

예비 문제



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad



TIANJIN, CHINA

목차

머리말.....	4
저자.....	5
고급 난이도 영역.....	7
물리 상수와 공식.....	8
원소의 주기율표.....	10
이론 문제.....	13
문제 1. 청동기의 과거와 현재.....	14
문제 2. 신비한 비약의 화학 원소.....	17
문제 3. 사이아노형, 프리시안 블루와 관련 화합물들.....	20
문제 4. 채색된 조각품 "점토 인형 장".....	24
문제 5. 중국 철보.....	26
문제 6. 놀라운 타이타늄.....	29
문제 7. 고령토(Kaolinite)와 소달라이트(Sodalite).....	32
문제 8. 화성 화학.....	35
문제 9. 온실 가스와 탄소 중립.....	37
문제 10. 이성분 결정의 쌍임.....	40
문제 11. Ethylene Bis(oxyethylenenitrilo) Tetraacetic Acid(EGTA)를 이용한 칼슘 이온의 농도 결정.....	41

문제 12. 금 콜로이드를 이용한 비타민 C 분석	43
문제 13. 알렌.....	45
문제 14. 사이클로프로페인	51
문제 15. 루이스 염기 촉매	55
문제 16. 아이소소르비톨	61
문제 17. 호피아놀의 전합성.....	62
문제 18. 리소스펴산의 전합성	66
문제 19. 펩타이드의 반응.....	69
문제 20. 하팔인돌-형 천연물의 전합성	73
문제 21. 쉰디락톤 A의 전합성.....	76
문제 22. 재활용가능 플라스틱—폐기물을 보물로	78
문제 23. 수성 가스(water gas)의 연소	83
문제 24. 분해 반응의 열역학.....	84
문제 25. 1-부탄올(1-butanol) 증기의 응축	85
문제 26. 화학반응속도론	86
문제 27. 전기화학.....	87
문제 28. π -콘쥬게이션 계	88
실험 문제	90
안전.....	90

P1. 베르베린 추출 및 그 구조 규명.....	92
P2. (2,4-다이클로로페녹시)아세트산의 합성과 생성물 순도 측정.....	95
P3. 효소단백질 소화.....	99
P4. 열변색 스핀-크로스오버(Spin-crossover) 재료 합성.....	105
P5. 판람근(Radix Istitidis)에서 인디고 추출 및 합성후 묶음 염색 실습.....	109
P6. 음식물 부산물을 이용한 탄소점(Carbon Dots) 합성.....	114
P7. 수용액에서 N-acetylphenylalanine 합성과 순도 분석.....	118
P8. 반응 유형 및 화학 논리 (가상 실험).....	122
P9. 중금속 이온의 특성과 확인(가상 실험).....	124

머리말

중국 텐진에서 2022 년에 개최되는 제 54 회 국제 화학 올림피아드 예비 문제를 소개하게 되어 기쁘게 생각합니다. 규정에도 언급된 것처럼, 예비 문제를 배포하는 목적은 안전뿐만 아니라 시험의 난이도와 방향을 학생들에게 알려서 도움을 주고자 하는 것입니다 (IChO 규정 §10). 뿐만 아니라, 문제의 내용이 역사와 다양한 문화를 아우를 수 있도록 했으며, 교육적일 뿐만 아니라 재미있는 내용을 포함하도록 문제들을 엄선했습니다. 모든 학생들과 멘토들이 예비 문제를 즐겁게 풀어보면서 올림피아드를 준비하길 바랍니다. 문제들은 이론 영역 고급 난이도의 6 개 주제와 실험 영역 고급 난이도의 3 개 주제를 포함하고 있습니다. 고등학교 수준의 화학 기초 원리를 적용하면 풀 수 있는 문제들입니다. 이 주제들은 "고급 난이도 주" 목차 아래 명시되어 있으며 응용 사례들이 문제들로 잘 나타내어져 있습니다. 최종 시험의 방향을 잘 나타내 주기 때문에, 참가자 모두 이 고급 난이도 주제에 익숙해지기 바랍니다.

이 책자에는 28 개의 이론 문제와 9 개의 실험 문제가 수록되어 있습니다. 풀이는 각국의 단장들에게 2022 년 2 월까지 이메일로 전달되며, 6 월까지 IChO 2022 홈페이지에 온라인으로 발표될 예정입니다. 문제와 관련한 의견, 제안, 수정 및 질문 등은 다음의 이메일 주소로 보내주시기 바랍니다. preparatory@icho2022.cn.

국제 화학 올림피아드는 전세계의 젊은이들이 모여 화학의 경이로움에 대한 이해를 높이고, 서로에게 영감을 줄 수 있는 좋은 기회입니다. 동시에 전세계의 친구들과 같이 어울리면서 개최국의 역사와 문화를 즐길 수 있는 좋은 기회의 장입니다.

COVID-19 대유행이 시작된지 2 년이 되어가도 상황은 정리되지 않았습니다. 하지만, 2022 년 여름 중국 텐진에서 여러분들을 만날 수 있기를 고대합니다.

감사의 글

예비 문제와 실전 문제를 만드는데 많은 노력을 기울여준 모든 저자들에게 깊은 감사를 표합니다. 그리고 귀중한 조언과 제안을 해주신 국제 운영 위원회 위원들에게도 감사드립니다.

IChO2022 과학 위원회

저자

Gong CHEN	<i>(Nankai University)</i>
Liu-Ping CHEN	<i>(Sun Yat-Sen University)</i>
Fang-Yi CHENG	<i>(Nankai University)</i>
Peng CHENG	<i>(Nankai University)</i>
Lian-Yun DUAN	<i>(Peking University)</i>
Jin-Long GONG	<i>(Tianjin University)</i>
Dong-Sheng GUO	<i>(Nankai University)</i>
Jie HAN	<i>(Nankai University)</i>
Gang He	<i>(Nankai University)</i>
Zheng-Jie HE	<i>(Nankai University)</i>
Wan-Quan JIANG	<i>(University of Science and Technology of China)</i>
Quan LAN	<i>(University of Science and Technology of China)</i>
Ling-Ling LI	<i>(University of Science and Technology of China)</i>
Shu LI	<i>(Nankai University)</i>
Wan LI	<i>(University of Science and Technology of China)</i>
Yi-Jun LI	<i>(Nankai University)</i>
Yue LI	<i>(Nankai University)</i>
Guang-Xin LIANG	<i>(Shanghai Tech University)</i>
Ying-Jie LIN	<i>(Jilin University)</i>
Ding-Bin LIU	<i>(Nankai University)</i>
Yang LIU	<i>(Nankai University)</i>
Jian-Gong MA	<i>(Nankai University)</i>
Mei-Li PANG	<i>(Nankai University)</i>
Xiao-Hang QIU	<i>(Nankai University)</i>
Qi-Sheng SONG	<i>(Shandong University)</i>
Hong-Wei SUN	<i>(Nankai University)</i>
Ping-Ping TANG	<i>(Nankai University)</i>
Bai-Quan WANG	<i>(Nankai University)</i>
Yan-Guang WANG	<i>(Zhejiang University)</i>
Ying-Xia WANG	<i>(Peking University)</i>
Hua-Ping XU	<i>(Tsinghua University)</i>
Guang-Ming YANG	<i>(Nankai University)</i>
Qi-Zhi YAO	<i>(University of Science and Technology of China)</i>
Zheng-Gen ZHA	<i>(University of Science and Technology of China)</i>
Ming-Tao ZHANG	<i>(Nankai University)</i>
Xin-Xing ZHANG	<i>(Nankai University)</i>
Zhen-Jie ZHANG	<i>(Nankai University)</i>
Qi-Lin ZHOU	<i>(Nankai University)</i>
Ping-Ping ZHU	<i>(University of Science and Technology of China)</i>
Ya-Xian ZHU	<i>(Xiamen University)</i>

편집 Dong-Sheng GUO & Hong-Wei SUN (*Nankai University*)

과학 위원회 위원장

Qi-Lin ZHOU (*Nankai University*)

무기화학 그룹 책임자

Xiao-Hang QIU (*Nankai University*)

유기화학 그룹 책임자

Ping-Ping TANG (*Nankai University*)

물리화학 그룹 책임자

Hong-Wei SUN (*Nankai University*)

분석화학 그룹 책임자

Yi-Jun LI (*Nankai University*)

실험 과제 그룹 책임자

Yi-Jun LI (*Nankai University*)

고급 난이도 영역

이론 과목

1. 고체 상태 구조, 단위 세포
2. 배위 화학: 결정장 이론
3. 평형 상수와 표준 반응 깃스 자유 에너지 간의 관계, 열역학 자료와 전기화학 자료 간의 관계
4. 다음을 포함한 입체화학: 분자 형태, 대칭, 축방향 카이랄성, 면 카이랄성, 나선형 카이랄성, 입체특성 반응, 입체장애/이웃 그룹 효과/입체선택성/입체전자효과에 의한 입체 선택성
5. ^1H NMR 분광학: 화학적 이동, 적분, 짝지음, 다중도
6. 반응과 다음을 포함한 반응물: 페리 고리 협동 반응, 일리드(ylides), 카르빈

실험 과목

1. 감압 거르기.
2. 속슬레(Soxxhlet) 추출기의 사요
3. TLC 로 생성물 확인 하기

주

학생들이 다음과 같은 고급 주제와 기술을 다루길 기대하지 않는다.

이론

착화합물의 자기 모멘트 (μ), 화살 밀기 메커니즘, 산화성 인돌-에놀라트 짝지음, 버제스(Burgess) 시약, 데스마틴 퍼아이오디난(Dess-Martin periodinane) 산화, 피닉(Pinnick) 산화, Meerwein-Ponndorf-Verley 환원, 스원(Swern) 산화

실험

분광계 사용, 회전 증발기 사용, 습기에 민감한 화합물 취급 (주사기나 풍선을 활용)

물리 상수와 공식

아보가드로수:

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

기체 상수:

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

표준 압력:

$$p^\ominus = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

표준 대기압:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

섭씨 0 도:

$$273.15 \text{ K}$$

패러데이 상수:

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

플랑크 상수:

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

전자 질량:

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

빛의 속도:

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

광자 에너지:

$$E = hc/\lambda$$

이상 기체 방정식:

$$pV = nRT$$

열역학 제 1 법칙:

$$\Delta U = q + w$$

엔탈피 H :

$$H = U + PV$$

엔트로피 S :

$$S = k_B \ln W$$

엔트로피 변화:

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

깁스 자유 에너지:

$$G = H - TS$$

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$\Delta G^\ominus = -zFE_{\text{cell}}^\ominus$$

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

반응 지수:

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

반응 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

온도에 따른 엔탈피 변화:

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus(T_2 - T_1)$$

온도에 따른 엔트로피 변화:

$$\Delta_r S^\ominus(T_2) = \Delta_r S^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus \ln(T_2/T_1)$$

네른스트 방정식:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{ox}}}$$

클라우지우스-클라페이롱 방정식:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

켈빈 방정식:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma M}{\rho R T r}$$

표준 전지 전위의 온도 상수:

$$\frac{dE_{\text{cell}}^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r S^\ominus}{zF}$$

랭뮤어 등온 방정식:

$$\theta = aP/(1 + aP)$$

아레니우스 방정식:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

적분꼴 화학속도 법칙:

0 차:

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

1 차:

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

2 차:

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

1 차 과정의 반감기:

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

2 차 과정의 반감기:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

속도 상수의 온도 의존성:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

램버트-비어 방정식:

$$A = \epsilon lc$$

산성 유효 상수:

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + [H^+] \beta_1^H + [H^+]^2 \beta_2^H + \dots + [H^+]^6 \beta_6^H$$

공존 이온 효과 상수

$$\alpha_{Y(N)} = 1 + [N] K_{NY}$$

화학량적 지점에서 금속 이온의 농도

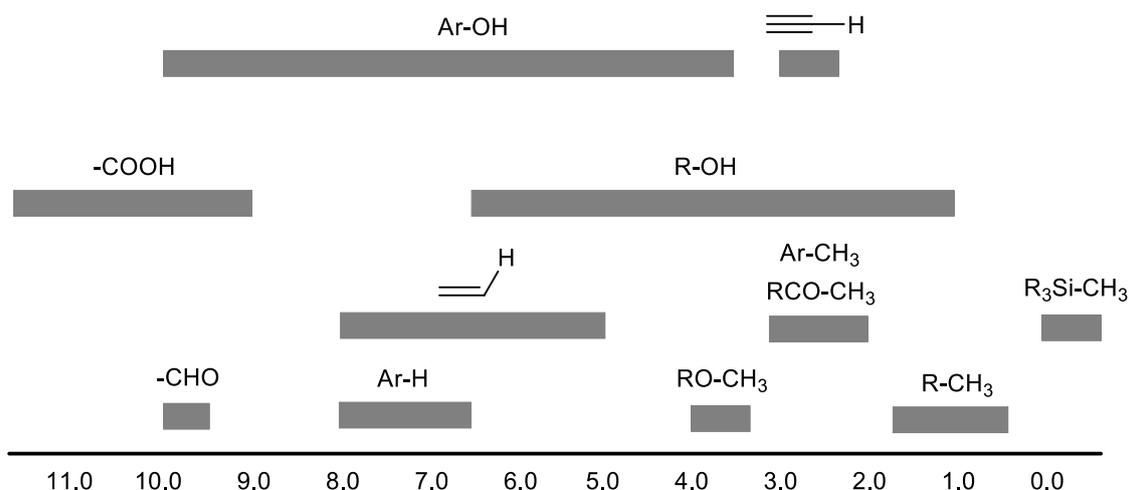
$$pM'_{sp} = 1/2(\lg K'_{MY} - \lg c_M^{sp})$$

원소의 주기율표

1 1 H 1.008																	18 2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											13 5 B 10.81	14 6 C 12.01	15 7 N 14.01	16 8 O 16.00	17 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 63.38	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 120.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

¹H NMR 화학적 이동 (ppm/TMS)



H-H 짝지움 상수 (Hz)

수소 형태	$ J_{ab} $ (Hz)
R ₂ CH _a H _b	4-20
R ₂ H _a C—CR ₂ H _b	2-12
RH _a C=CRH _b	cis: 7-12; trans: 12-18
R ₂ C=CH _a H _b	0.5-3
H _a (CO)—CR ₂ H _b	1-3
RH _a C=CR—CR ₂ H _b	0.5-2.5

IR 분광학 표

진동 방식	σ (cm ⁻¹)	세기
alcohol O—H (stretching)	3600-3200	강함
N—H (stretching)	3500-3350	강함
≡C—H (stretching)	3300	강함
=C—H (stretching)	3100-3000	약함
C—H (stretching)	2950-2840	약함
C≡N (stretching)	2250	강함
C=C (stretching)	2260-2100	변동적임
C=O (stretching)	1850-1690	강함
alkene C=C (stretching)	1680-1600	약함
aromatic C=C (stretching)	1600-1400	약함
CH ₂ (bending)	1480-1440	중간
CH ₃ (bending)	1465-1440; 1390-1365	중간
C—O—C (stretching)	1250-1050 (several)	강함
C—OH (stretching)	1200-1020	강함

가시광선 스펙트럼



이론 문제

문제 1. 청동기의 과거와 현재

청동기는 인류 문명의 뛰어난 공예품 중 하나이다. 중국에서 최초의 청동기는 약 6000 년 전에 시작되었다. 이 후 청동 제련은 고도의 기술 수준에 이르게 되고 번창한 상(Shang) 왕조와 주(Zhou) 왕조에는 청동기 제조는 일상이 된다. 상(Shang) 왕조 말에 제조된 "Hou Mu Wu" Ding 은 가장 유명한 청동 유물이다.(그림 1.1)



그림 1.1 "Hou Mu Wu" Ding.

