래피 (TLC), 여과, 건조.
3. 증류와 추출.

주:

실험 시험 동안, 학생들이 다음 사항을 할 것으로 기대하지 **않는다**:

- ⇒ 녹는 점 결정.
- ⇒ 회전식 증발기 사용.
- ⇒ (주사기와 풍선을 사용해서) 습기에 민감한 화합물을 다루거나 마무리하기.
- ⇒ 관 크로마토그래피 수행.
- ⇒ 실험을 통한 고분자화로 히드로겔 생산

Part I:
이론 문제

문제 1. 터키에 서식하는 *Salvia* 종: 아비에탄 다이테르페노이드의 분리와 전합성

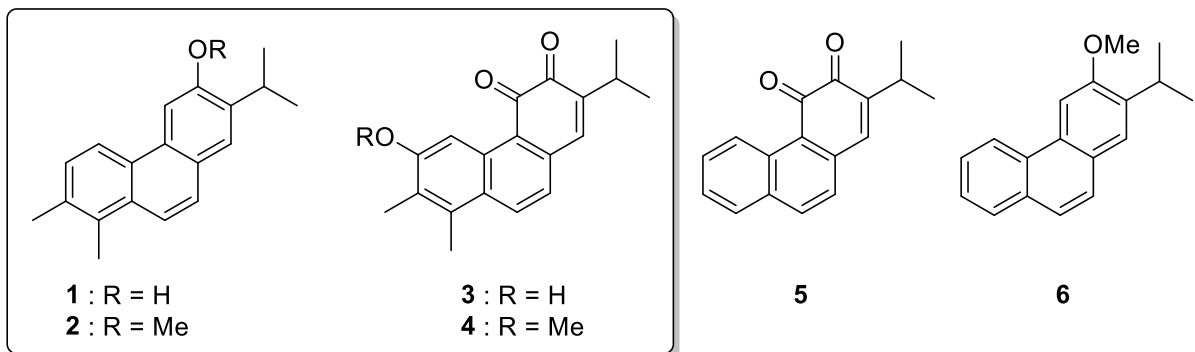
라틴어 *salvare* (“치유자”)에서 유래한 *Salvia* 속은 중요한 의학적 기능을 하는 다양한 종을 포함하고 있다. 이것들은 감기, 독감, 그리고 월경장애의 치료에 고대부터 거의 모든 세계에서 이용되어왔다. 터키의 민간요법에서는, *Salvia* L. 종이 구풍제, 이뇨제, 지혈제, 진경제 및 위, 그리고 그것들의 향균 및 상처 치유 특성으로 인한 구강 및 인후 자극의 치료로 사용되어왔다. *Salvia* 속은 전 세계에 900 종 이상을 포함하며 그 중 58 종이 터키에서 고유종이다.

여자 터키 과학자 Ulubelen 과 Topçu 연구진은 터키에서 자라는 Anatolian *Salvia* 식물을 연구했으며 320 개가 넘는 천연제품을 분리하고 특성화 했으며 그 중 대부분은 테르페노이드 (terpenoids)이었는데, 삼분의 일은 새로운 다이테르페노이드 (diterpenoids)이었다.



Salvia multicaulis Vahl.에 대한 그들의 연구 중 하나에서, Ulubelen 과 Topçu 는 강력한 항결핵활성을 나타내는 4 개의 새로운 방향족 아비에탄 노르디테르페노이드 (1-4)를 분리했다. 분리된 다이테르페노이드의 향균 및 향진균 활성 이외에도, 그것의 식물 추출물은 항산화, 항염증 및 콜린에스테라제 (cholinesterase) 억제 활성을 나타냈다. *S. multicaulis* 는 아나톨리아의

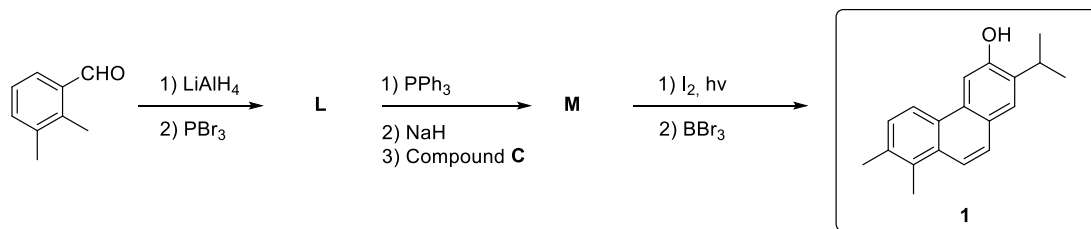
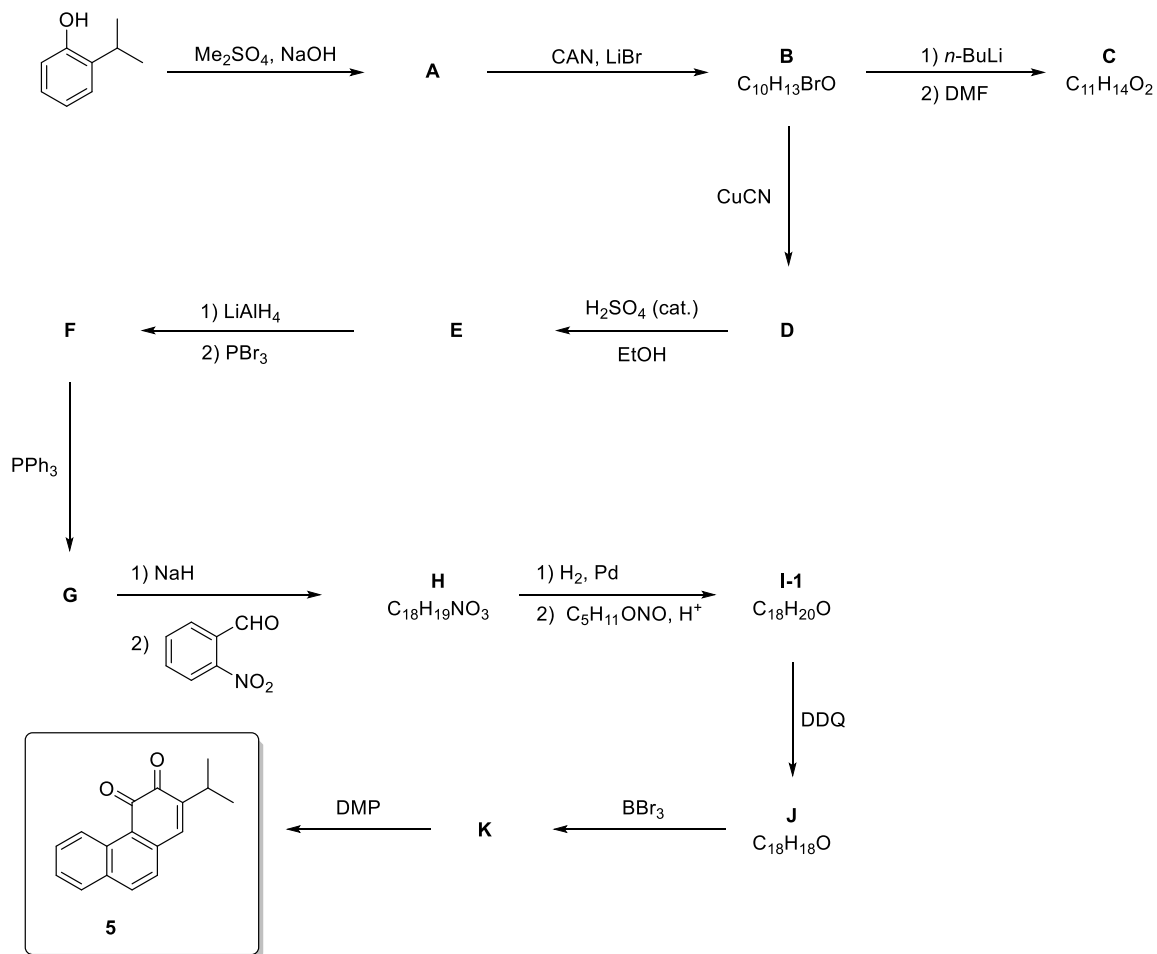
민간요법에서 전갈 독침에 대한 상처 치유나 호흡기 및 비뇨기 감염 그리고 당뇨 치료에 대한 애플타이저와 같은 역할을 한다.



나중에, 터키의 한 연구진은 천연물 1-4의 유도체를 얻기 위한 합성 경로를 개발했다. 이 문제는 관련 화합물의 합성에 적용된다. 주어진 반응 경로는 다이테르페노이드 1과 5의 전합성 방법을 보여준다.

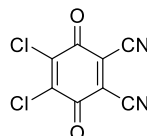
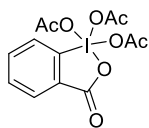
1.1. 입체 화학적 정보를 제외하고 생성물 A-M의 구조를 그려라. **힌트:** 두 번째 단계 (A → B)에서, 브로민화 리튬과 세릭 암모늄 나이트레이트 (CAN)의 결합은 브로민화 시약으로 이용된다. 화합물 C는 벤즈알데하이드 유도체이고 화합물 M의 합성 단계에 사용된다.

1.2. 화합물 H를 I-1로 고리화시키는 동안, 화학식 $C_{18}H_{20}O$ 을 갖는 또 다른 이성질체 화합물인 I-2 역시 형성된다. I-2의 구조를 그려라.

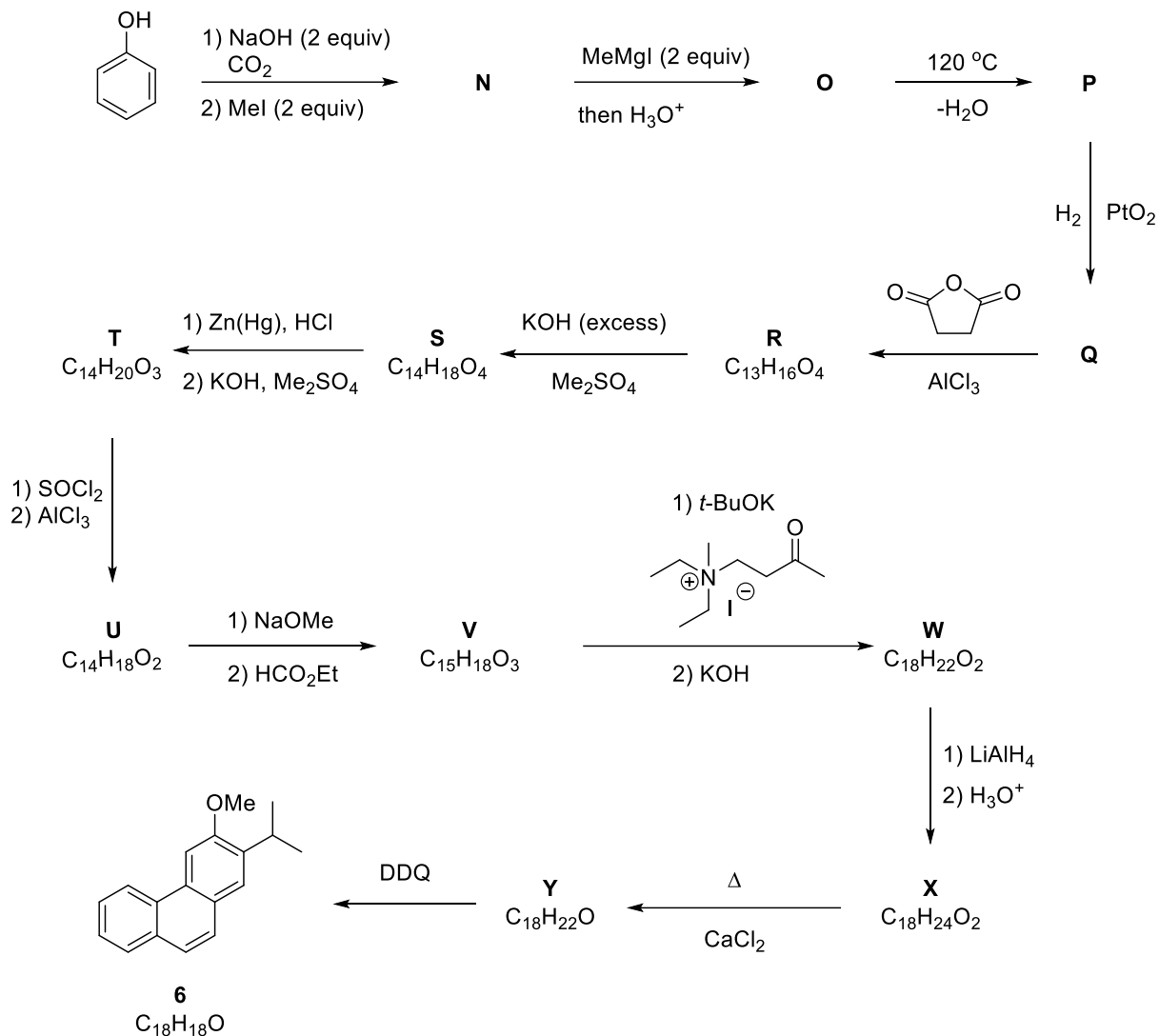


CAN = Ceric ammonium nitrate ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$); DMF = Dimethylformamide (Me_2NCHO);

DMP = Dess-Martin Periodinane ($\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{IO}_8$); DDQ = 2,3-Dichloro-4,5-dicyano-1,4-benzoquinone



1.3. 주어진 반응 경로는 다이테르페노이드 1과 2의 데스메틸 유도체인 6의 합성과 관련 있다. 입체화학적 정보를 제외하고 생물물 N-Y의 구조를 그려라. 힌트: 화합물 R, S 그리고 T는 산성을 띤다. 화합물 V에서 W로의 변환은 Robinson 고리화 및 가능한 탈폼화 반응 단계를 포함한다.



1.4. 화합물 V 에서 W 로의 변환 과정 (Robinson 고리화 단계)에서, β -클로로케톤 또는 N,N,N -트라이알킬-3-옥소부탄-1-아미늄 할라이드 (N,N,N -trialkyl-3-oxobutan-1-aminium halide) (반응 경로에 사용됨)와 같은 α,β -불포화 케톤 전구체의 사용이 더 선호된다. 설명하라.

1.5. 화합물 V 의 가능한 토포머 형태를 그려라.

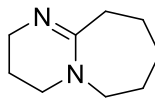
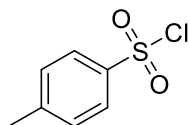
1.6. 화합물 Y 는 화합물 Z 의 고리 닫기 반응 (전자 고리화)를 통해 또한 얻을 수 있다. 화합물 Z 의 구조를 그려라.

1.7. X 에서 Y 로의 변환을 위해, 다음 중 어떤 시약이 사용될 수 있는가? (S_N2' 유형의 반응은 무시하라).

- i) PBr_3 /피리딘; ii) $n-Bu_3SnH/AIBN$
- i) PBr_3 / 피리딘; ii) $Na/t-BuOH$
- i) MnO_2 ; ii) DDQ
- i) $TsCl$ / 피리딘; ii) $LiAlH_4$
- i) $TsCl$ / 피리딘; ii) DBU

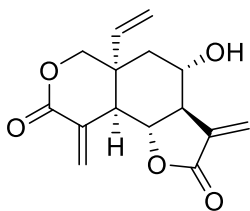
$TsCl$ = *p*-Toluenesulfonyl chloride

DBU = 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene

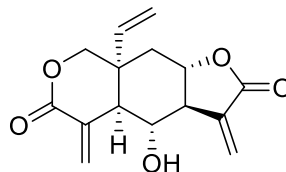


이스탄불린은 훨씬 더 큰 범위의 천연물인 세스퀴테르펜의 일종이다. 유사 6-6-5 접합 고리 시스템을 가지는 중요한 두 가지 세스퀴테르펜 천연물은 베르놀핀 (1) 과 베르노메닌 (2)이다. Danishefsky 와 동료들은 1976 년에 소위 Danishefsky 다이엔이라 불리는 물질의 Diels–Alder (DA) 화학을 활용하여 두 천연물의 세련된 전합성을 보고했다.

이 문제에서 카이랄 분자를 묘사하는 모든 화학식들은 라세믹 혼합물을 언급함을 명심하라.

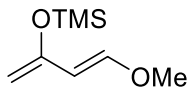


Vernolepin
1

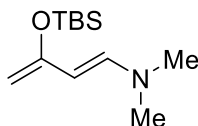


Vernomenin
2

여기에서, Danishefsky 다이엔 (3)과 Rawal–Kozmin 다이엔 (4)은 유기 합성에 널리 사용되는 전자가 풍부한 다이엔이며, 그 구조는 아래와 같다.



Danishefsky's diene
3

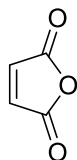


Rawal-Kozmin diene
4

TMS: 트라이메틸실릴; TBS: 삼차-뷰틸다이메틸실릴

2.1. 다이엔 3 과 4 의 주 공명구조를 그려라. 각 다이엔에서 더 높은 전자 밀도의 탄소 원자들을 나타내라.

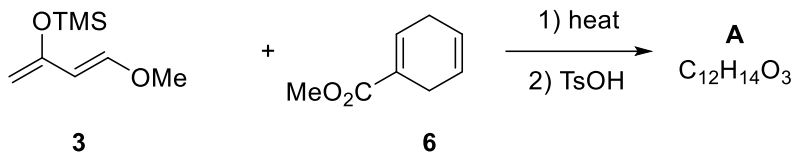
2.2. 화합물 3 과 4 는 Diels–Alder 반응에서 다이엔 성분으로 광범위하게 사용되어왔다. DA 반응을 시작하는데 필요한 3 과 4 의 형태를 그려라. 무수말레인산 (5)과의 DA 반응에서 어느 화합물이 더 반응성이 좋은지 예측하라.



maleic anhydride
5

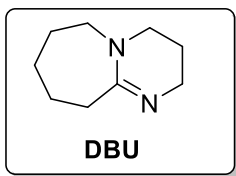
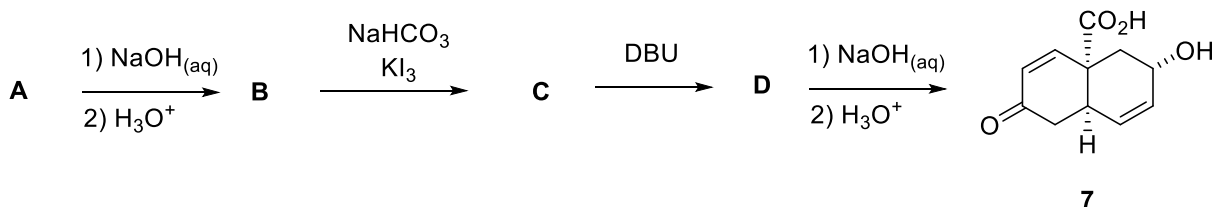
2.3. Danishefsky 다이엔 (3)과 화합물 6의 혼합물을 가열한 후 산 (TsOH, 파라-톨루엔설폰산)을 처리했을 때, 화합물 A가 주 생성물로 얻어졌다.

3과 6의 반응으로 얻을 수 있고 $C_{12}H_{14}O_3$ 분자식을 갖는 Diels-Alder 생성물의 모든 구조를 그리시오. 한 쌍의 거울상 이성질체 중 하나만 그려도 충분하다.

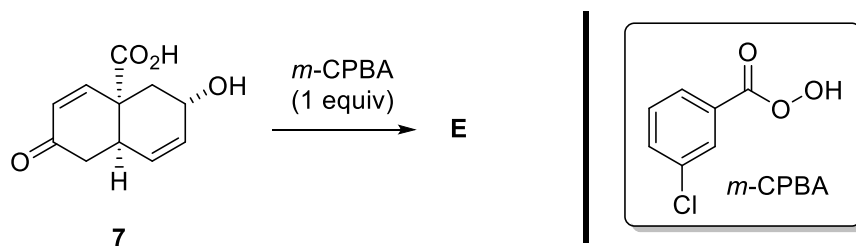


2.4. 주 생성물 A의 구조를 결정하라.

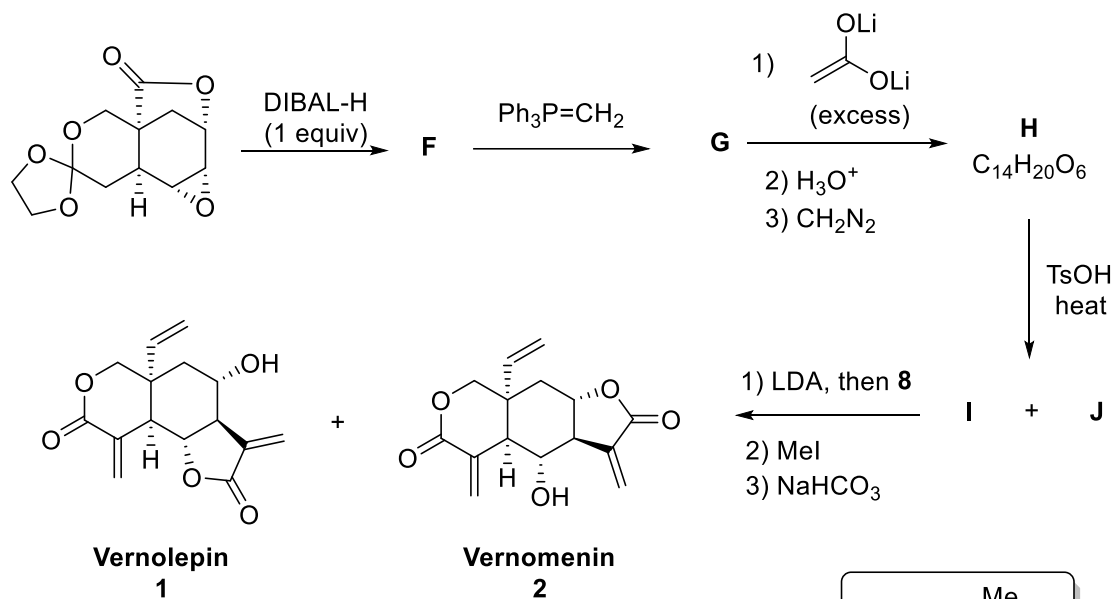
2.5. Diels-Alder 첨가 생성물 A는 아래의 연속적인 4 단계를 통해 화합물 7로 전환된다. 화합물 B는 산성으로 알려져 있다. B-D의 구조를 그려라.



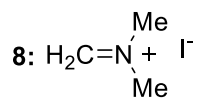
2.6. 화합물 7이 1 당량의 *m*-CPBA와 반응했을 때, 생성물 E가 주 생성물로 획득되었다. *m*-CPBA와 선택적으로 반응하는 작용기를 동그라미하고, 생성물 E의 구조를 그려라.



2.7. 베르놀핀 (1)과 베르노메닌 (2)의 합성은 아래의 과정과 같이 완성되었다. 화합물 F-J의 구조들을 그려라. 마지막 스텝에서, 화합물 I는 1의 선구 물질이다.



DIBAL-H: Diisobutylaluminum hydride : $[(CH_3)_2CHCH_2]_2AlH$
 LDA: Lithium diisopropylamide : $[(CH_3)_2CH]_2NLi$



문제 3. Çay, Cha, Chai, Te, Tea, Tee, Thé, Thee, 그리고 얼그레이 차의 풍미: 베르가못(Bergamot)

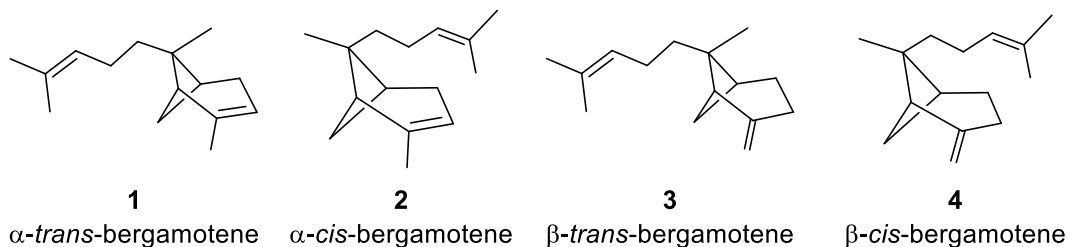
Cha	중국어, 일본어, 한국어, 포르투갈어...
Chai	러시아어, 페르시아어...
Çay	터키어, 아제르바이잔어...
čaj	보스니아어, 크로아티아어, 체코어, 세르비아어, 슬로바키아어...
Shay	아라비아어...
Te	이탈리아어, 스페인어...
Tea	영어...
Tee	독일어...
Thé	프랑스어...
Thee	네덜란드어...
Chaay	힌디어...
.....	...



차 (터키어: çay)는 터키와 터키 디아스포라 (Turkish diaspora)에서 인기가 있다. 또한 터키의 차 문화는 아제르바이잔부터 발칸 반도의 일부 국가까지 확대된다. 터키는 세계에서 1 인당 차 소비량이 가장 높다, 즉 연간 2.5kg/인 이며, 그 다음으로 영국 (연간 2.1kg/인)이다.

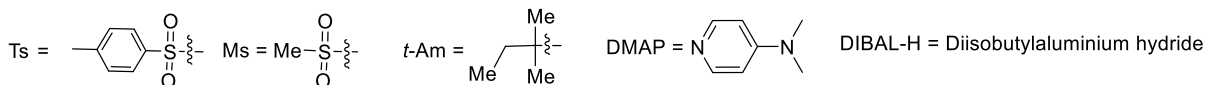
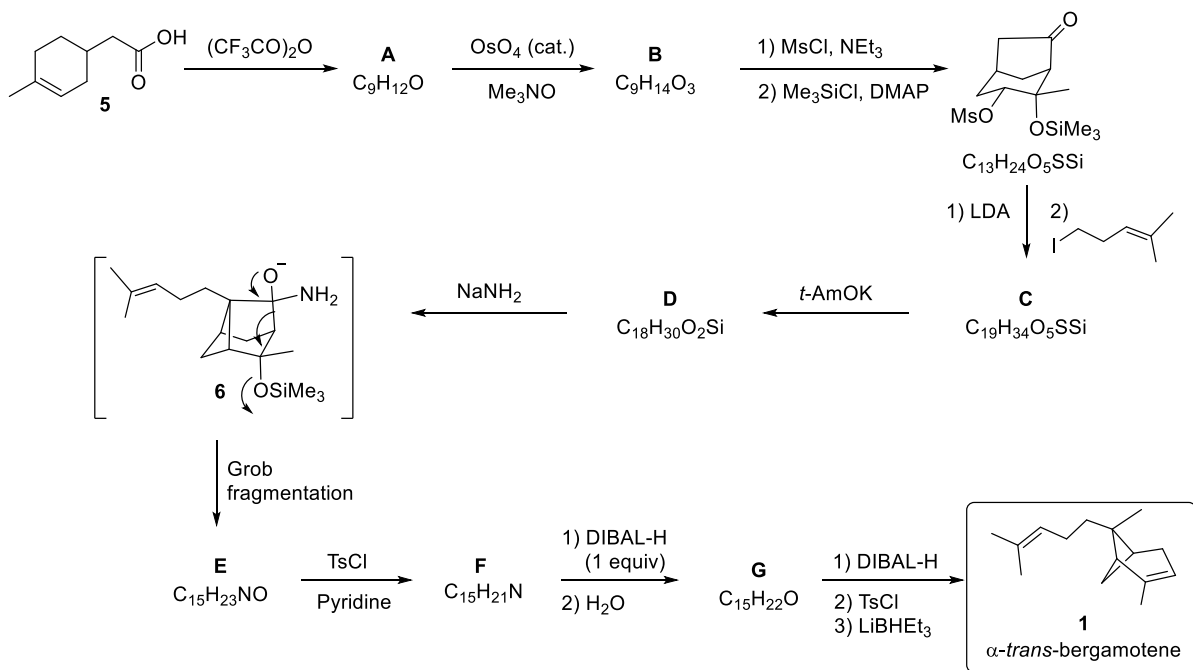


베르가모텐과 유도체 (1-4), 세스퀴테르펜들은 피네 모노테르펜 (pinnae monoterpenes)의 유사체이다. 베르가못 오일에서 발견되는 베르가모텐은 얼그레이 차의 향과 풍미에 기여한다.

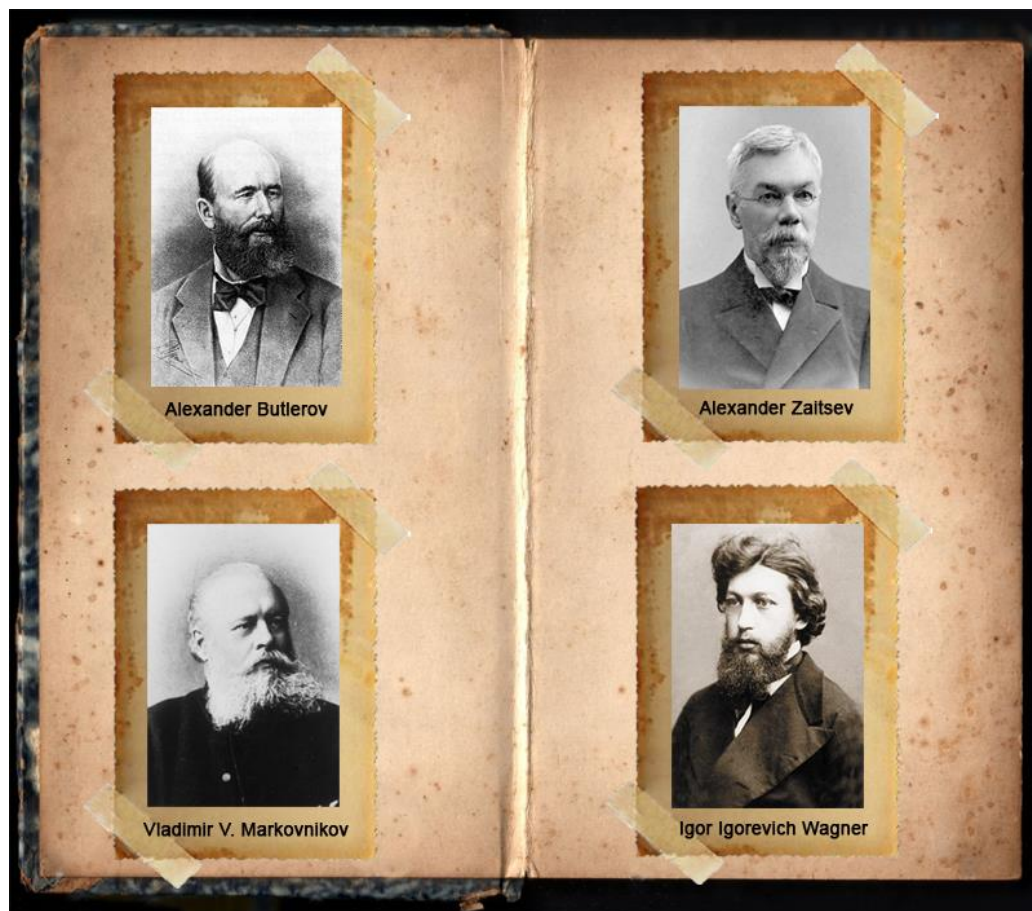


3.1. 아래 반응 경로는 α -트랜스-베르가모텐 (1)의 합성을 보여준다. 생성물 A-G의 구조를 그려라.

3.2. A에서 B로의 변환에서 Me_3NO 시약의 역할은 무엇인가?



문제 4. 초기 러시아의 유기 화학자와 Markovnikov 규칙

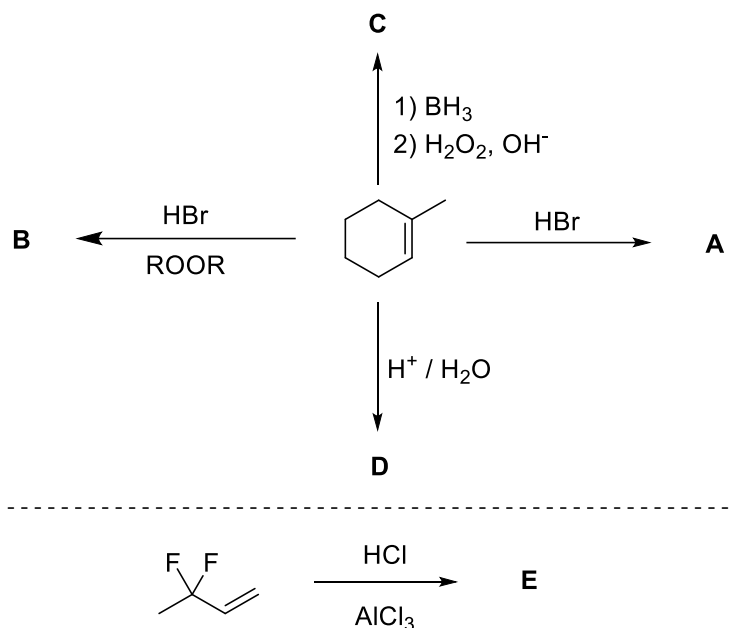


작년은 1869년 Vladimir V. Markovnikov에 의해 만들어진 Markovnikov 규칙이 발견된 지 150주년에 해당했다. Markovnikov는 초기 러시아의 유명한 화학자인 Alexander Butlerov의 박사과정 학생이었다. 1869년 그의 박사 학위 논문에서, Markovnikov는 현대 거의 모든 유기화학 교재에 나오는 유명한 규칙을 발견했다. Markovnikov 규칙에 의하면, 대칭적이지 않은 알켄 혹은 알카인 화합물이 할로겐화 수소(염화 수소, 브로민화 수소, 아이오딘화 수소)와 반응할 때, HX의 수소 원자는 가장 많은 수소 원자를 갖는 탄소로 첨가된다. 그러나, 몇 가지 경우에서 시약이나 기질에 따라 반대의 결과 역시 가능하며, 이런 종류의 반응들은 *anti*-Markovnikov 첨가 반응이라고 불린다. 비록 Markovnikov 규칙은 할로겐화 수소의 알켄 혹은 알카인 화합물로의 첨가 반응을 위해 발견되었으며 이 경우에만 특수하게 적용되지만, 많은 다른 첨가 반응들 또한 첨가 반응의 위치 선택성에 따라 Markovnikov 혹은 *anti*-Markovnikov로 표현된다.