구리는 인류가 최초로 제련한 금속 중 하나이다. 지각에서 구리는 주로 황화물, 산화물, 탄산염 형태로 존재하며 주로 황동석(CuFeS_2), 황동석(Cu_2S), 구리광(Cu_2O) 및 공작석($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) 광석으로 발견된다. 비록 지각에는 철의 함량이 구리보다 더 많지만 철 제련 기술은 구리 제련 기술보다 늦게 개발되었다.

1-1 다음 중 구리가 철보다 먼저 회수가 가능했던 주된 이유를 고르시오.

- (a) 구리 광석은 철광석보다 쉽게 접근할 수 있었다.
- (b) 구리의 녹는점은 철의 녹는점보다 낮다.
- (c) 구리광석의 녹는점은 철광석의 녹는점보다 낮다.
- (d) 목탄에 의한 산화구리의 환원반응 온도는 철광석의 환원반응 온도보다 낮다.

황동석 (CuFeS_2)은 전체 구리 매장량의 약 50%를 차지하는 것으로 추정되며 구리 제련에 널리 사용된다. 황동석 가루와 실리카 (SiO_2)를 혼합하여 공기 중에서 열처리하면 구리 금속을 얻을 수 있다.

1-2 이 반응에 대한 반응식을 쓰시오.

구리와 주석과 납의 합금 형태인 청동은 최근에 주조된 청동기가 금색을 띠기 때문에 고대에는 금으로 불리기도 하였다. 그러나 청동기는 오랜기간 산화되면서 푸른 녹층으로 덮여있다. 청동기는 매설된 지하 환경에 따라 다양한 정도로 부식되면서 다양한 형태의 부식 피막(예를 들어, CuO (검은색), Cu_2O (적갈색), 염기성 황화구리 (청록색, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$)이 형성된다. 녹은 청동기의 표면 외관을 두드러지게 특징짓는다. 이 층은 청동기의 형태를 바꾸지는 않는다. 푸른 녹은 안정하기 때문에 청동기는 손상되지 않는다. 그러나 청동이 염소를 함유한 화합물 등과 접촉하는 경우, 분말 녹인 CuCl 과 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 등이 생성될 수 있다. 이 들 종류의 푸른 녹은 CuCl 이 O_2 와 H_2O 와 반응하여 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 과 HCl 이 생성되므로 “청동 병”(bronze disease)을 유발한다. (반응 1) 생성된 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 은 조밀한 구조가 아니므로 O_2 가 느슨한 층을 통과 가능하며 Cu 에 닿아 HCl 과 함께 Cu 와 반응하여 CuCl 과 H_2O 를 형성하게 된다. (반응 2) 반응은 제품이 완전히 손상될 때까지 반복적으로 일어난다

1-3 반응 1 과 반응 2 의 화학반응식을 쓰시오.

귀중한 청동유물을 보호하기 위해 분말 녹(powder rust)을 제거하는 다양한 방법이 개발되었다. 청동기에 있는 넓은 면적의 분말 녹을 처리하기 위한 화학적 방법 중 하나는 탄산염을 사용하는 것이다. 청동유물을 1%-5% Na_2CO_3 와 NaHCO_3 (1:1 몰비) 용액에 담근다. (반응 3) 염화 제일구리는 Cu 와 CuCO_3 로 전환된다. 작은 녹을 처리하는 다른 방법은 Ag_2O 에탄올 페이스트를 사용하는 것인데, 단순한 이온 교환 반응이 일어나게 된다. (반응 4)

1-4 반응 3 과 반응 4 의 화학반응식을 쓰시오.

푸른 황산염 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)은 폐 청동 (Cu-Sn-Pb 합금)으로부터 회수할 수 있다. 일정량의 청동 조각을 무게 측정된 뒤 비이커에 넣는다. 흡 후드에서 진한 질산을 조심스럽게 비이커에 넣는다. 반응 중에 적갈색 기체 (A)가 발생하면서 하얀색 침전이 생기고 청록색 용액이 된다. 침전물을 걸러낸 뒤 H_2SO_4 용액을 여과액에 넣으면 하얀색 침전물 E 와 푸른색 용액 D 가 생긴다. 용액 D 를 농축하여 냉각하면

결정화되어 생성물 **F**를 얻을 수 있다.

1-5-1 **A, C, E, F**의 화학식을 쓰시오.

1-5-2 용액 **B**와 용액 **D**에서 주요 양이온과 음이온을 각각 쓰시오

생성물의 순도를 결정하기 위해 0.2765 g의 시료를 250 mL 부피플라스크에 넣고 완충용액으로 녹인다. KI 1 g을 플라스크에 첨가한 뒤 10 초 동안 흔들고 혼합물을 어두운 곳에 10 분 동안 방치한다. (반응 5) 물을 첨가하여 묽힌 뒤 용액을 0.05036 mol dm⁻³ Na₂S₂O₃ 표준용액으로 적정한다.(반응 6) 종말점에 도달하기 위해 Na₂S₂O₃ 20.80 mL이 소모되었다.

1-6-1 반응 5와 반응 6의 알짜이온 반응식을 쓰시오.

1-6-2 준비한 푸른색 황산염의 순도를 계산하시오.

CuSO₄·5H₂O의 열분해 분석한 뒤, 온도에 따른 무게 변화를 그림 1.2에 제시하였다

1-7 3-단계 무게 감소 동안 나오는 물질을 제시하고, 몰비를 계산하시오.

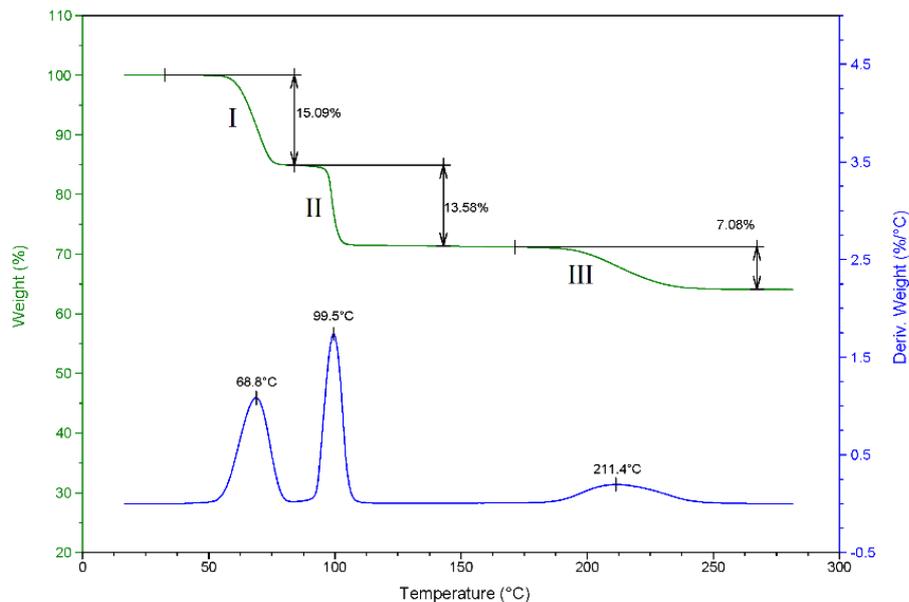


그림 1.2: CuSO₄·5H₂O 열분해 무게 곡선

문제 2. 신비한 비약의 화학 원소

중국에서, As_4S_4 , As_2S_3 , As_2O_3 는 각각 계관석(realgar), 오르피먼트(orpiment), 비소석(arsenolite)으로 불린다. 이들은 황(S_8)과 함께 고대 중국 연금술 재료 중 4 황(Four Yellows)이다.

2-1 As_4S_4 는 2 개의 이성질체를 가진다 (As_4 는 P_4 와 유사한 구조를 가짐). 계관석(realgar)은 4 개의 As 원자가 동일한 화학적 환경을 가지며 다른 이성질체에서는 3 개의 다른 화학적 환경을 가진다. **2 가지 이성질체의 구조를 그리시오.** (S-S 결합은 없다).

2-2 오르피먼트(orpiment)는 계관석(realgar)와 관련있는 광물이며 광물 세계에서 원앙(Aix galericulata)으로 불린다. KOH 와 함께 가열하면 약산성인 오르피먼트(orpiment)는 KOH 와 반응하여 2 가지 염을 형성하는 반면에 계관석(realgar)은 강염기 촉매반응에 의해 오르피먼트(orpiment)와 비소로 불균등화 반응이 일어나고 이후 KOH 와 다시 반응하게 된다. 그러나 중탄산암모늄(ammonium bicarbonate) 용액을 이용하면 오르피먼트 (orpiment)와 계관석(realgar)을 구별할 수 있다. **이 두가지 물질이 원리적으로 어떻게 구별할 수 있는지 화학식으로 제시하시오.** (염의 가수분해는 무시하시오)

비소석(arsenolite)은 매우 독성이 있는 물질이다. 1821 년에 프랑스 황제 나폴레옹은 St. Helena 에서 사망하였다. 공식적인 사망원인은 위암이지만 과학자와 역사가들은 지난 2 세기동안 지속적으로 사망원인에 대해 의문을 제기하였다. 1961 년에 나폴레옹의 머리카락 시료를 분석한 결과, 비소의 함량이 기준치의 100 배 초과한 결과를 얻었으며 이로부터 그가 마신 와인에 의해 오랜기간 비소에 중독되었다고 추측하였다.

2-3-1 1832 년에 영국 화학자 James Marsh 는 비소를 검출하는 방법인 Marsh 법을 제시하였다. Marsh 법은 다음과 같다. (a) 시료에 염산과 아연 입자를 넣는다 만일 As_2O_3 이 존재하면, 독성 기체 (피라미드 구조를 가진 극성분자)가 발생한다. (반응 1) (b) 만일 독성 기체를 관에서 가열하면 광택이 있는 검은색 물질이 관 표면에 증착된다.(반응 2)

증착된 물질은 차아염소산소듐으로 녹여 세척할 수 있다.(반응 3) 이 방법의 검출 감도는 $7\mu\text{g}$ 이다. **반응 1, 2, 3 에 대한 화학반응식을 쓰시오.**

2-3-2 실험 과정을 간단하게 하고 검출 감도를 증가시키기 위해 Gutzeit 비소 검출법이 사용된다. 이 실험법에서 반응 1 에서 생성되는 기체를 직접 질산은 용액과 반응시켜 검정색 침전물을 만든다.(검출 감도 $5\mu\text{g}$) **기체와 질산은 반응의 화학반응식을 쓰시오.**

2-3-3 사실, 1960 년대에 나폴레옹 머리카락의 비소는 중성자 활성화 기술을 활용하여 검출하였다. ^{75}As 는 고에너지 중성자를 흡수해 ^{76}As 로 변환하면서 γ 선을 방출하는데, γ 선의 세기는 시료에 존재하는 비소의 양에 비례한다. 이 방법의 검출 5 ng 이다. **핵반응의 반응식을 쓰시오.**

2-3-4 따라서, 나폴레옹이 살해되었다는 주장은 확인되는 것처럼 보였다. 그러나, 1990 년대에 과학자들은 나폴레옹이 살았던 호화로운 방 안의 벽지에 Scheele's green (CuHAsO_4)이라는 물질이 있는 것을 확인하였다. 따라서 나폴레옹은 사람의 의해 살해된 것이 아니라 St. Helena 지역의 덥고 습한 기후에 의해 생긴 벽지의 곰팡이-곰팡이는 Scheele's green 을 휘발성 물질로 변환시킨다-에 의해 살해된 것으로 추측하게 되었다. **이 휘발성 물질은 무엇인가?**

2-3-5 사실, 녹색 광물 안료는 대부분 구리를 함유한 아비산염이다. Scheele's green 뿐만 아니라 Paris green ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$)도 존재한다. Paris green 에서, AsO_2^- 메타 비산 이온은 고리 형태의 삼량체 구조이다. 반면에 AsO_3^- 메타 비산 이온은 LiAsO_3 에서 AsO_4 사면체가 교대로 반복되는 긴 지그재그 체인 구조이다. **두 음이온 다량체의 구조를 그리시오.**

2-3-6 ZnO 은 대기 중 황화물을 만나면 하얀색 ZnS 로 변하고 $\text{Pb(OH)}_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ 는 검정색 PbS 로 변하기 때문에 백색안료로 ZnO 의 내구성이 더 뛰어나다. 이와 유사하게 Scheele's green 과 Paris green 은 황화물이 존재하면 어두워지기 쉽다. 검게 변할 때 어떤 물질이 생성되는가?

2-3-7 As_2O_3 은 비산의 무수물로서 염기성 용액에서 $[\text{AsO(OH)}_2]^-$, $[\text{AsO}_2(\text{OH})]^{2-}$, $[\text{AsO}_3]^{3-}$ 형태로 존재한다. 따라서 H_3AsO_3 _____ 양성자산이다.

2-3-8 As_2O_3 ($M_r = 197.84$) 5.00 g 과 NaOH 6.00 g 을 20 cm³ 탈산소수에 녹이고 황 ($M_r = 32.06$) 1.44 g 을 넣은 뒤, 100 °C 로 가열하여 2 시간 동안 환류(reflux)시킨다. 황을 완전히 반응시킨 뒤, 용액을 4°C 이하로 냉각시킨다. 진공상태에서 말린 뒤 얻은 결정을 여과하고 다시 탈산소수에 녹인다. 에탄올을 넣어 재결정한 뒤(생성물 13.3% 손실 발생), 여과하고 13.66 g 의 결정(한 종류 물질임)을 얻는다.

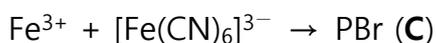
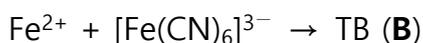
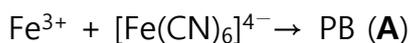
결정의 화학식은 _____ 이다.

문제 3. 사이아노형, 프러시안 블루와 관련 화합물들

안료를 개발하는 데 있어 프러시안 블루(Prussian Blue(PB), 베를린 블루(Berlin Blue)라고도 함)는 중요한 위치를 차지한다. 프러시안 블루는 착색력이 우수해 물감, 잉크, 직물 및 기타 상업 제품에 색상을 입히는데 널리 사용되어 왔다. 사이안화물기가 존재함에도 안료는 독성을 나타내지 않는다. 프러시안 블루는 1970년대까지 도료 산업에 중요한 안료 중 하나였다.

일반적으로 페릭 페로사이아나이드(ferric ferrocyanide, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)로도 알려진 푸른색 물질로 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-CN}^-$ 를 단위로 형성된 군 내에 예를 들어 턴볼 블루(Turnbull's Blue (TB)), 프러시안 그린(Prussian Green (PG)), 베를린 그린(Berlin Green (BG)), 프러시안 브라운(Prussian Brown (PBr)) 및 윌리엄 화이트(William White (WW)) 등과 같이 다양한 화합물들이 속해 있다. 프러시안 블루의 일반적인 합성 방법은 철 3가 양이온(Fe^{3+})과 헥사사이아노철산 포타슘(potassium hexacyanoferrate, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)을 반응시키는 것이다. 그러므로, K^+ 이온은 종종 생성물을 형성하는 데 관여하며, 생성된 푸른색 물질은 미립자이면서, 물에 쉽게 분산되는 특징을 지녀 이러한 물질을 “용해성” 프러시안 블루($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)라고 한다. 만일 K^+ 이온이 존재하지 않으면 물에서 침전되기 쉽기 때문에 이러한 생성물을 “불용성” 프러시안 블루라고 한다.

$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-CN}^-$ 착화합물 군에 속하는 몇몇 화합물들은 아래 나타난 것과 같이 각기 다른 물질들을 사용하여 합성할 수 있다.



3-1 A, B 및 **C**는 K^+ 이온이 존재하지 않는 반면, **D**는 Fe^{2+} 와 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 의 화학량론적 비가 1:1 이 되도록 적절한 양의 K^+ 이온을 포함한다. 생성물의 화학식을 써라. (물 분자는 생략 가능하다.)