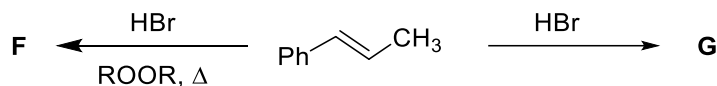
실제로, 이 규칙은 다음과 같이 수정되어야 한다: “*이런 종류의 이중 혹은 삼중 결합으로의 첨가 반응은 더 안정한 중간체를 거쳐 진행된다*”. 몇 가지 경우에서, 전기적 영향 외에 입체 효과 또한 Markovnikov 혹은 *반*-Markovnikov 첨가 생성물의 형성에 영향을 준다.

다음의 문제들은 더 유명한 유기 화학자인 Alexander Butlerov 및 러시아 타타르스탄에 있는 Kazan 대학의 그의 동료들의 학생들에 의해 표현된 발견들과 주로 관련되어 있다.

4.1. 적절한 입체 화학을 포함하여 주 생성물 A-E 를 그려라 (광학 이성질은 무시하여라).



4.2. 다음 반응의 주 생성물 F와 G의 구조를 그려라.

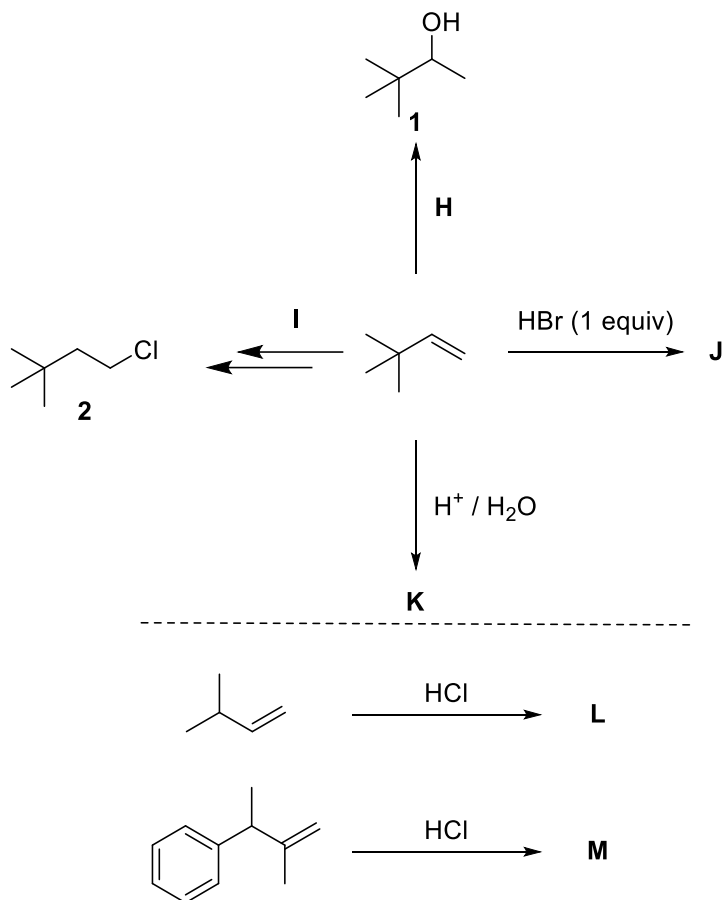


Wagner–Meerwein 자리 옮김 (WMR)

Wagner 는 Butlerov, Markovnikov 와 동시대에 Kazan 대학에서 일했던 또다른 유명한 화학자이다. Wagner 는 염화 보르닐 화합물이 내부 자리 옮김 과정을 거쳐 피넨을 형성하는 반응을 제시했다. 그 후 Meerwein 은 이런 종류의 자리 옮김 반응을 일반화 시켰다. 그래서, 이런 종류의 반응은 Wagner-Meerwein 자리 옮김 반응이라고 이름 붙여졌다. 이런 반응들은 탄소 양이온이 형성될 때 발생한다. 일반적으로, 탄소 양이온은 만일 이웃한 작용기의 이동이 가능하다면 이를 통해 더

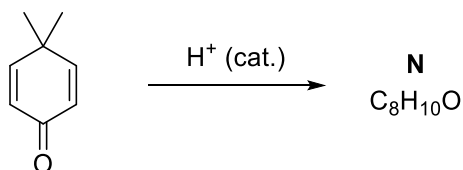
안정한 탄소 양이온으로 재배열된다. 게다가, 만약 반응이 탄소 양이온 혹은 유사-탄소 양이온 중간체를 통해 진행되는 것이 아니라면, 자리 옮김은 발생하지 않는다.

4.3. 모든 반응의 중간체 형성을 고려했을 때, 시약 **H**, **I** 그리고 주 생성물 **J**-**M** 의 구조를 그려라.



산-촉매된 Wagner–Meerwein 자리 옮김

4,4-다이메틸사이클로헥사-2,5-다이엔-1-온 (4,4-dimethylcyclohexa-2,5-dien-1-oen)의 산-촉매된 반응은 화합물을 형성하며, NMR 자료는 아래에 나와있다.



For **N**; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.95$ (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.61 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H), 6.57 (dd, $J = 8.0, 2.8$ Hz, 1H), 5.39 (bs, 1H), 2.16 (s, 3H), 2.14 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 153.4, 137.9, 130.4, 128.6, 116.6, 112.3, 19.8, 18.7.

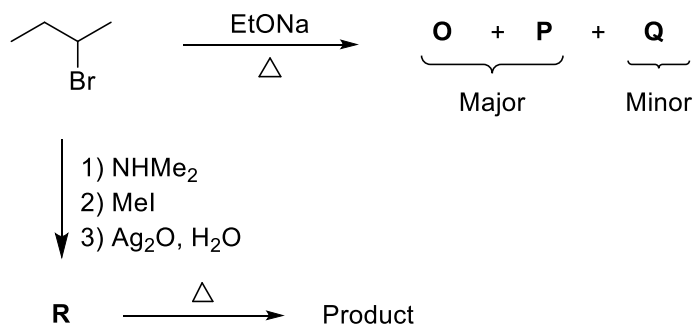
4.4. 생성물 N의 구조를 찾고 가능한 메커니즘을 제시하라.

4.5. NMR 관에 있는 용액에 한 방울의 D₂O가 첨가된 후 ¹H NMR 스펙트럼에서 어떤 차이점이 예상되는가?

Zaitsev 규칙

그의 이름을 딴 규칙을 명시한 Zaitsev (Zaitsev, Saytzeff, 혹은 Saytzev 규칙)는 Butlerov의 또다른 박사과정 학생이었다. Zaitsev 규칙은 제거 반응에서 선호되는 알켄 생성물(들)을 예상하는 실증적인 규칙이다. Kazan 대학에서, 화학자 Alexander Zaitsev는 다양한 제거 반응들을 공부했고, 알켄 생성물들에서 일반적인 경향성을 관측했다. 더 일반적으로, Zaitsev 규칙은 제거 반응에서 더 치환이 많이 된 생성물이 형성될 것이라고 규정한다. 다음의 문제는 주로 Zaitsev 규칙과 관련되어 있다.

4.6. 제거 반응의 생성물들 O-Q와 화합물 R의 구조를 그려라. 아래 반응 경로에서 표현된 R의 열역학적 반응에 의해 형성되는 주 생성물은 무엇인가?

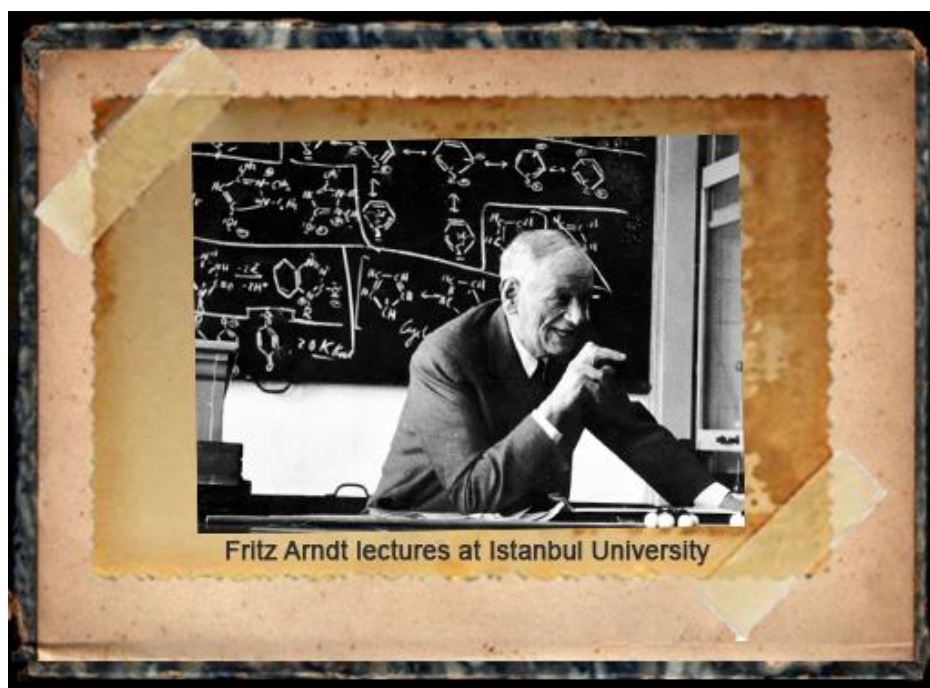


4.7. 다음 중 EtONa와 비교하여 Q의 비율을 높이기 위해 사용될 수 있는 염기(들)은 무엇인가?

- NaOMe
- KOMe
- i*-PrOK
- t*-BuOK
- NH₃
- DBU
- i*-Pr₂NEt

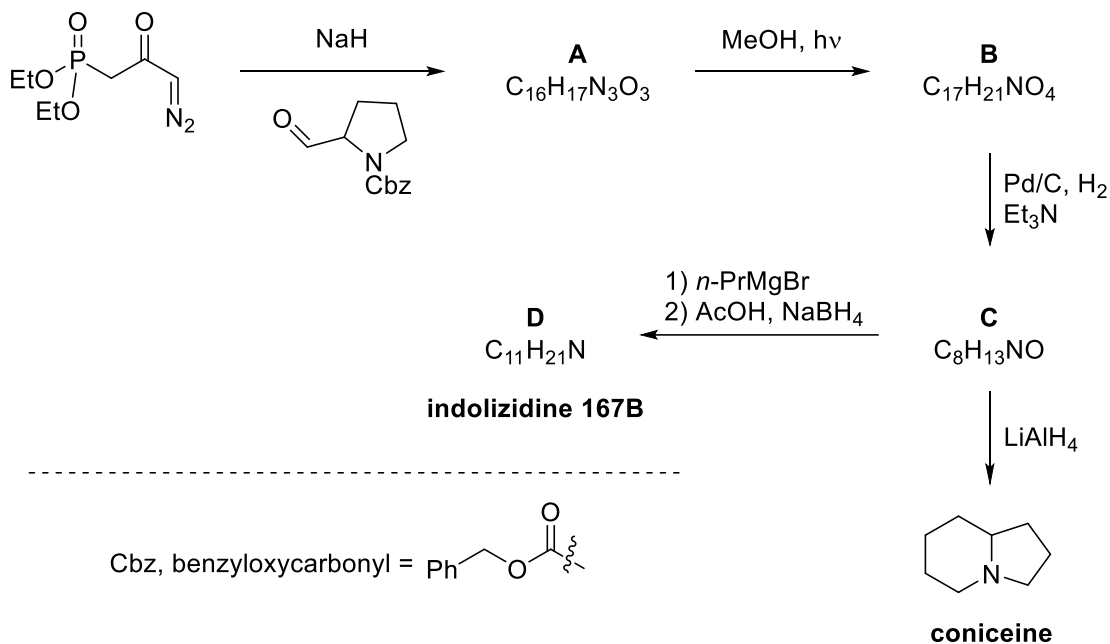
문제 5. Arndt-Eistert 동족체화 반응

Fritz Georg Arndt (1885. 7. 6-1969.12.8)는 터키의 화학을 발전시키는데 지대한 영향을 미친 독일 화학자이다. 그는 20 여년간 Istanbul 대학에서 교수로 고용되었고, 두 개의 기간으로 구분된다. 그는 Bernd Eistert 와 Arndt-Eistert 합성을 발견했다. Arndt-Eistert 합성은 카복실산의 한 탄소 동족체화 (즉, RCO_2H 의 $\text{RCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 로의 변환) 화학 반응이며 동족체화 과정이라고 불린다. Arndt-Eistert 동족체화 반응에서 중요한 단계는 다이아조케톤의 케텐으로의 Wolff 자리 옮김 반응이며 열적, 광화학적, 혹은 1 가 은 촉매 방법을 사용하여 이루어진다. 반응은 케텐 중간체를 잡기 위해 물, 알코올, 혹은 아민 화합물과 같은 친핵체의 존재 하에 이루어지며 각각 카복실산, 에스터, 혹은 아마이드 화합물을 생성한다. 이 문제에서, 인돌리지딘 알칼로이드들의 합성을 공부할 것이다.



5.1. 아래 반응 경로에서 묘사 되었듯이, 인돌리지딘 167B 와 코니세인의 합성은 γ 불포화 에스터 **B** 로부터 쉽고 간단하게 이루어질 수 있다. 중요한 단계 (**A** \rightarrow **B**)는 Wolff 자리 옮김 반응이다. 화합물 **C** 는 락탐 핵심 구조를 가지며 육각 고리와 포화된 오각 고리가 접합된 두고리 헤테로고리 화합물로 다리 부분에 질소 원자 하나 갖는다.

입체 화학적 세부사항은 없이 **A-D**의 구조들을 그려라.



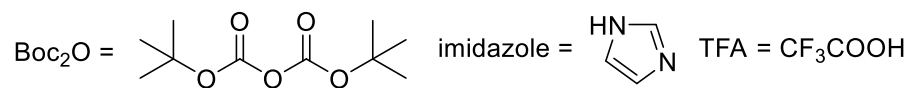
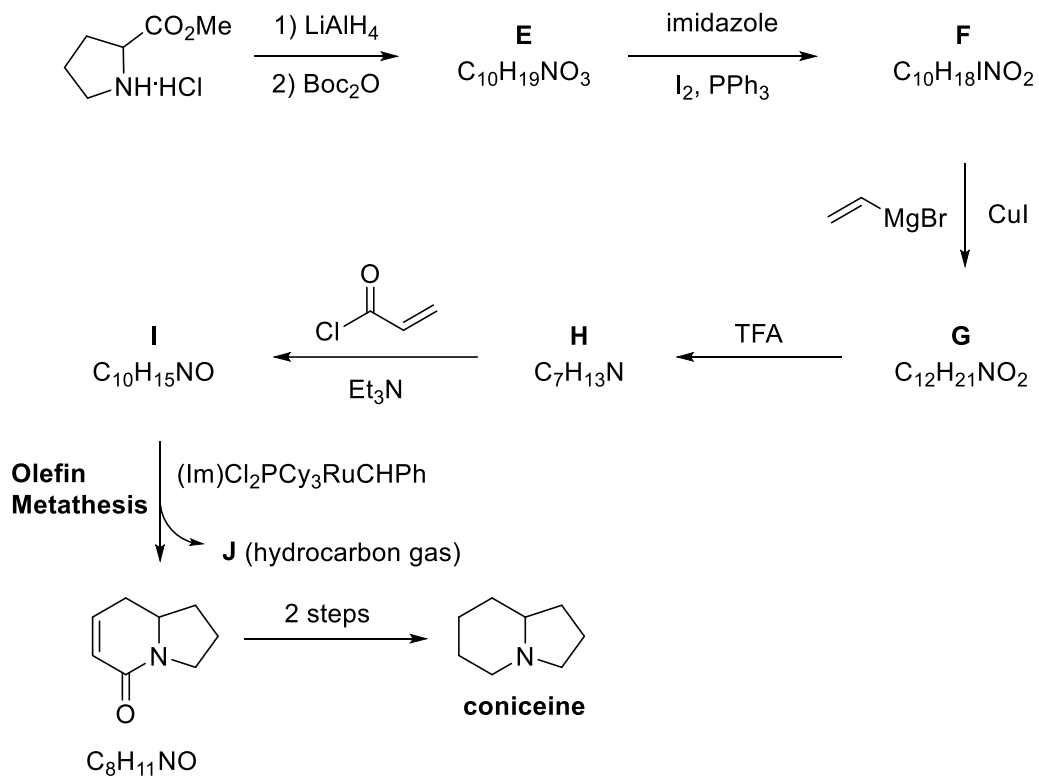
5.2. Arndt-Eistert 동족체화 반응에서, α -다이아조 케톤은 질소의 방출을 통해 α -케토카벤을 형성하기 위해 광화학적 Wolff 자리 옮김 반응을 할 수 있다. 이 중간체는 1,2-알킬 이동을 통해 케텐 생성물을 만든다.

두 번째 단계 (**A** \rightarrow **B**)에서 α -케토카벤 및 케텐 중간체들의 구조를 그려라.

5.3. 브로민화 프로필마그네슘의 화합물 **C**로의 첨가 후 AcOH/NaBH₄ 첨가는 인돌리지딘 167B 전합성의 마지막 단계이다.

네 번째 단계 (**C** \rightarrow **D**)에서 중간체 ($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}^+$)의 구조를 그려라.

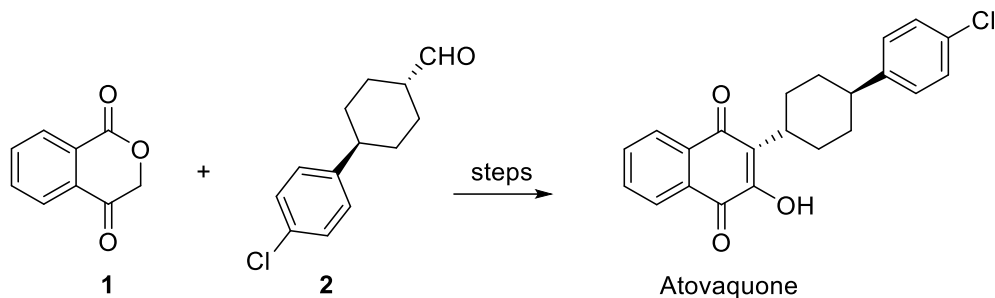
5.4. 코니세인의 대체 가능한 합성이 아래에 묘사되어 있다. **E-J**의 구조들을 그려라.



문제 6. 아토바쿠온 (Atovaquone)

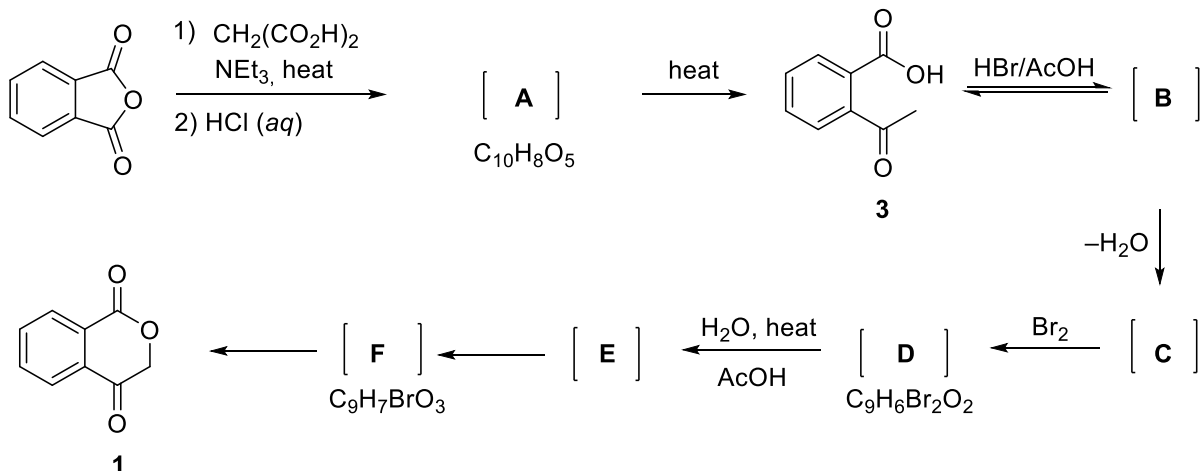
승인된 약인 아토바쿠온 (Atovaquone)은 포지충증과 말라리아를 치료하는데 사용된다.

케토에스터 **1** 과 알데하이드 **2** 는 아토바쿠온의 합성과정에서 중요한 화합물이다.



6.1 주요 화합물인 케토에스터 **1** 의 합성은 아래와 같다. 무수프탈산과 Et_3N 혼합물을 이산성 물질 (diacid)과 함께 반응한다. 이 과정 동안 가스가 발생하는 것이 관찰된다. HCl 수용액으로 반응 혼합물을 처리하면 두 개의 카복실산이 달린 중간체 **A** 를 거쳐 산인 **3** 이 만들어지게 된다. 산 **3** 은 헤미아세탈과 에스터 작용기 모두를 가진 이성질체 중간체 **B** 로 바뀌게 되고, 탈수 반응을 통해 알켄 **C** 가 된 후 산 조건 하에 브로민화 반응을 통해 **D** 가 된다. 이브로민화 물질인 **D** 는 $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOH}$ 의 뜨거운 혼합물안에서 가용매 분해 반응이 일어나 삼차 탄소 양이온 중간체 **E** 를 만들고 이는 물에 잡혀 중간체 헤미아세탈 **F** 를 만든다. 마지막으로, 중간체 헤미아세탈 **F** 의 자리 옮김을 통해 주요 화합물 **1** 을 제공한다.

참고: 꺾인 네모 괄호는 결과물을 분리하지 않고 정제 없이 추가로 반응한 것을 나타낸다. 3 에서 1 로의 변환은 한 반응이 일어난 후 중간체의 분리나 정제 없이 동일한 용기에서 다른 반응이 뒤따라 일어나는 한 용기 반응이다.

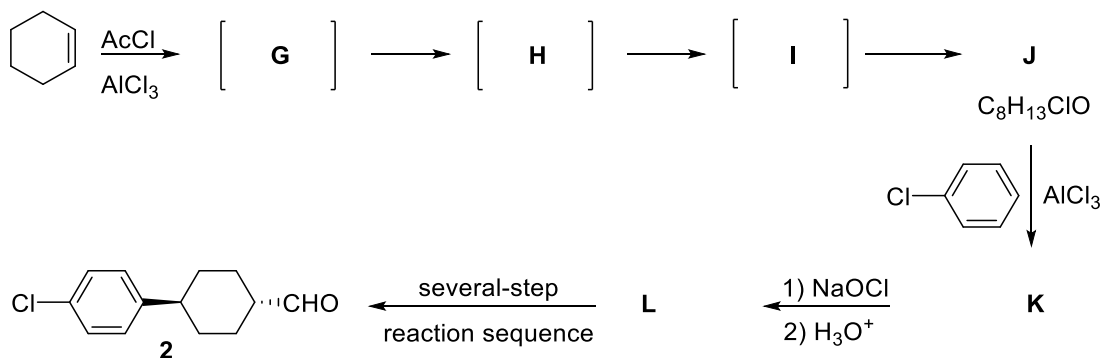


중간체 **B**와 **C**의 분광학적 결과: **B**: $^1\text{H NMR } \delta = 7.86\text{--}7.52$ (4H), 4.13 (bs, 1H, D_2O 와 교환 가능), 1.97 (s, 3H). **C**: $^1\text{H NMR } \delta = 7.92\text{--}7.58$ (4H), 5.24 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR } \delta = 166.8, 151.8, 139.0, 134.4, 130.4, 125.3, 125.1, 120.6, 91.3$; MS $m/z = 146.0$

1의 합성에서의 중간체 **A-F**의 구조를 그려라.

6.2 알데하이드 **2**의 합성은 사이클로헥센으로부터 Friedel-Crafts 아실화 반응, 할로폼 반응, 환원과 산화를 포함한 중요한 단계를 통해 시작한다. 사이클로헥센과 염화 아세틸의 Friedel-Crafts 아실화 반응은 염화 사이클로헥실 메틸 케톤 **J**를 생성한다. 사이클로헥센과 염화 아세틸의 반응은 첫 번째 탄소 양이온을 생성하며, 이후 2번의 연속적인 Wagner-Meerwein 수소화물 이동을 통해 각각 이성질체 탄소 양이온인 **H**와 **I**를 만든다. 탄소 양이온 **I**의 염화 이온에 의한 잡힘은 **J**가 생기게 하고, 이와 염화 벤젠의 Friedel-Crafts 반응은 **K**를 만든다. 차아염소산 소듐 (NaOCl)을 이용한 메틸 케톤 **K**의 할로폼 반응은 대응하는 산 **L**을 만든다. 산 **L**은 연속하는 몇 개의 반응 단계를 거쳐 알데하이드 **2**로 변환된다.

이 반응에서 만들어지는 이성질체 탄소 양이온 **G-I**의 구조를 그려라.



6.3. 이런 탄소 양이온들은 카이랄한가?

G	<input type="checkbox"/> 네
<input type="checkbox"/> 아니오	
H	<input type="checkbox"/> 네
<input type="checkbox"/> 아니오	
I	<input type="checkbox"/> 네
<input type="checkbox"/> 아니오	

6.4. J-L 의 구조를 그려라.

6.5. L 에 대한 알맞은 명제를 모두 골라라.

- L 은 4 개의 입체 이성질체를 가진다..
- L 은 카이랄 화합물이다.
- L 은 비카이랄 화합물이다.
- L 은 메조 화합물이다.
- L 은 2 개의 입체 이성질체를 가진다.
- L 의 입체이성질체들은 서로 부분 입체 이성질체 관계이다.
- L 의 입체이성질체들은 서로 거울상 이성질체 관계이다.

6.6. 다음 중 K 의 할로폼 반응에서의 결과 물질(들)은 무엇인가?

- CH₂Cl₂
- CH₃Cl
- CHCl₃
- CCl₄

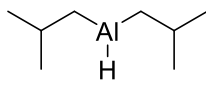
6.7. 다음 중 **L**로부터 알데하이드 **2**를 만들기 위한 적절한 시약들은 무엇인가?

알맞은 반응을 모두 골라라.

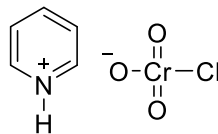
- L** $\xrightarrow[2) \text{(COCl)}_2, \text{DMSO, NEt}_3]{1) \text{ a) LiAlH}_4 \text{ b) H}_3\text{O}^+}$ **2**
- L** $\xrightarrow[2) \text{ a) DIBAL-H (1 equiv), } -78^\circ\text{C b) H}_3\text{O}^+]{1) \text{ CH}_3\text{OH/H}^+}$ **2**
- L** $\xrightarrow[2) \text{ CrO}_3/\text{H}_3\text{O}^+]{1) \text{ NaBH}_4/\text{EtOH}}$ **2**
- L** $\xrightarrow[3) \text{ DIBAL-H (1 equiv), } -78^\circ\text{C b) H}_3\text{O}^+]{2) \text{ HONHMe} \cdot \text{HCl, NEt}_3, 1) \text{ SOCl}_2}$ **2**
- L** $\xrightarrow[2) \text{ CrO}_3/\text{H}_3\text{O}^+]{1) \text{ EtOCOCI, NEt}_3}$ **2**
- L** $\xrightarrow[3) \text{ PCC}]{2) \text{ NaBH}_4/\text{EtOH}, 1) \text{ EtOCOCI, NEt}_3}$ **2**
- L** $\xrightarrow[2) \text{ DIBAL-H (1 equiv), } -78^\circ\text{C b) H}_3\text{O}^+]{1) \text{ EtOCOCI, NEt}_3}$ **2**



AcCl
Acetyl chloride



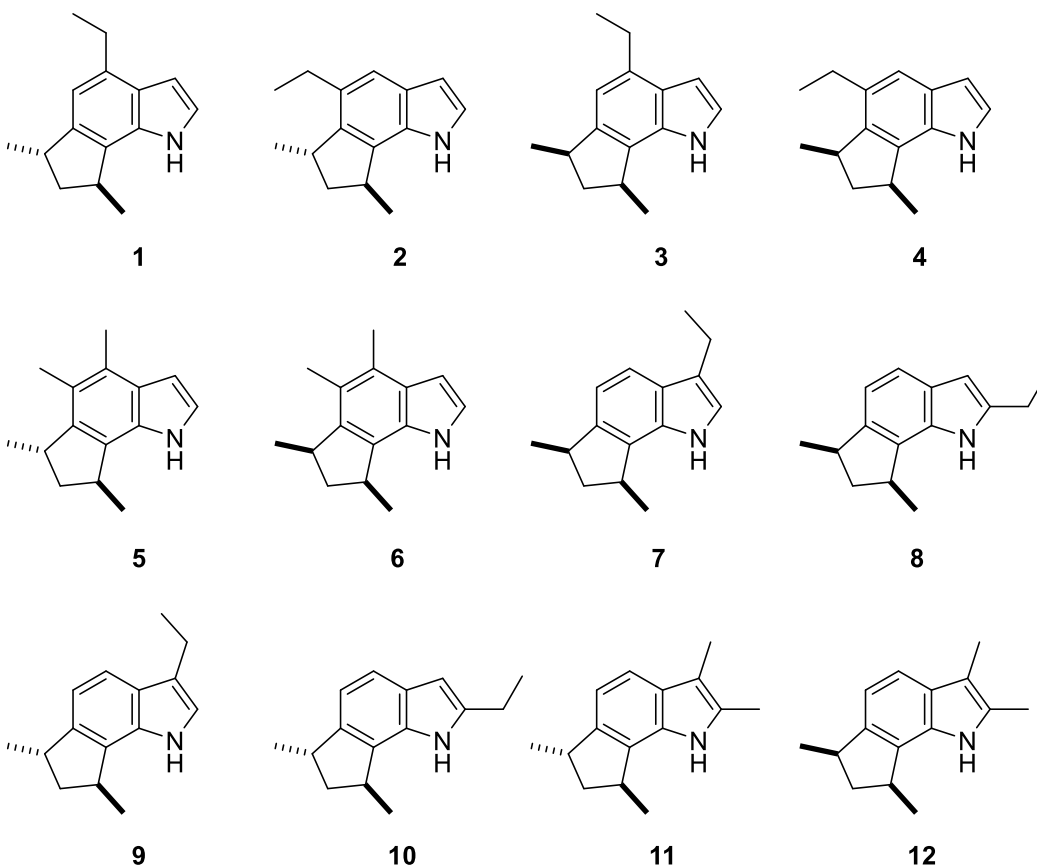
DIBAL-H
Diisobutylaluminium hydride



PCC
Pyridinium chlorochromate

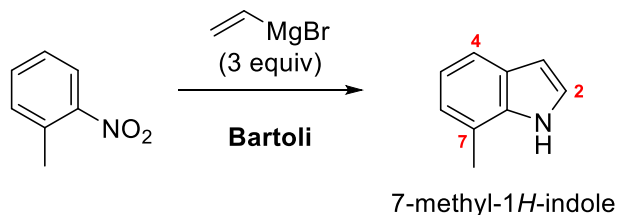
문제 7. (\pm)-트라이켄트린 A 는 어느 것인가?

인돌 뼈대는 자연에서 아주 흔한 구조이지만, 벤젠류의 위치에 고리화된 형태의 인돌은 흔하지 않다. 트라이켄트린 (trikentrins) 및 이와 구조적으로 유사한 허브인돌 (herbindoles)들은 이러한 6,7-고리화 인돌 또는 중합 알킬화된 오각고리 인돌 같은 자연물의 매력적인 예시를 나타낸다. 트라이켄트린은 바다 해면동물인 *Trikentrion flabelliforme* 로부터 분리되었고 항세균 활성을 가진다. 트라이켄트린 A 의 가능한 구조들은 아래에 보여진다. 이 문제에서, 우리는 이들 중 어떤 구조가 트라이켄트린 A 인지 찾아 낼 것이다.



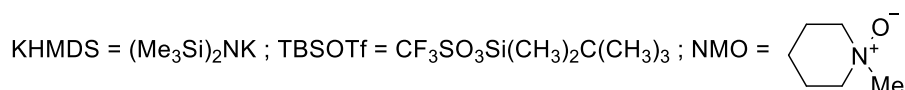
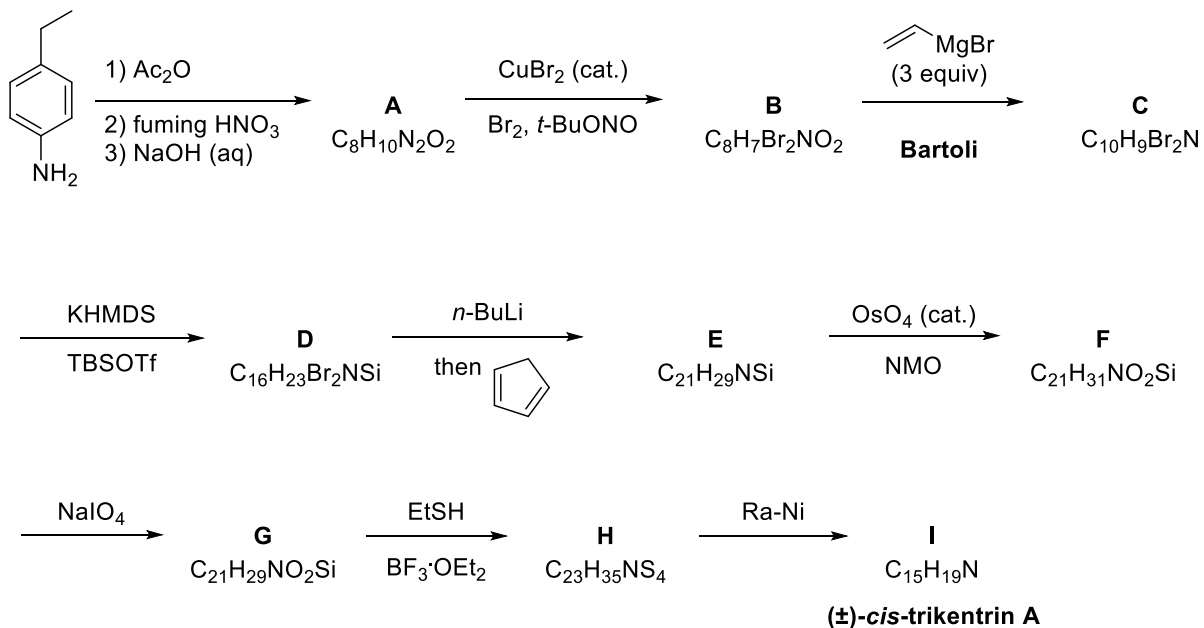
트라이켄트린 A 를 합성하기 위한 여러 가지 방법들이 있다. 아래의 두 가지 경로들은 아라인 (Aryne) 기반 및 하이드로바이닐화 반응 전략들을 포함하고 있으며, 둘 다 최종적으로 트라이켄트린 A 를 형성한다. 문제 8.1 과 8.2 에 대한 첫 번째 단계는 Bartoli 반응 또는 Bartoli 인돌

합성인데, 이는 치환된 인돌을 얻기 위한 오쏘-치환된 나이트로아렌과 바이닐 Grignard 시약들의 유기 반응이다. 특히, 7 번 위치-치환된 인돌에 가장 효과적인 경로이다.



(±)-**트라이켄트린 A**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.08 (bs, NH, 1H), 7.15–6.59 (3H), 3.44 (dt, $J = 8.8, 7.5$ Hz, 1H), 3.22 (dt, $J = 8.8, 7.5$ Hz, 1H), 2.94 (dq, $J = 15.0, 7.5$ Hz, 1H), 2.93 (dq, $J = 15.0, 7.5$ Hz, 1H), 2.60 (dt, $J = 12.3, 7.5$ Hz, 1H), 1.50 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.37 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.36 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.32 (dt, $J = 12.3, 8.8$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 143.4–101.6 (8 개 신호), 44.8–15.1 (7 개 신호).

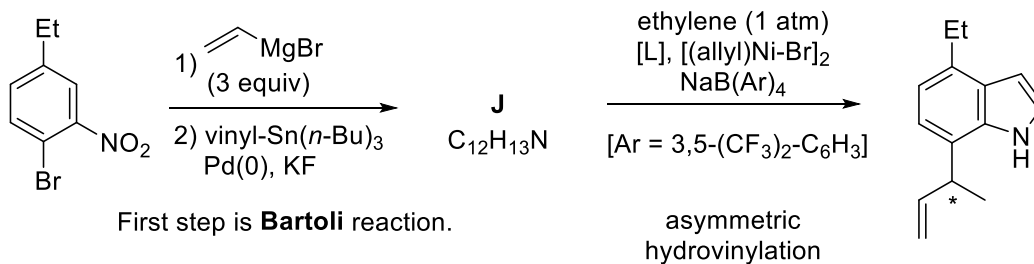
아라인-기반 전략



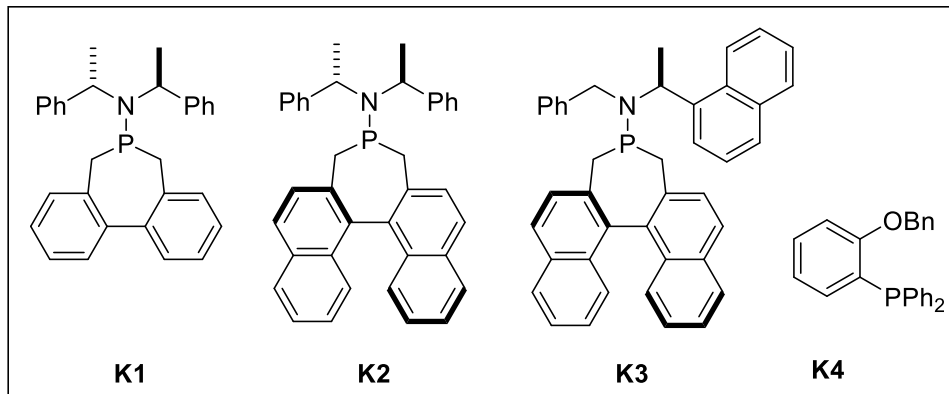
7.1. A-I 의 구조들을 그려라.

7.2. D → E 단계에서의 반응 중간체로서 아라인의 구조를 그려라.

하이드로바이닐화 전략



ligand	yield (%) / ee%
K1	96 / 86
K2	95 / 87
K3	99 / 96
K4	90 / 0



7.3. 브로모-나이트로벤젠의 상응하는 7-바이닐인돌 **J** 로의 화학적 변화는 Bartoli 반응을 포함하며, 바이닐스테인 (vinylstannane)과 함께 바이닐화 단계가 뒤따른다. **J**의 구조를 그려라.

7.4. 두 번째 단계는 니켈(II) 촉매 하의 **J**의 비대칭 하이드로바이닐화 반응이다. 하이드로바이닐화 반응에 사용된 리간드 (**K1-K4**)는 위에 표시하였다.

참고: ee = 거울상 이성질체 과잉율; % ee = % 주 거울상 이성질체- % 부 거울상 이성질체

알맞은 명제(들)을 골라라:

- 리간드 **3**은 가장 좋은 거울상 선택성을 주었다.
- 리간드 **4**는 라세믹 혼합물을 주었다.

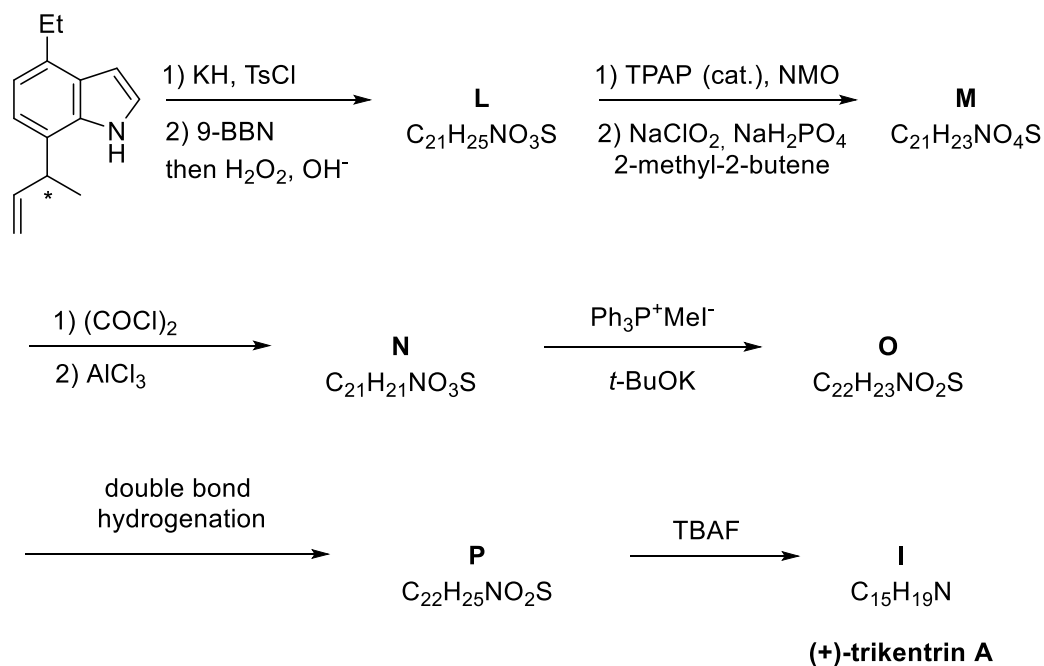
- 리간드 **K1-K4** 각각은 카이랄이다.
- 리간드 **K1-K4** 각각은 생성물의 훌륭한 수율 (>95%)을 주었다.

7.5. 하이드로바이닐화 단계와 관련하여, 알맞은 명제(들)을 골라라:

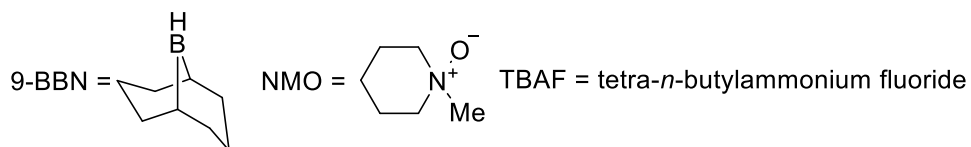
- $(\text{allyl})_2\text{Ni}_2\text{Br}_2$ 또는 $[(\text{allyl})\text{NiBr}]_2$ 는 바이닐의 근원이다.
- 이 Ni-allyl 복합체에서, 각 니켈은 산화수 +2 를 가진다.
- 이 Ni-allyl 복합체에서, 니켈의 전자수는 18 이다.
- 이 복합체는 정사각형 평면 형상을 가진다.

7.6. **L-P** 의 구조들을 그려라. 하이드로바이닐화 반응 생성물의 비대칭 중심의 절대 구조는 *S* 이다.

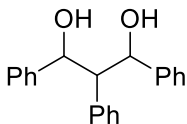
힌트: 화합물 **M** 의 ^{13}C NMR 스펙트럼에서, 하나의 카보닐 탄소의 신호는 $\delta = 178.3$ ppm 에서 관측되었다.



TsCl = *p*-toluenesulfonyl chloride ; TPAP = $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NRuO}_4$



문제 8. 1,2,3-트라이페닐프로페인-1,3-다이올의 입체이성질체들



8.1. 1,2,3-트라이페닐프로페인-1,3-다이올의 가능한 모든 입체 이성질체들을 그려라.

8.2. 비카이랄인 모든 화합물을 적어라.

8.3. 카이랄인 모든 화합물을 적어라.

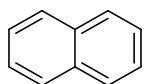
8.4. 다음 특성들 혹은 방법들 중 8.3 으로부터 카이랄인 화합물들을 구분하는데 어떤 것들을 사용할 수 있는가? 알맞은 모든 명제들을 골라라.

- 끓는점
- UV 분광학
- 굴절률
- 녹는점
- 광학 회전
- 쌍극자 모멘트
- 비카이랄 환경에서의 NMR 분광학
- IR 분광학

문제 9. NMR, 대칭, 그리고 구조 분석

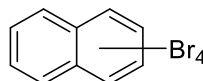
할로겐화 나프탈렌: 많은 응용들의 핵심 화합물

벤젠 외에도, 나프탈렌은 가장 잘 알려진 방향족 탄화수소 중 하나이다. 따라서, 나프탈렌 (1)의 화학은 광범위하게 연구되었고 많은 나프탈렌 유도체가 합성되었다. 이런 종류의 할로겐 유도체는 많은 변환의 핵심이다. 이러한 이유로, 나프탈렌의 거의 모든 할로겐 유도체는 문헌에 알려져 있다. 대칭 화합물의 ^1H NMR 과 ^{13}C NMR 스펙트럼은 특징적이며, 연구자들이 가능한 비대칭적 구조를 배제하여 올바른 구조를 분석할 수 있게 한다. 사브로민화 나프탈렌 이성질체 (Naphthalene tetrabromide isomers) 2 를 고려해보자.



1

Naphthalene



2

Naphthalene tetrabromides

9.1. 3 개의 ^{13}C NMR 스펙트럼 신호와 하나의 ^1H NMR 스펙트럼 신호 (단일선)을 가지는 모든 사브로민화 나프탈렌(들)의 구조를 그려라.

9.2. 5 개의 ^{13}C NMR 스펙트럼 신호를 가지는 모든 사브로민화 나프탈렌(들)의 구조를 그려라.

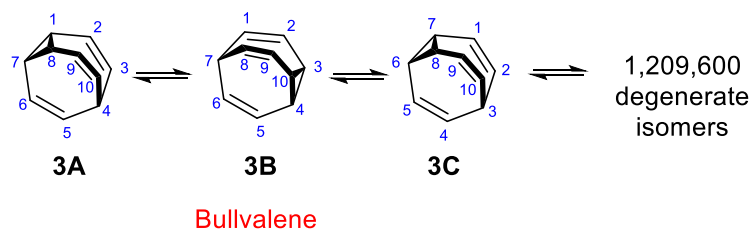
9.3. 6 개의 ^{13}C NMR 스펙트럼 신호와 ^1H NMR 스펙트럼에서 이중선 ($J = 8-9$ Hz)을 가지는 모든 사브로민화 나프탈렌(들)의 구조를 그려라.

9.4. 6 개의 ^{13}C NMR 스펙트럼 신호와 ^1H NMR 스펙트럼에서 이중선 ($J = 1.5-2.0$ Hz)을 가지는 모든 사브로민화 나프탈렌(들)의 구조를 그려라.

동적 NMR: NMR 에서의 토토머 형태들과 동일핵 사이의 빠른 변환

불발렌 (Bullvalene) (3)은 Cope 자리 옮김 반응에 매우 적합하다. 거울상 이성질체를 세지 않고, 10 개의 구별 가능한 위치를 갖는 불발렌의 가능한 원자가 토토머 (valence tautomers)는 $10!/3 = 1,209,600$ 개 이다. 이러한 배열은 모든 탄소와 수소 원자들이 NMR 시간 척도에서 동등한 것으로 보일 수 있게 한다. 충분히 높은 온도에서, 불발렌의 ^1H NMR 과 ^{13}C NMR 스펙트럼 모두 오직

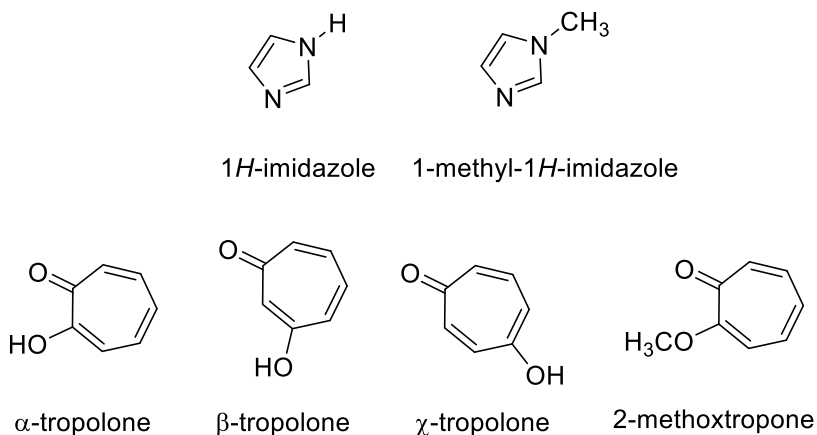
하나의 신호만 나타내며 평균적으로 뭉툭한 피크를 보인다. 그러나 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서는, Cope 자리 옮김 반응이 일어나지 않아 올레핀과 지방족 수소가 각각 관찰된다.



9.5. 낮은 온도에서, Cope 자리 옮김 반응을 무시하고, 불발렌의 ^{13}C NMR 스펙트럼에서 몇 개의 탄소 신호를 기대하는가?

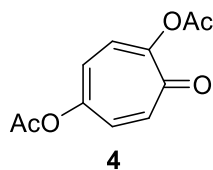
알파벳 **a, b, c...**로 분자 구조에서 동일한 탄소 원자들에 라벨링을 하라.

9.6. 빠른 토토펴화 현상으로 인해, 일부 분자들은 확실한 대칭으로 인한 보다 깨끗한 스펙트럼을 제공한다. 이 정보에 비추어, 다음 화합물들의 ^{13}C NMR 스펙트럼은 몇 개의 신호일 것이라고 예상하는가?



9.7. 문헌에서, 트로폴론 다이아세테이트 유도체 **4**는 ^{13}C NMR 분광학에서 예상보다 더 적은 수의 신호를 갖는다.

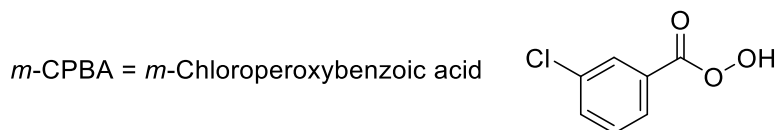
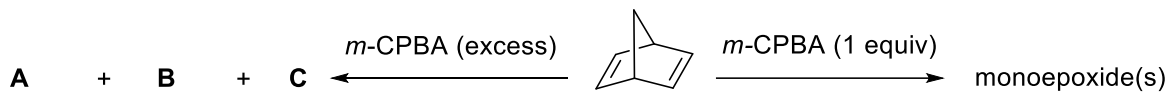
이 대칭에 원인이 되는 합리적인 공명 구조(들) 그리고/또는 변환(들)을 그려라. ^{13}C NMR 스펙트럼에서 이 분자는 몇 개의 신호를 가질 것이라 예상하는가?



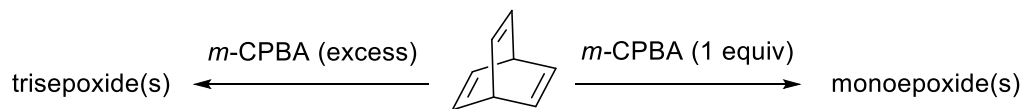
두고리 알켄 (Bicyclic alkenes)의 에폭시화 반응의 입체 화학

9.8. 다음 정보를 고려하여, 주어진 반응 조건에서 형성되는 모든 가능한 입체 이성질체들의 구조를 그려라.

힌트: ^{13}C NMR 분광학에서 **A** 와 **B** 는 3개의 신호를 갖는 이성질체이며, **C**는 4개의 신호를 갖는 이성질체이다.



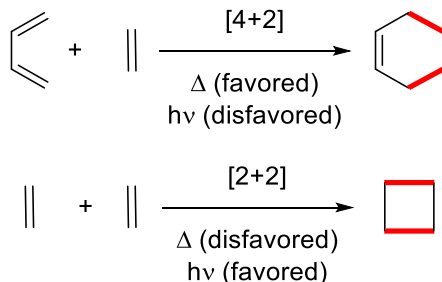
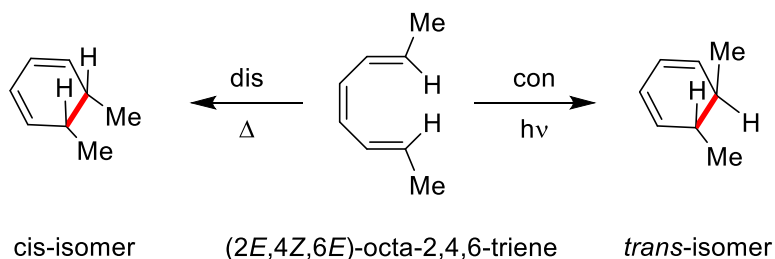
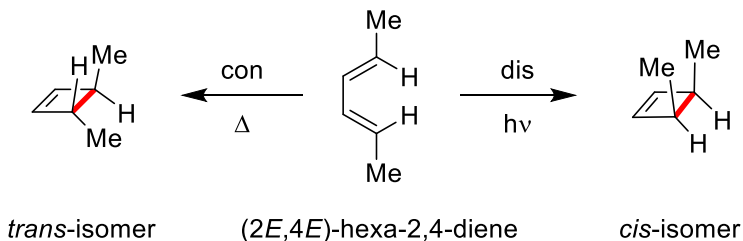
9.9. 주어진 반응 조건에서 형성된 입체 이성질체(들)의 구조를 그려라. ^{13}C NMR 스펙트럼에서 에폭사이드 생성물(들)의 신호는 몇 개일 것이라 예상하는가?



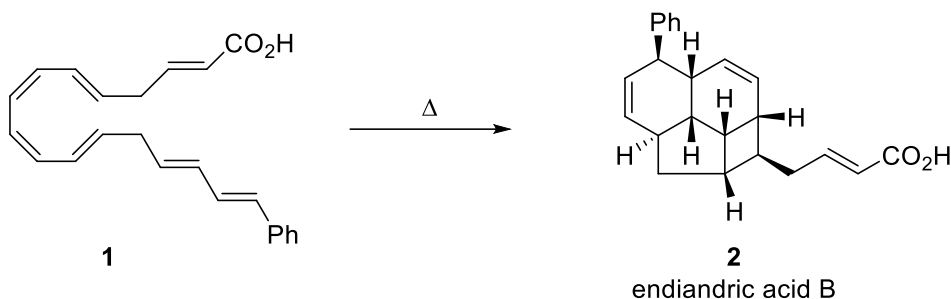
문제 10. Woodward-Hoffmann 규칙과 페리 고리 협동 반응

Robert B. Woodward와 Roald Hoffmann에 의해 개발된 **Woodward-Hoffmann 규칙** (또는 **페리 고리 협동 선택 규칙**)은 이해하거나 예상하는 데 사용된다. 이것은 고리화 첨가, 시그마 결합 이동, 전자 고리화, 그리고 집게 변환 반응과 같은 모든 종류의 페리 고리 협동 반응 (그리고 그 반대인 ‘역’과정들)에 적용된다.

전기 고리화 반응에서의 우드워드-호프만 규칙		
시스템	조건	운동
$4n$	열 (Δ)	동일 방향 회전 (con)
	광화학 ($h\nu$)	반대 방향 회전 (dis)
$4n+2$	열	동일 방향 회전
	광화학	반대 방향 회전

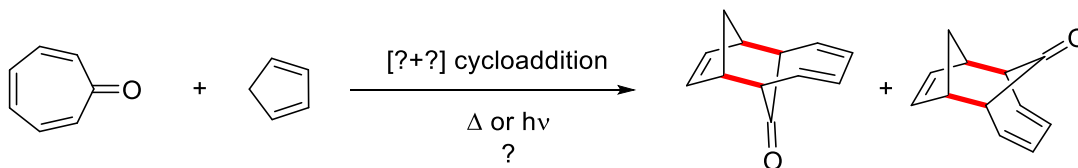


10.1. 화합물 1 의 열적 반응은 일련의 페리 고리 협동 반응을 통해 엔디아드르산 (endiandric acid) 2 을 형성한다. 모든 단계를 보이고, 그 페리 고리 협동 과정을 분류하라.

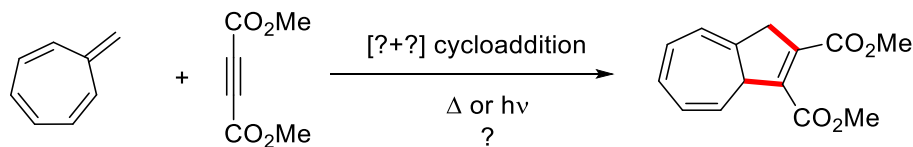


다음 반응에서 몇 개의 π 전자들이 참여하는가? Woodward-Hoffmann 규칙에 따르면 이 반응들이 열 또는 광화학 중 무엇을 통해 일어나는가?

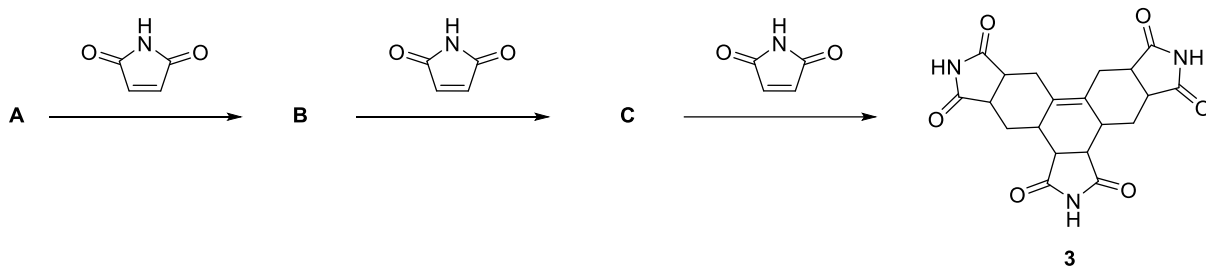
10.2.



10.3.

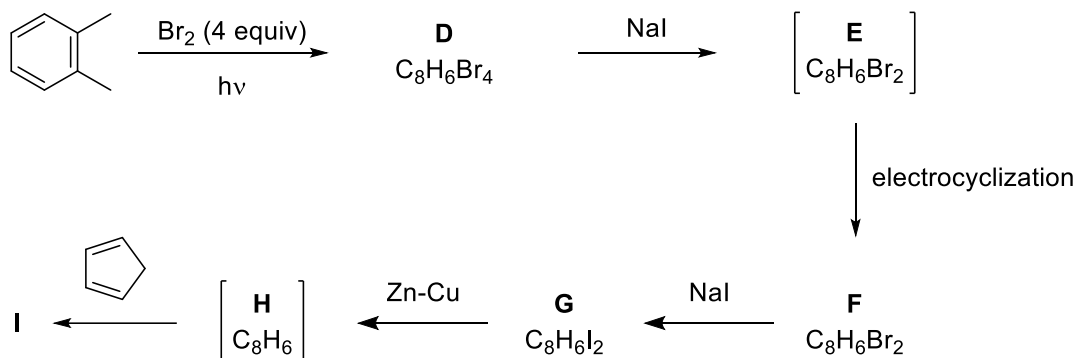


10.4. A 와 석신이미드 (succinimide)의 도미노 Diels-Alder 반응으로 첨가 생성물 3 이 생성되었다. A-C 의 구조를 그려라.



10.5. 다음의 반응 경로는 오쏘-자일렌으로부터 시작되는 벤제노이드 테트라사이클릭 탄화수소 (benzenoid tetracyclic hydrocarbon) I 의 내향-이성질체 합성을 보여준다. 아이오딘화 소듐을

이용한 사브로민화-오쏘-자일렌 **D**의 Br_2 -제거 반응은 4π 전자 고리화 반응을 통해 화합물 **F**를 생성하는 반응성 좋은 중간체를 형성한다. 중간체와 생성물 **D-I**의 구조를 그려라.

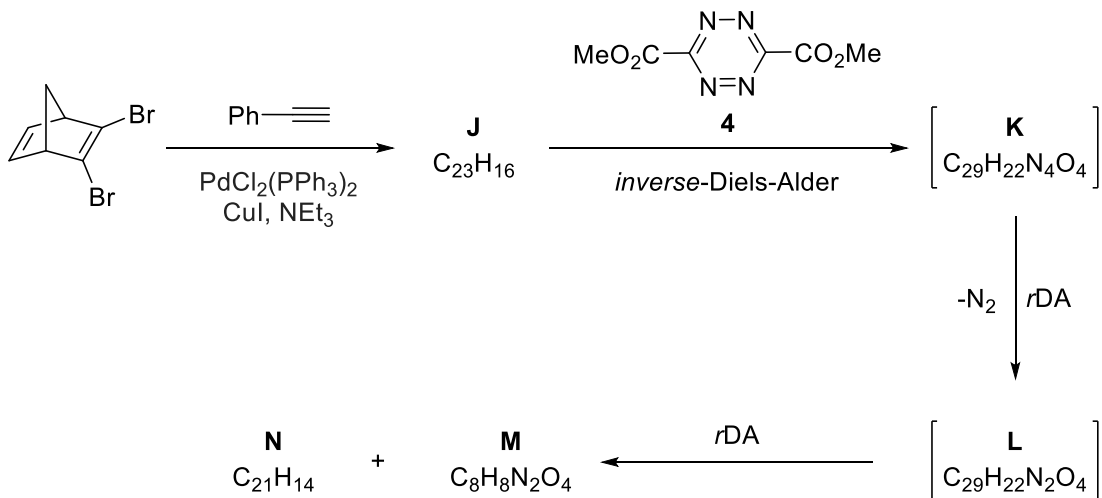


역-Diels-Alder 반응

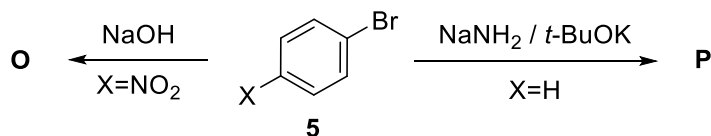
역-Diels-Alder (*rDA*) 반응은 Diels-Alder 반응의 역반응이다; 즉, 사이클로헥센으로부터 다이엔과 친다이엔체가 형성되는 반응이다. 일반적으로, *rDA* 반응은 열에 의해 개시된다. 몇 가지 경우에서, 기질의 성질에 따라 이 변환은 낮은 온도로 충분하기도 하다.

10.6. 사이클로펜타다이엔은 유기 화학과 배위 화학 분야에서 아주 유용한 합성 중간체이다. 어미 (치환되지 않은) 사이클로펜타다이엔은 다이사이클로펜타다이엔의 열적 분해에 의해 얻어진다. 하지만, 치환된 사이클로펜타다이엔은 일반적으로 내향고리 이중 결합의 이동이 용이하기 때문에 불안정하다. 결과적으로, 치환된 사이클로펜타다이엔을 합성하는 실용적이고 일반적인 방법은 제한적이다. 다음의 반응 과정에 치환된 사이클로펜타다이엔 유도체의 합성법이 주어졌다. *rDA* 외에도, 몇몇 단계들은 친다이엔체의 HOMO 오비탈과 다이엔의 LUMO 오비탈의 상호작용을 통한, 전자가 풍부한 친다이엔체와 전자가 부족한 다이엔 (예를 들어, 테트라진 **4**) 사이의 고리화 첨가 반응인 *역 전자 요구*-Diels-Alder 반응을 포함한다.

중간체와 생성물 **J-N**의 구조를 그려라.



10.7. 친핵성 방향족성 치환 반응은 합성 유기 화학의 반응들 중 중요한 부류로 여겨진다. 다음의 반응 과정에서, 할로겐화 아릴 **5** 는 고리 1,3-다이엔 존재 하에서 반응 조건 또는 방향족성 고리 치환체의 성질에 따라 두 가지의 다른 중간체를 거쳐 반응이 진행된다. 생성물 (**O** 와 **P**)의 구조를 그리고, 이 생성물의 원인이 되는 가능한 중간체들을 논하라.

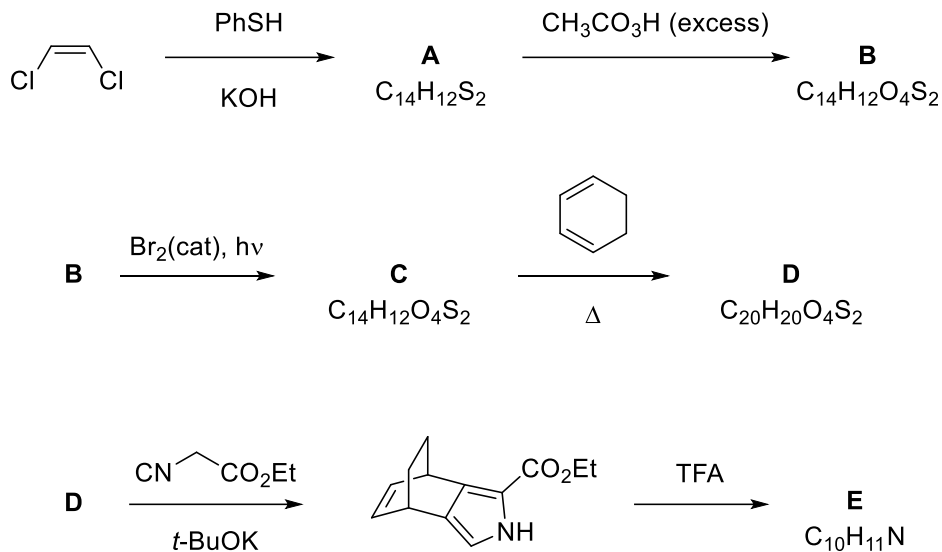


문제 11. 벤조포르피린

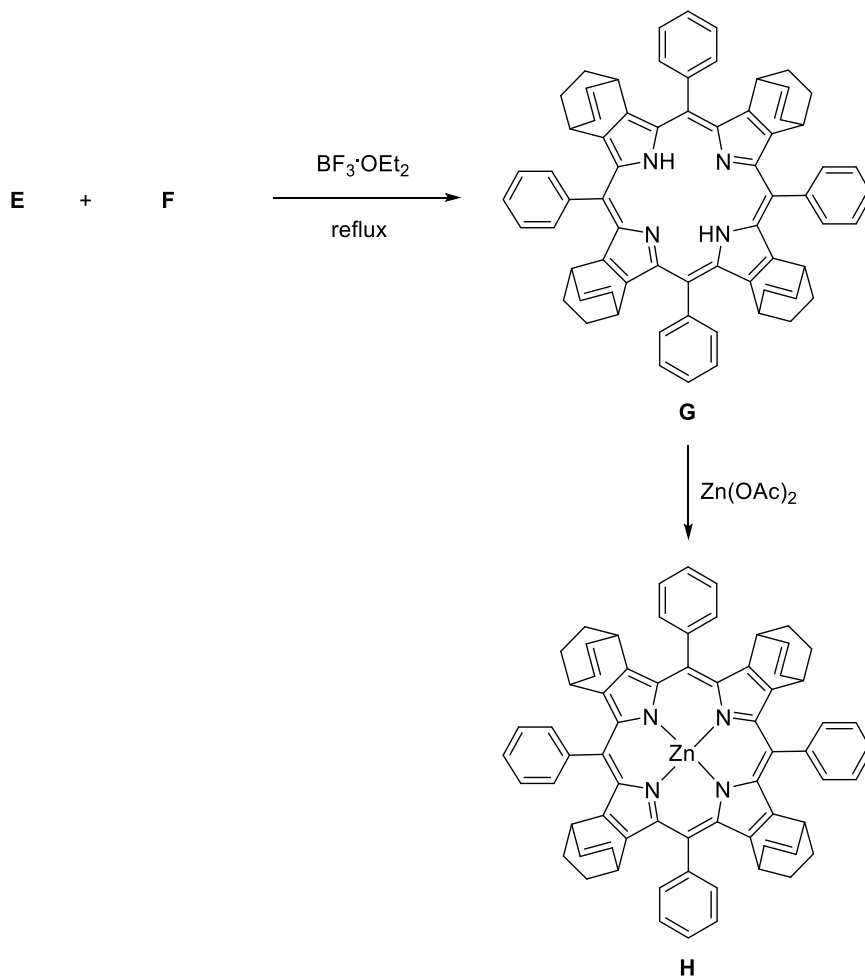
포르피린(porphyrin)은 그리스어로 보라색을 의미하는 포르피라(*porphyra*)에서 유래되었으며 4 개의 변형된 피롤(pyrrole) 서브 단위로 구성된 거대 고리 유기 화합물(macrocycle organic compounds) 그룹에 속한다. 포르피린은 총 26 개의 π -전자를 가지고 있으며, 이중 18 개는 평면의 포르피린 고리 구조를 형성한다. 포르피린은 종종 방향족으로 묘사된다. 포르피린에서 유래된 금속 착화합물은 자연적으로도 발생한다. 포르피린 착화합물 중에서 가장 잘 알려진 계열은 적혈구의 색소인 헴(heme)이다. 벤조포르피린은 피롤 단위들이 결합된 벤젠 고리를 갖는 포르피린이다.