프러시안 블루의 결정 구조는 흥미롭다. 간단해 보이지만 실제로는 매우 다양하다. 프러시안 블루는 입방정계에 속하며, 3 차원의 규칙적인 기공(pore)을 가지고 있다. 이러한 기공은 물 분자나 금속 이온을 수용할 수 있다. $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 의 구조는 그림

3.1 과 같다.

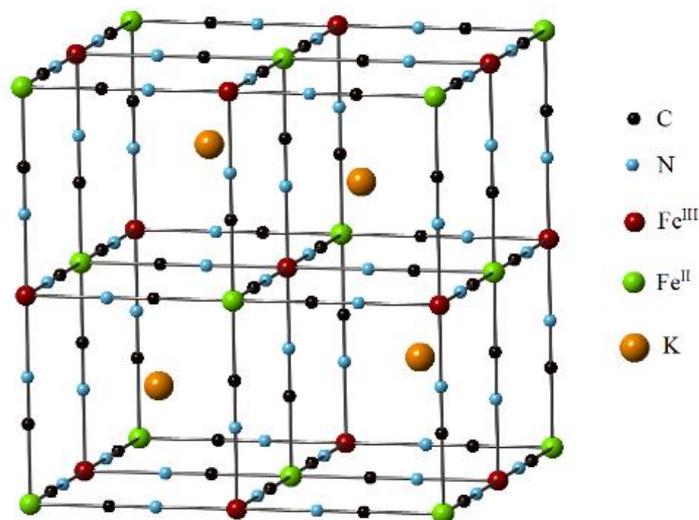


그림 3.1 $KFe[Fe(CN)_6]$ 프러시안 블루의 단위 세포

Fe(III)-붉은색 Fe(II)-녹색 K-오렌지색 C-검은색 N-푸른색

그림 3.1 에 나타나 있듯, 교대로 분포된 고스핀 Fe^{III} 와 저스핀 Fe^{II} 가 사이아노기 리간드에 의해 연결되어($Fe^{II}-C\equiv N-Fe^{III}$), 그물망 구조를 형성하고, 골격의 음전하와 균형을 이루는 K^+ 양이온이 입방 기공의 1/2 을 차지하고 있다. 프러시안 블루의 푸른색은 사이안화물 다리(bridge)를 통한 Fe^{III} 와 Fe^{II} 사이의 전하 이동에 기인한 것이다. 입방체 기공에 K^+ 양이온이 존재하지 않으면 골격의 철 양이온은 모두 +3 의 산화 상태로 존재하며 이에 해당하는 화합물을 프러시안 브라운(Prussian Brown)이라고 한다.

3-2 팔면체 리간드장에서 고스핀 Fe^{III} 와 저스핀 Fe^{II} 에 대한 전자 배치를 그리고, Fe^{III} 와 Fe^{II} 중 어떤 양이온이 더 큰 결정장 갈라짐 에너지(crystal field splitting energy, Δ_o)를 갖는지 표시하라.

3-3 A 와 완전히 동일한 화학식을 가진 프러시안 블루도 유사한 입방 구조를 가지지만 골격에 결함이 존재한다. 각 단위 세포의 원자 수(원자의 종류를 지정하여) 또는 작용기(사이안화물)를 결정하고 결함의 유형을 표시하라.

빛에 민감하고, 조사 시 변형될 수 있는 사이아노형(cyanotype)의 $Fe^{II}-Fe^{III}-CN^-$

균에 속하는 착화합물이 개발되었다. 일반적인 합성 과정은 다음과 같다.

(1) 20% 구연산 철 암모늄(ferric ammonium citrate) 용액(E)과 10% 페리사이안화 포타슘(potassium ferricyanide) 용액(F)을 준비한다.

(2) 같은 부피의 E와 F를 혼합하면 진한 황록색 혼합물(Prussian Brown)이 얻어진다.

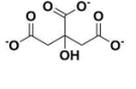
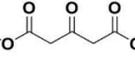
(3) 종이, 직물 또는 도자기와 같은 캐리어(carrier) 표면 위에 혼합물을 칠한다. 균일하고 얇은 층이 형성되도록 한 후 대기 중에서 건조한다.

(4) 캐리어 표면에 현상에 필요한 음영 필름을 놓고 단단히 부착시킨다.

(5) 햇빛이나 적절한 광원 아래에서 일정 시간 동안 노출시킨다.

빛이 조사되는 동안, 특히 자외선 조사에 의해, 프리시안 브라운의 Fe^{III} 일부가 환원된다. 프리시안 블루(PB)가 형성되어 캐리어 표면에 침전된다. 빛이 조사되지 않은 영역의 프리시안 브라운은 반응에 참여하지 않으며 물에 쉽게 용해되어 씻겨 나갈 수 있어 침전물에 의한 독특한 파란색 사진을 얻을 수 있다.

만일 노출 시간이 너무 길면 프리시안 블루가 더 환원되어 윌리엄 화이트(WW)를 형성할 수 있으며, 형성된 WW는 기공 안이 K⁺로 막혀있다.

3-4 사이아노형 과정에서, 구연산염($C_6H_5O_7^{3-}$, )은 환원제 역할을 한다. 만약 이산화 탄소를 방출하면서 $C_5H_4O_5^{2-}$ ()로 변환되면, 결과적으로 PB 구조는 그림 3.1의 구조를 따르게 된다. 프리시안 블루의 형성 과정과 윌리엄 화이트로 변환되는 과정을 화학 반응식으로 나타내라(단 물은 무시하라).

다양한 전이금속 M1과 M2 (Mn, Co, Ni 및 심지어 Fe과 같은) 양이온들이 CN⁻를 통해 결합하여 유사한 입방체 다공성 그물 구조를 형성할 수 있으며, 이러한 화합물을 프리시안 블루 유사체(Prussian Blue Analog (PBA))라고 한다. 전이금속 M1과 M2의 원자가 상태는 일반적으로 +2와 +3이다. PBA의 조성 and 구조는 합성 방법과 초기 재료 물질을 달리하여 조절할 수 있다. CN기를 통해 M1과 M2 사이에서 전자 이동이 발생할 수 있으며, 알칼리 금속 이온은 입방체의 구멍을 채울 수 있어 PBA는 이온 흡착과 저장, 산화 환원 및 촉매 반응과 같은 독특한 특성을 나타낼 수 있다.

3-5-1 어두운 붉은색 Co-PBA 침전물은 페리사이안산염(ferricyanate, $[K_3Fe(CN)_6]$)의 포타슘 수용액과 염화 코발트($CoCl_2$)를 혼합하여 합성할 수 있다. 그림 3.1 에 나타난 유사체인 생성물 (**G**)의 화학식을 써라.

3-5-2 자기 측정 결과 착화합물 **G** 는 낮은 온도인 15 K 에서 매우 약한 상자성(paramagnetism)을 나타내지만 붉은색 빛을 조사하면 자성이 크게 증가한다. 다음 설명 중 **G** 의 자기적 현상과 관련된 정보를 제공하는 것을 모두 선택하라.

- (a) 합성된 **G** 에서, 코발트와 철의 산화수는 각각 +2 와 +3 이다.
- (b) 합성된 **G** 에서, 코발트와 철의 산화수는 각각 +3 과 +2 이다.
- (c) 조사 하에서, $Fe^{II}-C\equiv N-Co^{III}$ 에서 $Fe^{III}-C\equiv N-Co^{II}$ 로의 전이가 일어난다.
- (d) 조사 하에서, $Fe^{III}-C\equiv N-Co^{II}$ 에서 $Fe^{II}-C\equiv N-Co^{III}$ 로의 전이가 일어난다.
- (e) 조사 하에서, 금속 양이온의 t_{2g} 에서 e_{2g} 로 전자 전이가 일어난다.
- (f) 위의 두가지 경우에서, 코발트와 철, 두 종류의 양이온들은 모두 낮은 스핀 상태이다.
- (g) 위의 경우에서, 코발트와 철, 두 종류의 양이온들은 모두 높은 스핀 상태이다.
- (h) 합성된 **G** 에서, 코발트와 철, 두 종류의 양이온들은 모두 낮은 스핀 상태로 존재하지만, 빛 조사 하에서는 높은 스핀 상태로 존재한다.

지난 10 년 동안 프리시안 블루와 그 유사체들은 보편적으로 널리 사용되었는데, 전자를 효율적으로 전달하고, 구조 내에서 이온을 막는 특성이 있어 이온 전지 전극으로 사용하기 이상적인 물질이다. PB 나 PBA 의 구멍에 있는 K^+ 를 Na^+ 로 대체하면 소듐 이온 전극의 양극 물질로 사용할 수 있다. 여기서 음극으로는 금속 소듐이 사용된다. 연구 결과에 따르면 결함이 적은 PBA 일수록 물질의 저장 성능이 향상된다.

3-6-1 이상적인 전극 재료를 얻기 위해, $Na_2Fe(CN)_6$ 와 $CoCl_2$ 수용액을 혼합하여 제어된 조건에서 침전물을 얻었다. 빈자리가 없는(vacancy-free) 생성물(**H**)의 화학식을 써라.

3-6-2 H 를 양극으로, 금속 소듐을 음극으로 구성한 소듐 이온 전지의 가역적인 충방전 과정을 화학식으로 나타내라.

문제 4. 채색된 조각품 “점토 인형 장”

“점토 인형 장(Clay Figure Zhang)”은 대략 180 년 전인 청나라 말기부터 텐진(Tianjin) 지역에 등장한 민속 조각품의 한 종류이다. 이러한 유형의 점토 인형은 모래 함량이 낮은 진흙과 기타 첨가제로 만들어지며, 잘게 찢은 솜 뭉치와 혼합한 후, 풍화, 두들김, 여과 및 탈수 과정을 거쳐 반복적으로 반죽하여 “처리된 진흙(cooked mud)”을 만든다. “처리된 진흙”을 점토 인형 형태로 모양을 만들고 자연 상태에서 완전히 건조한 다음 약 700°C 가마에서 굽는다. 이후 조심스럽게 연마하고 색깔을 입히면 최종적으로 “점토 인형 장” 조각품을 얻을 수 있다.



가공 과정에서, 일정량의 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 와 MgO 가 첨가되어 (반응 1)에 의해 스트루브석(Struvite)을 형성하는데 이는 건조 시간을 줄이고 진흙에 균열이 생성되는 것을 방지하는 데 도움을 준다. 스트루브석은 사방정계(orthorhombic)로 결정화된다(그림 4.1).

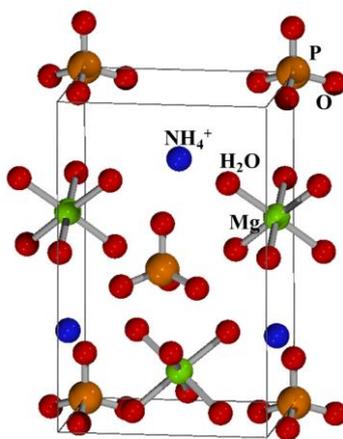


그림 4.1 스트루브석의 결정 구조.

4-1-1 반응 1 을 화학식으로 나타내라.

4-1-2 단위 세포의 매개 변수는 $a = 694.1 \text{ pm}$, $b = 613.7 \text{ pm}$ 및 $c = 1119.9 \text{ pm}$ 이다. 스트루브석의 밀도를 계산하라.

4-2 진흙 속 규소의 함량은 아래와 같은 방법으로 측정할 수 있다. 시료 $x \text{ g}$ 의 무게를 측정한 후 시료 양의 8 배에 해당하는 NH_4Cl 과 섞고 진한 염산을 가하여 시료를 적신 후 진한 질산 2~3 방울을 가한다. 시료를 가열하여 완전히 분해한 후, 뜨거운 물을 가하여 용해성 염을 녹이고 여과한 후 세척한다. 침전물 (A)를 도가니에 넣고 무게가 일정할 때까지 태워 고체 $y \text{ g}$ 을 얻었다. A 의 화학식을 쓰고, 규소의 함량을 식으로 표현하라.

4-3 알칼리 금속 원소 M 의 화학적 성질은 마그네슘과 유사하다. M 이 공기 중에서 연소되면 B 와 D 가 모두 얻어진다. 이후 B 는 물과 반응하여 E 와 자극성 기체 F 를 형성한다. B, D, E, 및 F 를 각각 화학식으로 나타내라.

4-4 알칼리 토금속 탄산염을 가열하여 열분해하면 상응하는 산화물을 얻을 수 있다. 탄산 마그네슘의 최소 분해 온도를 계산하라. 이와 관련된 열역학 자료는 다음 아래에 표로 제시하였다.

	MgCO_3	MgO	CO_2
$\Delta_f H_m^\oplus$ (298K) (kJ mol^{-1})	1095.8	601.6	393.5
$\Delta_f G_m^\oplus$ (298K) (kJ mol^{-1})	1012.1	569.3	394.4
S_m^\oplus (298K) ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	65.7	27	213.8

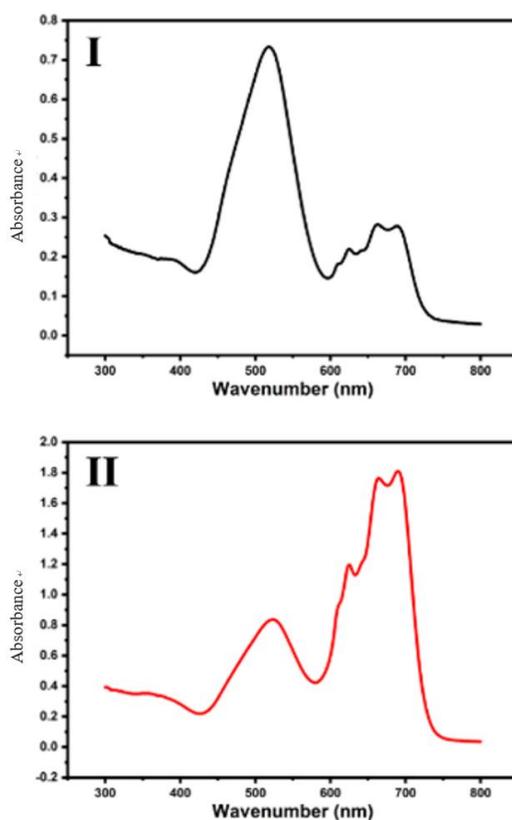


그림 5.1 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 와 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 용액의 흡수 스펙트럼

5-3-2 색깔이 다른 두 착화합물 이온에서 코발트 이온에 대한 d 전자 배치를 각각 그림으로 나타내라.

5-3-3 착화합물 또는 착화합물 이온들이 홀 전자를 포함하면 상자성(paramagnetism)을 나타내며, 해당 자기 모멘트(μ)는 홀전자 수 n 의 함수인, $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$ 로 계산할 수 있다. 착화합물 이온 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 에 대한 μ 값을 계산하라.

산화막으로 덮인 알루미늄 판을 묶은 질산 코발트 용액에 일정 동안 담근 후 판을 꺼내 분젠 버너에서 몇 분간 열처리한다. 판 표면에 파란색 물질이 관찰될 수 있다. 코발트 블루로도 알려진 파란색 물질은 스피넬 구조를 갖는 CoAl_2O_4 이다. 스피넬의 일반식은 AB_2O_4 로 표현되며, 그림 5.2와 같이 산소 이온이 입방 조밀 쌓임(cubic close packing) 형태로 배열되고, **A** 양이온은 산소 이온들에 의해 생성된 사면체 구멍을, **B** 양이온은 팔면체 구멍을 각각 차지한다.