11.1. 벤조포르피린은 마스킹된 피롤 유도체 **E** 를 출발물질로 합성할 수 있다. **E** 의 합성은 *cis*-1,2-다이클로로에텐(*cis*-1,2-dichloroethene)과 싸이오페놀(thiophenol)을 반응시켜 **A** 를 형성하는 반응으로 시작한다. **A** 를 산화시키면 페닐설폰일(phenylsulfonyl) 단위를 갖는 **B** 가 형성된다. 이어서 시스-생성물 **B** 를 UV 하에서 촉매량의 Br₂ 로 처리하면 트랜스 이성질체인 **C** 로 전환된다. 열처리 조건 하에서 **C** 와 1,3-사이클로헥사다이엔(1,3-cyclohexadiene) 사이의 Diels–Alder 반응으로 생성물 **D** 를 얻을 수 있으며, **D** 는 에틸 아이소사이아노아세테이트(ethyl isocyanoacetate)와 반응하여 피롤 카르복실산 에스터(pyrrole carboxylic acid ester)로 전환된다. 이어서 에스터를 TFA 로 처리하여 피롤 유도체 **E** 를 얻을 수 있다.

필요한 경우 입체화학이 포함된 화합물 **A–E** 의 구조를 그려라.

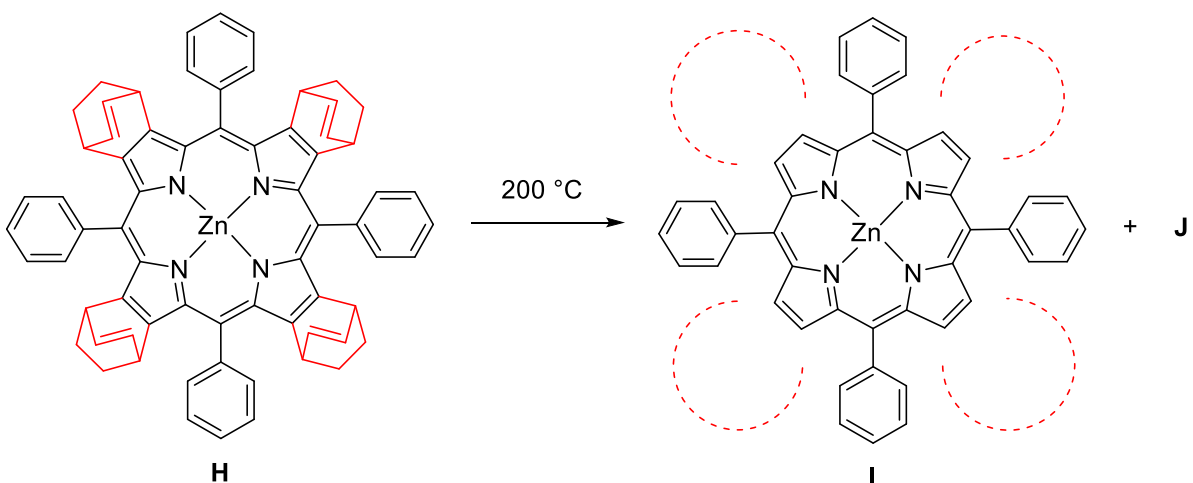


11.2. 포르피린은 피롤 유도체와 알데하이드의 고리화 반응을 통해 쉽게 합성할 수 있다. 알데하이드 **F**의 구조를 그리고 화합물 **H**에서 아연의 산화 상태를 결정하라.



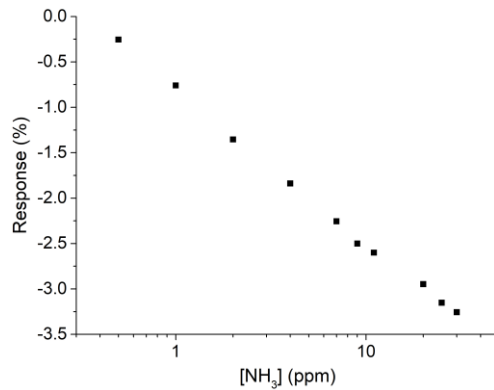
11.3. 진공 하에서 **H** 를 가열하면 *retro*-Diels-Alder 반응을 통해 보다 콘쥬게이션된(conjugated) 생성물을 얻을 수 있다.

I의 구조를 완성하기 위해, **I**의 점선으로 표기된 원 부분(원 안의 구조는 모두 동일)과 **J**의 구조를 그려라.



암모니아는 주요 대사 화합물로, 특정 질병과의 연관성 때문에 최근 정확한 검출의 중요성이 강조되고 있다. 정상적인 생리학적 조건에서, 암모니아는 약 염기성 혈액에서 배출되어 피부를 통해 방출되거나 호흡을 통해 배출된다. 암모니아를 우레아(urea)로 전환시키는 기능을 하는 신장이나 간에 장애가 생기면 호흡이나 소변에 암모니아 농도를 증가시킬 수 있다. 결과적으로, 호흡 또는 소변에 존재하는 암모니아를 검출하는 것은 간 또는 위 질환의 조기 진단 방법으로 사용될 수 있다. 따라서 암모니아 측정을 위해 감도가 50 ppb–2 ppm 이고 반응 시간이 빠른 감지기의 개발이 절실히 요구되고 있다.

이러한 목적으로, 화합물 **I**를 이용하여 광섬유 암모니아 기체 감지기를 제조하였다. 이 감지기를 암모니아에 노출시키면 광섬유의 투과율이 변화된다. 적절한 분광계를 이용하여, 농도가 다른 암모니아 기체를 감지기에 통과시키고 투과율의 변화를 측정하였다. 이러한 측정 결과를 아래 표에 나타내었다.



[NH ₃] (ppm)	감지기의 반응(%)
0.500	-0.2540
1.00	-0.7590
2.00	-1.354
4.00	-1.838
7.00	-2.255
9.00	-2.500
11.0	-2.600
20.0	-2.947
25.0	-3.152
30.0	-3.256

11.4. 감지기 반응 데이터의 선형 영역을 사용하여 검정 곡선을 만들고 검정 식을 $y = a + bx$ 형태로 나타내라.

11.5. 이 식을 이용하면 감지기는 사람의 호흡에서 암모니아를 감지하는 데 사용할 수 있다. 신장에 병변이 있는 환자의 호흡이 감지기에 공급되면 -3.812% 의 감지기 반응의 변화가 관찰된다.

이때 환자의 호흡에서 암모니아의 농도를 계산하라.

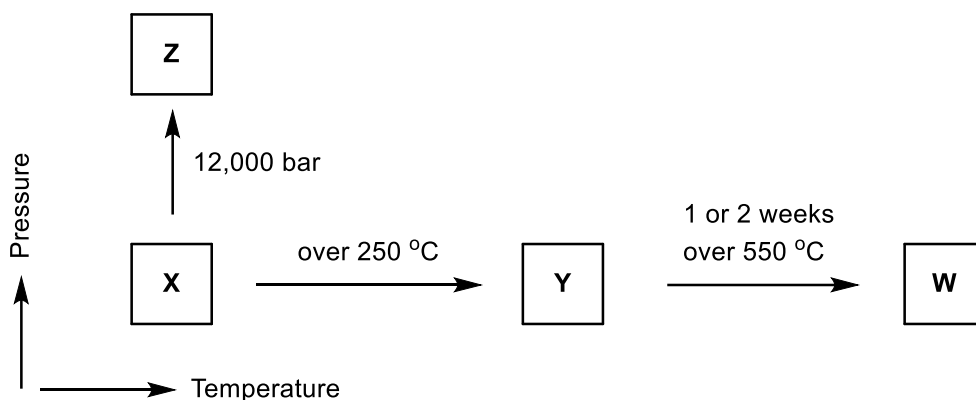
문제 12. 푸른색에서 녹색까지, 터키석

푸른색과 흰 모래가 어우러진 터키석 색(청록색)의 Salda 호수는 관람하는 사람들을 매료시킨다. 최근 Burdur 의 남부 Yeşilova 지역의 Salda 호수는 흰 모래와 터키석 색 물로 인해 “터키의 몰디브”로도 불린다. 사실 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 화학식을 가지는 불투명한 터키석은 푸른색에서 녹색까지 색을 띠는, 구리 및 알루미늄의 수화된 인산염(phosphates) 광물로 보석으로 알려져 있다. 터키석(turquoise)이란 단어는 17 세기로 거슬러 올라가 역사적으로 페르시아의 Khorasan 지방에 있는 광산에서 터키를 통해 유럽으로 처음 전해진 프랑스 터키석에서 유래한 것으로 “터키의”를 의미한다. 터키석 구조에도 포함되어 있는 인(P)은 삶의 필수적인 구성성분이다. ATP, ADP 및 DNA 와 같은 생체 분자에 인산염이 없으면 우리는 생존 할 수 없다. 인 화합물은 뼈와 치아의 무기물 성분이기도 하다. 몇 가지 예외를 제외하고, 인을 포함한 광물은 부분적으로 인회석(apatite)으로 이루어진 최대의 산화 상태를 갖는 무기 인산염 암석으로 오늘날 원소 인을 얻는 주요한 상업적 공급원이다. 인산염 제품은 농업에서 비료로 사용된다. 또한 동물 사료, 베이킹 파우더나 밀가루의 팽창제(leavening agent), 음료 첨가제 및 의약품에 사용된다. 산업적 용도로는 연수제, 방청제, 방화제, 살충제 및 세제 제조와 원소 인 제조 등이 있다.



Salda 호수

인에는 세 가지 중요한 동소체(allotropes) **X**, **Y**, **Z**가 있다. 이외에도 인의 다른 형태인 **W**도 존재한다 (아래 참조). **X**는 부드러운 왁스 형태의 고체이다. 이것은 매우 독성이 강하고 반응성이 높으며 또한 화학발광(chemiluminescence) 특성을 나타낸다. **X**의 결정은 P_4 분자들로 구성되어 있다. **Y**는 햇빛 하에서 **X**를 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열하면 얻을 수 있다. 이것은 독성이 없으며 냄새가 나지 않는다. **Y**는 화학발광을 보이지 않는다. 이것은 고분자 고체 형태로 존재한다. **Z**는 불활성 분위기(inert atmosphere) 하에서 **X**로부터 생성된다. **Z**는 인의 가장 안정한 동소체로 층상형 구조(layered structure)를 지닌다. **W**는 **Y**를 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서 하루 종일 가열함으로써 얻을 수 있는 인의 형태이다.



인의 모든 동소체의 상호 전환 가능한 형태

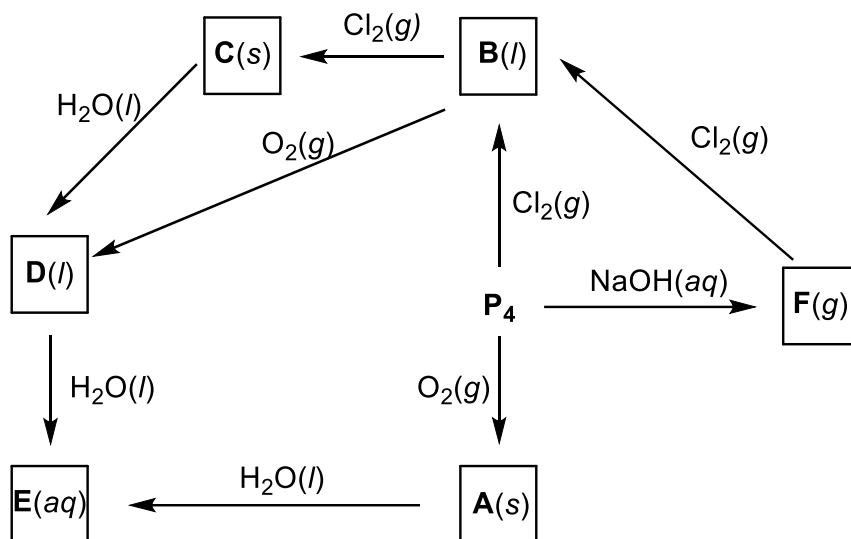
12.1. **X**, **Y**, **Z**, 및 **W**로 표기된 인의 동소체들을 식별하라.

12.2. 인의 **X**, **Y**, **Z** 동소체 구조를 그리고, **X**의 기하학적 구조를 스케치하라.

12.3. P_4 는 약 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 의 공기 중에서 순간적으로 발화하여 인 산화물 유도체를 형성한다. 따라서 P_4 는 물 속에 보관한다. P_4 가 서로 다른 양의 건조한 할로젠과 반응을 하면, 트리할로젠화 인(PX_3) 또는 펜타할로젠화 인(PX_5)이 얻어진다. PX_5 는 또한 할로젠과 PX_3 의 반응으로도 얻을 수 있다. 펜타할로젠화 인은 두 단계로 가수분해(hydrolysis)되어 산을 형성한다. 포스포릴 할로젠화물(phosphoryl halides)은 제한된 양의 물에서 적절한 펜타할로젠화물의 가수분해를 통해 제조하거나, 또는 트리할로젠화물과 산소의

반응으로도 합성할 수 있다. 인 산화물 유도체를 물에 떨어뜨리면 치찰음(hissing sound : 쉬잇 쉬잇 소리)과 함께 열과 산 생성물이 생성된다. P_4 와 수산화 소듐이나 수산화 포타슘의 반응은 주 생성물로 포스핀(phosphine) 기체를 생성하고 부산물로 차아인산(hypophosphite) 포타슘이나 소듐을 생성한다. 포스핀은 염소 하에서 자발적으로 반응하여 트리할로젠 인(PX_3)이나 펜타할로젠 인(PX_5)을 형성한다.

생성물 A-F 의 화학식을 나타내라.



인이 과량의 할로젠과 반응하면, PCl_5 와 같은 5-배위 화합물을 형성할 수 있다. PF_2Cl_3 와 같은 혼합 펜타할로젠화 인의 경우 다른 종류의 할로젠을 트리할로젠화 인에 첨가하여 제조한다.

12.4. PCl_5 와 PF_2Cl_3 분자의 루이스 구조를 그려라.

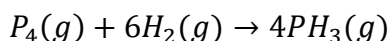
12.5. VSEPR 이론을 바탕으로 PCl_5 와 PF_2Cl_3 분자의 구조를 예측하라.

12.6. PCl_5 와 PF_2Cl_3 분자의 극성을 추정하라.

12.7. PCl_5 분자에서 축 방향의 P-Cl 결합 길이와 적도 방향의 P-Cl 결합 길이를 비교하라.

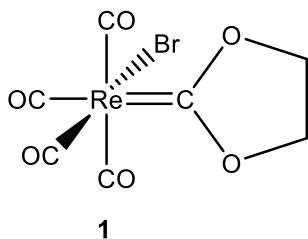
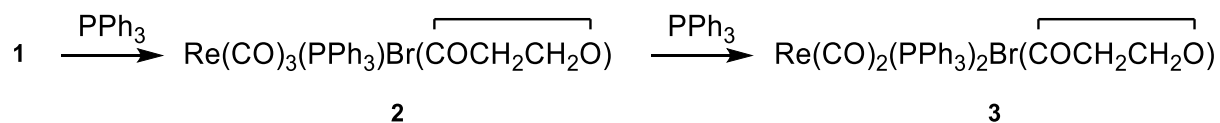
12.8. PF_2Cl_3 분자의 혼성화(hybridization)에 대한 개략도를 그리고, 축 방향과 적도 방향의 결합에 어떤 혼성 오비탈이 사용되었는지 추정하라.

12.9. 수소와 백린(white phosphorus)으로부터 PH_3 를 합성하는 방법은 아래와 같다. 결합 에너지[이때, 단일 결합 에너지(BE, 단위: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)는 각각 P-P: 213, H-H: 435, P-H: 326 이다]를 이용하여 다음 반응의 ΔH 를 계산하라.



유기인 화합물은 인을 포함하는 유기 화합물을 의미한다. 인은 다양한 산화 상태로 존재할 수 있으며, 유기인 화합물은 일반적으로 주된 종 화합물인 인(V)나 인(III) 유도체를 기본으로 분류한다. 유기인 화합물은 친핵체(nucleophiles)나 리간드(ligands)로 널리 사용된다. 두 가지 주요 응용 분야로는 Wittig 반응의 시약으로 사용과 균일 촉매의 지지용 포스핀 리간드로의 이용이 있다. 이들의 친핵성(nucleophilicity)은 알킬 할로젠화물과의 반응에서 포스포늄염(phosphonium salts)을 형성하는 것으로부터 알 수 있다. 포스핀은 유기 합성에서 Rauhut-Currier 반응이나 Baylis-Hillman 반응의 예에서와 같이 친핵성 촉매로 작용한다.

트리페닐포스핀(PPh_3)은 대표적인 유기인 화합물로 유기 및 유기금속 화합물 합성에 널리 사용된다. 화합물 **1** 의 톨루엔 용액과 과량의 PPh_3 를 가열하여 환류(reflux)하면, 첫번째 화합물 **2** 가 형성되고 이어서 화합물 **3** 이 형성된다.



화합물 1-3 에 대한 분광학 자료는 아래와 같다 (^1H NMR 과 ^{13}C NMR 자료 [δ 값(상대적 면적)]):

	1	2	3
^1H NMR	4.83 singlet	7.62–7.41 (m, 15H) 4.19 (m, 4H)	7.70–7.32 (m, 30H) 3.49 (s, 4H)
^{13}C NMR	224.3 187.2 185.3 184.0 73.3	231.0 194.9 189.9 188.9 129.0–134.7 (several peaks) 72.2	237.1 201.8 193.8 127.7–134.0 (several peaks) 68.80
IR		2038 cm^{-1} 1958 cm^{-1} 1906 cm^{-1}	1944 cm^{-1} 1860 cm^{-1}
MS (m/z)		684.5	919.7

12.10. 2 와 3 의 구조를 식별하라.

힌트: 224.3 ppm 에 나타난 화합물 1 의 ^{13}C NMR 피크는 카벤(carbene) 탄소에서 관찰되는 화학적 이동(chemical shift)과 유사하다. 184 과 202 ppm 사이의 피크는 카보닐에 해당하고, δ 73.3 에서의 피크는 데옥시카벤(dioxy-carbene) 착화합물의 CH_2CH_2 가교에 대한 전형적 피크이다.

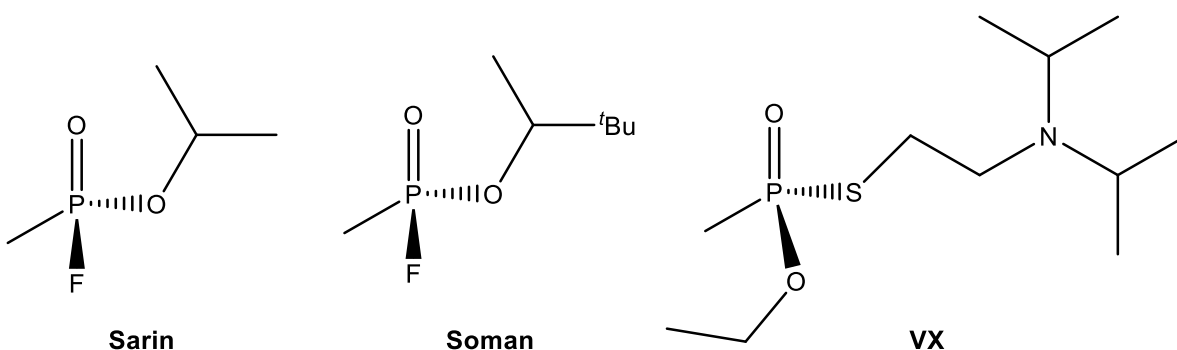
12.11. 화합물 2 가 면(fac) 또는 자오선(mer) 이성질체 중 어느 것일 가능성이 더 높은지 결정하라.

힌트: 동일한 세기를 갖는 3 개의 $\nu(\text{CO})$ 띠(bands)가 화합물 2 의 IR 스펙트럼에서 관찰된다. 카벤 리간드의 양성자는 ^1H NMR 스펙트럼에서 다중 피크로 나타난다.

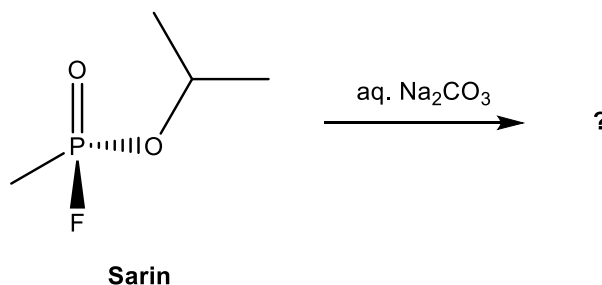
12.12. 화합물 3 이 시스 또는 트랜스 이성질체 중 어느 것일 가능성이 더 높은지 결정하라.

힌트: 화합물 3 의 IR 스펙트럼에서 두 개의 $\nu(\text{CO})$ 띠는 1944 와 1860 cm^{-1} 에서 대략 동일한 세기를 갖는다. 또한 ^{31}P NMR 스펙트럼은 단일 공명 시그널을 나타낸다.

샤린(sarin), 소만(soman) 및 VX 와 같은 일부 유기인 화합물은 실온에서 액체 상태로 존재함에도 불구하고 종종 “신경 가스”로 지칭된다. 1997 년 화학 무기 협약(Chemical Weapons Convention)에 동의한 각 국가들은 2012 년까지 화학 무기 개발을 금지하고 화학 무기와 관련 생산 시설을 파괴하기로 합의하였다. 샤린은 Na_2CO_3 수용액을 사용하여 실온에서 가수분해를 통해 파괴되어 NaF 와 유기인산 소듐염으로 전환시킬 수 있다. 신경 작용제 VX 의 경우 가수분해가 더 어렵다. 실온에서 NaOH 수용액과 느리게 반응하고, 360 K 에서는 몇 시간에 걸쳐 반응을 보내야 한다.



12.13. 다음 가수분해 반응에서 형성되는 유기인염을 결정하라.



다음으로 CO , PF_3 및 PCl_3 리간드를 포함하는 팔면체 구조의 두 가지 크로뮴 착화합물이 있다. 팔면체 착화합물은 배위 결합에 의해 여섯 개의 σ -주개 리간드에서 각각 2 개씩의 전자들이 금속의 d -오비탈에 제공됨으로써 형성되는 것으로 생각할 수 있다. 또한 팔면체 착화합물에서의 π -결합은 리간드가 p , d 또는 π^* 분자 오비탈을 가질 수 있는 경우 가능하다. CO , CN^- 및 포스핀(화학식 PR_3)과 같은 리간드들은 π 받개 리간드이며 π 결합 방식으로 금속의 d -오비탈과 상호작용할 수 있는 빈 오비탈이 있다. 대부분의 경우 역 π

결합이 우세하고 전자 밀도는 금속에서 리간드로 전달된다. 이러한 π 결합은 카보닐 및 포스핀 착화합물에서 금속-리간드 결합 에너지와 결합 길이에 영향을 줄 수 있다.

π 상호작용을 고려하여 다음 질문에 답하라.

12.14. $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PF}_3)$ 와 $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PCl}_3)$ 착화합물 중 어느 착화합물의 C–O 이 더 짧은가?

12.15. $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PF}_3)$ 와 $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PCl}_3)$ 착화합물 중 어느 착화합물이 적외선 스펙트럼에서 C–O 신축 띠(stretching bands)가 더 높은 에너지를 갖는가?

문제 13. 스피넬 산화물

Fe_3O_4 나 Co_3O_4 와 같은 단순 d-구역 산화물과 다양한 관련된 혼합 금속 화합물은 중요한 특성들을 가지고 있다. 이것들은 스피넬 광물인 MgAl_2O_4 와 관련된 구조를 가지며, 일반식 AB_2O_4 로 표현될 수 있다.

전이 금속(A 와 B) 질산염의 두 가지 아쿠아 착화합물의 화학량론적 양을 고온에서 반응시켜 단위 세포 조성이 $8\text{AB}_2\text{O}_4$ 인 면심입방(fcc) 구조를 갖는 AB_2O_4 스피넬 결정성 고체를 형성한다. 이 두 양이온(A 와 B)의 위치에 따라 스피넬 구조는 두 가지 범주인 정상 스피넬과 역 스피넬로 나뉜다. 정상 스피넬에서 A^{2+} 이온들은 사면체 구멍을 차지하고 B^{3+} 이온들은 팔면체 구멍을 차지하지만 역 스피넬 구조에서는 $2+$ 이온이 $3+$ 이온 절반으로 대체된다.

결정성 고체는 단위 세포가 삼차원 물질의 세 개의 주축을 따라 반복되는 정렬된 구조를 가지고 있다. 물질에서 이 반복되는 패턴을 구성하는 가장 작은 원자 그룹이 단위 세포이다.

단위 세포는 결정 전체의 기하학적 모양과 구조를 완전히 반영하며, 결정은 주축을 따라 단위 세포를 반복적으로 확장시켜 생성된다. 면심입방(fcc)은 결정성 고체의 일반적인 구조 유형 중 하나이다. 단순한 fcc 구조에서 음이온(X)은 정육면체 모서리와 면에 존재한다 (모서리와 면은 각각 8개와 2개의 단위 세포와 공유하기 때문에 각 모서리에 $1/8$ 그리고 각 면에 $1/2$). 양이온(M)은 음이온 사이의 구멍에 채워진다. fcc 구조에는 8개의 사면체 구멍(모퉁이)과 4개의 팔면체 구멍(중앙에 온전히 1개 그리고 모서리에 3개, 각 모서리는 $1/4$ 의 팔면체 구멍을 가지고 있다)이 존재한다. 따라서, 단위 세포의 조성은 실험식으로 MX 인 M_4X_4 이다. 그러나, 스피넬 구조의 단위 세포는 이들 fcc 단위 8개로 구성된다.



29.746 g의 염 A 를 58.202 g의 염 B와 혼합하여 열처리를 통해 24.724 g의 순수한 생성물, AB_2O_4 를 생성 하였다. 스피넬 형성 과정에서, 염 A 의 금속 이온은 산화 상태가 유지되지만 금속 이온 B 는 산화가 일어난다. 두 염은 동일한 수의 물 분자, 금속 이온 및 질산염 이온을 함유한다. 원소 분석 결과 스피넬은 다음과 같은 데이터를 나타냈다: 6.538 g 금속 A 와 11.786 g의 금속 B. 최종 생성물은 반자성(diamagnetic) 고체 물질이라고 가정하라. 위에 제공된 정보를 고려하여 다음 질문에 답하라.

13.1. 염 A 와 B 의 화학식을 제안하라.

13.2. 배위 권(coordination sphere)내에 한 개의 질산염이 두 자리 리간드로 i) 존재하지 않는 그리고 ii) 존재하는 착이온의 구조를 그려라. 그리고 각 착화합물들에 반전 중심(inversion center)이 존재하는지를 **판단하라.** 반전(Inversion)은 중심을 기준으로 반대쪽의 모든 원자들이 바뀔 수 있는 대칭 조작(symmetry operation) 중 하나이다.

13.3. 결정 구조의 적절한 위치에 금속 이온을 배치하고 그것이 정상 또는 역 스피넬인지 제안하라.

AB_2O_4 의 x-선 회절 결과는 8.085 \AA 의 단위 세포 파라미터를 나타내는데, 이는 8 개의 *fcc* 단위로 구성되며 정육면체의 한 모서리 길이에 해당한다.

13.4. AB_2O_4 의 *fcc* 단위 중 하나를 그리고 원자를 배치하라.

13.5 AB_2O_4 의 밀도는 얼마인가? (힌트: 1 \AA 은 $1.0 \times 10^{-10} \text{ m}$)

이 스피넬을 다른 전이 금속(M)과 반응 시키면 M 이 도핑된 AB_2O_4 가 생성되는데, 여기서 M은 A 또는 B의 위치를 차지할 수 있다. 이때 부 생성물은 **AO (A의 일산화물)**이다.

13.6. 화합물 C에서 M은 Mn^{2+} 이고 화합물 D에서는 Ni^{2+} 이다. 화합물 C와 D의 구조에서 Mn^{2+} 과 Ni^{2+} 이온의 위치를 제안하라. 팔면체장에서 Ni^{2+} 와 B^{3+} 의 갈라짐 에너지(splitting energy)가 각각 11500 cm^{-1} 와 20800 cm^{-1} 이고 페어링 에너지(pairing energy)가 19500 cm^{-1} 이라고 가정하라.

도핑 양이 소량이거나 일부의 경우 도핑된 금속 이온은 격자 내에서 자유 이온처럼 행동한다 (즉, M의 전자는 주위 원자만을 느끼고 구조에서 M과 첫번째 껍질에 위치한 원자에 국한됨). Mn^{2+} 가 격자 내에서 자유 이온처럼 행동하고 자체적으로 편제된 전자 에너지 준위를 생성한다고 가정하라.

13.7. d-오비탈 갈라짐 모식도를 그리고 Mn^{2+} 종이 상자성(paramagnetic)인지 반자성(diamagnetic)인지 확인하라.

자기화율(Magnetic susceptibility)은 스핀 전용식으로 계산할 수 있다.

$$\mu(\text{spin only}) = (n(n+2))^{1/2},$$

여기서 n은 짝을 이루지 않은 전자의 수이다. 그러나 일부 다른 전자 짝지음(electronic couplings)은 자기 모멘트에 영향을 미치므로 보정 항이 필요하다. 보정 항 α 는 바닥 상태와 관련이 있다 (미분화되지 않은(non-degenerate) 경우 $\alpha = 4$, 미분화된(degenerate) 바닥 상태의 경우 2, 바닥 상태의 미분화는 전자 배치로부터 결정할 수 있다. 완전히 채워지거나 반이 채워진 오비탈은 미분화되지 않은 경우를 생성하고, 부분적으로 채워진 오비탈은 미분화 상태를 생성한다. 그리고 Mn^{2+} 에 대해서 $\lambda = 88 \text{ cm}^{-1}$ 이고, Ni^{2+} 에 대해서는 -315 cm^{-1} 이며, 갈라짐 에너지(Δ)는 Mn^{2+} 의 경우 5000 cm^{-1} 이고 Ni^{2+} 의 경우 11500 cm^{-1} 이다. 또한 자기 모멘트는 아래와 같다.

$$\mu_{eff} = \mu(\text{spin only}) \left(1 - \frac{a\lambda}{\Delta}\right).$$

자기화율은 실험으로 결정할 수 있으며, (반자성 기여를 무시하는 경우) 자기 모멘트와 관련된 다음 식을 사용하여 구할 수 있다:

$$\mu_{eff} = 2.828(X_m T)^{1/2},$$

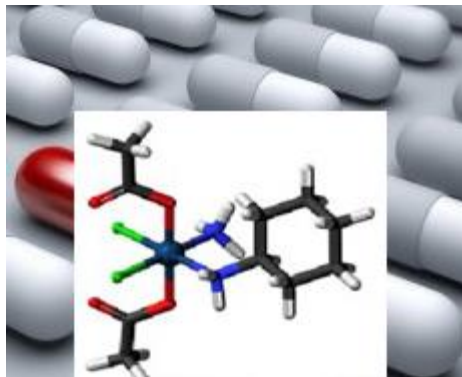
여기서 T는 절대 온도이고 X_m 은 몰 자기화율(molar magnetic susceptibility)이다.

13.8. 24.724 g AB_2O_4 에서 얻은 시료 C와 D의 무게가 각각 25.433과 25.471g인 경우 25 °C에서 생성물의 자기화율은 얼마인가?

13.9. 모든 금속 이온(A, B, Mn^{2+} 및 Ni^{2+})을 격자의 적절한 위치에 배치하고 다음 표를 채워라. 팔면체(O_h)의 경우 d_{xy} , d_{xz} , 및 d_{yz} 오비탈에 대해 t_{2g} 를, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} 오비탈에 대해 e_g 를 사용하고, 사면체(T_d)의 경우 t_2 와 e 를 사용하라. 만약 뒤틀림(distortion)이 있는 경우 뒤틀림의 유형을 예측하고 d -오비탈 갈라짐을 보여라.

M	국부 기하구조 (Local geometry)	전자 배치 (Electron configuration)	미분화 (Degeneracy)	뒤틀림 유형 (Type of distortion)

문제 14. 항암제로서의 백금 착화합물



금속 기반 약물을 기초로 한 의약 무기 화학은 금속 이온과 금속 착화합물에 관련된 연구 분야와 이를 활용한 임상 응용까지 광범위하게 정의된다. 이는 항암제인 시스플라틴(Cisplatin)의 발견으로 시작된 새로운 연구 분야이다. *cis*-다이아민다이클로로 백금(II)[*cis*-diamminedichloroplatinum (II)]인 시스플라틴은 특히 정소, 난소, 머리 및 목 등 다양한 종양 치료에 널리 사용되는 노란색 분말의 항암제이다.

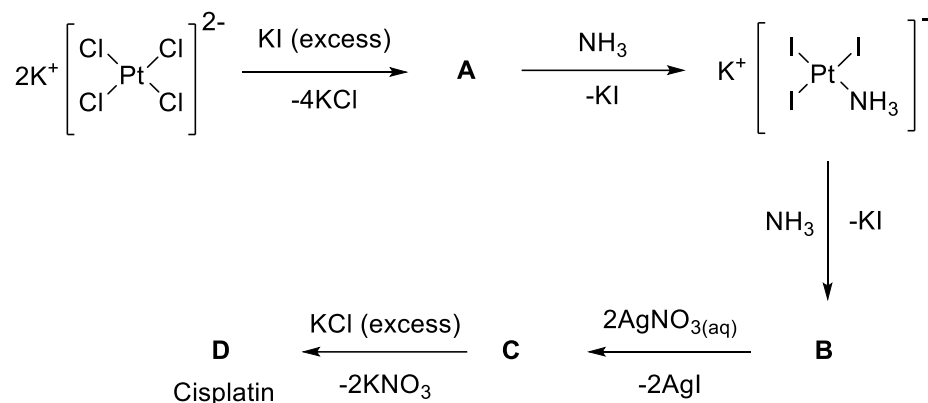
시스플라틴의 합성은 약 100년 전에 발표된 $K_2[PtCl_4]$ 가 시초이지만 이후 몇 가지 개선 과정을 거쳤다. 합성 시 주요 문제는 불순물의 생성과 부산물인 트랜스-플라틴의 형성이다. 오늘날 합성 방법은 주로 1970년대에 Dhara가 발표한 방법을 기반으로 한다. 합성 초기 단계에서, $K_2[PtCl_4]$ 를 과량의 KI와 반응시켜 백금 착화합물을 아이오도(iodo) 유사체 (**A**)로 전환시킨다. 이후, NH_3 를 화합물 **A**에 첨가시켜 2개의 아이오도 리간드가 2개의 NH_3 리간드와 교환되는 리간드 교환에 의해 화합물 **B**가 형성된다. **B**는 노란색 고체로 여과, 건조 및 $AgNO_3$ 수용액과 혼합된다. 불용성의 AgI 를 여과하여 제거하면 시스-다이아민디아쿠아 백금(II) 질산염[*cis*-diamminediaquaplatinum(II) nitrate](**C**)이 형성된다. 이어서 과량의 KCl을 용액 **C**에 첨가하면 시스플라틴(**D**)을 얻을 수 있다.