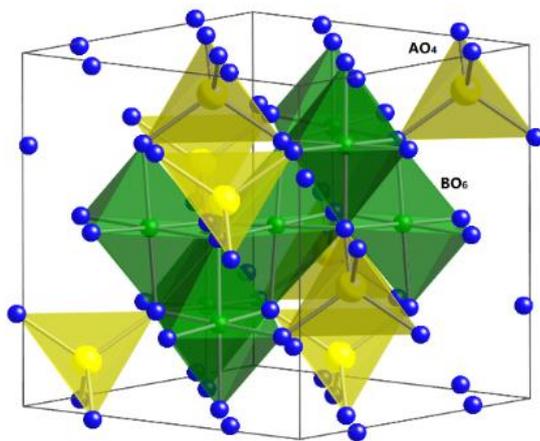


그림 5.2 AB_2O_4 스피넬 구조

5-4 푸른색으로 나타낸 양이온과 그 위치에 관하여 모두 바르게 설명한 것을 선택하라.

- (a) Co^{2+} 가 사면체 리간드장에 존재한다.
- (b) Co^{2+} 가 팔면체 리간드장에 존재한다.
- (c) Al^{3+} 가 사면체 리간드장에 존재한다.
- (d) Al^{3+} 가 팔면체 리간드장에 존재한다.

문제 6. 놀라운 타이타늄

은백색 전이 금속인 타이타늄은 그리스 신화에서 대지의 숨겨진 불길 사이에 살도록 선고받은 하늘(우라노스)과 땅(가이아)의 자녀인 타이탄의 이름을 따서 명명되었다. 타이타늄은 상대적으로 밀도가 낮고, 내식성과 기계적 특성이 우수하여 특히 항공기 산업과 해양 장비 등, 첨단 기술 사회에 폭넓게 사용되고 있다. 자연계에 풍부하게 존재하지만, 지각 전체에 넓게 퍼져서 분포되어 있고 추출하기가 어려워 과거에는 타이타늄을 희귀 금속으로 여겼다.

중국 쓰촨성의 도시인 판즈화(Panzhuhua)는 줄기에 매우 아름다운 붉은색 꽃이 피는 이면화(Bombax malabaricum)라는 나무의 이름을 따서 명명되었으며, 타이타늄, 바나듐 및 철이 다량으로 함유된 광석 매장층이 분포되어 있어 "중국의 바나듐과 타이타늄의 수도"로 알려져 있다.

이산화 타이타늄(TiO_2)은 코팅, 플라스틱, 제지, 인쇄 잉크, 화학 섬유, 고무, 화장품 및 기타 산업 분야에서 폭넓게 응용되는 중요한 백색 안료이다. 타이타늄철석(ilmenite, FeTiO_3)이 함유된 광물에서 이산화 타이타늄을 생산하는 "황산염 공정"이라 불리는 중요한 산업 공정이 그림 6.1에 제시되어 있다.

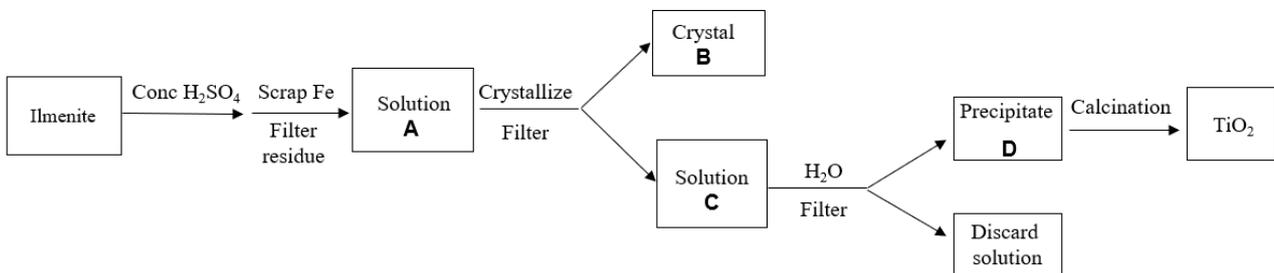


그림 6.1 황산염 공정에 의한 TiO_2 제조 모식도

6-1-1 용액 A의 주된 이온종들을 화학식으로 나타내라.

6-1-2 결정 B에 알맞는 화학식을 제시하라.

6-1-3 침전물 D가 생성되는 반응을 화학 반응식으로 나타내라.

타이타늄철석으로부터 이산화 타이타늄을 생산하는 또 다른 방법으로 900~1000 °C 에서 탄소 양을 조절한 상태로 타이타늄철석을 염소로 선택적으로 염소화하는 "염화물 공정"이 있다.

6-2 위 공정을 화학 반응식으로 나타내라.

타이타늄 화이트(Titanium white)는 또한 다음과 같은 방법으로도 제조할 수 있다. 루타일(rutile)이나 타이타늄 함량이 높은 물질을 부수고, 건조하고, 탄소 분말과 혼합한 후 염소화 반응로(chlorination furnace)에서 Cl₂ 와 반응시켜 사염화 타이타늄(titanium tetrachloride)을 생성한다(반응 1). 그런 다음 기상 산화 반응로에서 산화를 일으켜 이산화 타이타늄을 생성한다(반응 2).

6-3-1 반응 1 과 반응 2 를 화학 반응식으로 나타내라.

6-3-2 아래 제시된 298 K 에서의 열역학 데이터를 참고로 계산하여 .반응 1 에 탄소가 필요한 이유를 설명하라.

	$\Delta_f H_m^\oplus / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\oplus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
TiO ₂	-944.0	50.6
TiCl ₄	-804.2	252.3
CO	-110.5	197.7
O ₂	0	205.2
Cl ₂	0	223.1
C(graphite)	0	5.7

나노 크기의 TiO₂ 는 항균, 자가 세척(self-cleaning) 및 노화 방지(anti-aging) 특성을 지녀 화장품, 기능성 섬유, 플라스틱, 잉크, 코팅, 도료, 파인 세라믹(fine ceramics) 및 기타 분야에 폭넓게 이용될 수 있다. 타이타늄 안료 내 TiO₂ 함량은 다음과 같은 방법으로 측정할 수 있다. 시료 0.2022 g 을 (NH₄)₂SO₄ 와 H₂SO₄ 용액에 녹인다. 가열하여 시료를 완전히 녹인 후, 시료 용액에 물과 HCl 용액을 첨가하여 희석한다. 이후 CO₂ 분위기에서 금속 알루미늄 판으로 환원시킨다. 반응이 완료된

후(알루미늄 판이 완전히 녹은 후), 즉시 시료 용액을 KSCN 을 지시약으로 사용하여 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 표준 용액($0.08770 \text{ mol L}^{-1}$)으로 적정한다. 종말점에서 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 표준 용액 28.30 mL 가 소모되었다.

6-4-1 A에 의한 Ti(IV)의 환원 반응을 이온 반응식으로 나타내라.

6-4-2 시료 속 TiO_2 의 함량을 계산하라.

최초 페로브스카이트(Perovskite)는 CaTiO_3 광물을 뜻하였으나 이후 이와 유사한 결정 구조를 갖는 화합물 군을 나타내는 말로 확장되었다. 일반적인 페로브스카이트 화합물의 화학식은 ABX_3 로 표현되며 여기서 A와 B는 양이온이고 X는 비금속 원소를 나타낸다. X와 더 큰 양이온인 A는 입방 조밀 쌓임(cubic close packing)으로 배열되고, 더 작은 B 양이온은 X 음이온으로 형성된 팔면체의 중심을 차지한다.

6-5-1 페로브스카이트 구조를 갖는 BaTiO_3 는 높은 유전 상수(dielectric constant)와 압전(piezoelectric) 특성을 가진 대표적인 강유전체(ferroelectric)이다. BaTiO_3 를 생산하는 방법 중 하나에는 다음 과정들이 포함된다. (1) 동일한 양의 BaCl_2 와 TiCl_4 를 옥살산(oxalic acid)을 침전제로 사용하여 공침(coprecipitate)시킴. (2) 침전물을 모아, 세척하고, 건조하며, 열분해하여 BaTiO_3 를 생성한다. 위 공정의 주요 화학 반응식을 제시하라.

6-5-2 최근, 유/무기 하이브리드 성분을 기반으로 한, 새로운 페로브스카이트 구조를 갖는 태양 전지 물질 군이 관심의 대상이 되고 있다. 이러한 화합물들은 특징적으로 넓은 영역의 스펙트럼 응답성과 높은 광전 변환 효율을 나타낸다. 이 그룹의 대표적인 화합물이 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 이다. 다음 항목 중 페로브스카이트 구조에서 Pb의 산화 상태와 위치를 올바르게 설명한 제시문을 모두 선택하라.

- (a) 납의 산화 상태는 +3이다.
- (b) 납의 산화 상태는 +2이다.
- (c) 납 원자는 I^- 이온으로 둘러싸인 팔면체(octahedron) 중심에 위치한다.
- (d) 납 원자는 I^- 이온으로 둘러싸인 육팔면체(cuboctahedron) 중심에 위치한다.

문제 7. 고령토(Kaolinite)와 소달라이트(Sodalite)

(규산염(silicates)과 제올라이트(zeolites)에 관한 지식은 이 문제에 국한되므로 이에 관해 더 이상 확장할 필요는 없다)

자연계에서 고령토(Kaolinite)는 중요한 점토 광물 중 하나다. 고령토는 열수 변질 작용, 풍화 작용 및 퇴적 작용과 같은 지질학적 과정에 의해 형성된다. 고령토는 도자기 산업의 중요한 원재료 중 하나로, 특히 중국 장시성(Jiangxi)의 징더전(Jingdezhen)시에서 채굴되는 고령토가 고품질로 유명하다. 고령토의 국제적 명칭은 징더전시 북부 지역의 가오링 마을(Gaoling Village) 근처의 산에서 유래하였다. 고령토는 또한 중국 점토(China clay)로도 불린다. 징더전시에서 생산된 도자기는 중국 도자기 중 품질이 최고로 여겨진다.

고령토의 화학식은 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (또는 $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)이다. 구조적 면에서, 고령토는 $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ 사면체 층과 $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^{2-}$ 팔면체 층으로 구성된 1:1 유형의 층상형 규산염에 속한다. 그림 7.1a 에 제시된 것과 같이, 각 SiO_4 사면체는 3 개의 꼭지점을 공유하며, 공유하지 않은 모든 산소 원자가 층의 같은 면을 가리키는 특징적인 육각 고리를 포함하는 이차원 층을 형성한다. 알루미늄-산소 팔면체 층은 산소 원자에 의해 형성된 팔면체 구멍의 2/3 를 차지하는 알루미늄 이온과 조밀 쌓임 배열을 하는 두 개의 산소 원자 층으로 이루어진 벌집 모양과 유사한 형태를 지녔다(그림 7.1b). 규소-산소 사면체 층 $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ 와 알루미늄-산소 팔면체 층 $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^{2-}$ 는 사면체 층이 동일한 면을 향하도록 산소 원자를 공유하여(그림 7.1c 및 d) 고령토 복합 층을 형성한다. 양성자와 결합한 나머지 산소 원자가 팔면체 층과 조합되어 광물이 전기적으로 중성이 되게 한다.

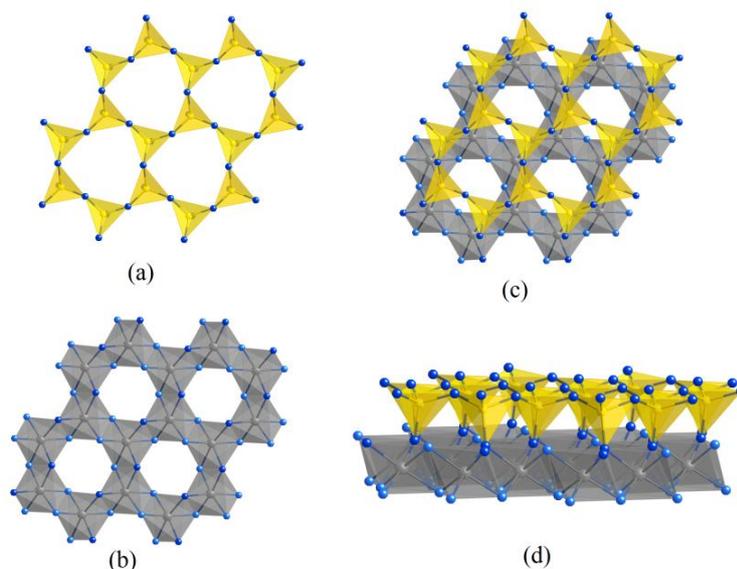


그림 7.1: 고령토의 구조

(a) $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ 사면체 층, (b) $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^{2-}$ 팔면체 층, (c) 및 (d) 복합 층

장석(feldspar)의 풍화 작용은 고령토를 형성하는 효과적인 방법 중 하나다. 예를 들어 포타슘 장석($\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$)은 H_2O 과 CO_2 의 협력 작용에 의해 고령토로 변형될 수 있다.

7-1 위 변형 과정을 화학식으로 나타내라.

고령토의 팔면체 층의 Al^{3+} 양이온과 팔면체 구멍을 Mg^{2+} 양이온으로 대체하면 또다른 종류의 1:1 광물인 온석면(chrysotile)이 생성된다.

7-2 온석면을 화학식으로 나타내라.

열처리 시 고령토의 변화는 일반적으로 다음의 세 단계를 거친다.

단계 1: $550\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 물을 완전히 잃고 메타고령토(metakaolinite)로 변한다.

단계 2: $900\sim 960\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2 당량의 메타고령토가 반응하여 동일한 양의 알루미늄규산염(aluminosilicate) 상(S)과 활성 실리카(silica)를 생성한다. 이때, S는 스피넬(spinel) 구조를 갖는다. 이상적인 스피넬 구조를 갖는 원형은 MgAl_2O_4 이며, 스피넬은 일반식으로 AB_2O_4 로 표현되는데, 여기서 A는 사면체 위치의 양이온을 나타내고, B는 팔면체 위치의 양이온을 나타낸다. S에서, A 위치의 점유율은 $3/4$ 이며, B 위치의 점유율은 $2/3$ 에 불과하나 산소의 위치는 완전히 점유되어 있다.

단계 3: **S** 는 1000~1100 °C 에서 멀라이트(mullite, $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$)와 크리스토팔라이트(cristobalite, SiO_2)로 추가적으로 분해된다.

7-3-1 **S** 의 화학식을 써라.

7-3-2 고령토의 3 단계를 화학 반응식으로 각각 나타내라.

또한 고령토는 제올라이트(zeolites)를 합성하기위한 실리카와 알루미늄 공급원으로 사용할 수 있으며, 고령토를 출발 물질 중 하나로 사용하여 수열합성 조건에서 **FAU**, **LTA**, 및 **SOD** 코드의 골격 구조를 갖는 제올라이트가 합성되었다. 이러한 유형의 제올라이트 골격 구조들은 모두 소달라이트 바구니(sodalite cages)가 포함된 공통점이 있다.

기존의 제올라이트는 TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$) 사면체의 꼭지점을 공유하여 구성된 단단한 골격을 가진 결정성 알루미늄규산염이며, 결정 표면에 접근할 수 있는 골격을 가로지르는 터널과 특징적인 구멍을 가지고 있다. 따라서 외부 이온과 분자는 기공 및/또는 터널 내부를 막을 수 있으며, 결정 내에 들어가거나 나가는 현상이 골격을 방해하지는 않는다. SiO_4 의 전형적인 Si-O 결합 길이와 O-Si-O 결합 각은 각각 162 pm 와 109.5° 이며, 일반적인 Si-O-Si 결합 각이 약 145° 로 다공성 구조를 형성하기 위한 주요 요인 중 하나다.

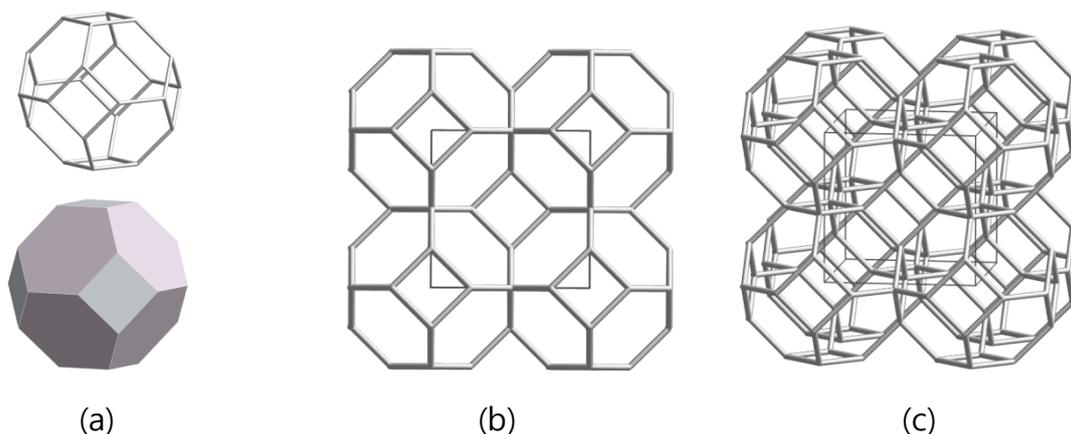


그림 7.2 소달라이트 바구니의 골격 구조

(a) **SOD** 바구니; (b)와 (c) 얇은 실선으로 둘러싸인 단위 세포와 다른 방향에서 나타낸 **SOD** 뼈대.

제올라이트의 다공 특성을 강조하기 위해 규소의 연결성에 초점을 맞춘 골격

구조를 제시하였다. 전형적인 화학식이 NaAlSiO_4 인 소달라이트는 잘 알려진 제올라이트이다. 골격 구조는 소달라이트 바구니로 구성된다. β -바구니로도 잘 알려진 소달라이트 바구니는 그림 7.2a 에 나타난 것과 같이 꼭지점이 잘린 팔면체(truncated octahedron)로 생각할 수 있다. 소달라이트 골격에서, 바구니는 일반적으로 4 각 또는 6 각 링으로 연결되고 3차원 공간으로 확장되어 그림 7.2b 및 7.2c 와 같은 입방체 골격 구조를 형성한다.

7-4-1 순수한 폴리-규산염(poly-silicate) 음이온으로 분리된 소달라이트 바구니의 화학조성을 화학식으로 나타내라.

7-4-2 소달라이트 단위 세포의 조성을 화학식으로 나타내라(소달라이트의 화학식은 NaAlSiO_4 이다).

문제 8. 화성 화학

2021 년 5 월 15 일 중국의 첫번째 화성 탐사 로봇 '주룽'이 붉은 행성 화성에 착륙하였다. 지난 연구들에 따르면, 화성의 대기는 주로 이산화탄소(95.3%), 질소(2.7%), 아르곤(1.6%), 미량의 산소(0.15%), 수증기 (0.03%)로 구성되어 있다. 게다가, ppb 정도의 미량의 메탄이 화성 대기에서 발견되었다. 메탄은 보통 생명체가 존재한다는 증거, 즉 미생물의 생성물로 생각된다. 하지만, 메탄이 무기물에서 생성되었을 가능성도 있다: 감람석(olivine)과 이산화탄소는 고온/고압 하에서 사문석화 작용을 통해 메탄을 생성할 수 있다.

8-1 현재까지 화성에서 생명체의 흔적은 발견되지 않았고, 메탄 기체는 아마도 무기물로부터 생성되었을 가능성이 크다. 화성에는 감람석(M_2SiO_4 , $\text{M} = \text{Fe}$ 또는 Mg)이 풍부하다. 철 감람석은 화성 대기의 기체 분자와 반응해서 이산화규소, 자철석, 그리고 메탄을 생성할 수 있다. 이에 해당하는 화학 반응식을 써라.

8-2 화성 연도로 2 년 동안 화성 탐사 로봇은 메탄 가스를 측정했는데, 메탄의 양이 0.3ppb 에서 0.7ppb 로 변화하였다. 메탄 농도가 그 정도로 변화하는데, 얼마나 많은 양(gram)의 철 감람석이 필요했을까? (화성 대기는 균일하게 분포되어 있으며, 평균 대기 압력은 750Pa, 온도는 210K, 대기 두께는 200km, 화성의 지름은 6796km 라고

가정하자.)

8-3-1 화성 표토의 철 조성은 약 18%이다. 따라서, 철 생산은 화성 개발의 중요한 단계이다. 자철석 뿐만 아니라, 화성의 일반적인 철광석은 다량의 적철석도 함유하고 있는데, 화학 반응을 이용해서 자철석과 적철석을 구분할 수 있다: 광물을 H_2SO_4 에 녹이고, 시험할 소량의 액체를 취한 뒤 _____ (화학식을 써라) 용액 몇 방울을 가하면, 용액의 자주색이 점점 희미해 진다. 이는 _____(자철석 또는 적철석 중 골라라) 광물에 _____(Fe^{2+} 또는 Fe^{3+} 중 골라라)이 있다는 증거이다. 만일, 용액의 색이 변화하지 않는다면, 광물이 _____(자철석 또는 적철석 중 골라라)을 함유하고 있다.

8-3-2 철을 생산하기 위해 실현 가능한 한가지 경로는 수소를 환원제로 이용해서 철 산화물을 환원하는 것이다. 물 전기분해를 통해 수소를 생산할 수도 있지만, H_2 를 CH_4 로부터 다음과 같이 생산할 수도 있다:



생성물들과 반응 3의 ΔH_3 를 써라.

8-3-3 위 반응을 응용할 수 있는 방법 중 하나는 합성 기체를 생성하는 것인데, 이를 통해 화성 기지에 에너지를 제공해 줄 수도 있다. 예를 들면, H_2 와 CO 모두를 용융 탄산염 연료 전지의 공급 원료로 응용할 수 있다. H_2 와 CO 각각의 산화 전극 반응식을 써라.

문제 9. 온실 가스와 탄소 중립

유엔 평가 보고서 (유엔 범정부 평가단이 기후 변화에 대해 2014년에 발표한 다섯 번째 보고서)에 따르면, 온실 가스의 누적 배출량과 지구의 평균 온도 상승에는 양의 상관관계가 존재한다. 인류에게 위협이 되는 지구 온난화와 기후 변화를 완화하기 위해서, 직접적이고 효과적인 방안이 마련되어서 대기 중에 온실가스의 농도를 조절하고 줄여야 한다. 최근 몇 년 동안 이산화탄소 배출을 줄이기 위한 노력이 전세계적으로 이뤄졌다. 2020년 유엔 총회의 75 번째 세션에서, 중국은 2030년 전에 탄소 배출량 정점을 찍고 2060년 이전에 탄소 중립을 달성할 것을 제안하였다. 탄소 중립을 달성하기 위한 기술적 전략에는 나무 심기, 이산화 탄소 포집 및 저장, 전기 자동차와 같이 깨끗한 에너지를 쓰기, 재생 가능 에너지 활용 증진 등이 있다.

이산화탄소를 화학 원재료로 사용하는 것은 “쓰레기를 보물로 만들기”와 같은 정도로 가치를 창출하는 것이다. 소다(soda)를 산업적으로 생성할 때에는 CO_2 , NH_3 와 NaCl 가 원재료로 사용된다. 중국의 유명한 과학자이자 공학자인 Debang Hou 는 Solvay 공정을 향상시켜서 Hou 공정(Hou's process)을 발명하였다. 아래 그림 9.1 은 소다 생산을 위한 Hou 공정의 단순화된 개념도이다.

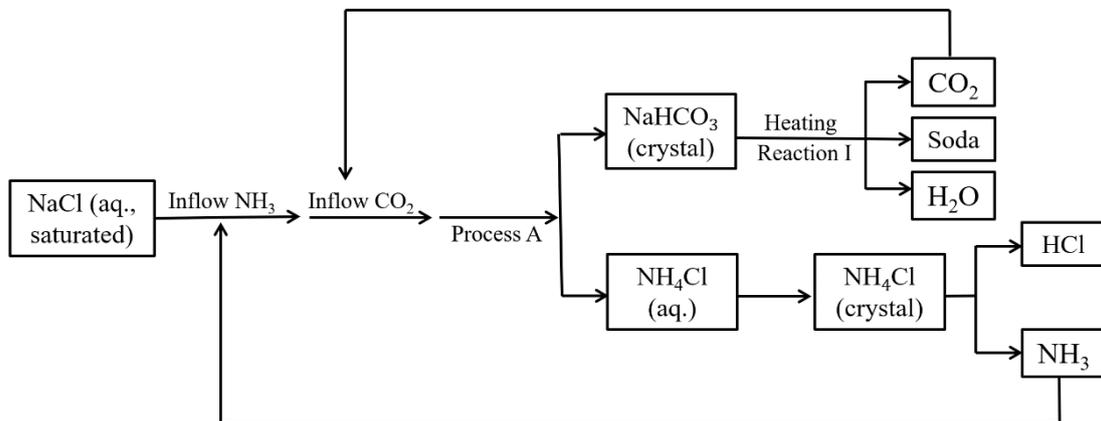


그림 9.1 소다 생산을 위한 Hou 공정

9-1-1 반응 I(Reaction I)의 반응식을 써라.

9-1-2 공정 A(process A)로 얻어진 용액 속 이온의 몰수를 비교하라:

$n(\text{Na}^+)$ 가 $n(\text{Cl}^-)$ 보다 _____.

(a) 더 많다 (b) 더 적다 (c) 같다

9-1-3 Hou 공정은 높은 NaCl 이용률을 특징으로 한다. 핵심은 상온에서 NH_4Cl 의 용해도가 NaCl 의 용해도와 같지만, 낮은 온도에서 전자가 후자보다 _____는 점이다.

위 문장의 빈칸에 알맞은 것은?

- (a) 더 높은 (b) 더 낮은 (c) 같은

금속과 이산화탄소를 각각 산화 전극과 환원 전극의 활성 물질로 사용하는 금속-이산화탄소 전지는 이산화탄소를 고정/활용하는 동시에 전기를 생성한다는 면에서 매력적이다. Na-CO₂ 전지를 예를 들어 보자. 전지의 전체 반응이 $4\text{Na} + 3\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ ($\Delta_r G_m^\ominus = -905.6 \text{ kJ mol}^{-1}$)라고 가정하면, Na 산화 전극은 방전 시 전자를 내어놓고, 충전 시 금속 Na 이 증착된다.

9-2-1 Na-CO₂ 전지의 환원 전극의 화학 반응식을 써라.

9-2-2 다음 중 Na-CO₂ 전지의 전해질로 적당한 용매를 골라라.

- (a) water (b) ethanol (c) tetraethylene glycol dimethyl ether

9-2-3 표준 상태에서 Na-CO₂ 전지의 표준 전압을 계산하라.

상온 상압과 같은 완만한 조건에서 이산화 탄소의 전기화학적 환원 반응을 통해 고부가가치 화합물과 연료(CO₂RR)를 생성할 수 있다. 이 공정은 태양이나 풍력과 같은 재생 에너지로부터 생성된 간헐적인 전기를 효과적으로 전환하고 저장하는 방법을 가능하게 한다. CO₂RR 은 전해 전지의 촉매가 포함된 환원 전극에서 생성되고, 산소는 산화 전극에서 물이 분해되면서 발생한다. 이산화탄소를 원하는 생성물로 변화시키고 그 수율과 속도를 높이기 위해서, 적절한 전해질과 촉매를 개발하는 방향으로 많은 연구가 수행되고 있다.

9-3-1 과거 연구에 따르면, 약한 알칼리 KHCO₃ 수용액을 전해질로 사용하고 구리(Cu) 기반 촉매를 사용하면 CO₂ 를 환원시켜 에틸렌을 얻을 수 있다. 이산화탄소로부터 오직 에틸렌만이 생성된다고 가정하고, 이 전해 전지의 환원 전극과 산화 전극에서의 반쪽 반응식을 써라.

9-3-2 이산화탄소의 환원 과정 중에, 에틸렌 뿐만 아니라 여러 기체상 생성물(e.g. H₂, CO, 그리고 CH₄)과 액체상 생성물(e.g. 포름산과 에탄올)이 생성된다. 기체 크로마토그래피가 기체상 생성물의 분포를 정량적으로 측정하기 위해 주로 사용된다. 이산화탄소 환원 실험에서, 전기 분해를 10.0mA 의 일정한 전류를 1.00h 동안 가하여 진행하였다. 크로마토그램을 통과한 기체의 총량을 유량계로 측정하였더니 90.0mL 이었고, 측정된 에틸렌의 부피비는 0.519%이다. 생성된 기체는 모두 표준조건에서 이상기체라고 가정하고, 패러데이 효율(이론치 대비 실제 생성된 생성물의 백분율)과 에틸렌 생성 속력(단위 mg h⁻¹)을 계산하라.

이산화탄소는 인류 활동으로 방출되는 주요한 온실가스로 생각된다. 온실가스를 줄이는 중요한 방법 중 하나는 이산화탄소를 포집/저장하는 것이다.

9-4-1 CO₂ 1 몰 (이상기체로 가정)이 273.15K 의 온도(T)에서 등온선상으로 팽창한다고 가정하자. 팽창 과정이 가역적이고 한 일(-W)이 5.23 kJ 이라고 하자. 이 때, 이 팽창 과정의 열 (Q), 내부에너지 변화 (ΔU), 엔탈피 변화 (ΔH), 엔트로피 변화 (ΔS), 깁스 자유에너지 변화 (ΔG)를 계산하라.

9-4-2 CO₂ 는 다공성 물질 내에 물리적 흡착으로 포집할 수 있다. 일반적으로, 물리적 흡착 용량은 온도가 증가함에 따라 _____.

다음 중 위 문장의 빈칸으로 적절한 것은?

- (a) 증가한다 (b) 감소한다 (c) 변화하지 않는다

9-4-3 활성화된 탄소 위에 CO₂ 가 물리 흡착하는 과정은 아래의 랑뮤어(Langmuir) 흡착 등온식을 따른다:

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P}$$

여기서 θ 는 표면 위 단일층 피흡착질(single-layer adsorbate)의 표면 덮힘률이며, V 는 흡착된 기체의 부피, V_m 은 포화 흡착된 부피, α 는 상수이고, P 는 흡착되는 기체의 부분압이다.

두 개의 다른 실험에서, CO₂ 의 흡착된 상태에서의 부분압은 각각 5.2 kPa 와 13.5

kPa 이었다. 온도는 모두 298K 이다. 다시 탈착시켜 평형상태에 도달한 후 흡착되었던 기체의 부피를 측정해 보니 각각 $0.0692 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 와 $0.0826 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 이었다 (모두 표준 조건으로 환산한 양이다).

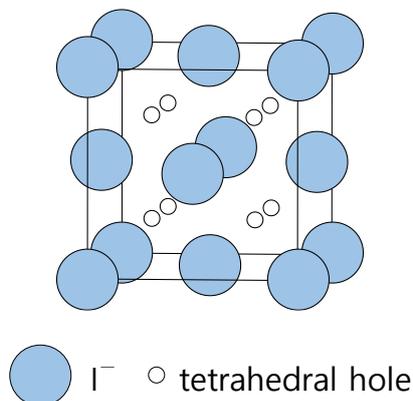
(1) 실험에 사용된 활성화된 탄소의 포화 흡착 용량을 구하라.

(2) 만일 CO_2 분자의 동적 단면적이 0.32 nm^2 이라면, 실험에 사용된 활성화된 탄소의 비표면적(specific surface area)을 구하라.