합성의 성공은 아이오도 리간드의 강한 *트랜스* 효과(*trans effect*)에 의존한다. 사각 평면 구조의 착화합물에서 *트랜스* 위치에 존재하는 이탈기인 구경꾼 리간드(spectator) T는 치환반응 속도에 영향을 미친다. 이 현상을 *트랜스* 효과라고 한다. 중요한 점은 강한 σ -

주개 리간드나 π -받개 리간드가 트랜스 위치에 존재하는 리간드의 치환을 크게 가속화한다는 것이다. 이때 *트랜스* 효과는 아래 주어진 순서를 따른다.

T가 σ -주개 리간드의 경우: $\text{OH}^- < \text{NH}_3 < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{CN}^-$, $\text{CH}_3^- < \text{I}^- < \text{SCN}^- < \text{PR}_3$, H^-

T가 π -받개 리간드의 경우: $\text{Br}^- < \text{I}^- < \text{NCS}^- < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$, C_2H_4



14.1. A–D의 화학식을 써라.

14.2. A–D의 분자 구조를 그려라.

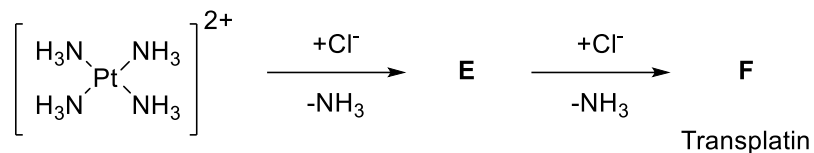
14.3. 착화합물 D는 극성인가?

14.4. 결정장 이론(Crystal Field Theory) 관점에서 시스플라틴 착화합물 D의 d-오비탈 갈라짐을 그리고 전자 분포를 나타내라.

14.5. 착화합물 A의 자기적 특성을 결정하라.

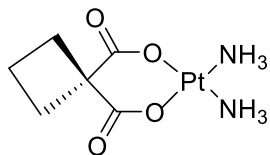
백금 착화합물은 DNA에 결합하여 가교(cross-linking)를 일으켜 세포예정사[programmed cell death, 아포토시스(apoptosis)]를 유발한다. 그러나, 사각 평면 구조의 다른 기하 이성질체인 트랜스플라틴, *트랜스*-다이아민다이클로로 백금(II)[*trans*-diamminedichloroplatinum (II)](F)는 암 치료에 효과적이지 않다. 트랜스플라틴은 아래

반응식에 나타난 바와 같이 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 를 시작으로 트랜스플라틴(F)을 형성하기 위해 첫번째와 두번째 Cl^- 리간드를 첨가하여 합성한다.

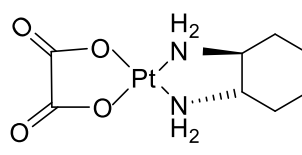


14.6. E와 F의 분자 구조를 그려라.

시스플라틴, 카보플라틴(carboplatin) 및 옥살리플라틴(oxaliplatin)과 같은 다이암민 백금(II)은 중요한 항암제 부류 중 하나로 화학요법에서 광범위한 암치료에 널리 사용된다.

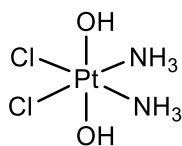


Carboplatin

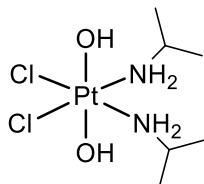


Oxaliplatin

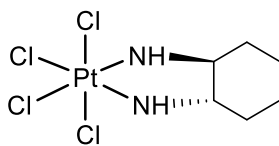
그러나, 이러한 제제들의 치료 지수(therapeutic index)는 상대적으로 좁다; 이런 항암제의 사용은 종종 심각한 독성과 내성이 증가하여 암의 진행을 초래한다. 최근 옥소플라틴(oxoplatin), 아이프로플라틴(iproplatin), 오르마플라틴(ormaplatin) 및 사트라플라틴(satraplatin) 등은 임상(옥소플라틴)이나 임상 시험에 사용된 Pt 착화합물이다.



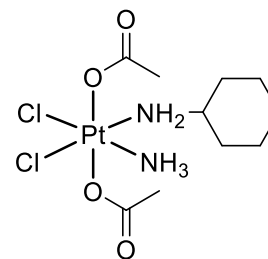
Oxoplatin



Iproplatin



Ormaplatin



Satraplatin

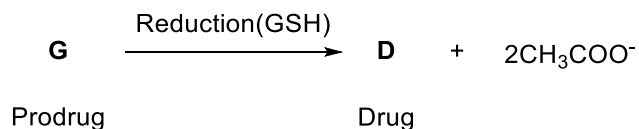
14.7. 모든 착화합물은 중심 원자 Pt에 대해 동일한 구조와 산화수를 가진다. Pt의 산화 상태와 착화합물의 기하 구조를 나타내라.

14.8. 치환 반응에서 시스플라틴과 사트라플라틴 중 어떤 Pt 착화합물이 반응 속도론적으로 더 비활성인가?

14.9. 옥사플라틴은 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2]$ 착화합물의 이성질체이다. 모든 입체 이성질체를 그리고 카이랄성을 지닌 것을 나타내라.

백금 착화합물(옥사플라틴, 아이프로플라틴, 오르마플라틴 및 사트라플라틴)들은 암 세포를 사멸시키기 위해 주로 세포 내에서 싸이올(thiols), 아스코르브 산(ascorbic acid) 및 글루타티온(glutathione, GSH)과 같은 생물학적 환원제에 의해 활성화되는 전구약물(prodrugs)로 간주할 수 있다.

예를 들어, 한 연구에서 사트라플라틴과 유사한 구조를 갖는 시스, 트랜스, 시스- $[\text{PtCl}_2(\text{OCOCH}_3)_2(\text{NH}_3)_2]$ (**G**, 전구약물)의 암 세포(A2780, A2780cisR, 및 HT-29) 수용성 추출물에 의한 환원 반응은 아래 나타낸 시스플라틴(**D**, 약물)과 유리 아세트산 이온을 생성한다.



14.10. **G**의 분자 구조를 그려라.

14.11. **G**에 대한 금속 이온의 d-오비탈 갈라짐 모식도를 그리고 전자 배치를 나타내라.

14.12. **G**가 상자성인지 반자성인지 결정하라.

14.13. 착화합물 **G**는 단사정계(monoclinic) 결정계로 결정화된다. 단위 세포의 길이: $a = 14.9973$, $b = 8.57220$, $c = 11.1352\text{\AA}$, 단위 세포에서의 β 각도 = 126.7690° , 단위 세포 내 분자 수(Z) = 4, $M = 436.16 \text{ g/mol}$ (착화합물은 결정 구내 내 하나의 물 분자를 가짐).

착화합물의 밀도(ρ)를 계산하라.

힌트: 단사정계의 단위 세포의 부피는, $V = a \times b \times c \times \sin \beta$ 이다.

문제 15. 염속의 소듐 화합물

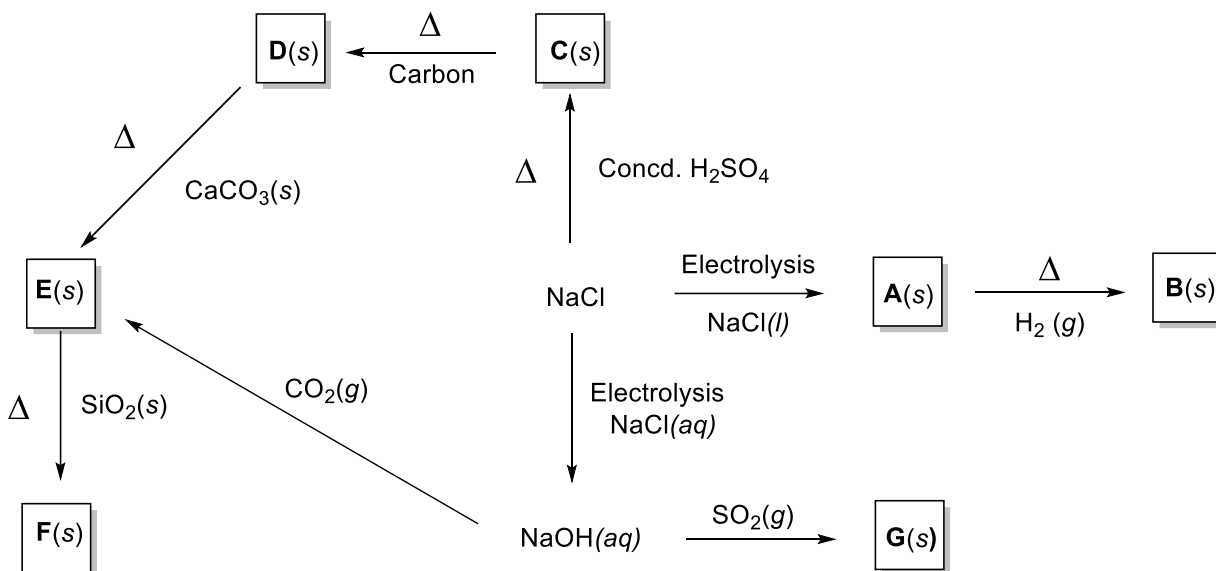
터키에 위치한 솔트 레이크(Salt Lake) 분지는 생물학적 다양성 보존면에서 매우 중요한 곳이며 국제 기준에 따라 습지로 분류된다. 또한 조류가 서식하는 터키에서 가장 비옥한 호수 중 하나이다. 85 종의 조류, 129 종의 곤충류(4 종은 고유종), 15 종의 포유류, 38 종의 고유 식물종이 서식한다. 이 호수에서 터키 소금(식염: table salt)의 약 40%가 공급된다. 솔트 레이크의 소금은 지하로 배수된 기상 수(meteorological water)와 예전에 형성된 소금 산이 녹아 지각의 표층선을 따라 운반되어 형성된다. 솔트 레이크의 소금 생산은 태양 아래에서 호수 물을 증발시켜 수행된다. 웅덩이 형태의 시스템이 태양 에너지를 이용한 소금 생산에 사용된다.



Salt Lake

식염은 가장 일반적인 가정용 화학 제품 중 하나이다. 식염은 97 ~ 99%가 염화 소듐으로 이루어져 있으며, 소듐과 염화 이온이 1:1 비율로 존재하여 화학식 NaCl 로 표현되는 이온성 화합물이다. NaCl 은 바닷물의 염도와 다양한 다세포 유기체의 세포 외액의 염분에 기여가 가장 큰 화합물이다. 식용이 가능한 소금의 형태로, 일반적으로 조미료나

식품 방부제로 사용된다. 염화 소듐의 두 번째 주된 응용 분야는 영하의 날씨에 도로를 제빙하는 것이다. 또한 많은 양의 염화 소듐이 염소-알칼리 산업과 소다-회 산업과 같은 여러 산업 공정뿐 아니라 기타 산업 용도(연수화, 의약, 농업, 소방 및 세척제)로도 사용된다. NaCl은 전세계 생산량의 대부분을 소비하는 다양한 소듐 화합물의 생산에 직접 또는 간접적으로 사용된다. 아래 도식은 NaCl로부터 출발하는 몇몇 소듐 화합물의 제조 공정을 나타내고 있다.



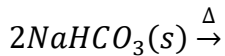
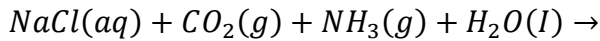
NaCl로부터 시작되는 몇가지 소듐 화합물의 합성 모식도.

15.1. 생성물 A-G의 화학식을 써라.

탄산 소듐(Na_2CO_3 , 소다회)은 주로 유리 제조에 사용되며, 대부분 중탄산소다석(trona) 광물, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 천연 공급원으로 생산한다. 또한 1863년 벨기에 화학자 어니스트 솔베이(Ernest Solvay)가 도입한 공정을 사용하여 NaCl, CaCO_3 및 NH_3 로도 제조할 수 있다. 주요 단계로 포화 NaCl(aq) 수용액에 $\text{NH}_3(\text{g})$ 와 $\text{CO}_2(\text{g})$ 를 첨가하는 반응이 포함된다. 이러한 혼합물(NaCl , NH_4Cl , NaHCO_3 및 NH_4HCO_3)로부터 침전될 수 있는 가능한 이온 결합 화합물 중에서, 가장 잘 녹지 않는 것이 탄산 수소 소듐

(중탄산 소듐, NaHCO_3)이다. 이것은 여과에 의해 용액으로부터 분리된 후 가열하여 탄산 소듐(Na_2CO_3)으로 전환된다. 이 설명에 따르면,

15.2. 아래 주어진 반응의 균형을 맞춰라.



15.3. 석회석, CaCO_3 (limestone)을 사용하여, NaHCO_3 를 합성하는 데 필요한 CO_2 기체를 어떻게 생산할 수 있는가?

15.4. 모든 공명 구조와 함께 CaCO_3 의 루이스 구조를 그리고 구조의 각 원자에 대한 형식 전하를 나타내라.

15.5. 분자 구조에 대해 설명하고 CO_3^{2-} 이온의 중심 원자에 대한 적절한 혼성화 도식을 제안하라.

15.6. CO_3^{2-} , CO 및 CO_2 의 결합 길이를 증가하는 순서로 나타내라.

NaCl 은 면심 입방(fcc) 구조로 결정화된다. NaCl 의 밀도는 2180 kg/m^3 이고 Na^+ 의 이온 반경은 99 pm 이다.

15.7. 단위 세포에는 몇 개의 원자가 존재하나? 어떤 원자들이 팔면체 구멍을 차지하는가?

15.8. NaCl 단위 세포의 변의 길이와 Cl^- 이온의 이온 반경을 pm 단위로 계산하라.

15.9. 알칼리 금속들은 산소와 빠르게 반응하여 여러 가지 다른 이온 결합 산화물을 생성한다. 적절한 조건 하에서, 일반적으로 산소 공급을 신중하게 제어함으로써, 각각의 알칼리 금속에 대해 산화물 M_2O 를 제조할 수 있다. 리튬은 과량의 산소와 반응하여 (A)와

소량의 (B)를 생성하고, 소듐은 과량의 산소와 반응하여 주로 (C)와 소량의 (D)를 생성하며, 포타슘, 루비듐 및 세슘은 과량의 산소와 반응하여 (E), (F) 및 (G)를 생성한다.

위 빈 칸 (A–G)에 해당하는 적절한 금속 산화물의 화학식을 채워라.

15.10. 산화물, 과산화물(peroxide) 및 초과산화(superoxide) 이온의 루이스 구조를 그려라.

15.11. 과산화물과 초과산화 이온의 분자 오비탈 에너지 준위 모식도를 그리고, 이들의 결합 길이와 에너지를 비교하라.

LiClO_4 , NaClO_4 및 KClO_4 가 수용액 상태에서 결정화 될 때, 고체 구조의 일부분으로 결정수라 불리는 물 분자를 함유하거나 함유하지 않을 수 있다. 고체 상태에서 이온이 수화 영역(hydration spheres)의 전부 또는 일부를 유지할지 여부를 확실하게 예측할 수 있는 간단한 규칙은 없지만, 전하 밀도가 높은 양이온은 수화 영역의 전부 또는 일부를 고체 상태로 유지하는 경향이 있다. 반면 양이온이 낮은 전하 밀도를 가지면, 양이온은 수화 영역을 잃는 경향이 있다. 따라서, 이들은 무수염(anhydrous salts)을 형성하는 경향이 크다. Li^+ , Na^+ 및 K^+ 의 이온 반경은 각각 76 pm, 102 pm 및 138 pm이다.

15.12. 이온들의 전하 밀도를 C mm^{-3} 단위로 계산하라.

15.13. 어떤 과염소산염(perchlorate salt)이 무수 화합물을 가장 잘 형성할 수 있는가?

문제 16. 터키의 온천과 황 화학

터키는 아나톨리아(Anatolia) 지역 전역에 걸쳐 약 1300 개의 온천이 있는 세계 7 대 온천 자원이 풍부한 국가 중 하나이다. 앙카라, 부르사, 발레케시르, 알로바, 에르주룸, 시바스, 아피온카라히사르와 같은 많은 도시들에 온천 호텔이 있다. 에게 해(Aegean) 지역에 위치한 아피온카라히사르는 터키에서 온천으로 가장 유명한 도시이다. 아피온카라히사르 온천수에는 42 가지가 넘는 미네랄과 많은 미량 원소가 포함되어 있다. 농도가 가장 높은 것들로 황, 칼슘, 염화물, 소듐 및 탄산염 등이 존재한다. 이 미네랄들 중에서도 황은 인체가 인간의 피부를 탄력 있고, 아름답고, 젊게 보이게 하는 콜라겐(collagen)을 합성하는 데 필요하기 때문에 “자연이 주는 미의 미네랄”로 중요하게 여기는 미네랄이다. 더 나아가 황은 피부염, 습진, 비듬 및 사마귀를 포함한 다양한 피부 질환 증상을 완화시키는 데에도 사용된다. 관절염이 있는 사람들이 유황 온천에서 목욕(soothing bath)을 하면 통증 완화 효과를 얻을 수 있다. 황 화합물을 함유한 미네랄수는 콜레스테롤과 혈압을 낮추는 것으로 알려져 있다. 따라서 황 화학은 중요한 연구 주제이다. 이 질문에서는 황에 관한 다양한 반응과 화합물들에 대해 공부하여 황 화학에 대해 알아보려고 한다.



온천(Hot spring)

황은 지하 퇴적물에서 원소 형태로 추출된다. 황에는 다양한 동소체(allotropes)가 존재하고 그 동소체성이 복잡하지만 이중 가장 일반적인 황 동소체는 주름진 고리 형태의 S_8 이다[사방정계(orthorhombic) 황, α -형].

16.1. S_8 의 분자 구조를 그리고 분자에 수평한 거울 면(mirror plane)이 존재하는지 여부를 나타내라.

S_8 을 산소로 연소시키면, 화합물 **A**가 생성된다. 추가적으로 촉매를 이용하여 화합물 **A**를 산화시키면 화합물 **B**가 생성된다. **A**와 **B**를 물과 반응시키면(가수 분해) **C**와 **D**가 생성된다. 화합물 **D**는 옥소산(oxoacid)으로 전세계 화학 산업의 중심이 되는 물질이다.

16.2. 화합물 **A–D**의 화학식을 써라.

16.3. 화합물의 분자 모양을 그리고, 기하 구조의 이름을 써라.

16.4. 화합물 **C**와 **D**에서 황 원자의 산화 상태를 써라.

16.5. **A–D** 합성 과정을 균형 화학 반응식으로 나타내라.

또한 화합물 **A**는 과량의 공기하에서 CaS 와 같은 알칼리나 알칼리토금속 황화물 광물을 가열하여 얻을 수 있다.

16.6. CaS 로부터 **A**를 합성 과정을 균형 화학 반응식으로 나타내라.

D와 **B**의 반응 과정 중, 설펜화 공정(sulfonation processes)의 기본 화학물질로 사용되는 밀도가 높은 부식성 액체인 화합물 **E**가 생성된다.

16.7. **D**로부터 **E**를 합성 과정을 균형 화학 반응식으로 나타내라.

16.8. **E**의 분자식을 쓰고, 분자 모양을 그려라.

16.9. 화합물 E 에서 황 원자의 산화 상태를 결정하라.

S_8 은 화학양론적 양의 염소 기체와 반응하여 화합물 F 를 생성하고, F 를 과량의 염소 기체와 추가 반응하면 G 를 형성되는데, G 는 황 염료나 합성 고무를 합성하기 위한 전구체로 사용된다. G와 B를 반응시키면 화합물 H와 A를 생성한다. H는 유기 합성에서 염소화제(chlorinating agent)로 사용되는 독성 화합물이다.

16.10. F, G 및 H 의 분자식을 쓰고, 분자 모양을 그려라.**16.11. 화합물 F, G 및 H 의 합성에 대한 균형 화학 반응식을 제시하라.**

가장 일반적으로 자연 발생하는 황 광물 중 하나는 바보들의 금이라고도 불리는 노란색의 황동 광물인 황철석(FeS_2 : 이황화 철(II))으로 대부분의 사람들은 금 광석이라고 믿는다. 황철석을 염산으로 처리하면 “썩은 달걀” 냄새를 가진 무색의, 가연성이 있고 수용성인 기체 화합물 I 가 생성된다. 온천수의 치료 효과가 황 농도에 직접적으로 연관되어 있다고 알려져 있기 때문에 온천에 적용하기 위해 화합물 I 는 온천수에 용해되어 있다. 화합물 I 는 공기보다 약간 무겁고 아세트산 납(II)과 화합물 I 가 반응하여 화합물 J 를 생성하는 반응을 응용한 아세트산 납(II) 종이 스트립 시험법(lead(II) acetate paper strip test) 에 의해 검출할 수 있다. 또한, I 의 산화 과정에서 화합물 A 가 생성될 수 있다.

16.12. I 와 J 의 분자식을 써라.**16.13. I 의 분자 모양을 그리고, 모양의 이름을 써라.****16.14. I 와 J 의 합성에 대한 균형 화학 반응식을 나타내라.**

황 옥소산(sulfur oxoacids)은 황, 산소 그리고 수소 원자를 포함하는 화합물이다. 황은 다양한 옥소산이 존재한다. 그것들 중 하나는 분자식 $H_2S_2O_3$ 로 표현되는 티오

황산(thiosulfuric acid)으로 아황산 이온(sulfite)과 **I** 의 반응으로 합성할 수 있다. 반면, 산성 용액하에서 MnO_2 에 의한 아황산 이온의 제어된 산화 반응은 디티온산(dithionic acid, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$)이라 불리는 또 다른 황 옥소산을 생성한다.

16.15. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 와 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 의 합성에 대한 균형 화학 반응식을 나타내라.

16.16. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 와 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 의 분자 모양을 그려라.

한편, 티오황산 이온(thiosulfate, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)은 Ag^+ 이온에 대한 매우 우수한 착화제로 노출된 사진 필름에서 반응하지 않은 AgBr 을 제거하기 위해 사진 현상에 사용된다. 티오황산 소듐과 AgBr 의 반응 시, 배위수 2 를 갖는 배위 화합물 소듐염이 생성된다.

16.17. AgBr 과 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 반응에 대한 균형 화학 반응식을 나타내라.

16.18. 생성된 배위 착화합물의 구조를 고려하여 분자 구조를 그려라.

16.19. 배위 화합물에서 은 이온의 전자 배치를 나타내라.

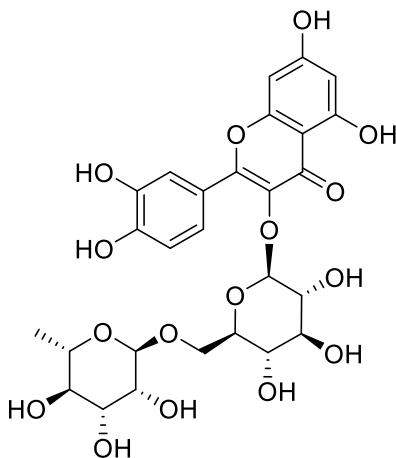
온천수에 함유된 H_2S 의 함량 측정은 온천 산업면에서 중요하다. 이를 위해 아이오딘 적정법(iodometric titration method)이 사용될 수 있다. 전형적인 실험 과정으로, 500 mL 의 시료가 온천수로부터 수집되고 $\text{N}_2(\text{g})$ 로 퍼지하여(purged) 닫힌계(closed system)에서 모든 H_2S 기체가 0.010 M NaOH 용액 50 mL 에 전달되도록 한다. 용액의 pH 를 6.0 으로 맞춘 후, 1.25 mL 의 0.0030 M I_2 용액과 1.0 g 의 KI 를 이 용액에 첨가하고, 생성된 용액을 파라필름으로 밀봉한 후 15 분 동안 어두운 곳에 저장한다. 1.0 mL 의 20 mg/mL 전분 용액을 첨가한 후, 생성된 용액을 종말점까지 0.0500 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 로 적정하여 95.62 mL 의 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 가 소비되었다.

16.20. 이 실험의 모든 균형 화학식을 써라.

16.21. 온천수에 간섭종(interfering species)이 없고 온천수의 모든 H_2S 가 NaOH 용액에 녹아 있다고 가정하여 온천수 내의 H_2S 농도를 ppm 단위로 계산하라.

문제 17. 루틴(Rutin)의 전기화학적 검출

플라보노이드(Flavonoids)는 과일 및 야채에 존재하는 페놀 작용기를 가진 천연물의 총칭이다. 플라보노이드는 항산화 및 항암제로 일상생활에서 사용된다. 루틴(Rutin)은 flavonol quercetin 과 이당류 루티노즈(disaccharide rutinose)로 이루어진 플라보노이드다.



루틴의 화학 구조.

루틴은 인체에 독성이 낮고 반응성이 높은 자유라디칼에 전자를 공급해 더 안정적이고 건강에 도움이 되는 구조를 만드는 것이 알려져 있다. 루틴은 침투성(permeability)를 따서 비타민 P 라고도 한다. 루틴은 전기화학적으로 활성을 띄며 다양한 전기화학적 기법으로 연구되었다.

순환전류전압법(Cyclic voltammetry)는 전해질(electrolyte)에 녹아 있는 분석물(analyte)을 측정하는 유용한 전기화학 기법이다. 이때 작업전극, 상대전극, 기준전극의 3 전극 시스템이 사용된다. 작업전극의 전압(potential)은 일정한 전압으로 유지되는 기준전극을 기준으로 선형의 삼각파형으로 변화된다. 작업전극에서 발생하는 산화환원반응을 상쇄할 반대 반응이 상대전극에서 일어난다. 종합하면 전류는 작업전극과 상대전극사이에 흐르고, 전압은 기준전극을 표준점으로 측정되는 것이 3 전극 시스템이다. 이 기법에서는 작업전극의 전압을 바꾸는 potentiodynamic 측정법 중 하나로 작업전극의 전압을 선형으로 변화시킨다. Cyclic voltammetry 는 x 축에 전압, y 축에 전류로 표시된 I-V 커브로 표시되고 이를 voltammogram 이라고 부른다. voltammogram 에서는 최고전류가 나오는 peak potential 과 peak current 를 눈여겨 보아라.

25 °C 에서 루틴의 cyclic voltammetry (CV)를 glassy carbon 작업전극, 칼로멜전극(a saturated calomel electrode, SCE), 백금 상대전극을 이용하여 측정했다. $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 루틴 농도의 시료가 각기 다른 pH 의 용액상태에서 전압을 0.00 와 0.80 V 사이의 전압을 100 mV/s 의 주사속도(scan rate)로 CV 를 측정하였다. 아래 표는 각 조건에서 측정된 CV 에서 산화 Anodic peak potential (E_{pa}), 환원 cathodic peak potential (E_{pc}), 산화 anodic peak current (I_{pa}), and 환원 cathodic peak current (I_{pc})의 값들을 정리한 것이다.

Table. $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 루틴 용액의 CV에서 측정된 pH에 따른 실험치들의 변화.

pH	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	I_{pa}/A	I_{pc}/A
1.5	643	614	0.105	-0.104
2.0	609	578	0.118	-0.119
3.0	544	514	0.116	-0.117
4.0	499	470	0.104	-0.104
5.0	441	410	0.093	-0.092
6.0	372	344	0.099	-0.100

17.1. 삼전극 시스템에서 전기화학적 산화 혹은 환원은 _____ 전극에서 일어난다. 왜냐하면 이 전극의 전압을 _____ 전극을 기준으로 변화시키기 때문이다.

다음 중 위 문장의 밑줄에 들어갈 것으로 알맞은 것은?

- a) 작업전극 / 기준전극
- b) 상대전극 / 작업전극
- c) 기준전극 / 작업전극
- d) 작업전극 / 상대전극

17.2. 산화 및 환원 peak potentials들이 모두 pH를 증가시키면 음의 방향으로 이동했다. 왜냐하면 루틴의 전기화학반응(산화환원반응)식에 _____ 이 포함되어 있기 때문이다.

위 문장의 밑줄에 알맞은 것을 고르시오.

- a) Na^+
- b) K^+
- c) H^+
- d) I^-

17.3. 루틴의 전기화학적 산화는 _____ 과정이다. 왜냐하면 I_{pa}/I_{pc} 의 비가 거의 1이고 ΔE_p 가 거의 $0.0592/n$ V이기 때문이다. (역자 주: n은 참여한 전자수이고 charge transfer kinetics를 물어본 것이다. Electrode reaction이후의 coupled chemical reaction을 I_{pa}/I_{pc} 로 알수 있으나 이 문제에서는 큰 의미가 없다)

위 문장의 밑줄에 알맞은 것을 고르시오.

- a) 비가역적(irreversible)
- b) 가역적(reversible)
- c) 유사-가역적(quasi-reversible)
- d) 촉매화된(catalyzed)

17.4. CV 1 개를 얻기 위해서 걸리는 시간은?

17.5. $2 H^+$.를 포함하여 루틴의 전기화학(산화환원)반응에서 참여한 전자의 숫자를 계산하라.

17.6. 루틴의 전극반응의 산화환원 메커니즘을 제안하라.

17.7. 칼로멜 기준전극(SCE)의 반응은 $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-$ 이고 칼로멜에 채워진 용액은 342 g of KCl을 녹여 1.0 L로 만든 포화수용액을 사용했다. 채워진 용액이 포화수용액에서 1.0 M KCl로 바뀐다면 SCE의 전압이 어떻게 (감소 혹은 증가) 변화하나?

비타민 P알약의 루틴 함량을 측정하기 위해, 다음과 같은 실험을 진행하였다.

i) 부피 플라스크에 500 mg vitamin P 알약을 증류수에 녹이고 pH를 2.0으로 맞추고 부피를 500 mL로 맞추었다. 이 용액 중 10 mL를 소분하여 삼전극용 셀에 집어넣었다. CV를 찍었더니 산화 anodic peak current (I_{pa})가 2.26 A로 측정되었다.

ii) 루틴이 없는 pH 2.0용액을 제조하고 매번 증류수로 작업전극을 닦으면서 CV를 3번 측정하였더니, I_{pa} 값으로 0.16, 0.11, 0.18 A의 값들이 측정되었다.

iii) 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 50.0 mM 의 농도를 가진 표준 루틴 용액을 준비하여 CV를 측정해 I_{pa} 값들을 구하여 아래 표에 정리하였다.

Table. 루틴 표준용액의 농도에 따른 I_{pa} 값들.

C_{rutin}/mM	I_{pa}/A
1.0	1.11
5.0	6.43
10.0	12.62
20.0	24.73
30.0	36.20
50.0	58.55

전체 실험과정에서 동일한 작업전극을 사용했다.

17.8. 루틴 농도를 측정하기 위한 검정(calibration curve)곡선을 그려라.

17.9. 검정곡선의 수식을 쓰시오.

17.10. 비타민 P알약에서 루틴의 양을 wt %로 구하라.

17.11. Calculate the 이 측정법의 검정곡선의 민감도(sensitivity; 역자주 기울기)를 계산하고 신호대잡음비 (S/N) of 3.0을 사용했을 때 검출한계(limit of detection, LOD)를 구하라.

참고: Limit of detection: $LOD = \frac{k \times S_{blank}}{m}$

문제 18. 상자 속의 입자 문제: 자유 전자 모형

1 차원 상자 속 입자 모형은 콘주게이션 분자에 대한 투박한 모형이다. 이 모형에서, π 전자들은 콘주게이션 결합의 탄소 뼈대 위를 자유롭게 움직이는 것으로 간주된다. 따라서, 이 모형은 자유 전자 모형 (free electron model, FEM)이라고도 불린다. 상자의 길이는 $L = n_c \times 1.40 \text{ \AA}$ 을 통해 근사할 수 있는데, 여기서 L 은 상자의 길이이고 n_c 는 탄소의 개수이다. 나아가, 에너지 준위에 전자들이 채워질 때 파울리 원리가 적용된다. 1 차원 상자 속 입자의 에너지는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

여기서 m 은 입자의 질량, h 는 플랑크 상수, n 은 양의 정수이다.

1,3,5,7-옥타테트라엔 분자에 대해 FEM 을 가정하고 다음 물음에 답하시오.

18.1. 에너지 도표를 그리고, 전자를 채워 넣고, 궤도함수 에너지를 계산하시오.

18.2. 분자의 π 에너지의 총합을 계산하시오.

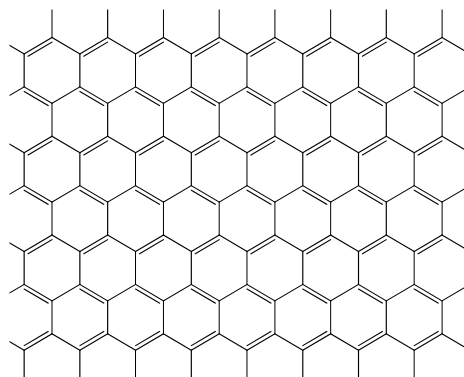
18.3. 최고 점유 분자 궤도함수 (highest occupied molecular orbital, HOMO)에서 최저 비점유 분자 궤도함수 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)로 전자를 들뜨게 하는데 필요한 빛의 파장을 nm 단위로 결정하시오.

2 차원 콘주게이션 계에 대해서, 2 차원 상자 속 입자 모형을 사용할 수 있다. 이 경우에 에너지는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$E_{n_1, n_2} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} \right)$$

여기서 L_1 과 L_2 는 길이, n_1 과 n_2 는 각각 첫번째와 두번째 차원의 양자수이다.

그래핀은 한 층의 탄소 원자로 이루어진, 원자 하나가 각각의 꼭지점을 이루고 있는 2차원 육각형 격자 형태의 물질이다.



$L_1 = L_2 = 11 \text{ \AA}$ 의 정사각형 모양 그래핀 시트에 대해 다음 물음에 답하십시오.

18.4. 탄소 원자 6개의 육각형 단위에서 인접한 탄소들 사이의 거리는 대략 1.4 \AA 이다. $11 \text{ \AA} \times 11 \text{ \AA}$ 그래핀 시트의 전자 개수를 계산하십시오. 이 문제에서 모서리 전자들은 무시할 수 있다. (한 변이 L 인 정육각형의 넓이는 $A = \frac{3\sqrt{3}}{2} L^2$ 이다.)