문제 10. 이성분 결정의 쌓임

이성분(binary) 결정의 구조는 첫번째 원소에 해당하는 원자가 쌓이고 두 번째 원소의 원자가 첫 번째 원소에 의해 형성된 구멍에 채워지는 것으로 설명할 수 있다. $\gamma\text{-AgI}$ 결정의 단위 세포($a = 647.3 \text{ pm}$)에서, I^- 음이온은 면심 입방(face-centered cubic (fcc) 형태로 배열되고, Ag^+ 양이온은 I^- 음이온이 배열하여 형성한 사면체 구멍의 절반에 채워진다.

10-1 아래 그림에 Ag 원자를 표기하고, Ag-I 결합 길이와 결정의 밀도를 계산하라.



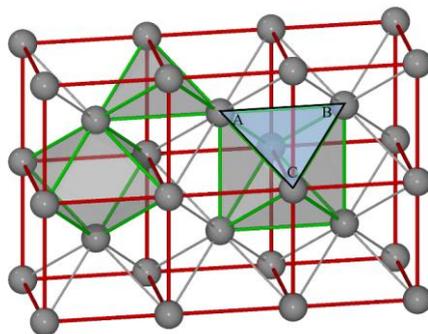
온도와 압력의 변화에 따라, AgI 결정은 NaCl 형태나 CsCl 형태로 결정 구조가 변할 수 있다. 파장(λ)이 154.2 pm 인 X-선을 이용한 X-선 회절 실험에서 두 형태의 결정에 대한 (200) 회절($h = 2, k = 0, l = 0$)의 입사각(glancing angles(θ))이 각각 14.7° 와 21.0° 로 측정되었다.

$$\text{브래그 법칙(Bragg's law)} : \sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

10-2 두 가지 결정 구조 형태에 대한 단위 세포 치수 a 와 Ag-I 결합 길이를 계산하라.

α -AgI 결정($a = 504$ pm)에서, I^- 음이온은 체심 입방(body-centered cubic (*bcc*)) 형태로 배열한다. I^- 음이온에 의해 형성된 사면체 및 팔면체 구멍은 아래 그림과 같다. 외부 전기장의 영향에 의해, Ag^+ 양이온은 그림의 $\triangle ABC$ 와 같은 삼각 구멍을 가로질러 자유롭게 이동할 수 있다. 이때, I^- 음이온이 서로 접촉하고 I^- 와 Ag^+ 가 모두 단단한 구라고 가정하라.

10-3 I^- 의 반지름($r(I^-)$)과 Ag^+ 의 최대 반지름($r_{\max}(Ag^+)$)을 계산하라.



문제 11. Ethylene Bis(oxyethylenenitrilo) Tetraacetic Acid(EGTA)를 이용한 칼슘 이온의 농도 결정

아미노-카르복실 리간드는 아미노 그룹과 카르복실 기를 가진 화합물이다. 이 화합물은 산소와 질소를 가지고 있어 다양한 금속 이온과 배위결합을 하여 안정한 물질을 형성할 수 있다. 이 물질들은 분석화학과 생화학 분야에서 차폐제(masking agent), 분리제, 적정물질로 사용된다. EGTA(H_4E)는 아미노-카르복실 리간 물질 중 하나이며 분자식은 $C_{14}H_{24}N_2O_{10}$ 이다. EGTA는 2개의 양성자와 결합할 때 육양성자산이 되며 H_6E^{2+} , H_5E^+ , H_4E , H_3E^- , H_2E^{2-} , HE^{3-} , E^{4-} 등으로 존재한다. 처음 2개 화학종의 산해리상수는 강산과 같으며, 다른 4개 화학종의 산해리상수 pK_{a3} - pK_{a6} 는 각각 2.08, 2.73, 8.93, 9.53이다. EGTA는 칼슘, 마그네슘 이온과 배위하여 착화합물을 생성한다. Ca^{2+} -EGTA와 Mg^{2+} -EGTA 착화합물의 형성상수는 각각 $\lg K_{CaE} = 10.97$, $\lg K_{MgE} = 5.21$ 이다.

11-1 H_4E 를 0.10 mol L^{-1} NaOH 용액에 녹여 0.020 mol L^{-1} EGTA 용액을 준비한다. 직접 증류수에 녹이지 않는 이유는 무엇인가?

11-2 pH 10 완충용액에서 H₄E의 산효과 계수 $\alpha_{E(H)}$ 를 계산하시오.

11-3 NH₃-NH₄Cl 함유 pH10 완충용액에서 0.01000 mol L⁻¹ Mg²⁺ 존재 하에서 0.01000 mol L⁻¹ Ca²⁺을 0.01000 mol L⁻¹ H₄E 으로 적정한다. Eriochrome Black T (EBT)을 지시약으로 사용하였을 때, 종말점에서 Ca²⁺ 이온의 농도 pCa_t 는 3.8 이다. **적정 오차를 계산하시오.** Mg²⁺이온은 EBT와 유색 착물을 형성하며 pMg_t = 5.4 이다.

11-4 위 적정 실험의 경우 많은 오차가 발생하기 때문에 보통 칼콘카복실산을 지시약으로 사용한다. pH12 수산화소듐 용액에서 0.01000 mol L⁻¹ Mg²⁺ 존재 하에서 0.01000 mol L⁻¹ Ca²⁺을 0.01000 mol L⁻¹ H₄E 으로 적정한다. 칼콘카복실산을 지시약으로 사용하였을 때, 종말점에서 Ca²⁺ 이온의 농도 pCa_t 는 5.6 이다. **적정 오차를 계산하시오.** Mg(OH)₂의 pK_{sp}=10.74 이고, H₄E의 산 효과는 무시하시오.

11-5 EGTA 용액 표준화

탄산칼슘 2.4907g 을 염산 0.1 mol L⁻¹ 에 녹인 뒤 부피플라스크에 넣어 1000 mL 로 희석하여 용액을 제조한다. 이후 이 용액 10.00mL 를 취한 후 100.00mL 부피 플라스크에 넣어 희석하여 표준용액을 제조한다. 표준용액 25.00 mL 를 취한 뒤 사붕산소듐 완충용액과 칼코카복실산 지시약을 첨가하고 H₄E 로 적정한다. 용액이 빨간색에서 밝은 노란색으로 되는 순간이 종말점이며, 적정에 H₄E 25.85mL 가 소모되었다. **H₄E 용액의 농도를 계산하시오.**

혈청 시료 0.80 mL 를 취한 뒤, 완충용액과 지시약을 넣은 뒤 5 mL 뷰렛을 이용하여 H₄E 로 적정한다. 용액이 빨간색에서 밝은 노란색으로 되는 종말점까지 H₄E 0.83 mL 가 소모되었다. 혈청 시료 대신 10 배 부피의 증류수를 이용한 바탕적정 실험에서는 종말점까지 H₄E 0.20 mL 가 소모되었다. **혈청 시료에서 칼슘 이온의 농도((mmol L⁻¹))를 계산하시오.**

문제 12. 금 콜로이드를 이용한 비타민 C 분석

귀금속 콜로이드는 5000 년 이상의 역사를 가지는 고대 안료이다. 대표적인 예로 기원전 6 세기에 제작되어 대영박물관에 전시된 라이커거스 컵이 있다. 이 컵에는 금, 은 등 다양한 금속 콜로이드가 있다. 라이커거스 컵은 마법의 2 가지 색을 가지게 되는데, 자연조명 아래에서는 녹색이지만 컵 안에서 빛을 비추면 빨간색이 된다. 과학자들은 현대 분석법을 이용하여 2 가지 색을 가지는 원인은 콜로이드 입자의 종류, 크기, 분산성 등과 관련이 있다는 것을 발견하게 되었다.



그림 11.1 라이커거스 컵

금나노입자는 높은 흡광계수, 합성 용이성, 저렴한 가격 때문에 분석화학 분야(면역 콜로이드 금 기술)에 널리 사용되는 대표적 귀금속 콜로이드이다. 일반적으로 금콜로이드는 염화금 산(chloroauric acid)과 금이온을 금원자로 환원시키는 환원제(예로 비타민 c)사이의 산화환원 반응을 이용하여 합성한다.

12-1 금콜로이드 용액은 빨간색이다. 흡수파장이 최대가 되는 스펙트럼 영역은?

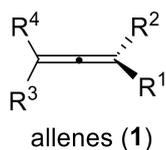
- (a) 자외선 (b) 가시광선 (c) 적외선

12-2 고체 금의 밀도 ρ 는 19.3 g cm^{-3} 이다. 염화금 산 (화학식량 = 394) 41 mg 을 100 mL 부피에서 반응시킬 때, 콜로이드 용액의 흡광도는 0.8 이다. 염화금 산이 완전히 균일한 콜로이드 금입자로 전환된다고 가정할 때, **10 nm 금나노입자에 있는 금 원자의 수를 계산하고, 합성한 금콜로이드 용액의 흡광계수를 계산하시오.**

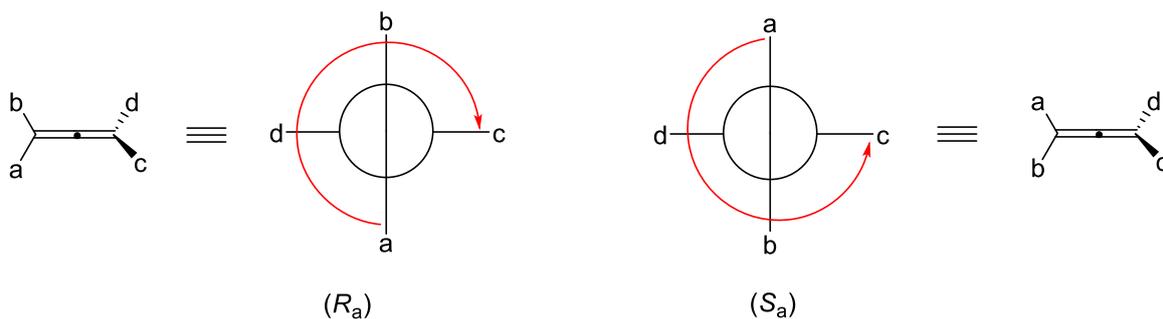
12-3 식물 추출물은 다양한 환원물질(비타민 C 등)들을 가지고 있으며 이를 이용하여 금 콜로이드 합성에 사용할 수 있다. 식물 추출물 0.20 mL 와 과량의 염화금 산을 이용하여 10 nm 금 콜로이드 용액을 제조하였다. 물을 이용하여 용액을 1 mL 로 희석한 뒤 측정된 용액의 흡광도는 0.3 이다. 식물 추출물 0.20 mL 와 0.2 mL 비타민 C 표준용액 ($5 \mu\text{g mL}^{-1}$)과 혼합한 뒤 과량의 염화금 산을 이용하여 10 nm 금 콜로이드 용액을 제조하였다. 물을 이용하여 용액을 1 mL 로 희석한 뒤 측정된 용액의 흡광도는 1.0 이다. **식물 추출물에 있는 비타민 C의 함량을 계산하시오.**

문제 13. 알렌

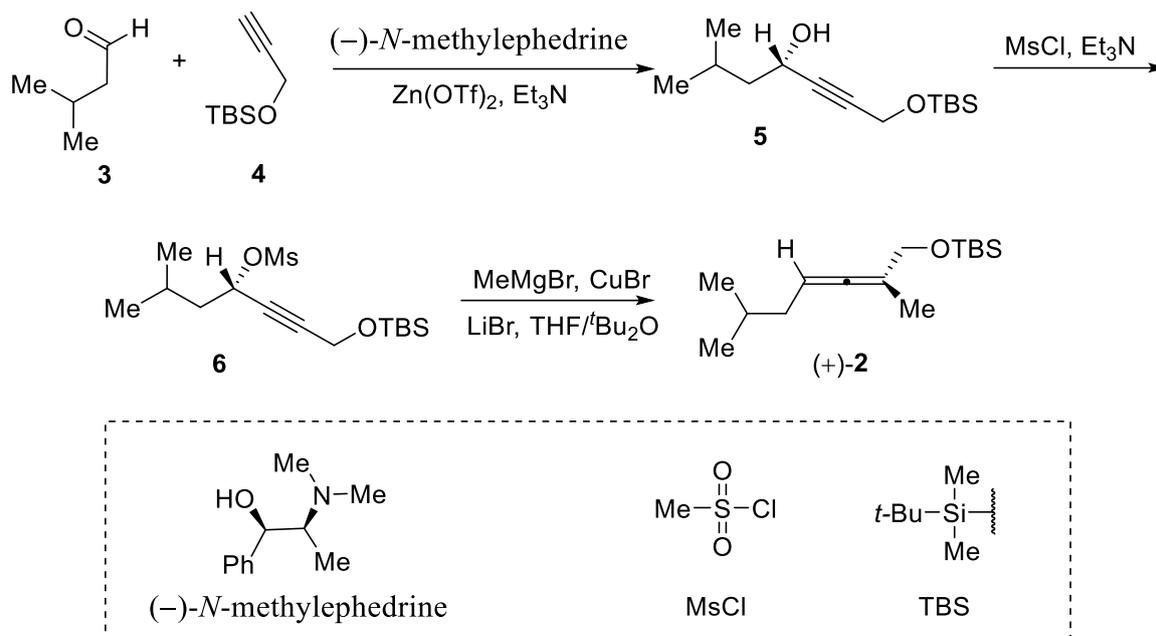
알렌(allenes, **1**)은 친전자성 첨가, 친핵성 첨가, 라디칼 첨가, 탄소금속화(carbometallation), 친핵성금속화(nucleometallation) 반응, 등의 다양하고 중요한 변환을 할 수 있기 때문에 유기합성에서 유용한 화합물이다. 또한 알렌기는 많은 천연물과 의약품에도 존재한다.



알렌에 치환되는 방식에 따라 알렌은 서로 수직인 C=C 결합으로 인해 카이랄 축을 갖는 카이랄 화합물이 될 수 있다. 알렌의 카이랄성은 아래 보이는 바와 같이 입체표기법 (R_a) 또는 (S_a)로 표기할 수 있다. 알렌의 여러 종류의 치환기가 있을 때, 그 정의는 칸-인골드-프렐로그 우선 규칙($a > b, c > d$)를 따른다.



13-1 프로파질 친전자체에 유기 금속 시약을 반응시키는 것은 알렌을 합성하는 전통적인 방법 중의 하나이다. 프로파질 친전자체는 말단 알카인을 알데하이드나 케톤과 반응시켜 얻는 프로파질 알코올에서 유래한다. 카이랄 알렌은 카이랄 프로파질 알코올에서 얻을 수 있다. 예를 들어, 아이소발레르알데하이드 **3**을 (-)-*N*-메틸에페드린/ $Zn(OTf)_2$ 를 촉매로 써서 말단 알카인 **4**와 비대칭 알카인화 반응을 시키면 광학적으로 순수한 프로파질 알코올 **5**가 얻어진다. 이 알코올은 메실레이트로 변환한 후 이어서 광학적 순도의 손실 없이 (+)-**2**로 변환된다.

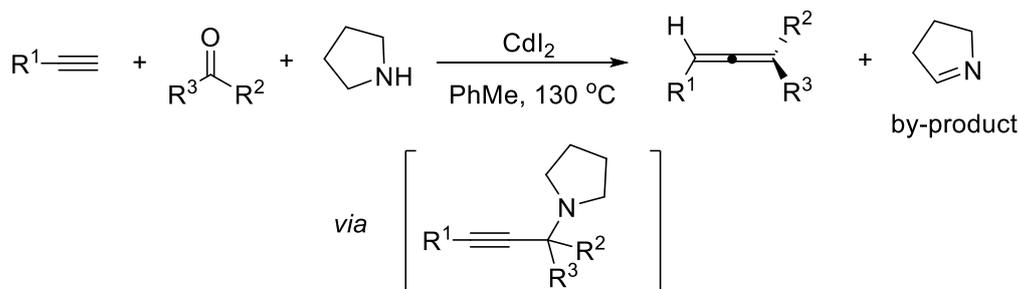


13-1-1 R_a/S_a 명명법을 사용하여 (+)-2의 절대 배열(absolute configuration)을 나타내라.

13-1-2 마지막에 쓰인 그리냐르 시약 MeMgBr의 역할에 대해 옳은 것을 골라라.

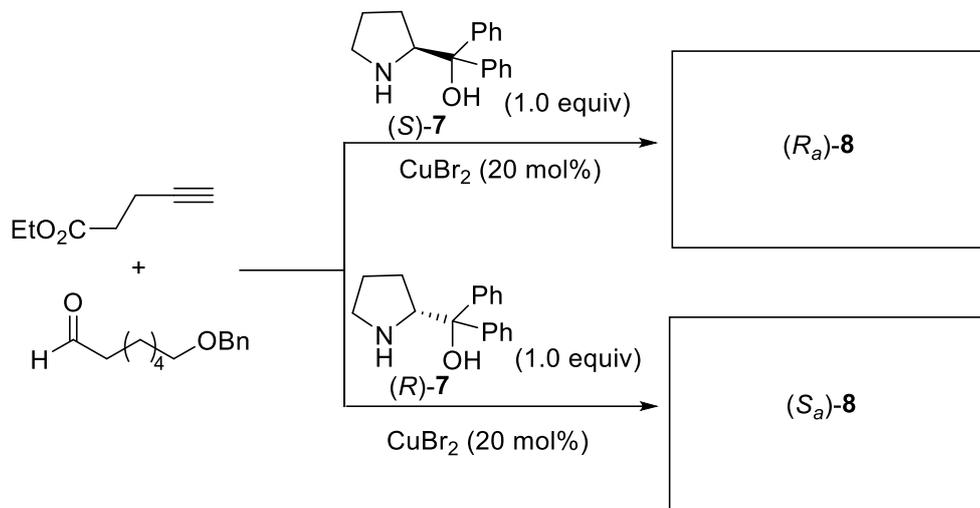
- (a) MeMgBr은 친핵체이다.
- (b) MeMgBr은 염기이다.
- (c) MeMgBr은 친전자체이다.
- (d) MeMgBr은 EtOH에서 안정하다.

13-2 2차 아민이 있는 상태에서 알데하이드나 케톤을 사용하여 말단 알카인을 알렌화(ATA 반응; allenation of terminal alkyne)시키는 것은 알렌을 직접 만들 수 있는 방법 중의 하나이다. CdI_2 , ZnI_2 , Cu(I) , Cu(II) 등의 염이 이 변환과정의 효과적인 촉매이다. 이 반응은 알데하이드와 아민 간의 반응으로 형성된 이미늄 이온에 알카이닐 금속종이 친핵성 공격을 해서 만들어지는 프로파질아민 중간체를 경유해서 일어난다.



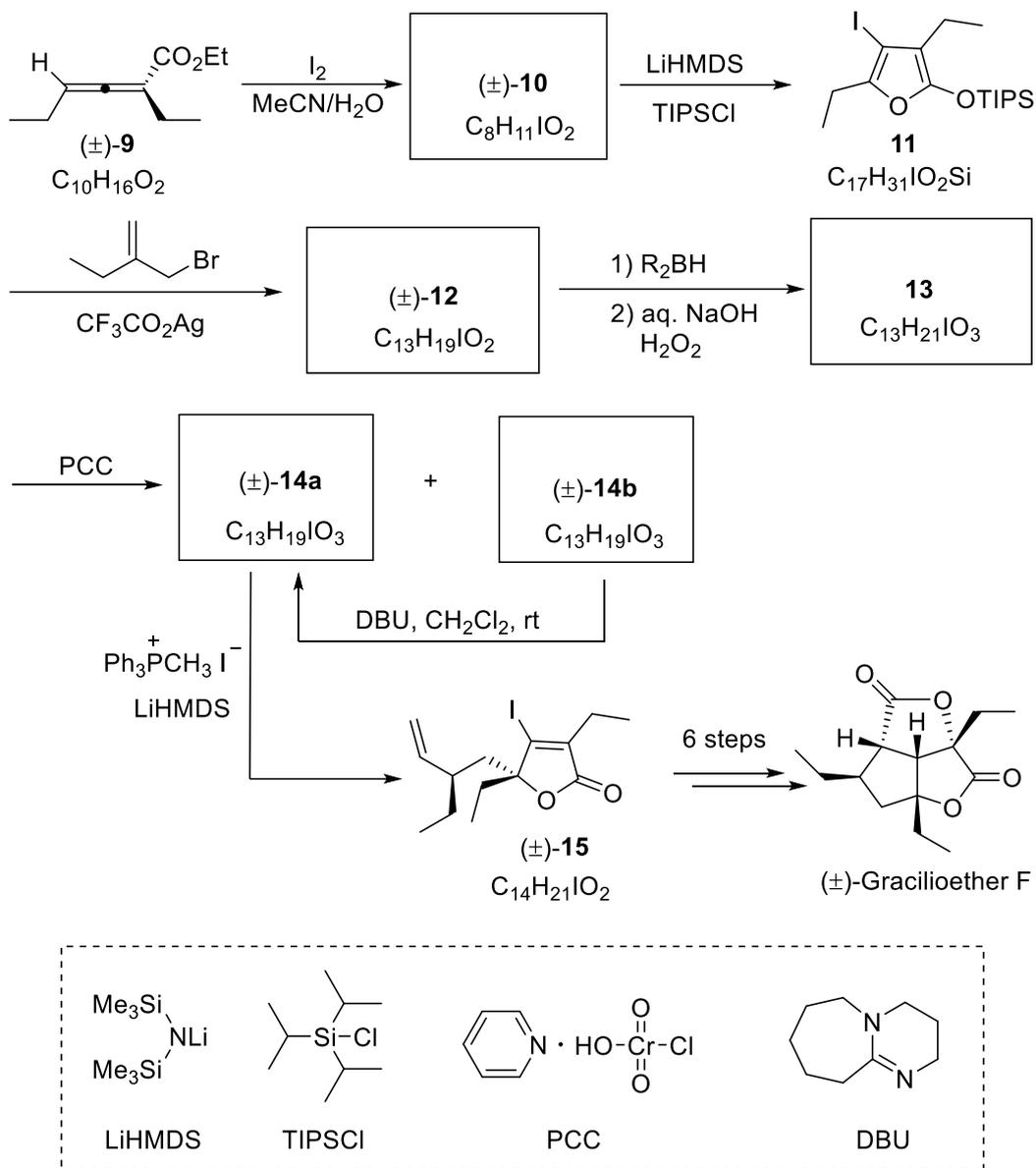
이 반응에서 광학적 활성이 있는 아민을 ATA 반응에 사용하면 카이랄 알렌이 생성된다. 이 반응을 말단 알카인의 거울상선택적 알렌화 반응(EATA; enantioselective

allenation of terminal alkyne)이라 한다. 아래 EATE 반응에서 (*S*)-다이페닐-프리놀[(*S*)-7]은 광학적 활성을 가진 알레노에이트(*R_a*)-8을 생성하고 (*R*)-7은 (*S_a*)-8을 생성한다.

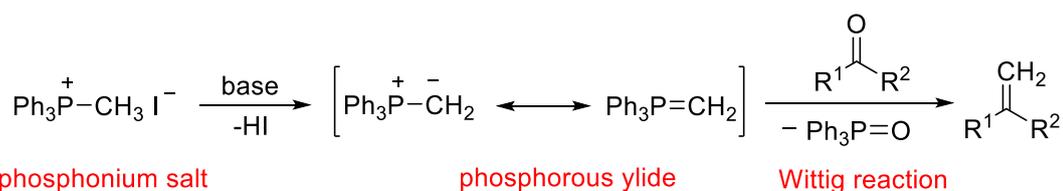


(*R_a*)-8 과 (*S_a*)-8의 구조를 그려라.

13-3 2,3-알레노산(2,3-allenoic acid)과 그 에스터들은 β-치환 뷰테놀라이드(β-substituted butenolides)를 합성하는데 중요한 전구체이다. 아래 스킴에서 보듯이, 라세미체 2,3-알레노에이트 **9**는 MeCN/H₂O에서 I₂와 반응하여 **10**을 생성한다. **10**을 LiHMDS와 TIPSCl로 처리하면 중간체 **11**을 형성하고, 이는 곧 2-브로모메틸뷰트-1-엔과 은(silver)-중개 알킬화반응을 통해 **12**를 생성한다. 그리고 나서 **12**를 수소불소화 반응 후 산화적 후처리(oxidative workup)를 하면 분리가 잘 안되는 두 개의 부분입체이성질체의 혼합물로 **13**이 얻어진다. 그러나 **13**을 피리디늄 클로로크로메이트(PCC)로 산화시킨 **14**는 두 개의 부분입체이성질체 **14a**와 **14b** 혼합물인데, 이 둘은 실리카젤 칼럼 크로마토그래피로 쉽게 분리할 수 있었다. **14b**를 DBU와 같은 염기를 촉매량으로 써서 처리해주었더니 몇 번의 반복 끝에 **14a**로 에피머화(epimerization)하면서 **14a**가 45%의 수율로 얻어졌다. 다음으로 **14a**를 Ph₃PCH₃I와 LiHMDS로 반응시켜 **15**를 얻게 되는데, 이는 (±)-그라실리오에터 F를 전합성하는데 중요한 중간체이다.



힌트: 포스포늄 염을 적절한 염기(예: LiHMDS, RLi, NaH)로 처리하면 포스포레인 (포스포로스 일라이드; phosphorous ylide)이 되고, 이것이 카보닐 화합물과 반응하면 탄소-탄소 이중 결합이 생성된다. 이런 반응을 비티히-반응이라 하는데 알켄을 합성하는 가장 중요하고 효과적인 방법 중의 하나이다.



13-3-1 화합물 10과 12의 구조를 그려라.

13-3-2 9를 I₂로 반응시켜 10을 만들 때 주요 반응 중간체들의 구조를 그려라.

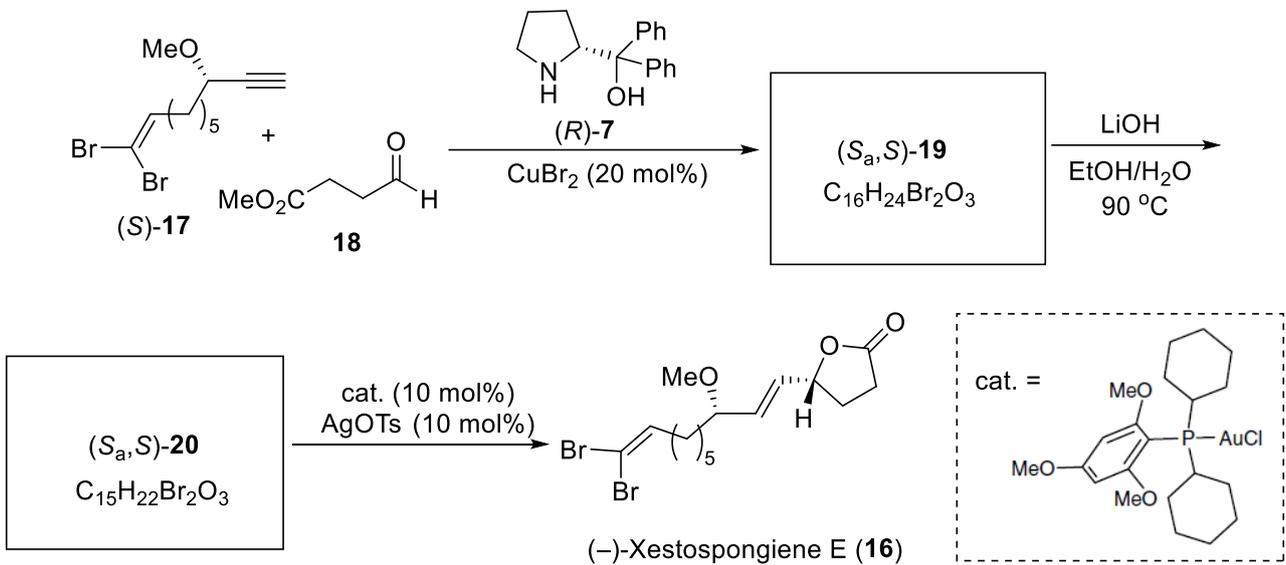
13-3-3 13의 모든 입체이성질체를 그리고 각각의 입체화학을 명확히 표기하라.

13-3-4 14a와 14b의 구조를 그리고 이들 부분입체이성질체들의 입체화학을 명확히 표기하라.

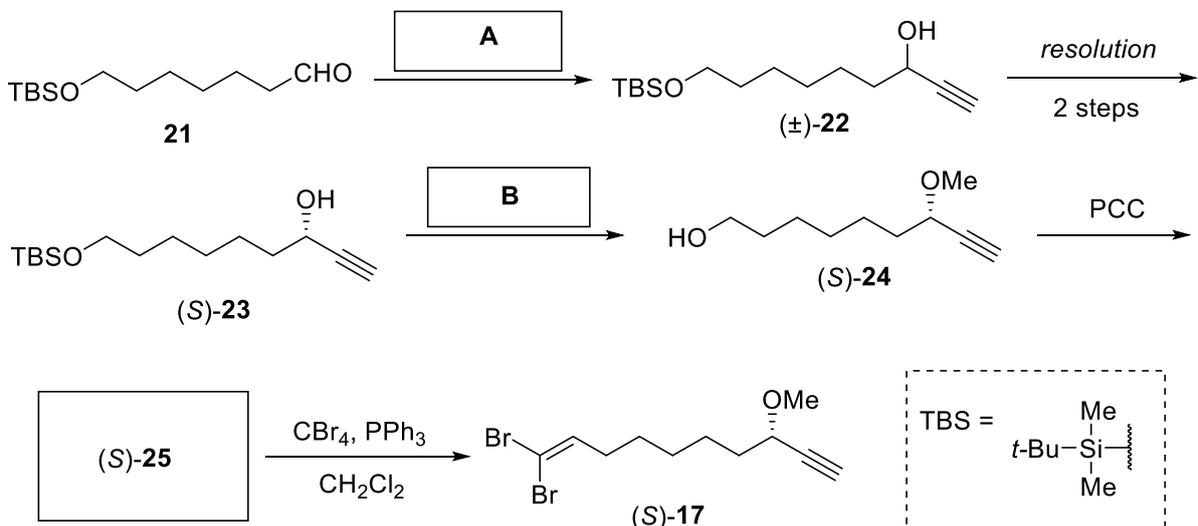
13-3-5 14b가 14a로 변환될 때 주요 중간체의 구조를 그려라.

13-3-6 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데크-7-엔은 pK_a 가 약 12.5(짜산의 값)인 강한 유기 염기이다. DBU의 짜산 구조를 그려라.

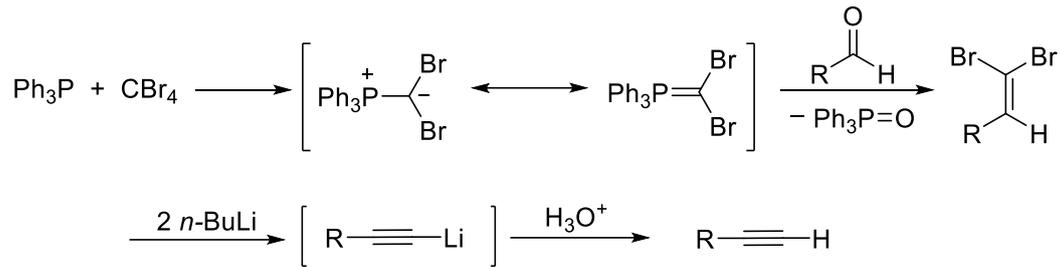
13-4 (S)-17을 4-옥소뷰탄산 메틸 에스터 18 및 (R)-7와 CuBr_2 -촉매 EATA반응을 시키면 알렌 (S_a,S)-19가 생기고, 이것은 곧 2 단계 반응을 통해 천연물 (-)-제스토스폰지엔 E (16)으로 변환된다.