18.5. HOMO의 에너지를 계산하십시오.

18.6. LUMO의 에너지를 계산하십시오.

18.7. LUMO와 HOMO의 에너지 차이를 띠 간격 (band gap, E_g)이라고 부른다. 띠 간격을 계산하십시오.

1차원과 2차원 상자 속 입자 모형은 L_1, L_2, L_3 길이의 3차원 직육면체 상자로 확장되어서, 허용된 에너지 준위들은 다음과 같이 표현된다.

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right),$$

여기서 n_1, n_2, n_3 는 각각 첫번째, 두번째, 세번째 차원의 양자수이다. 길이 L 의 정육면체 상자 속의 입자에 대해 다음 물음에 답하시오.

18.8. 가장 낮은 것부터 총 5 개의 서로 다른 에너지의 식을 구하시오.

18.9. 5 개의 에너지 준위를 모두 보이는 도표를 그리시오. 각 준위의 미분화 (degeneracy)를 표시하시오.

문제 19. 조화 진동자와 강체 회전자 모형

이원자 분자의 진동은 평형 상태로부터의 변위의 함수로 주어진 퍼텐셜 에너지를 가지고 있는 용수철 위의 두 질량을 떠올리게 한다. 그러므로, 진동 주파수를 계산하기 위해 조화 진동자 모형이 사용된다. 이 주파수들은 조화 진동 주파수라고 불린다. 조화 진동자의 에너지는 다음과 같이 쓸 수 있다.

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

여기서 ν 는 조화 진동 주파수, h 는 플랑크 상수, n 은 0 또는 양의 정수이다. 조화 진동 주파수는 다음과 같이 계산될 수 있다.

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

여기서 k 는 힘 상수이고 μ 는 환산 질량으로 다음과 같다.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

여기서 m_1 과 m_2 는 각각 첫번째와 두번째 원자의 질량이다.

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 분자에 대해 힘 상수의 값은 1902.4 N/m 이다. 이 문제에서, 동위원소의 원자 질량은 질량수로 근사할 수 있다.

19.1. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 분자의 조화 진동 주파수를 Hz 단위로 계산하시오.

19.2. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 분자의 조화 진동 주파수를 cm^{-1} 단위로 나타내시오.

19.3. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 분자의 영점 진동 에너지 (zero-point vibrational energy, ZPVE)를 kcal/mol 단위로 계산하십시오.

19.4. $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 분자의 조화 진동 주파수를 cm^{-1} 단위로 계산하십시오.

19.5. $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ 분자의 조화 진동 주파수를 cm^{-1} 단위로 계산하십시오.

조화 진동자 모형은 다원자 분자로 쉽게 확장될 수 있다. 이 경우에, n_{freq} 개의 진동 주파수를 가지는 분자의 전체 진동 에너지는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$E_{n_1 n_2 \dots n_{n_{\text{freq}}}} = h \sum_{i=1}^{n_{\text{freq}}} \nu_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$$

여기서 ν_i 는 조화 진동 주파수, h 는 플랑크 상수, n_i 는 0 또는 양의 정수이다.

물 분자에 대해서 조화 진동 주파수는 1649, 3832, 3943 cm^{-1} 이다. 조화 진동자 모형을 이용해서, 물 분자에 대한 다음 물음에 답하십시오.

19.6. ZPVE 값을 J 단위와 cm^{-1} 단위로 계산하십시오.

19.7. 처음 5 개의 에너지 준위를 cm^{-1} 단위로 계산하십시오.

이원자분자의 회전 운동을 기술하기 위해서, 강체 회전자 모형이 사용된다. 이 모델에서 회전 운동 중에 이원자 분자의 결합 길이(R)은 일정하게 고정된다. 강체 회전자 모델을 써서, 이원자 분자의 회전 에너지는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$E_l = \frac{h^2}{8 \pi^2 I} l(l+1)$$

여기서 I 는 관성 모멘트, l 은 0 또는 양의 정수이다. 관성 모멘트는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$I = \mu R^2$$

여기서 μ 는 환산 질량이고 R 은 이원자 분자의 결합 길이이다.

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 분자의 마이크로파 스펙트럼에서 가장 낮은 에너지 전이의 주파수 값은 115.270 GHz 이다.

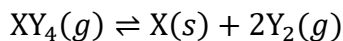
19.8. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 분자의 결합 길이를 Å 단위로 계산하시오.

19.9. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 분자에 대하여 그 다음 흡수 2 개의 주파수를 예측하시오. (선택 규칙은 $\Delta l = \pm 1$).

19.10. $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ 분자에 대하여, 가장 낮은 에너지 흡수의 주파수를 계산하시오.

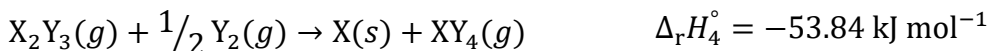
문제 20. 다른 지구형 행성으로의 여행

미래에, 인류는 아마도 지구상에서 생존에 필요한 모든 자원을 소진하고 지구형 행성으로 이주해야 할 가능성이 높다. 표준 압력 조건이 2 bar 이고, 표준 농도가 1 mol dm^{-3} 이며, 모든 종류의 기체가 이상 기체로 행동하는 새로운 행성에서 살기 시작했다고 가정해 보자. 이 행성에서, 다음 반응의 평형 조건을 결정해달라는 부탁을 받았다.



$$\Delta_r S^\circ = 80 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \text{ at } 298 \text{ K}$$

20.1. 다음의 정보를 이용하여 298 K 에서 반응의 표준 엔탈피 변화를 계산하십시오.



20.2. 298 K 에서 반응의 $\Delta_r G^\circ$ 를 계산하십시오.

20.3. 298 K 에서 반응의 K 를 계산하십시오.

20.4. 반응의 $\Delta_r H^\circ$ 가 온도에 의존하지 않는다고 가정하자. 50°C 에서 반응의 K 를 구하십시오.

20.5. 전체 압력이 0.2 bar 일 때 298 K 에서 XY_4 의 해리 백분율을 계산하십시오.

20.6. 생성물의 양을 늘리기 위해, 어느 것을 증가시키겠는가? (둘 다 고른다면, 두 개 모두 옆에 x 표시를 하시오.)

<input type="checkbox"/>	압력
<input type="checkbox"/>	반응 용기의 온도

또한, 이 미래에서는, 지구는 매우 불안정한 기후를 가질 것이다. 표면 온도는 갑자기 오르거나 내려갈 수 있다. 지구의 기후가 극도로 불안정한 시대로 시간여행을 했다고 가정해 보자. 모든 생명이 유래한 가장 귀중한 물질인 물의 상변환 열역학을 관찰하는 것이 이 시대에서 너의 임무이다. 갑자기 온도가 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 내려갔다고 가정해 보자.

$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 1 bar 에서 1 몰의 물이 과냉각된 액체 물이 되고, 같은 온도에서 얼음으로 바뀐다. (주변의 온도는 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 일정하다는 것을 주의하자.)

아래에 물에 대한 자료가 나와 있다.

$0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 bar 에서 얼음의 용융열($\Delta_m H^{\circ}$)은 6020 J mol^{-1} 이다.

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}(s)) = 37.7\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}(l)) = 75.3\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 과냉각된 액체 물이 얼음으로 바뀌는 과정에 대해 다음 물음에 답하시오.

20.7. 계의 전체 엔트로피 변화를 계산하시오.

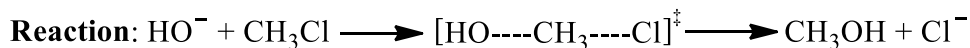
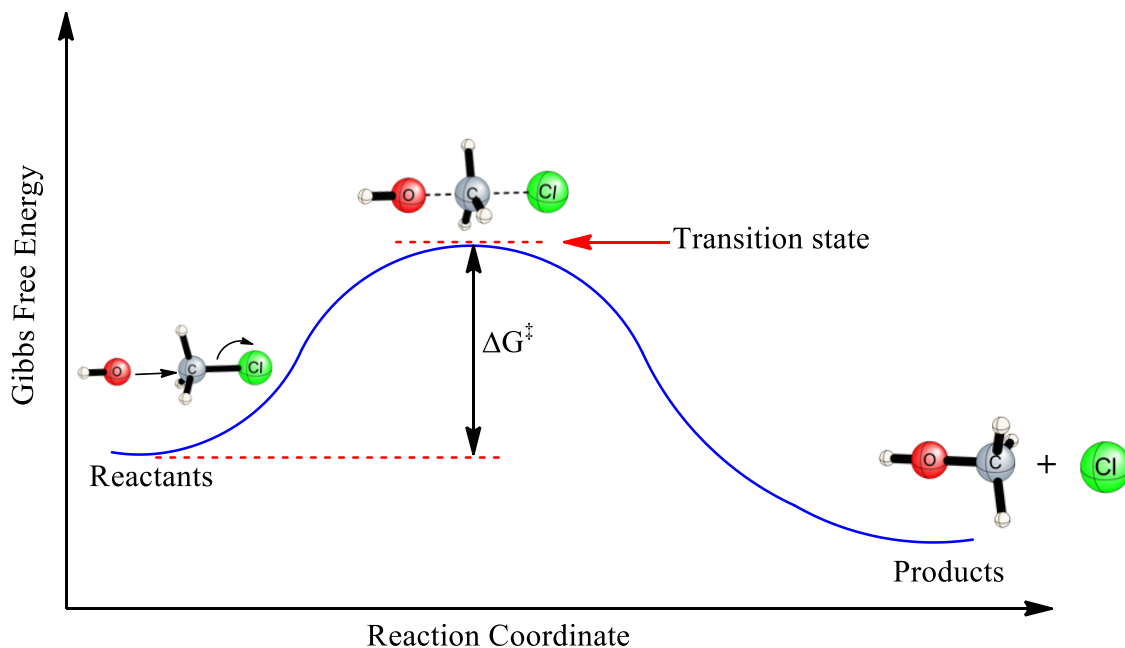
20.8. 주변의 전체 엔트로피 변화를 계산하시오.

20.9. 우주의 전체 엔트로피 변화를 계산하시오.

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_{\text{최종}}}{T_{\text{초기}}}, \text{ 그리고 } \Delta S = -\frac{q_{\text{변화}}}{T}$$

문제 21. 속도 상수 모형과 속도론적 동위원소 효과

전이 상태 이론(transition state theory, TST)은 기본 화학 반응의 반응속도를 설명하기에 아주 유용한 모형이다. TST는 반응물과 전이 상태 간의 준평형을 가정한다.



아레니우스 모형과 유사하게, TST는 다음과 같이 온도에 의존하는 반응 상수 식을 제안한다.

$$k_{\text{TST}} = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right]$$

여기서 k_{B} 는 볼츠만 상수, h 는 플랑크 상수, ΔG^\ddagger 는 활성화 자유 에너지이다.

TST 속도 상수는 아레니우스 인자 A 대신 간단한 온도 의존적 인자를 도입한다. 나아가, TST 모형은 활성화 에너지 개념을 더 잘 이해하도록 해주고, 이론과 실험 사이에 다리를

놓아준다. 또한, 온도 의존성이 없는 아레니우스 E_a 대신에 TST 활성화 자유 에너지는 온도 의존적인 파라미터이다.

1차 반응 속도를 따르는 유기 화합물의 분해에 대하여, 주어진 온도에서 다음의 속도 상수가 얻어졌다.

t (°C)	10	30	50	70
$k/10^{-4}$ (s ⁻¹)	1.1408	17.2075	185.5042	1515.7157

21.1. 아레니우스 모형을 사용하여, 활성화 에너지를 계산하시오.

21.2. 아레니우스 인자 A 를 계산하시오.

21.3. 75 °C 에서 유기 화합물의 반감기를 계산하시오.

21.4. 주어진 속도 상수들이 아레니우스 모형 대신에, TST 모형을 따른다고 가정하자. 그렇다면, 30 °C 에서 활성화 자유 에너지를 계산하시오.

21.5. 아레니우스와 TST 모형으로 얻은 속도 상수가 서로 같다고 가정하자. 그렇다면, 활성화 엔탈피와 엔트로피를 활성화 에너지와 아레니우스 인자로 표현하는 식을 유도하시오.

21.6. 위에서 구한 식을 이용하여, 80 °C 에서 활성화 엔탈피를 계산하시오.

속도론적 동위 원소 효과 (kinetic isotope effect, KIE)는 반응물의 원자 (일반적으로 수소) 하나가 동위 원소(일반적으로 중수소)로 바뀔 때 화학 반응의 반응속도가 바뀌는 것을 이야기한다. KIE 는 주로 유기화학에서 하나 혹은 그 이상의 수소를 중수소로 바꾸는 “중수소 표지”라고 불리는 방법에서 사용된다.

KIE 를 설명하기 위해 흔히 사용되는 이론적인 접근법 중 하나는 1 차 KIE 이다. 1 차 KIE 접근법에서, 반응 속도의 변화는 주로 무거운 동위 원소가 가벼운 것에 비해 낮은 진동 주파수를 가지기 때문에 일어나는 양자 화학적 효과라고 추정된다. 그러므로, TST

모형이 옳다고 가정하고, 활성화 자유 에너지의 변화는 영점 진동 에너지(zero-point vibrational energies, ZPVEs)의 변화에 의해서만 일어나는 것으로 간주할 수 있다. 따라서, 다음 식을 쓸 수 있다.

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{\exp[(ZPVE(R, H) - ZPVE(TS, H))/RT]}{\exp[(ZPVE(R, D) - ZPVE(TS, D))/RT]}$$

여기서 k_H 와 k_D 는 각각 수소와 중수소를 포함하는 반응의 속도 상수들, ZPVE(R, H)와 ZPVE(R, D)는 각각 수소와 중수소를 포함하는 반응물의 ZPVE 값들, ZPVE(TS, H)와 ZPVE(TS, D)는 각각 수소와 중수소를 포함하는 TS의 ZPVE 값들이다.

유기 화합물의 열분해에 대해서, 중수소를 포함하는 TS와 (TS-D) 수소를 포함하는 TS의 (TS-H) ZPVE 값들 차이는 -2.3 kJ/mol이다. 나아가서, 수소를 포함하는 반응물(R-H)의 ZPVE 값이 중수소를 포함하는 반응물(R-D)의 값보다 3.0 kJ/mol 더 높다.

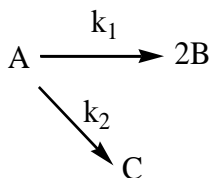
21.7. 298.15 K에서 $\frac{k_H}{k_D}$ 값을 계산하십시오.

21.8. 330.0 K에서 $\frac{k_H}{k_D}$ 값을 계산하십시오.

21.9. 속도상수 k_H 가 2.5×10^2 이고 k_D 가 2.2×10^2 라면, 온도는 얼마인가?

문제 22. 병렬 반응 속도론

반응물이 둘 혹은 그 이상의 독립적인 반응들을 동시에 진행하는 반응을 병렬 혹은 경쟁 반응이라고 한다. 알코올의 탈수, 페놀의 니트로화, 벤젠의 니트로화는 병렬 반응의 예들이다. 아래에 주어진 반응은 병렬 1 차 반응의 한 예이다.



22.1. 위에 주어진 A의 병렬 1 차 반응에 대해, 반응 시작 후 시간 t 에서 초기 A 농도에 의존하는 식으로 B와 C의 농도를 구하십시오. B 농도와 C 농도의 비를 구하십시오.

$$\text{힌트: } \int e^{ax} dx = \frac{1}{a} e^{ax} + c$$

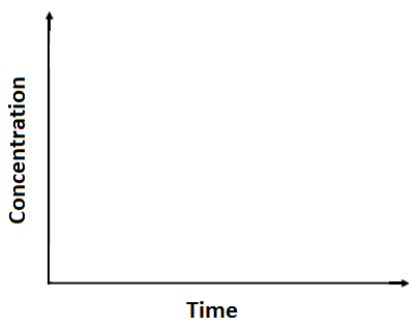
22.2. A의 분해 반응의 유효 속도 상수(k_{eff})는 (k_1+k_2) 로 정의할 수 있다. 유효 속도 상수가 아레니우스 식을 만족시킨다고 가정하자. 유효 활성화 에너지($E_{A,\text{eff}}$)를 $k_1, k_2, E_{a,1}, E_{a,2}$ 의 식으로 표현하고, 주어진 값에 대하여 $E_{A,\text{eff}}$ 를 추산하십시오. ($k_1 = 6.2 \text{ min}^{-1}, k_2 = 3.2 \text{ min}^{-1}, E_{a,1} = 35 \text{ kJ mol}^{-1}, E_{a,2} = 60 \text{ kJ mol}^{-1}$).

$$\text{힌트: } \frac{d}{dx} e^{ax} = a \cdot e^{ax}$$

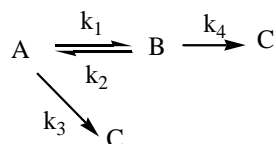
유효 속도 상수에 대해 반감기 ($t_{1/2}(\text{eff})$)를 계산하십시오.

22.3. 주어진 A의 병렬 1 차 반응의 k_1 과 k_2 값들이 278 K에서 각각 6.2와 3.2 min^{-1} 이라면, B와 C가 같은 몰 농도로 생성될 온도를 구하십시오. (B와 C의 생성의 E_a 에너지는 각각 35와 60 kJ mol^{-1} 이다.)

22.4. $k_1 > k_2$ 일 때 [A], [B], [C]의 농도 곡선을 개략적으로 그려라.



22.5. 아래에 주어진 반응은 가역적인 단계가 있는 병렬-연속 1 차 반응의 예이다.



이 반응에 대해 다음 자료가 주어져 있다.

$$k_1 = 0.109 \text{ min}^{-1}, k_2 = 0.0752 \text{ min}^{-1}, k_3 = 0.0351 \text{ min}^{-1}, k_4 = 0.0310 \text{ min}^{-1}.$$

Time (min)	$\theta_{A,t}$ (min)	$\theta_{B,t}$ (min)
12.9	6.89	3.79

$$\theta_{A,t} = \int_0^t \frac{[A]}{[A]_0} dt \quad \theta_{B,t} = \int_0^t \frac{[B]}{[A]_0} dt$$

$[A]_0 = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ 일 때 12.9 분이 지난 후 [A], [B], [C] 농도를 구하시오.

문제 23. 흡광도 측정과 반응 속도론

농도의 절대값이 아닌 농도에 비례하는 측정신호를 사용하는 분석기법이 실험적으로 편리한 경우가 종종있다. 흡광도(Absorbance), 형광세기(fluorescence intensity), 전도도(conductance)가 그런 종류라고 할 수 있다. 이때 반응물과 생성물 양쪽 모두가 각각의 농도에 비례하는 신호를 발생시켜야 하고, 반응물이 생성물로 변화되는 동안 실험적으로 측정가능한 변화가 있어야 한다. 이 실험에서는 흡광분광법과 비어법칙(Beer's law)이 사용될 것이다.

A 는 반응물, **B** 는 유일한 생성물 ($A \rightarrow B$) 이며 양쪽 모두 특정 파장에서 농도에 비례하는 흡광을 보인다. 이 실험에서 $\epsilon_A \neq \epsilon_B$ 이다. ϵ 은 몰흡광계수(molar absorptivity).

수용액에서 **A** 를 **B** 로 가수분해할 때, 시간-흡광(absorbance-time) 데이터가 아래 표에 주어졌다. 실험조건: 매질(medium)의 pH는 7.0, 온도 25 °C. **A** 의 초기농도 4.0×10^{-6} M. 측정파장 400 nm, 5-cm cell.

t/s	A _t
0	0.0840
20	0.1090
60	0.1515
120	0.2010
160	0.2255
200	0.2440
∞	0.3170

23.1. 이 조건에서 **A** 와 **B** 의 몰흡광계수를 계산하라.

23.2. 속도상수(rate constant)를 계산하라.

23.3. 반감기($t_{1/2}$)를 계산하라.

23.4. 몇 초 후에 [A]가 1.0×10^{-6} M 이 되는가?

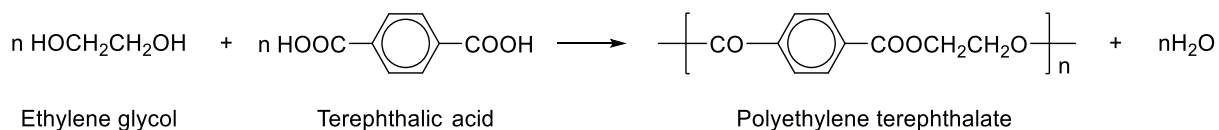
23.5. k 가 0.01029 s^{-1} (at $30 \text{ }^\circ\text{C}$)일 때, E_a 를 계산하라.

23.6. 실험데이터에서 얻어진 전이상태 속도상수(transition state rate constant)가 1 이라고 가정하고, 활성화 에너지(activation free energy)를 계산하라.

$$k_{TST} = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$$

여기서 k_B 는 볼츠만 상수, h 는 플랑크 상수, R 은 기체상수이다.

에틸렌글리콜(Ethylene glycol)과 테레프탈산(Terephthalic acid)의 축합반응의 진행정도(p : $[A]_0$ 에 대한 축합된 [A]의 비율)를 측정했다. 이때 반응차수는 2 차이다. 각 모노머의 농도는 서로 같고 $[A]_0=4.8 \text{ mol dm}^{-3}$ 였다.



Time (h)	Extent of Reaction
0	0
0.5	0.636
1.5	0.839
2.5	0.897

23.7. 속도상수(rate constant)를 구하라.

23.8. 반응의 반감기를 구하라.

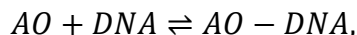
23.9. 1 시간 후에 모노머 농도를 구하라.

문제 24. 아크리딘 오렌지 / DNA 결합 상호작용

아크리딘 오렌지(Acridine orange, AO)는 층간삽입(intercalative mode) 방식으로 DNA에 결합하는 형광염료이다. AO는 DNA 염기쌍사이로 끼어든다. AO같은 DNA에 층간삽입하는 물질들의 결합은 광범위하게 연구되었고, 복합체(complexation)는 DNA-to-dye의 비율을 바꾸어 분광학적 적정(spectrometric titrations)을 통해 구할 수 있다. DNA 저장용 용액(stock solutions)은 분광학적으로 표준화시킬 수 있다. ($\epsilon = 13,200 \text{ mol dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$ at 260 nm for a molar DNA concentration, C_{DNA} , expressed in base pairs.)

24.1. 260 nm 파장에서 DNA를 함유한 용액의 측정된 UV 스펙트럼 (quartz cuvette 길이: 1.0 cm)의 흡광도 값에서 순수한 DNA 농도를 계산하는 수식을 유도하라.

AO-DNA complex를 만드는 DNA와 AO 사이의 상호작용을 아래와 같이 표현할 수 있다:



이때 평형상수는

$$K = \frac{[AO-DNA]}{[AO][DNA]} \quad (1)$$

[DNA], [AO], [AO-DNA]는 평형 농도이다.

24.2. 평형조건에서 전체 AO의 농도 (C_{AO})에 대한 질량균형식을 쓰시오.

AO가 DNA에 결합하는 것은 형광세기(F)를 측정해 추적할 수 있다. AO와 AO-DNA 복합체는 둘 다 $\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$ 에서 최대 방출을 보인다. 묽은 용액에서 농도는 F 에 비례한다. 따라서, F 를 이용하여 아래와 같이 binding의 정량적 분석이 가능하다.

$$F = \varphi_i \times C_i$$

φ_i 는 형광상수(fluorescence constant), C_i 는 화학종 i 의 농도.

24.3. 평형에서 AO 의 농도, 평형에서 DNA 의 농도 의 함수로 전체 F 에 대한 수식을 유도하라.

Consider that 초기상태에서는 오직 AO 만 측정셀에 존재하여 $\lambda_{em} = 520$ nm 에서 방출을 보이고, 평형에서는 AO 와 AO-DNA 복합체가 동일한 파장에서 방출한다고 생각하자. $F - \varphi_{AO} C_{AO} = \Delta F$ 이고 $\varphi_{AO-DNA} \varphi_{AO} = \Delta\varphi$ 이라고 할 때,

24.4. $\Delta F = [AO - DNA]\Delta\varphi$ 이라는 것을 증명하라.

DNA 에 대한 AO 의 증간삽입에 대한 결합평형상수(binding equilibrium constant) (AO 의 자체응집이나 이합체 형성은 무시함)는 아래의 식으로 구할 수 있다:

$$\frac{C_{AO}}{\Delta F} = \frac{1}{\Delta\varphi} + \frac{1}{\Delta\varphi K [DNA]} \quad (2)$$

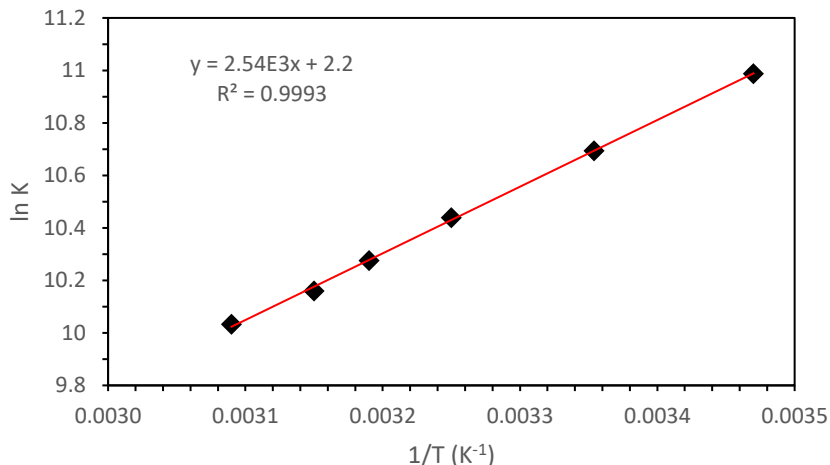
24.5. 수식(1)으로부터 수식(2)를 유도하라.

AO 를 함유한 셀에 직접 DNA 의 양을 첨가하여 늘려, 형광분광학적 적정(Spectrofluorometric titration)을 수행한다. DNA 를 첨가 할 때 마다, 유리 및 결합한 AO 가 방출하는 $\lambda_{em} = 520$ nm 에서의 세기를 측정하였다.

C_{AO} (mol dm ⁻³)	C_{DNA} (mol dm ⁻³)	F_{520} (a.u.)*
1.857×10^{-7}	6.535×10^{-6}	162
1.832×10^{-7}	1.032×10^{-5}	188
1.800×10^{-7}	1.521×10^{-5}	210
1.725×10^{-7}	2.671×10^{-5}	240
1.604×10^{-7}	4.516×10^{-5}	260

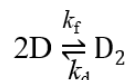
* a.u. is arbitrary unit

24.6. 표에 주어진 데이터를 이용하여 AO-DNA 의 결합 평형상수를 계산하라. AO 의 자체응집과 이합체 형성은 없다고 가정하라. $\phi_{AO} = 5.00 \times 10^8 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{DNA}] \cong C_{\text{DNA}}$.



24.7. $K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$ 이고 위의 그래프가 주어졌을 때, 25 °C 에서 DNA 와 AO 의 복합체 형성에 대한 ΔrH° , ΔrS° , ΔrG° 을 계산하라. (ΔrH° 와 ΔrS° 는 온도에 따라 변화하지 않는다고 가정하라.)

AO 는 농도가 높을 때 자체응집(elf-aggregation) 혹은 이합체(dimerization)가 형성될 수 있다. 이합체 형성에 대한 정량적 분석은 다음과 같이 쓸 수 있다:



여기서 D 는 AO 모노머, D_2 는 AO 이합체, k_f 와 k_d 는 각각 이합체 형성과 해리에 대한 속도상수이다. 이 반응을 살펴보면, 시스템에 급작스런 변화가 생겼을 때 새로운 평형에 도달하는데 걸리는 시간을 나타내는 이완시간(relaxation time, τ)와 AO 의 농도사이에는 아래와 같은 관계가 성립한다:

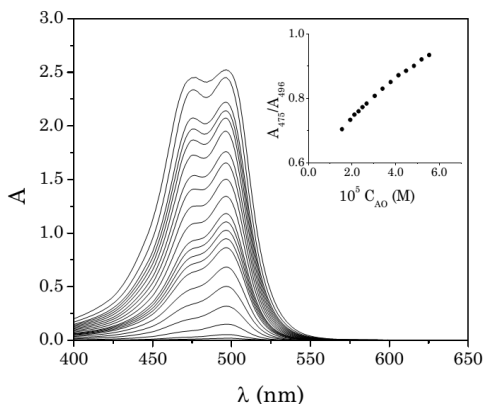
$$\frac{1}{\tau} = k_d + 4k_f C_{AO}$$

25 °C 에서 AO 의 이합체 형성에 대한 데이터는 아래 표에 있다..

$10^6 C_{AO}$ (mol dm ⁻³)	10^5 Relaxation time, τ (s)
2.50	2.32
4.50	2.27
8.00	2.18
11.0	2.11

24.8. k_d 와 k_f 를 계산하라.

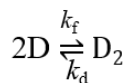
여러 농도 (0 to 7.3×10^{-5} mol dm⁻³)조건에서 AO 유도체들의 물에서의 흡광스펙트럼이 아래 그림에 주어졌다. 흡광 스펙트럼에서 2개의 흡수 피크가 확인된다: 496 nm 흡수 피크와 475 nm 에서의 흡수피크. 안쪽의 작은 그림(inset)은 AO 의 농도에 따른 흡수피크의 비율 (A_{475}/A_{496}) 이다.



24.9. AO 유도체의 흡광스펙트럼을 잘 설명하는 것을 선택하라.

- 496 nm 의 흡광 밴드는 모노머형태의 것이다.
- 모노머형태만 존재한다면, 흡광피크의 비율 (A_{475}/A_{496})은 상수로 일정하다.
- 이합체형성을 줄이기 위해, AO 의 농도를 줄여야 한다.

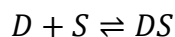
24.10. AO 의 초기농도가 1.0×10^{-5} mol dm⁻³일때, 평형에서 이합체(dimer) 분율을 계산하라.



문제 25. 항히스타민제의 분광학적 농도 측정

분광학적 방법은 약물 분자의 농도를 측정하는 간단하고 빠르며 정확한 수단이다. 이 방법은 두 반응물 사이의 복합체 형성을 이용한다. 다수의 복합체가 색깔을 띠고 가시광선영역에서 빛을 흡수한다; 그래서 분광학적 방법의 농도측정이 가능하다.

항히스타민제는 전자주개(electron donor) D 와 π -acceptor S 의 복합체이다. 형성된 복합체가 최대 흡광을 보이는 460 nm 에서 약물의 농도에 따른 흡광도를 측정하니 선형상관계수(correlation coefficient)가 높은 선형(linear)을 보였다.



$$K = \frac{[DS]}{[D][S]}$$

$[DS]$, $[D]$, $[S]$ 는 각각 DS 복합체, D , S 의 평형농도이다.

$$C_D = [D] + [DS]$$

C_D 는 약제의 전체농도이다.

형성된 DS 복합체만 빛을 흡수하는 파장에서 다음과 같은 관계가 유효하다:

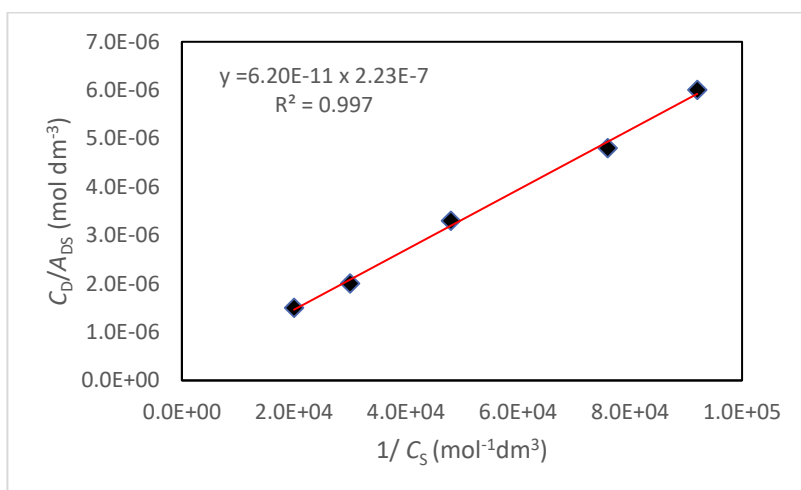
$$A = \epsilon_{DS} l [DS]$$

l 은 측정 큐벳의 광경로 길이이다.

복합체의 결합평형상수(binding equilibrium constant)는 참여하는 화학종 중 하나가 과량으로 존재하여 복합체의 형성에 따라 농도가 변하지 않는 실험조건에서 유효한 Benesi-Hildebrand 관계식을 이용하여 구할 수 있다.

$$\frac{C_D}{A_{DS}} = \frac{1}{\epsilon_{DS}} + \frac{1}{\epsilon_{DS} K} \times \frac{1}{C_S}$$

C_S , C_D 는 S 와 D 의 전체농도. A_{DS} 는 복합체의 흡광도, ϵ_{DS} 는 복합체의 몰흡광계수(molar absorptivity), K 는 평형상수.



25.1. 25 °C 에서 측정된 Benesi-Hildebrand 그림에서 복합체 형성의 평형상수와 복합체의 몰흡광계수를 구하라.

25.2. D 와 S 의 초기 농도는 동일하게 $9 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. 이다. **Calculate** the fraction of 평형에 도달했을 때 형성된 복합체의 분율(fraction)을 계산하라. 복합체의 D 와 S 는 1:1 몰비율을 가진다고 생각하라.

25.3. 25 °C 에서 $\Delta_r G^\circ$ 를 kJ mol^{-1} 단위로 계산하라.

D 와 S 의 복합체 형성의 반응속도(kinetics)를 각각 다른 온도 (25, 45, and 60 °C)에서 연구하여 아래 표에 정리했다.

T (°C)	k (min ⁻¹)
25	0.0200
45	0.0504
60	0.0944

25.4. 활성화에너지 E_a 를 계산하라.

25.5. $k_{TST} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$ 를 이용하여, 25 °C 에서 반응의 활성화 엔탈피(ΔH^\ddagger), 활성화 엔트로피 (ΔS^\ddagger), 자유 활성화 엔탈피 (ΔG^\ddagger) (역자주: 깁스자유에너지의 오타인 듯)를 계산하라.

**파트 II:
실험 문제**

안전

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

예비 문제는 적절한 실험실에서 숙련된 감독 하에서만 진행되도록 만들어졌다. 각 시약에 대하여, GHS 유해성 번호가 나와 있다. 각국마다 다른 안전화 폐기물 지침을 모두 심지는 않았다. 멘토는 문제를 신중히 적절하게 적용시켜야 한다.

물질안전보건자료 (Material Safety Data Sheet, MSDS)

물질안전보건자료(Material Safety Data Sheet, MSDS)는 시약의 유해성과 그 시약을 안전하게 다루는 방법에 관해 자세하고 포괄적인 정보를 담고 있는 전문적인 문서이다. 실험에서 사용되는 시약의 유해성에 대해 알고 있어야 한다.

복장

시험동안 학생들은 다음 복장을 착용해야 한다.

- 하반신 전체를 덮는 바지
- 발가락을 포함해 전체 발을 덮는 평평한 신발
- 긴 옷소매의 실험복
- 김머리는 뒤로 묶을 것

안경을 착용한 경우라도 모든 실험에서 제공한 안전 고글을 착용하다. 콘택트 렌즈는 사용할 수 없다.

이 규칙을 따르지 않는 학생은 실험실에 들어갈 수 없다.

사용되는 물질의 GHS 유해성 분류(H 문구)가 문제에 표시되어 있다. 그 의미는 다음과 같다.

GHS 유해성 분류:

물리적 위험성

- H224 극인화성 액체 및 증기
- H225 고인화성 액체 및 증기
- H226 인화성 액체 및 증기
- H272 화재를 강렬하게 함: 산화제
- H290 금속을 부식시킬 수 있음

건강 유해성

- H301 삼키면 유독함
- H302 삼키면 유해함
- H302 + H312 + H332 삼키거나, 피부와 접촉하거나, 흡입하면 유해함
- H304 삼켜서 기도로 유입되면 치명적일 수 있음
- H311 피부와 접촉하면 유독함
- H312 피부와 접촉하면 유해함
- H312 + H332 피부와 접촉하거나 흡입하면 유해함
- H314 피부에 심한 화상과 눈에 손상을 일으킴
- H315 피부에 자극을 일으킴
- H317 알레르기성 피부 반응을 일으킬 수 있음
- H318 눈에 심한 손상을 일으킴
- H319 눈에 심한 자극을 일으킴
- H330 흡입하면 치명적임
- H334 흡입 시 알레르기성 반응, 천식 또는 호흡 곤란 등을 일으킬 수 있음
- H335 호흡기계 자극을 일으킬 수 있음
- H336 졸음 또는 현기증을 일으킬 수 있음
- H340 유전적인 결함을 일으킬 수 있음
- H350 암을 일으킬 수 있음

H360FD 태아 또는 생식능력에 손상을 일으킬 수 있음

H372 장기간 또는 반복 노출되면 장기에 손상을 일으킴

환경 유해성

H400 수생생물에 매우 유독함

H410 장기적 영향에 의해 수생생물에게 매우 유독함

H411 장기적 영향에 의해 수생생물에게 유독함

H412 장기적 영향에 의해 수생생물에게 유해함

예방조치 문구

P201 사용 전 취급 설명서를 확보하십시오.

P210 열·스파크·화염·고열로부터 멀리하십시오 - 금연

P221 가연성 물질과 혼합되지 않도록 조치하십시오.

P260 분진·흙·가스·미스트·증기·스프레이를 흡입하지 마시오.

P261 분진·흙·가스·미스트·증기·스프레이의 흡입을 피하십시오.

P264 취급 후에는 취급 부위를 철저히 씻으십시오.

P273 환경으로 배출하지 마시오.

P280 보호장갑·보호의·보안경·안면보호구를 착용하십시오.

P301 + P310 + P331 삼켰다면 즉시 의료기관(의사)의 진찰을 받으십시오. 토하게 하지 마시오.

P301 + P312 + P330 삼켰다면 불편함을 느끼면 의료기관(의사)의 진찰을 받으십시오. 입을 씻어내십시오.

P301 + P330 + P331 삼켰다면 입을 씻어내십시오. 토하게 하지 마시오.

P302 + P352 피부에 묻으면 다량의 비누와 물로 씻으십시오.

P302 + P352 + P312 피부에 묻으면 다량의 비누와 물로 씻으십시오. 불편함을 느끼면 의료기관(의사)의 진찰을 받으십시오.

P303 + P361 + P353 피부(또는 머리카락)에 묻으면 오염된 모든 의복은 즉시 벗으십시오. 피부를 물로 씻으십시오/샤워하십시오.

P304 + P340 흡입하면 신선한 공기가 있는 곳으로 옮기고 호흡하기 쉬운 자세로 안정을 취하십시오.

P304 + P340 + P310 흡입하면 신선한 공기가 있는 곳으로 옮기고 호흡하기 쉬운 자세로 안정을 취하십시오. 즉시 의료기관(의사)의 진찰을 받으십시오.

P304 + P340 + P312 흡입하면 신선한 공기가 있는 곳으로 옮기고 호흡하기 쉬운 자세로 안정을 취하십시오. 불편함을 느끼면 의료기관(의사)의 진찰을 받으십시오.

P305 + P351 + P338 눈에 묻으면 몇 분간 물로 조심해서 씻으십시오. 가능하면 콘택트렌즈를 제거하십시오. 계속 씻으십시오.

P305 + P351 + P338 + P310 눈에 묻으면 몇 분간 물로 조심해서 씻으십시오. 가능하면 콘택트렌즈를 제거하십시오. 계속 씻으십시오. 즉시 의료기관(의사)의 진찰을 받으십시오.

P308 + P310 노출되거나 노출이 우려되면 즉시 의료기관(의사)의 진찰을 받으십시오.

P314 불편함을 느끼면 의학적인 조치·조언을 구하십시오.

P337 + P313 눈에 자극이 지속되면 의학적인 조치·조언을 구하십시오.

P370 + P378 화재 시 불을 끄기 위해 마른 모래, 마른 시약 혹은 알코올 내성이 있는 폼을 사용하십시오.

P403 + P233 용기는 환기가 잘 되는 곳에 단단히 밀폐하여 저장하십시오.

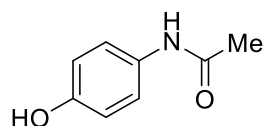
P403 + P235 환기가 잘 되는 곳에 보관하고 저온으로 유지하십시오.

위험 및 안전 문구

R 51/53 수중 생물에 유독함. 수중 생태계에 장기적 악효과를 줄 수 있음.

S 61 환경으로의 배출을 피하십시오. 특별 지침/물질안전보건자료를 참조하십시오.

문제 P1. 고분자 하이드로젤의 약물전달



paracetamol 의 화학구조.



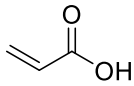
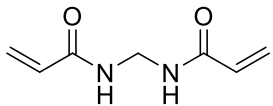
최근 제약분야의 연구는 약물의 부작용을 줄이기 위해 가능한 투여량을 최소화 하고 지속력이 길며 삶의 질을 높이는 방향으로 진행되고 있다. “투여제어시스템(Controlled release systems)”은 이러한 목표에 잘 부합합니다. 이러한 시스템은 막이나 매트릭스 형태로 구현된다. 하이드로젤(역자주: 젤리 같은 친수성을 띤 준고체) 필름이나 알약에서 제어된 전달은 약물이 인체에 더 효과적으로 흡수되게 할 수 있다.

Paracetamol 은 해열진통의 유효성분으로 중증의 통증과 열에 사용되는 일반적인 약물의 일종이다.

이 문제를 통해 고분자 하이드로젤 시스템에서 유효성분인 paracetamol 이 제어된 전달을 보이는 것을 알아보도록 하자.

시약

Substance	Name	State	GHS Hazard Statements
	Paracetamol	Solid	H302, H315, H317, H319, P280, P301 + P312

			+ P330, P305 + P351 + P338
Phosphate buffered-saline (PBS)	Phosphate buffered-saline (PBS) solution (pH: 7.4)	Solution	H319, P305 + P351 + P338
	Acrylic acid	Liquid	H226-H302 + H312 + H332-H314-H335-H400, P210, P261, P273, P280, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338
	<i>N,N'</i> -Methylenebisacrylamide	Solid	H302, P301 + P312 + P330
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Ammonium persulfate	Solid	H272, H302, H315, H317, H319, H334, H335, P210, P280, P301 + P312 + P330, P302 + P352, P305 + P351 + P338
Distilled water	Deionized water	Liquid	Not Hazardous

초자 및 장비

- 1 비커, 100 mL
- 1 눈금실린더, 100 mL
- 1 부피 피펫, 5 mL
- 1 부피 플라스크와 마개, 250 mL
- 5 부피 플라스크와 마개, 10 mL
- 1 피펫 별브
- 1 약수저 (작은것)
- 6 시험과과 플라스틱 마개
- 1 무게측정용 접시
- 1 페트리 디쉬
- 1 유리막대
- 1 세척병

- 1 핫플레이트
- 1 초시계
- 15 일회용 플라스틱 피펫, 3 mL
- 2 모눈종이
- 1 자
- 1 유리마킹용 네임펜
- 1 분광기(Photometer)
- 2 UV-vis quartz (or quality plastic, <200 nm) absorption cuvettes
- 1 저울
- 1 자석젓개
- 1 마커
- 1 온도계
- 1 소용돌이 혼합기(Vortex)
- 1 열건(Hot air gun)
- 바이알들
- 수조(water bath)
- 주사기
- 플라스틱 빨대

pH: 7.4 PBS 제조: 250 mL 플라스크에 150 mL 증류수를 넣는다. NaCl 1.6 g, KCl 0.4 g, Na₂HPO₄ 288 mg, NaH₂PO₄ 48 mg 을 첨가한다. (역자주: 최대한 잘 녹인다) 250 mL 플라스크 표선까지 물을 채우고 흔들어서 잘 섞고 녹인다. (역자주: 역자는 녹이고 표선까지 물을 채우는 것을 추천함)

하이드로젤(Hydrogel)의 제조

1. AA monomer (5 mL, 72.9 mmol), 크로스링커인 MBAA (0.026 g, 0.17 mmol), paracetamol (known amount), 개시제인 APS (0.1 g, 0.44 mmol)을 저울로 측정해 바이알 (20 mL)에 넣고 증류수를 첨가한다 (5.0 mL).
2. 소용돌이 혼합기로 돌돌돌~ 돌려서 혼합물들이 잘 섞이도록 섞어준다.
3. 주사기를 이용하여 혼합물을 피펫들에 채운다. (열건으로 종이 피펫의 바닥 입구는 사전에 막을 것. 역자주: 플라스틱 피펫을 종이피펫으로 오타를 낸 것으로 보임)
4. 60 °C 수조에 혼합물이 들어간 피펫들을 넣어서 중합되게 한다.
5. 종이 피펫들에서 중합된 젤을 분리한 후 똑같은 조각으로 나눈다.(역자주: divide 하라는데 아마도 피펫하나당 한 개씩으로 보인다. 다만 이걸 비커에 넣어서 용액에 잠기게 할 것이니 실험 전에 part B 의 실험과정을 읽어보라)

Part A. 검정곡선의 도식

표 1 에 주어진 paracetamol 표준용액을 만들자. After reading the 각 용액에서 UV-Vis 분광광도계를 이용해 흡광도 (A)값을 측정하여 표 1 을 완성하자.

표 1. paracetamol 표준용액의 데이터.

$C_{\text{paracetamol}}$ (mg/L)	Absorbance at 243 nm
2	
4	
6	
8	
10	

실험과정

1. 모눈종이 페이지를 펼치자.
2. 표준 paracetamol 농도를 x 축에 이때 관찰된 흡광도를 y 축에 표시하라. 축들에 단위를 써라.
3. 점들을 이은 직선을 그리고 검정곡선의 수식을 그려라.(역자주: 추천할만한 방법은 아님. 최소자승법을 해보길 권장한다) 농도와 흡광도의 관계가 선형이 아니라면 선형이 될때까지 실험을 반복하길 권한다.
4. 검정곡선의 수식을 적어라.

Part B. 고분자성 하이드로젤 시스템에서 Paracetamol 의 방출**실험과정**

1. 핫플레이트를 켜고 250 mL 비커를 올린다. Add PBS 용액 100 mL 를 비커에 첨가하고 온도계를 이용해 37 °C 로 용액의 온도를 맞춘다.
2. 250 rpm 으로 용액을 젓는다.
3. 비커에 하이드로젤 시료를 넣는다. 유리막대를 이용해 하이드로젤이 용액에 잡기게 한다.
4. 0, 10, 20, 30, 40, 50 분이 되었을 때, 비커의 용액 중 2 mL 를 각각 다른 시험관에 옮겨라. 플라스틱 마개로 뚜껑을 덮고 PBS 용액 2 mL 를 각각에 첨가하라.
5. 243 nm 에서 모든 시료의 흡광도를 측정하라. PBS 용액을 블랭크(blank)로 사용하라.
6. 표 2 를 완성하라.

표 2. 하이드로젤 시스템에서 paracetamol 의 시간에 따른 방출량 데이터.

Time (min)	Absorbance (A)
0	
10	
20	
30	
40	
50	

계산과 분석

하이드로젤 시스템에서 paracetamol 의 방출 양상을 조사해보자. 표 2 의 흡광도와 검정곡선을 이용하라.

P1.1. 누적 약물 방출량(cumulative drug release)을 아래 수식을 이용하여 구하라.

$$\text{Cumulative drug release ratio} = \frac{v_1 \times c_i + v_2 \sum_{i=1}^m (c_{i-1})}{m} \times 100\%$$

v_1 : PBS 용액의 총 부피 (100 mL),

c_i : 방출 미디엄(역자주: 용액)에서의 농도(concentration in the release medium),

v_2 : 측정된 시료의 부피 (2 mL),

m : 하이드로젤의 paracetamol 의 질량.

표 3. Experimental data.

Time (min)	Paracetamol concentration	Cumulative drug release (%)
0		
10		
20		
30		
40		
50		

P1.2. 새로운 모눈종이에 방출시간 ($t=0, 10, 20, 30, 40, 50$ min)을 x 축에 누적 약물 방출값들을 y 축에 그려라. 점들을 이어서 직선을 그어라.

P1.3. 표 3 을 이용해 하이드로젤에서 paracetamol 20% 가 방출되는데 필요한 시간을 분단위로 계산하라.

문제 P2. Oltu Stone (Black Amber) 시료의 총 탄소양 측정

아나톨리아 북부의 에르주름(Erzurum)은 고도 1900 m 에 위치해 터키의 꼭대기로 불린다. 에르주름에는 특이한 검은색 돌 (Oltu stone, black amber)이 있는데 18세기부터 보석 및 기념품 용도로 조각되어졌다. 반지, 귀걸이, 목걸이, 팔찌, 넥타이핀, 담배파이프, 담배갑, 염주등이 Oltu stone 으로 만들어져 1561년에 세워진 타산(Rustem Pasha Caravanserai) 바자르에서 팔리고 있다.



Oltu stone 는 약 600 개의 채석장에서 생산된다. 지층은 약 80 cm 두께로 지각변동으로 형성되었고 화석화된 나무들도 포함되어 있다. Oltu stone 은 채굴되었을 때는 무르지만 공기중에 노출되면 딱딱해진다. 보통은 검은색이지만 검은 갈색(dark brown), 회색, 녹색등을 띄기도 한다. Oltu stone 은 흑연과 같은 카본블랙의 성질을 가져서 전기 및 전자산업에서 중요하다. Oltu stone 은 원소상태의 탄소(역자주: 순수한 탄소)를 다량 함유하고 있다.

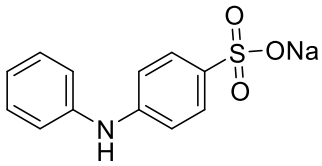
이 실험에서 Oltu stone시료의 탄소의 양을 dichromate를 이용한 역적정을 통해 측정할 것이다. 시료의 원소상태 탄소는 먼저 dichromate와 반응시켜 $\text{CO}_2(\text{g})$ 로 산화시킨 후, 과량의 dichromate를 표준 황산 철(II)용액을 이용하여 역적정한다.

Note: 이 시험은 Oltu stone대신 탄소가 많은 석탄 혹은 연필심을 이용해서 실험해도 된다.

주의: Potassium dichromate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)는 매우 강한 산화제이고 부식성이 크다. 다른 물질과 접촉하면 불이 날 수 있다. 꼭, 기필코, 반드시 보안경과 실험복, 장갑을 착용하고

폼후드에서 실험하라. 실험 후에 폐시약 및 폐용액은 반드시 조교가 지정한 폐수용기에 버려라.

시약

Substance	Name	State	GHS Hazard Statement
$K_2Cr_2O_7$	Potassium dichromate	Solid	H340, H350, H360FD, H272, H301, H312, H314, H317, H330, H334, H335, H372, H410, P201, P221, P273, P280, P301 + P330 + P331, P302 + P352, P304 + P340, P305 + P351 + P338, P308 + P310
H_2SO_4	Sulfuric acid	Liquid	H290, H314, P280, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338 + P310
H_3PO_4	Phosphoric acid	Liquid	H290, H302, H314, P260, P280, P301 + P312 + P330, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338 + P310
$FeSO_4$	Iron(II) sulfate	Solid	H302, H315, H319; P302 + P352, P305 + P351 + P338, P301 + P312 + P330
	Diphenylamine sodium sulfonate	Solid	H315, H319, H335

초자와 기구

- 2 부피 플라스크 (마개), 1000 mL
- 1 부피 플라스크 (마개), 250 mL
- 2 부피 플라스크 (마개), 100 mL
- 1 부피 플라스크 (마개), 10 mL
- 1 눈금 실린더, 100 mL
- 1 눈금 실린더, 50 mL
- 1 삼각 플라스크, 250 mL
- 1 뷰렛, 50 mL
- 1 이구 플라스크(two-necked digestion flask)
- 1 무게측정 디시

- 1 약수저
- 1 옮김용 깔때기
- 1 뷰렛 클램프와 실험용 스탠드
- 1 저울 (0.1 mg)
- 1 핫플레이트
- 1 자석젓개
- 1 아이스 배스 or 수조(water-bath)
- 1 온도계
- 1 스톱워치
- 비커들 (옮겨담기용)
- 스탠드집게와 클램프(Bossheads and clamps)
- 물-얼음 배스
- 파스퇴르 피펫들

반응물과 표준용액들

Potassium dichromate 용액: 약 140 °C에서 1시간동안 말린 Potassium dichromate (8.825 g)을 100 mL 플라스크에 넣고, 약 90 mL 증류수로 녹인 후 표선까지 증류수를 가해 0.3 M $K_2Cr_2O_7$ 을 만든다.

인산-황산 용액: 진한 황산 1.5 mL를 10 mL 플라스크에 담긴 증류수 5 mL를 스팀링(저어주면서, stirring) 하면서 천천히 첨가한다. 85% 인산 1.5 mL를 이 플라스크에 첨가하고, 상온으로 식힌 후, 증류수로 정확한 부피가 되게 희석한다. Note: 발열반응인 산 첨가 과정을 매우 주의깊게 실행하라.

황산 철 (II) 표준 용액: 100 mL 플라스크에 황산 철 (II) (3.038 g)을 넣고 약 80 mL의 증류수로 녹여라. 이 용액을 저어주면서 진한 황산 2 mL를 천천히 넣어라. 용액을 상온으로 식히고 증류수로 정확한 부피가 되게 희석하라. (0.2 M $FeSO_4$).

Diphenylamine sodium sulfonate 지시약 용액: 20 mg의 4-diphenylamine sodium sulfonate를 10 mL 플라스크에 넣고 진한 황산으로 녹인다.

실험과정

1. 약 10 mg의 Oltu stone시료를 저울로 측정해 정확한 질량을 기록하라.
2. Oltu stone시료를 이구플라스크에 넣고 핫플레이트 올려라. 폼후드에서 5 mL의 0.3 M $K_2Cr_2O_7$ 을 넣어라.
3. 물-얼음 배스로 플라스크를 식히면서 진한 황산 20 mL를 천천히 첨가한다. 자석젓개를 넣고 200 rpm으로 저어준다.

4. 마개에 온도계를 삽입하고 온도가 160 °C 가 되도록 빠르게 가열한다.
5. 10분간 160 ± 2 °C정도로 온도를 유지한다.
6. 250 mL 삼각플라스크로 용액을 옮기고 수돗물로 상온으로 식혀라.
7. 인산/황산혼합용액 8 방울과 4-diphenylamine sodium sulfonate 지시약 4 방울을 용액에 첨가하라.
8. 0.2 M 표준 FeSO₄용액을 뷰렛에 채운다.
9. 과량의 K₂Cr₂O₇를 0.2 M FeSO₄용액으로 적정한다. 보라색(violet)에서 뿌연 회색(dirty gray)의 종말점이 되고 최종적으로 녹색으로 변하게 된다.
10. Oltu stone 시료로 필요하다면 1-9의 과정을 반복하라.
11. 블랭크시료(역자주: 시료를 넣지 않고 다른 시약은 동일하게 처리한 시료)를 이용하여 동일한 실험을 수행하라.

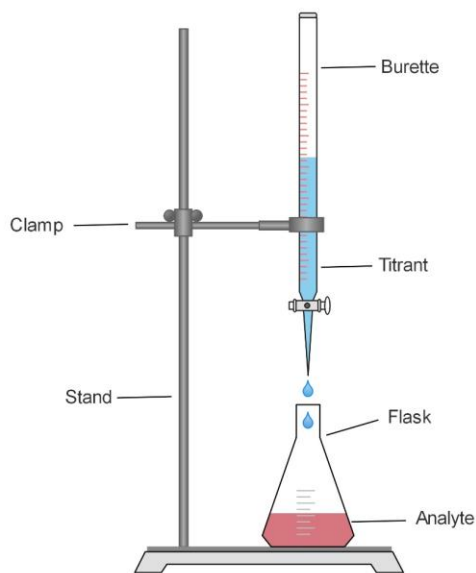


그림 P2-1. 적정실험의 셋업

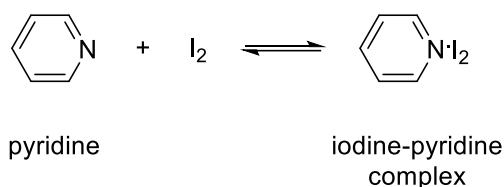
계산과 분석

- P2.1. 이 실험에서 일어난 균형잡힌 화학반응식을 적어라.

문제 P3. 착물 형성평형상수의 분광학적 측정

P2.2. Oltu stone시료의 총탄소양을 질량 %단위로 계산하라.

이 실험에서는 I₂ 와 피리딘(pyridine, 이하 pyr)사이 에 착화합물을 형성하고 이 착화합물의 평형상수 K 를 분광학적으로 측정할 것이다. I₂와 I₂pyr 착화합물은 전자기파의 가시광선영역을 흡수할 수 있지만 무색의 pyr은 이 영역에서 흡수하지 않는다. 전체 아이오딘 농도는 일정하고 pyr농도를 변화시켰을 때 분광학적 변화를 분석하여 착화합물 형성의 K 값을 측정한다.



주의: 분광학적 측정을 제외한 모든 과정은 품후드에서 진행할 것. 실험을 마친 후에는 폐용액 및 화학물질들을 지정된 폐수통에 버려라.

시약

Substance	Name	State	GHS Hazard Statement
C ₅ H ₅ N	Pyridine	Liquid	H225, H302 + H312 + H332, H315, H319; P210, P280, P301 + P312 + P330, P302 + P352 + P312, P304 + P340 + P312, P305 + P351 + P338
C ₆ H ₁₂	Cyclohexane	Liquid	H225, H304, H315, H336, H410, P210, P273, P301 + P310 + P331, P302 + P352
I ₂	Iodine	Solid	H312 + H332, H315, H319, H335, H372, H400, P273, P280, P302 + P352 + P312, P304 + P340 + P312, P305 + P351 + P338, P314

초자 및 실험장비

- 분광광도계(Spectrophotometer)
- 2 UV-vis glass, quartz or plastic absorption cuvettes
- 1 부피 플라스크(마개), 50 mL

- 6 부피 플라스크(마개), 25 mL
- 1 피펫, 1 mL
- 1 피펫, 10 mL
- 1 피펫 밸브

시약 및 표준 용액

1. 사이클로헥세인(cyclohexane)을 용매로 제조한 0.050 M pyr (학생마다 50 mL, 농도가 정확히 알려져야 함).
2. 사이클로헥세인 용매에 제조한 0.010 M I₂ (학생마다 25 mL, 농도가 정확히 알려져야 함).

실험과정

1. 저장 용액(stock solution)을 아래 표의 부피에 맞게 F-0, F-1, F-2, F-3, F-4, F-5로 표기된 총 6개의 25-mL 부피 플라스크에 파이펫을 이용해 옮긴다. 사이클로헥산을 표시선까지 채우고 잘 섞어준다.

플라스크	pyr stock solution의	I ₂ stock solution의
	부피/mL	부피/mL
F-0	0.0	1.0
F-1	1.0	1.0
F-2	2.0	1.0
F-3	3.0	1.0
F-4	4.0	1.0
F-5	5.0	1.0

2. 두 개의 유리 흡광셀에 용매(solvent)를 채우고 분광광도계의 시료와 표준(reference cell)에 넣고 (역자주: : Double beam type spectrophotometer를 기준으로 한 것으로 보임) 350 에서 800 nm를 스캔하여 바탕(baseline) 혹은 배경신호를 잡는다.

3. 이 배경신호를 이용해 시료의 스펙트럼을 측정하라.

4. 각 시료의 스펙트럼에서 배경신호의 흡광도를 빼주어 스펙트럼에서 최대 흡광도를 보이는 두 개의 피크의 파장에서의 흡광도 값을 기록하라.

착화합물의 형성반응으로,

$$K = \frac{[I_2 \cdot pyr]}{[I_2][pyr]}$$

동일한 I_2 농도에서 pyr의 농도만 커지는 일련의 실험을 생각해 보자. I_2 의 전체 농도(I_2 및 $I_2 \cdot pyr$ 형태)를 $I_{2(0)}$ 라고 하면,

$$[I_2] = [I_{2(0)}] - [I_2 \cdot pyr]$$

K는 다음과 같이 수식으로 쓸 수 있다:

$$\frac{[I_2 \cdot pyr]}{[pyr]} = K[I_2]$$

$$\frac{[I_2 \cdot pyr]}{[pyr]} = K([I_{2(0)}] - [I_2 \cdot pyr])$$

마지막 수식은, $\frac{[I_2 \cdot pyr]}{[pyr]}$ vs. $[I_2 \cdot pyr]$ 의 그래프의 기울기가 $-K$ 임을 보여준다.

$[I_2 \cdot pyr]$ 을 알고 있다면, 질량균형식에서 $[pyr]$ 도 알 수 있다.

$$pyr_0 = [total\ pyr] = [I_2 \cdot pyr] + [pyr]$$

흡광도 값을 이용해 $[I_2 \cdot pyr]$ 을 구한다. I_2 와 $I_2 \cdot pyr$ 은 파장 λ 에서 특정한 흡광을 하지만 pyr은 흡광을 하지 않는다. 광경로 1 cm를 가정하면 Beer's law을 간단하게 만들 수 있다.. 모든 파장에서 흡광도는 I_2 와 $I_2 \cdot pyr$ 의 흡광도의 합이다.

$$A = \varepsilon_{I_2 \cdot pyr}[I_2 \cdot pyr] + \varepsilon_{I_2}[I_2]$$

$[I_2] = [I_{2(0)}] - [I_2 \cdot pyr]$ 로 치환하면,

$$A = \varepsilon_{I_2 \cdot pyr}[I_2 \cdot pyr] + \varepsilon_{I_2}[I_{2(0)}] - \varepsilon_{I_2}[I_2 \cdot pyr]$$

마지막 수식에서, $\varepsilon_{I_2}[I_{2(0)}]$ 는 pyr이 전혀 첨가하기 전의 초기 흡광도 A_0 이다. 따라서,

$$A = [I_2 \cdot pyr](\varepsilon_{I_2 \cdot pyr} - \varepsilon_{I_2}) + A_0 \quad \text{이고} \quad [I_2 \cdot pyr] = \frac{\Delta A}{\Delta \varepsilon}$$

$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{I_2.pyr} - \varepsilon_{I_2}$ 이고 $\Delta A = A - A_0$ 는 pyr을 첨가한 각각의 용액의 흡광도 빼기 초기 흡광도이다.

$[I_2.pyr]$ 를 $A = \frac{\Delta A}{\Delta\varepsilon}(\varepsilon_{I_2.pyr} - \varepsilon_{I_2}) + A_0$ 로 치환해 정리하면 $\frac{[I_2.pyr]}{[pyr]} = K([I_{2(0)}] - [I_2.pyr])$ 이고 아래와 같이 유도할 수 있다:

$$\frac{\Delta A}{[pyr]} = K\Delta\varepsilon[I_{2(0)}] - K\Delta A$$

이 수식은 *Scatchard equation*으로 알려져 있다.

계산 및 분석

P3.1. $\frac{\Delta A}{[free\ pyr]}$ vs. ΔA (*Scatchard plot*)을 그려라.

P3.2. 기울기에서 이 착물형성반응의 K값을 구하라.

P3.3. 절편에서 $\Delta\varepsilon$ 값을 구하라.

P3.4. I_2 의 흡광밴드에서 ε_{I_2} 값을 구하라.

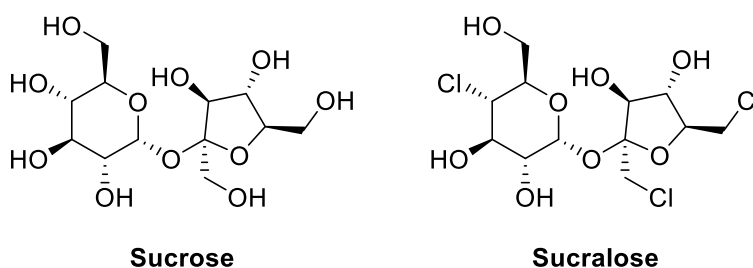
P3.5. $\varepsilon_{I_2.pyr}$ 값을 구하라.

P3.6. 이 실험에 등흡수점(isosbestic point)가 있는지 관찰하라.

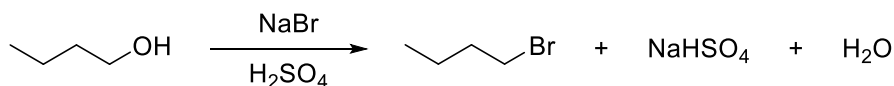
P3.7. 만약 있다면 왜 등흡수점이 있는지 설명하라.

문제 P4. 1-브로모뷰테인

친핵성 치환 반응은 유기 작용기 전환 중에서 가장 기본적인 반응들이다. 이 반응들에서, 전기음성인 원자 혹은 전자를 끄는 작용기가 다른 원자나 작용기로 치환된다. 탄수화물 화학에서 매우 중요한 역할을 하기 때문에 히드록시기의 치환에는 특별한 관심이 쏠린다. 예를 들어, 많은 탄수화물들이 단 맛이 나기 때문에 수크로스(sucrose)는 우리의 일상 생활에서 자주 쓰인다. 우리가 수크로스를 소비할 때, 초과분의 칼로리는 우리 몸에 지방으로 저장된다. 과도한 수크로스 소비로 인한 지방의 축적을 막기 위해서, 수크로스는 치환 반응을 통해 합성 감미료인 수크랄로스(sucralose)로 전환될 수 있다. 한편으로는, 수크랄로스는 다이어트 친화적으로 알려져 있고 수크로스보다 훨씬 더 달다.



우리 일상 생활에서 치환 반응의 영향력을 고려하여, 이 문제에서는, 1-뷰탄올에서 시작해서 S_N2 반응을 통해 1-브로모뷰테인을 합성한다. 여러 경로 중에서, 브로민화 소듐 수용액과 과량의 황산을 쓰는 방법이 선호된다.



시약

물질	이름	상	GHS 유해성 표시
C ₄ H ₉ OH	1-뷰탄올	액체	H226, H302, H315, H318, H335, H336, P210, P280, P301 + P312 + P330, P302 + P352, P305 + P351 + P338 + P310
H ₂ SO ₄	황산	수용액	H290, H314, P280, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338 + P310

NaBr	브로민화 소듐	고체	유해성 없음
NaOH	수산화 소듐	수용액	H290, H314, P280, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338 + P310
CaCl ₂	염화 칼슘	고체	H319, P264, P280, P305 + P351 + P338, P337 + P313

초자 및 기구

- 눈금 실린더 1 개, 10 mL
- 눈금 실린더 1 개, 50 mL
- 무게 다는 접시 1 개
- 저울 1 개 (0.01 g)
- 시약 주걱 1 개
- 실험실 스탠드 2 개
- 온도계 1 개
- 자석 젓개 1 개
- 클램프 홀더와 클램프
- 냉각기 1 개
- 환류 냉각기 1 개
- 둥근 바닥 플라스크 1 개, 100 mL
- 적하 깔때기 (Dropping funnel) 1 개
- 증류 헤드 1 개
- 증류 어댑터 1 개
- 삼각 플라스크 1 개, 50 mL
- 분별 깔때기 1 개, 100 mL
- 얼음물 수조

실험 방법

1. 브로민화 소듐 13.3 g, 물 15 mL, 1-부탄올 10 mL 를 100 mL 짜리 둥근 바닥 플라스크에 넣어라.
2. 혼합물을 얼음물 수조에서 식혀라.
3. 반응 혼합물을 젓고 식히면서 진한 황산 11.5 mL 를 천천히 첨가하라. (주의: 진한 황산을 다룰 때 조심하시오.)

4. 플라스크를 가열판 위에 **놓고**, 클램프로 안전하게 잡고, 짧은 환류 냉각기를 연결하라. 혼합물을 끓는점까지 가열하라. 활발하고 안정적으로 환류되도록 열을 조절하라.

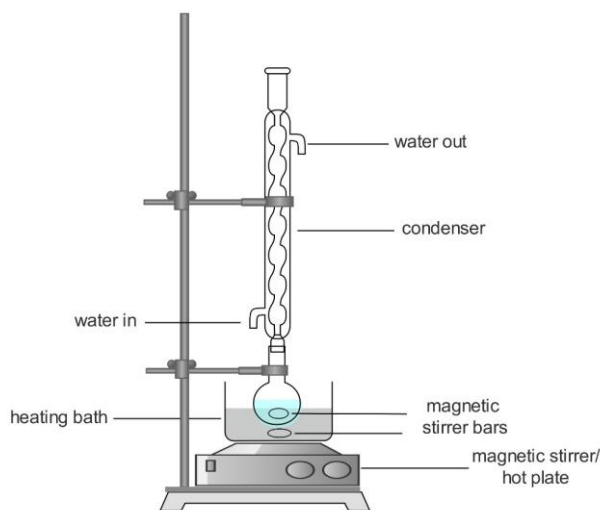


그림 P4-1. 환류 도구

5. 45 분간 **환류시키고**, 가열판을 치우고, 냉각기에서 액체가 내려오게 몇 분 동안 내버려두라.
6. 냉각기를 **제거하고**, 플라스크에 증류 헤드를 장착하고, 증류 어댑터를 통해 50 mL 삼각 플라스크로 간단한 증류를 하도록 냉각기를 설치하라. 초자의 연결 부위를 단단히 고정하라.

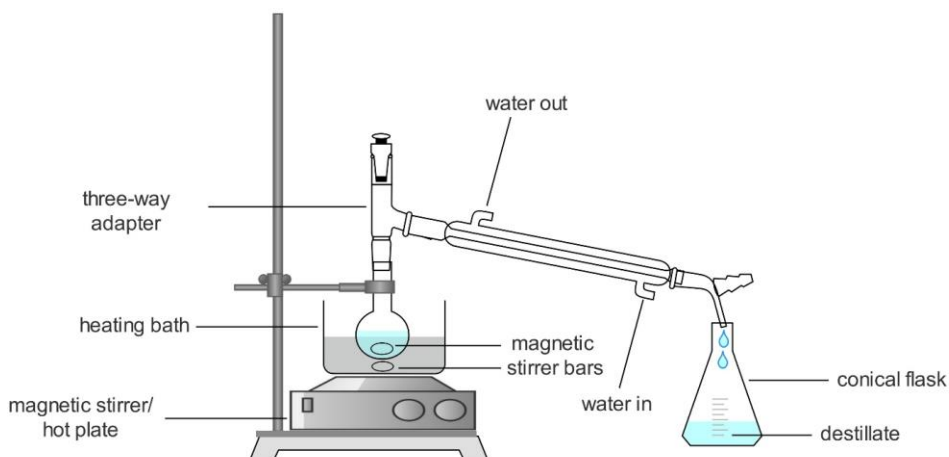


그림 P4-2. 증류 도구

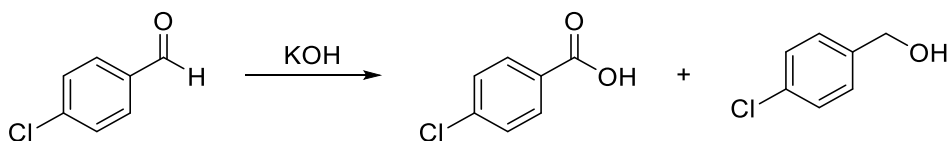
7. 맑은 물방울이 나타날 때까지 혼합물을 증류하라.
8. 증류액을 분별 깔때기에 따르고, 약 10 mL 의 물을 넣고 흔들고, 아래 층에서 1-브로모뷰테인이 생기는 것을 주목하라. 아황산 수소 소듐을 조금 넣고 분별 깔때기를 다시 흔들어서 이 층의 분홍색을 없앨 수 있다. (분별 깔때기 사용과 추출 과정에 대한 자세한 설명은 P5.5 를 보시오.)
9. 1-브로모뷰테인이 있는 아래 층을 깨끗한 플라스크에 담고, 분별 깔때기를 세척하고 말리고, 세척된 분별 깔때기에 1-브로모뷰테인을 다시 넣어라.
10. 미리 냉각시킨 진한 황산 10 mL 를 분별 깔때기에 첨가하고, 깔때기를 흔들고, 층이 분리될 때까지 5 분간 기다려라. (주의: 진한 황산을 다룰 때 주의하시오.)
11. 층을 분리하라. 3 M 수산화 소듐 용액 10 mL 로 1-브로모뷰테인을 씻어서 남아 있는 산을 제거하라.
12. 맑아질 때까지 저으면서 무수 염화 칼슘 덩어리(약 1 g)을 첨가해서 탁한 1-브로모뷰테인을 건조하라.
13. 5 분 후에, 건조된 액체를 가라앉히거나 걸러서 25 mL 플라스크에 옮겨라.
14. 간단한 증류 장치를 사용해서 99-103 °C 에서 끓는 생성물을 증류해 모아라.

질문

- P4.1. 8 번 과정에서, 아황산 수소 소듐으로 유기층을 처리한다. 이유를 설명하라.
- P4.2. 반응에서 NaBr 과 H₂SO₄ 의 역할을 설명하라.
- P4.3. 강산 없이 이 반응이 가능한가?
- P4.4. CDCl₃ 에서 1-뷰탄올과 1-브로모뷰테인의 ¹H NMR 스펙트럼의 픽 개수와 다중도를 비교하라.
- P4.5. 이 반응에서 다른 부생성물을 기대할 수 있는가? 그것은 무엇인가?

문제 P5. 카니자로(Cannizzaro) 반응

알데하이드는 자연에 널리 퍼져 있다. 알데하이드의 대부분은 달콤한 냄새로 잘 알려져 있다. 예를 들어, 바닐라에는 독특한 냄새가 나는 바닐린(vanillin)이 존재한다. 알데하이드 작용기를 함유한 분자는 종종 기분 좋은 향기로 인해 향수에 사용된다. 벤즈알데하이드(Benzaldehyde)는 독특한 아몬드 향을 낸다. 1853년 Stanislaw Cannizzaro는 벤즈알데하이드를 염기로 처리하면 같은 몰량에 해당하는 벤조산과 벤질 알코올을 생성한다는 것을 발견했다. 이 실험에서 카니자로 반응(Cannizzaro reaction)을 통해 *p*-클로로벤즈알데하이드(chlorobenzaldehyde)로 *p*-클로로벤조산(*p*-chlorobenzoic acid)과 *p*-클로로벤질 알코올(*p*-chlorobenzyl alcohol)을 제조해야 한다.



카니자로 반응은 내부 산화/환원 반응이 일어나는 불균등화 반응(disproportionation reaction)이다. 알데하이드와 강한 염기의 반응은 알데하이드에 알파 수소 원자가 없는 경우에만 일어난다. 카니자로 반응의 메커니즘에는 강한 친핵체(nucleophile)가 존재하는 경우에만 일어나는 수소화 이온(H⁻)의 이동이 포함된다.

화학물질

물질	이름	상태	GHS 유해성 서술
ClC ₆ H ₅ CHO	<i>p</i> -클로로벤즈알데하이드 <i>p</i> -Chlorobenzaldehyde	고체	H302, H315, H317, H319, H411, P273, P280, P302 + P352, P305 + P351 + P338
KOH	수산화 포타슘 Potassium hydroxide	고체	H290, H302, H314, P260, P280, P301 + P312 + P330, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338 + P310

(C ₂ H ₅) ₂ O	다이에틸 에터 Diethyl ether	액체	H224, H302, H336, H412, P210, P273, P301 + P312 + P330, P403 + P233
HCl	염산 Hydrochloric acid	수용액	H290, H314, H335, P260, P280, P303 + P361 + P353, P304 + P340 + P310, P305 + P351 + P338 + P310
NaHSO ₃	중아황산 소듐 Sodium bisulfite	수용액	H302, P301 + P312 + P330
NaHCO ₃	중탄산 소듐 Sodium bicarbonate	수용액	유해 물질이 아니거나 규정 (EC) No. 1272/2008 에 의거한 혼합물
Na ₂ SO ₄	황산 소듐 Sodium sulfate	고체	유해하지 않음
C ₂ H ₅ OH	에탄올 Ethanol	액체	H225, H319, P210, P305 + P351 + P338
CH ₃ OH	메탄올 Methanol	액체	H225, H301 + H311 + H331, H370
CH ₂ Cl ₂	염화 메틸렌 Methylene chloride	액체	H315, H319, H336, H351
CH ₃ COCH ₃	아세톤 Acetone	액체	H225, H319, H336
	석유 에터 Petroleum ether	액체	H225, H304, H315, H336, H411

초자 및 장비

- 1 2 목 둥근 바닥 플라스크, 50 mL
- 1 자석 젓개
- 1 눈금 실린더, 50 mL
- 1 냉각기
- 1 분별 깔때기, 100 mL
- 1 부흐너 깔때기, 250 mL
- 1 부흐너 플라스크

- 1 거름 종이
- 2 삼각 플라스크
- 1 깔때기
- 1 TLC 전개 용기
- TLC 판
- 1 UV 램프
- 1 핫플레이트

실험과정

1. 50 mL 2 목 둥근 바닥 플라스크 안의 6 mL 에탄올에 2 g 의 p-클로로벤즈알데하이드를 자석 젓개로 교반하면서 녹인다.
2. 위 용액에 물 6 mL 를 첨가한 후 3.2 g 의 KOH 를 나누어 첨가한다.
3. 반응 플라스크 위에 냉각기를 장착하고 반응 혼합물을 60-70°C로 가열한다.

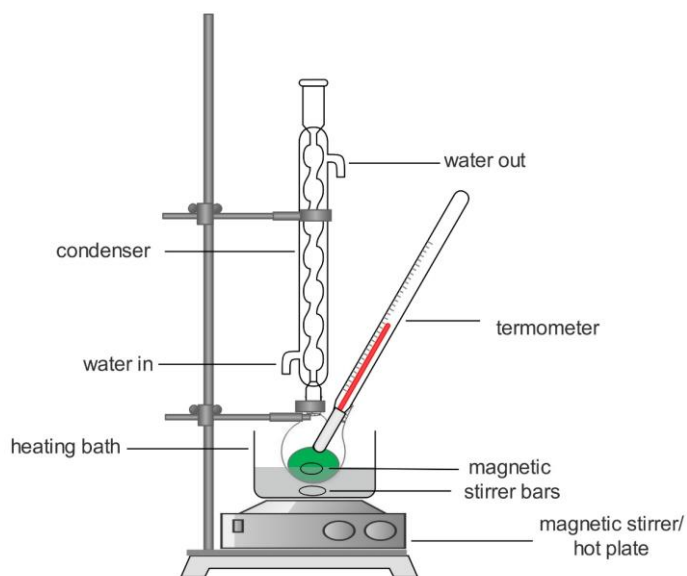


그림 P5-1. 2 목 둥근 바닥 플라스크를 이용한 반응 장치.

4. 45 분 후, 수조에서 플라스크를 제거하고, 반응 혼합물을 실온으로 식히며, 분별 깔때기로 옮겨서, 물 30 mL 를 첨가한다.

5. 7 mL 의 염화 메틸렌으로 3 회 추출한다. 추출 과정은 아래와 같다.

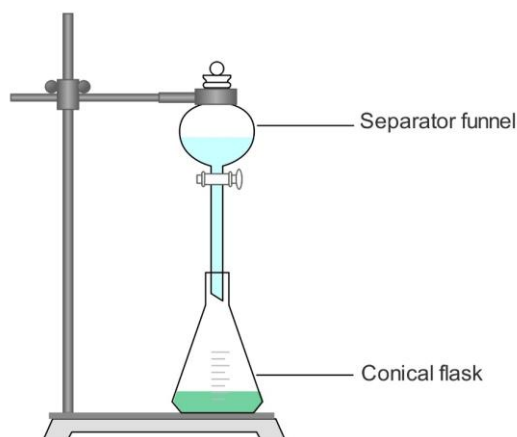


그림 P5-2. 추출 장치.

- 염화 메틸렌을 분별 깔때기에 넣기 전에 멈춤 꼭지(stopcock)를 확인하라.
- 추출할 충분한 공간을 확보하기 위해 분별 깔때기를 3/4 이하로 채워라.
- 염화 메틸렌과 물 사이에 성분들을 분배하기 위해 분별 깔때기를 흔들면 손의 열에 의해 염화 메틸렌이 휘발되어 압력이 증가할 수 있다.
- 한 손으로 깔때기의 마개를 잡아 고정시키고 다른 한 손으로 멈춤 꼭지를 잡는다. 깔때기가 뒤집힌 상태로 잠깐 동안 흔든 후 멈춤 꼭지를 조심스럽게 열어 압력을 제거한다. 압력을 제거하면서 이 과정을 필요한만큼 반복한다.
- 분배 평형이 끝났다고 판단되면 층이 분리되도록 놓아둔다.
- 전부 혹은 대부분의 *p*-클로로벤질 알코올은 아래의 염화 메틸렌 층으로 분배되는 반면, *p*-클로로벤조산 소듐과 무기염, 산 또는 염기들은 상부의 물층으로 이동한다.
- 아래의 염화 메틸렌 층을 빼내 염화 메틸렌과 물 층을 분리한다.
- 이 과정을 3 회 반복하고 유기 층을 삼각 플라스크에 담는다.
- 다른 삼각 플라스크에 물 층을 담는다.

6. 염기성 수용액을 산성이 될 때까지 진한 HCl 로 산성화시킨다 (용액의 산성도는 리트머스 종이로 검사할 수 있음). 이후 *p*-클로로벤조산이 백색 고체로 침전될 것이다.
7. 용액을 냉각시킨 후 부흐너 깔때기를 사용하여 진공 하에서 백색 고체를 여과한다.

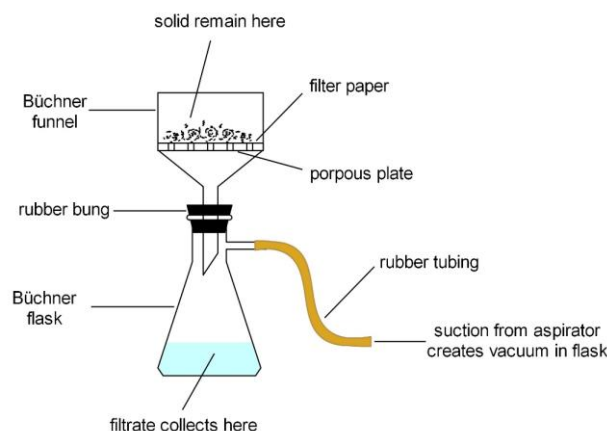


그림 P5-3. 부흐너 깔때기와 플라스크를 이용한 진공 여과.

8. 얻어진 *p*-클로로벤조산을 에탄올로 재결정한다. 공기중에서 건조 후, 생성물의 무게를 측정하고, 백분율로 수율을 계산한다. 에탄올로부터 *p*-클로로벤조산을 재결정하기 위해: *p*-클로로벤조산을 삼각 플라스크에 넣고 (절대 비커를 사용하지 마라) 결정을 덮을만큼 충분한 양의 에탄올을 첨가한 후 플라스크를 중탕으로 가열한다. 모든 용질이 녹을 때까지 끓은점을 유지하면서 에탄올을 서서히 가한다(에탄올로 실험할 때는 불 가까이 있지 않아야 한다). 고온 용액이 에탄올의 끓는점 바로 아래에서 *p*-클로로벤조산으로 포화 된 것이 확인되면, 용액을 실온으로 서서히 냉각시킨다. 천천히 냉각시키면 바로 재결정이 시작된다. 결정이 생성되지 않으면 시드 결정(seed crystal)을 첨가하거나 유리 막대로 삼각 플라스크 내부를 긁는다. 재결정이 완료되면 *p*-클로로벤조산 결정을 부흐너 깔때기와 부흐너 플라스크를 사용하여 여과하고 차가운(ice-cold) 에탄올로 세척한다.
9. 단계 5 에서 얻은 모든 유기상을 분별 깔때기에서 넣고 15 mL 의 40% 중아황산염(bisulfite) 용액을 첨가하여 흔든다. 이후 혼합물이 중성이 될 때까지 포화 중탄산 소듐으로 세척한다.

10. 유기상을 황산 소독으로 건조시킨 후, 거름 종이로 여과하고, 간단한 증류를 통해 용매를 제거하여 정제되지 않은 *p*-클로로벤질 알코올을 얻을 수 있다.

11. 아세톤/석유 에터(1:9) 혼합 용액으로 *p*-클로로벤질 알코올을 재결정한다.

12. CH₂Cl₂/MeOH (9/1) 혼합 용액을 전개액으로 사용하여 *p*-클로로벤조산, *p*-클로로벤질 알코올 및 출발 물질인 *p*-클로로벤즈알데하이드에 대한 TLC 분석을 수행하라. R_f 값을 보고하라. TLC 분석은 다음과 같이 수행할 수 있다.

- 파스퇴르 피펫을 사용하여 TLC 전개액(CH₂Cl₂/MeOH: 9/1, 약 1mL)을 TLC 전개 용기에 옮긴다.
- 핀셋을 이용하여 TLC 판을 넣고 용기 뚜껑을 덮은 다음 전개액이 판 위쪽 가장자리보다 약 0.5cm 아래 도달하도록 한다.
- 핀셋을 사용하여 TLC 판을 꺼내고, 전개액 이동선을 그린 후, 공기중에서 건조한다.
- 후드의 UV 램프 아래에 TLC 판을 놓는다. 연필로 가시화된 모든 점에 동그라미를 그리고 그림 P5-3 에 A, B 및 C 로 표기된 *p*-클로로벤즈알데하이드와 생성물의 R_f 값을 계산하라.

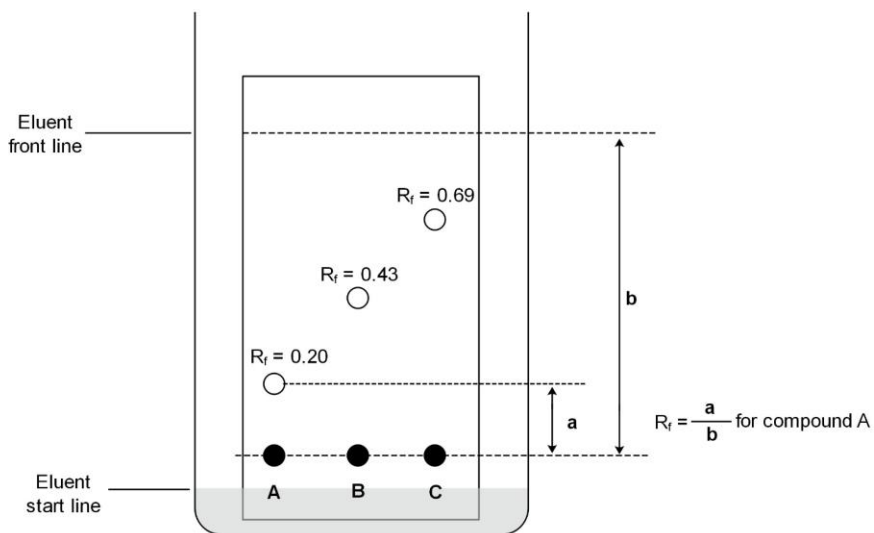


그림 P5-4. 시료 TLC 판과 대표적인 R_f 값.

13. 생성물의 녹는점을 측정하고 TLC 결과와 녹는점을 기준으로 순도를 결정하라.

질문

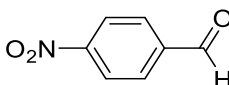
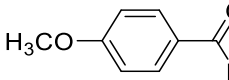
P5.1. 이 반응에서 알데하이드에 α -수소가 있다면 어떤 반응이 예상되는가?

P5.2. 이 반응에 부탄알(butanal)이나 피발알데하이드(pivalaldehyde)를 반응물로 사용했을 경우 예상되는 생성물을 써라.

P5.3. 이 반응에서 KOH 대신 사용할 수 있는 염기를 표기하라.

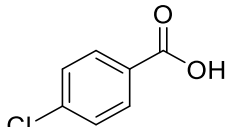
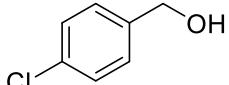
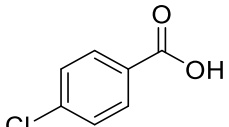
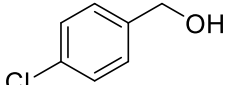
- K_2CO_3
 NaOH
 $NaHCO_3$
 Et_3N

P5.4. 초기 친핵성 공격이 속도 결정 단계인 경우 Cannizzaro 반응에서 다음 중 어떤 물질의 반응이 더 빠른가?

- 
 

P5.5. 이 반응의 중간체 상태는 무엇인가?

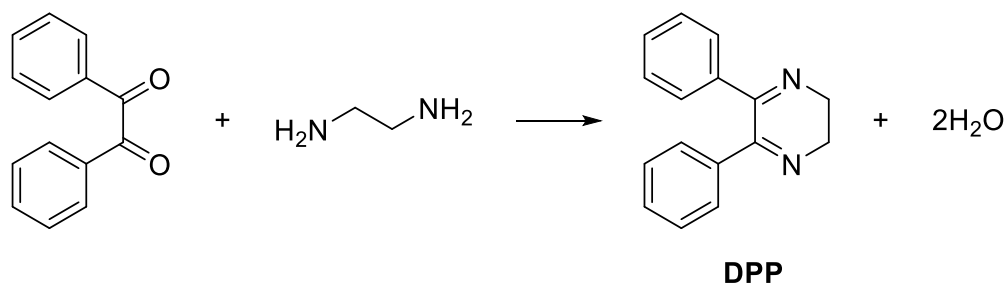
P5.6. 이 반응의 산화 및 환원 생성물을 표기하라.

산화 생성물		환원 생성물	
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
			

문제 P6. 2,3-다이하이드로-5,6-다이페닐피라진

이민(imine)은 탄소-질소 이중 결합을 포함하는 작용기 또는 화합물을 뜻한다. 일부 이민 화합물은 때때로 시프 염기(Schiff bases)로 간주될 수 있다. 이민은 항균제, 항바이러스제 및 항암제 개발을 포함하여 광범위한 분야에서 유용성을 찾을 수 있다. 또한 이민은 효소 반응에서 일반적인 중간체이며 배위 화학에서 리간드로 사용된다. 더 나아가 캡슐화 및 기능화된 자성 나노입자 생산과 같은 수처리를 위한 나노 기술에 사용된다.

이 실험에서 벤질 (benzil)과 에틸렌다이아민을 출발물질로한 이민 형성 반응을 통해 2,3-다이하이드로-5,6-다이페닐피라진(2,3-dihydro-5,6-diphenylpyrazine, DPP)을 합성해야 한다.



화학물질

물질	이름	상태	GHS 유해성 서술
C ₁₄ H ₁₀ O ₂	벤질 Benzil	고체	H315, H319, P302 + P352, P305 + P351 + P338
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	에틸렌다이아민 Ethylenediamine	액체	H226, H302 + H332, H311, H314, H317, H334, H412, P210, P273, P280, P301 + P330 + P331, P302 + P352, P304 + P340, P305 + P351 + P338, P308 + P310
C ₂ H ₅ OH	에탄올 Ethanol	액체	H225, H319, P210, P305 + P351 + P338

초자 및 장치

- 1 둥근 바닥 플라스크, 250 mL
- 1 교반용 자석바
- 1 피펫, 10 mL
- 1 환류 냉각기
- 1 비커, 100 mL
- 1 결정 접시, 500 mL
- 1 부흐너 깔때기
- 1 부흐너 플라스크
- 1 거름 종이
- 1 TLC 전개 용기
- 1 TLC 판
- 1 UV 램프
- 1 핫플레이트 기능을 갖춘 자석 교반기
- 1 얼음물 수조

실험과정

1. 250 mL 둥근 바닥 플라스크에서 30 mL 의 에탄올 (95 %)에 10 g 의 벤질을 넣고 가열하여 **녹인다**. 4.5 mL 의 68% 에틸렌다이아민(또는 농도가 다를 경우 동일한 양의 에틸렌다이아민)을 **첨가한다**.
2. 교반하면서, 수조에서 환류 냉각기를 사용해 혼합물을 45 분 동안 **가열한다**(환류 냉각기는 그림 P4.1 참조).
3. 플라스크에 결정이 형성되지 않은 경우, 즉시 뜨거운 과포화 용액을 100 또는 150 mL 비커로 **옮겨라**. 이렇게 하여 플라스크 안의 결정을 제거하는 어려움을 피할 수 있다.
4. 용액을 비커에 부을 때 종종 결정화가 일어나고, 알코올이 끓기 충분한 열이 방출된다. 실온으로 **식힌다**. 마지막으로 얼음물 수조에 **넣는다**(자세한 재결정 방법은 P5.8 참조).
5. 차가운 알코올에 용해되어 발생하는 손실은 무시할 만하다. 결정을 **여과하고**, 소량의 알코올로 **씻어라**. 흡입 여과기를 사용하여 생성물을 **건조시킨다**(진공 여과 장치의 경우 P5.7 참조).

6. 건조된 생성물의 무게를 측정하고 퍼센트 수득률을 계산하라..
7. 녹는점(고순도 DPP 는 61.5 ~ 162.5 °C에서 녹는다)을 결정하고, TLC 분석을 위해 소량의 생성물을 남겨둔다.
8. 벤질을 기준물질로 사용하여 재결정화된 생성물의 TLC 분석을 수행한다(TLC 분석의 시료 준비 과정은 P5.12 참조).
9. 각 화합물들의 R_f 값을 보고하고 재결정된 DPP 의 순도를 검토하라.

질문

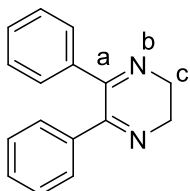
P6.1. DPP 가 산화되면 생성물은 무엇인가?

P6.2. DPP 의 산화 생성물은 방향족인가?

P6.3. 다음 중 DPP 산화에 사용될 수 있는 반응물이나 방법은 무엇인가?

- 2,3-다이클로로-5,6-다이사이노벤조퀴논(DDQ)
- 공기 중에서 가열
- Et₃N
- Na₂CO₃
- 진공 하에서 약하게 가열

P6.4. DPP 에서 질소(b)와 탄소(a 와 c)의 혼성화는 무엇인가?



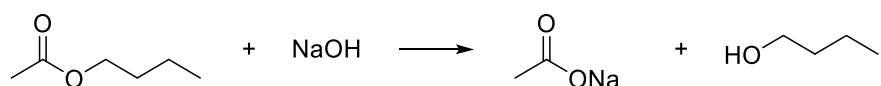
DPP

P6.5. 에틸렌다이아민을 대신하여 1,3-프로페인다이아민(1,3-propanediamine)과 1,4-부테인다이아민(1,4-butanediamine)이 사용되었을 때 생성물의 구조를 그려라.

문제 P7. *n*-Butyl Acetate 가수분해의 속도상수 측정

물과 분해반응이 일어나는 가수분해(Hydrolysis)는 에스터(ester)의 반응들 중 가장 중요한 것 중 하나이다. 에스터의 가수분해에서 산 혹은 염기가 촉매로 작용하는데, 염기가 촉매일 때 카복실레이트 형태의 염(carboxylate salt)과 알코올이 형성된다.

이 시험에서는 전형적인 2차 반응속도를 보이는 수산화소듐을 이용해 *n*-butyl acetate 를 알칼리 가수분해반응의 속도상수를 측정할 것이다.



아래의 수식을 이용하여 반응속도를 계산한다:

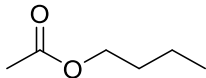
$$\text{Reaction rate} = k[\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9][\text{OH}^-]$$

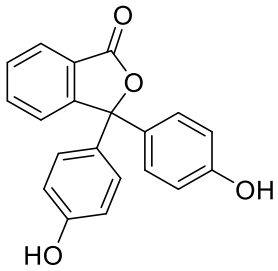
이때

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k \times t,$$

[A]는 시간 t 에서 반응물의 농도([A]= [B]), [A]₀ 는초기 농도, k 는 이차 반응의 속도상수로 단위가 concentration⁻¹ time⁻¹ (**L mol⁻¹ s⁻¹**)이다. 1/[A] vs. time t 은 기울기가 k 인 직선식을 보여준다.

시약

Substance	Name	State	GHS Hazard Statement
	<i>n</i> -Butyl acetate	Aqueous solution	H226, H336, P210
NaOH	Sodium hydroxide	Aqueous solution	H290, H314, P280, P301 + P330 + P331, P303 + P361

			+ P353, P305 + P351 + P338 + P310
HCl	Hydrochloric acid	Aqueous solution	H290, H314, H335, P260, P280, P303 + P361 + P353, P304 + P340 + P310, P305 + P351 + P338 + P310
	Phenolphthalein	Solution	H226, H319, P210, P280, P303 + P361 + P353, P337 + P313, P370 + P378, P403 + P235

초자와 실험장비

- 1 뷰렛 클램프와 실험실용 스탠드
- 5 부피 피펫, 20 mL
- 5 피펫 홀더
- 5 적정용 플라스크(역자주: 삼각 플라스크), 250 mL
- 10 부피 플라스크, 250 mL
- 1 뷰렛, 50 mL
- 스톱워치

실험과정

1. 염산 (HCl) (0.02 M) 용액을 뷰렛에 채운다.
2. 상온에서 *n*-butyl acetate (0.02 M) 용액 60 mL 를 부피 플라스크에 옮기고 수산화소듐(0.02 M) 용액 60 mL 를 다른 부피 플라스크에 옮긴다. 적정 플라스크에서 두 용액을 섞는다.
3. 섞은지 5 분 되었을 때, 반응물 혼합액 20 mL 를 적정 플라스크에 파이펫으로 옮긴다.
- 4 drops of phenolphthalein 지시약 4 방울을 첨가한다.
4. 시료를 HCl (0.02 M)으로 무색이 될 때까지 적정한다. 소모된 HCl 의 양을 기록하라.
힌트: 바로 6 ml HCl 용액을 첨가한 후 주의 깊게 천천히 적정해도 좋다.

5. 과정 3 과 4 를 섞은지 10, 15, 20, 25 분 되었을 때, 과정 3 과 4 를 반복한다. 아래 표를 완성하라.

힌트: 데이터의 정확도를 높이기 위해 각각의 과정에서 반복실험을 수행해도 된다.

계산 및 분석:

실험에서 측정한 값으로 아래 표를 완성하라.

Time (min)	V _{HCl} (mL)
5	
10	
15	
20	
25	

P7.1. 각 시간에서 [OH⁻]을 농도를 계산하라.

P7.2. $\frac{1}{[\text{OH}^-]}$ vs. time 을 그려라.

P7.3. 속도상수를 계산하라.

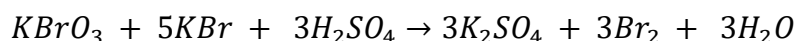
P7.4. 반응 속도를 계산하라.

P7.5. 초기 조건에서 이 반응의 반감기를 계산하라.

문제 P8. Bromide / Bromate 반응의 활성화 에너지

활성화에너지(Activation energy)는 화학반응이 일어나는데 필요한 최소한의 에너지를 말한다. 활성화에너지는 반응물과 활성착물(activated complexes)간의 에너지 차이로 정의된다.

이 실험을 통해 아래 반응의 활성화 에너지를 계산해보자:



이 반응에서 $KBrO_3$ 와 KBr 의 반응차수는 동일하게 1 로 관찰된다. 아레니우스식을 이용하면:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ or } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$A \xrightarrow{k} products$ 로 가는 첫 번째 반응의 속도상수에서[역자주: 아레니우스의 A 와 다름];

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k[A] \\ -\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]} &= k \int_0^t dt \\ \ln \frac{[A]_0}{[A]} &= k \times t = p \end{aligned}$$

$p = k \times t$ 이고 상수이다. 로그를 취하면:

$$\begin{aligned} \ln p &= \ln k + \ln t \\ \ln k &= \ln p - \ln t \end{aligned}$$

$\ln k = \ln p - \ln t$ 에다 아레니우스 식을 치환하면;

$$\ln p - \ln t = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

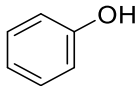
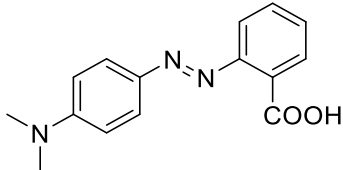
$$-\ln t = (\ln A - \ln p) - \frac{E_a}{RT}$$

$\ln A - \ln k = K$ 라고 두면(역자주: $\ln A - \ln p = K$ 의 오타인듯);

$$\ln t = \frac{E_a}{RT} - K$$

용액이 무색이 되는 것으로 반응이 완결된 것을 알 수 있다. 이 반응으로 Br₂가 형성되어 페놀과 빠르게 반응해 tribromophenol 을 형성한다. 모든 페놀이 소모되면 남은 Br₂가 지시약을 무색으로 만든다.

시약

Substance	Name	State	GHS Hazard Statement
	Phenol	Solution	H301 + H311 + H331, H314, H341, H373, P201, P260, P280, P301 + P310 + P330, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338 + P310
KBr	Potassium bromide	Solid	H319, P280, P305 + P351 + P338, P337 + P313
KBrO ₃	Potassium bromate	Solid	H271, H301, H350, P201, P210, P301 + P310 + P330
H ₂ SO ₄	Sulfuric acid	Aqueous solution	H290, H314, P280, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338 + P310
	Methyl red	Solution	R 51/53, S 61

초자 및 장비

- 3 유리 부피 피펫, 10 mL
- 10 유리 시험관, 15 mL
- 세척병(와시바들)
- 2 실험실용 스탠드와 적당한 클램프들
- 온도계가 있는 항온조(서큐레이터가 있는 물수조)
- 스톱워치
-

실험과정

1. 두 개의 시험관에 아래 용액을 각각 제조하라:

Solution I: 0.01 M phenol 5 mL, KBr–KBrO₃ solution 5 mL (dissolve KBr 50 mg 과 KBrO₃ 14 mg 을 5 mL 증류수에 녹인 것), methyl red 지시약 몇 방울

Solution II: 0.5 M H₂SO₄ 2.5 mL.

2. 시험관들을 온도계(온도조절이 되는) 항온조에 담그어라.

3. 25 °C 가 되었을 때, 두 용액을 섞고, 스톱워치를 시작하라. 빨간색이 완전히 사라지면 스톱워치를 멈추고 시간을 기록하라.

4. 과정 1-3 을 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C 에서 반복하라.

항온수조가 없다면, 대체실험으로 얼음수조(혹은 차가운 물)와 상온에서 실험을 해보라. 이 때 온도를 측정하고 과정 8.2 와 8.3 의 표를 수정해서 사용할 것.

계산 및 분석

P8.1. H₂SO₄, KBr, KBrO₃의 최종 농도를 계산하라.

P8.2. 아래 표를 완성하라.

T (°C)	25	35	45	55	65
t (seconds)					

P8.3. 각 과정에서 $\ln t$ 와 $1/T$ 를 계산하여 아래 표를 완성하라.

$\ln t$					
$1/T$ (K⁻¹)					

P8.4. $\ln t$ vs. $1/T$ 그래프를 그리고 기울기를 계산하라.

P8.5. E_a 를 계산하라.

The End