화합물 (S)-17은 알데하이드 21로부터 아래 경로를 거쳐 만들어진다.



힌트: 25를 17로 전환할 때 사용한 Ph_3P 와 CBr_4 는 포스포로스 일라이드를 형성한 후에 알데하이드와 비티히-반응과 유사한 반응을 일으켜 1,1-다이브로모올레핀을 형성한다. 만약에 여기서 생성된 다이브로모올레핀을 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2당량의 *n*-뷰틸리튬으로 처리한 후(리튬-할로젠 교환 반응 후 제거 반응) 가수분해하면 말단 알카인을 얻을 수 있다. 이와 같은 2단계 알카인 합성법을 코리-푸크 반응(Corey-Fuchs reaction)이라 한다.



13-4-1 카이랄 알렌 ($S_{ar}S$)-19과 ($S_{ar}S$)-20의 구조를 그리고 필요한 곳의 입체화학을 명확히 표시하라.

13-4-2 아래 조건들 중에서 **A**에 가장 적합한 것을 골라라.

- (a) i) ethynylmagnesium bromide, THF; ii) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq.})$
- (b) i) ethyne, Na_2CO_3 , H_2O ; ii) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq.})$
- (c) i) ethyne, NaH , THF; ii) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq.})$
- (d) i) CBr_4 , PPh_3 ; ii) BuLi ; iii) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq.})$

13-4-3 아래 조건들 중에서 **B**에 가장 적합한 것을 골라라.

- (a) i) MeI ; ii) 3 M HCl
- (b) i) MeONa , MeOH ; ii) MeI ; iii) 3 M HCl
- (c) i) NaH , THF; ii) MeI ; iii) 3 M HCl
- (d) i) 3 M HCl ; ii) NaH , THF; iii) MeI

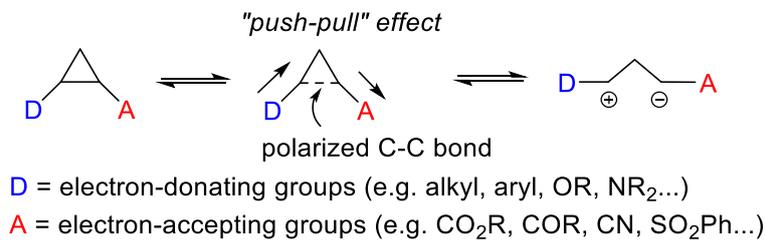
13-4-4 21을 (\pm)-22로 바꾸는 과정을 올바르게 표한한 것을 골라라.

- (a) E2 반응
- (b) $\text{S}_{\text{N}}1$ 반응
- (c) $\text{S}_{\text{N}}2$ 반응
- (d) 친핵성 첨가 반응

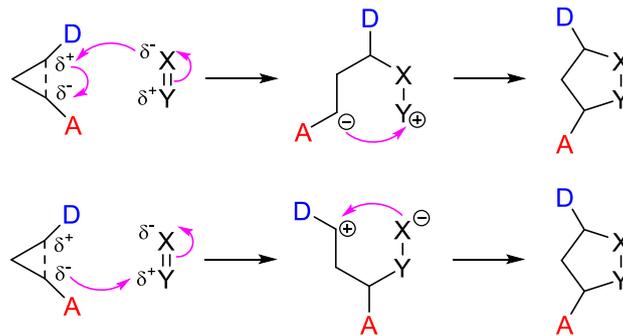
13-4-5 (*S*)-25의 구조를 그리고 입체화학을 명확히 표기하라.

문제 14. 사이클로프로페인

사이클로프로페인은 고리 구조를 갖는 포화 3 각 고리 화합물 중 가장 작다. 무치환 사이클로프로페인은 115 kJ mol^{-1} 의 베이어 무리 에너지(Baeyer strain energy)를 가지며, 무리가 크긴 하지만 충분한 반응동역학적 안정성을 가지기 때문에 어느 정도 합성에 유용함을 갖는다. 사이클로프로페인에 전자-받느기와 전자-주느기를 도입하면 '밀고-당김'효과로 인해 C-C 결합 활성화가 일어나 반응성이 높아져서 1,3-이중 극자를 형성한다. 여기서 음전하는 전자받개에 의해 안정화되고 양전하는 전자주개에 의해 안정화된다.

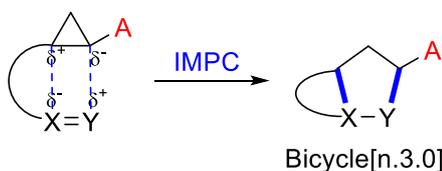


활성화된 D-A(D 는 전자주는 기, A 는 전자받는 기) 사이클로페인과 다양한 친전자성 불포화 C=C 또는 C=X 결합 사이의 형식적 고리첨가반응은 작용기가 많이 달린 탄소고리 또는 헤테로고리 시스템을 만드는데 유용한 도구이다. 여기서 1,3-쁘비터이온 중간체의 이중적 전자기성질 때문에, 이 고리화 반응은 1,3-이중 극자 중간체와 친전자성 반응으로 일어날 수도 있고 친핵성 반응으로 일어날 수도 있다. 상대 반응물의 중앙에 부분적으로 음전하를 띠는 부분이 삼각 고리에서 전자주개가 치환된 탄소를 공격하기 때문에 이 반응들에서는 매우 높은 위치선택성이 관찰된다. 고리열림은 일반적으로 LUMO-에너지를 낮춰주는 루이스산이 전자-끌개 치환기에 배위되면서 일어나는데, 특히 다이에스터에 킬레이션되면서 친핵체의 공격을 수월하게 하는 경우가 많다.

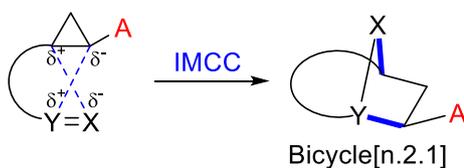


사이클로프로페인 고리열림 고리화반응이 분자내에서 일어나게 되면, 반응성 향상, 반응조건의 순화, 부분입체선택성의 향상, 빠른 다고리 화합물의 형성 등의 장점을 얻는다. 1,2-이중 극자(X=Y)가 사이클로프로페인의 C-2에 연결된 경우, 1,2-이중 극자의 안쪽 원자와 바깥쪽 원자의 극성 차이에 기인한 위치선택성에 따라 분자내 [3+2] 형식적 고리화 반응은 두 유형으로 구분된다: '분자내 교차-고리첨가반응(IMCC; Intramolecular Cross-Cycloaddition)'과 '분자내 평행-고리첨가반응 (IMPC; Intramolecular Parallel-Cycloaddition)'.

Intramolecular Parallel-Cycloaddition (IMPC)



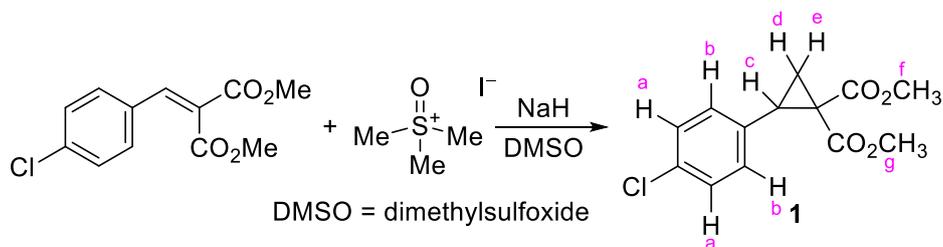
Intramolecular Cross-Cycloaddition (IMCC)



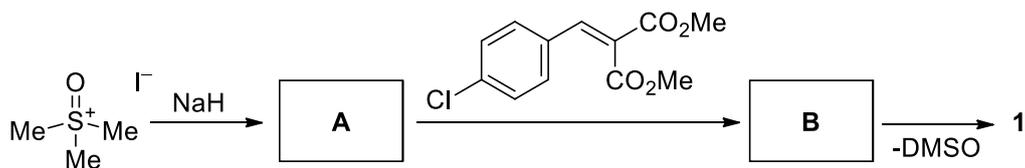
14-1 사이클로프로페인과 사이클로헥세인의 연소열은 각각 단위 CH₂ 당 697.1, 658.6 kJ mol⁻¹ 이다. 어느 것이 열역학적으로 더 안정한가? 사이클로프로페인과 사이클로헥세인의 구조 분석에 근거하여 이 열역학적 안정성의 차이에 연관이 없는 것은 어느 것인가?

- (a) Hydrogen bond
- (b) Angle strain
- (c) Torsional strain
- (d) Van der Waal's force

14-2 치환된 사이클로프로페인은 알켄을 황 일라이드를 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 예를 들어, D-A 사이클로프로페인 **1**은 아래와 같은 반응으로 얻을 수 있다.

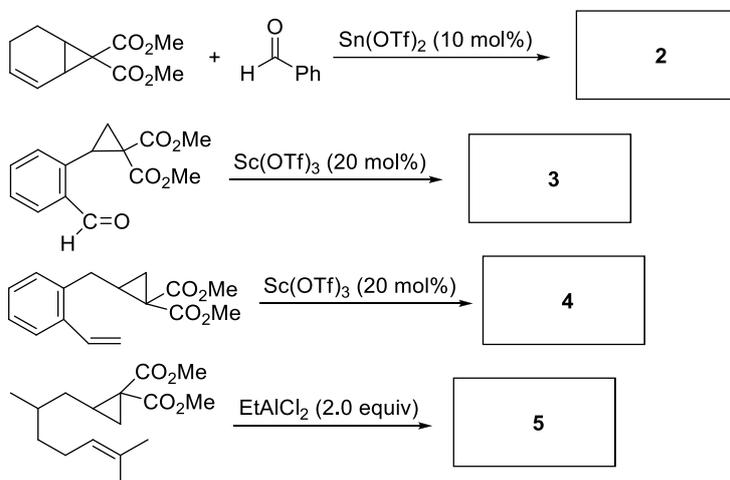


14-2-1 이 반응의 중요한 두 중간체 **A**와 **B**의 구조를 그려라.

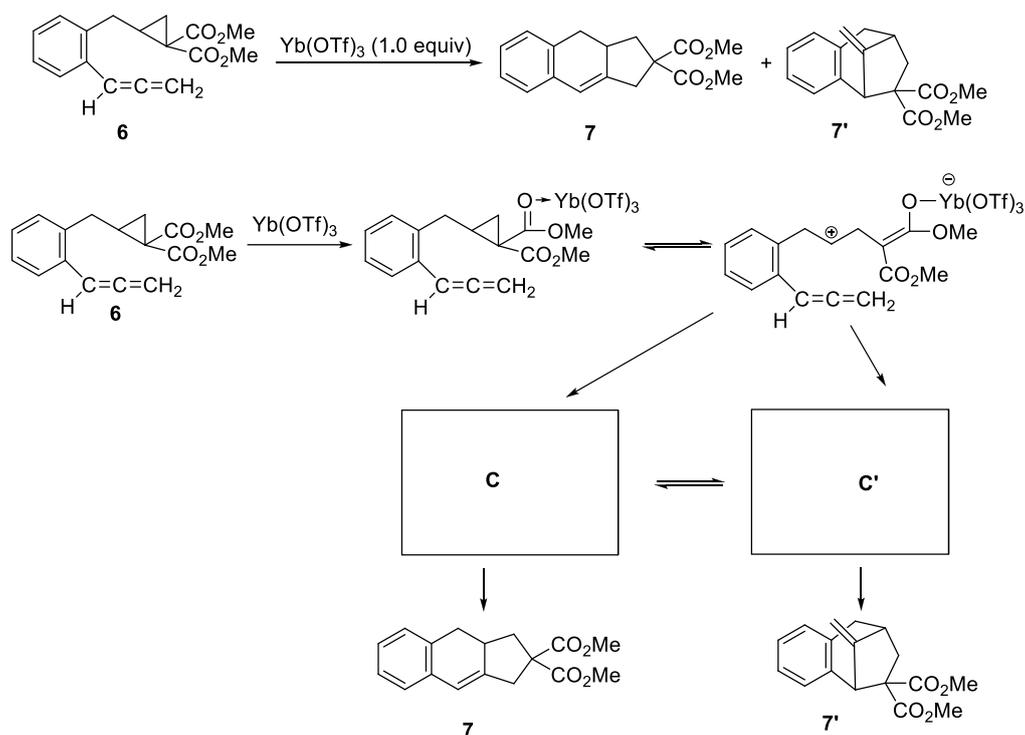


14-2-2 화합물 **1**의 ^1H NMR 데이터가 다음과 같다: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.23 (2H, d, $J = 8.0$ Hz), 7.19 (2H, d, $J = 8.0$ Hz), 3.77 (3H, s), 3.39 (3H, s), 3.14 (1H, dd, $J = 9.0$ and 8.1 Hz), 2.12 (1H, dd, $J = 8.1, 5.1$ Hz), 1.74 (1H, dd, $J = 9.0, 5.1$ Hz). 각 피크에 해당하는 수소들이 어느 것인지 찾아내라.

14-3 불포화 결합에 D-A 사이클로프로페인이 반응하는 형식적 고리첨가반응은 매우 위치선택적이다. 다음 반응들에서 생성물 **2-6**의 구조를 그려라(입체화학은 무시하라).

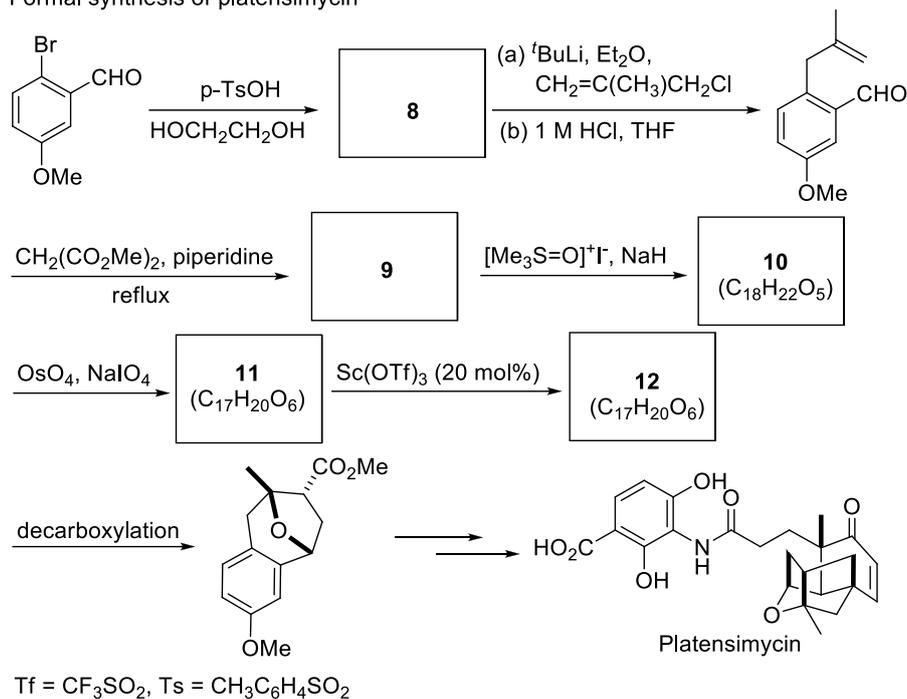


14-4 D-A 사이클로프로페인 **6**의 분자내 고리첨가 반응은 루이스산 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 로 촉진되며 평형-고리첨가(IMPC) 생성물 **7**과 교차-고리첨가(IMCC) 생성물 **7'**를 생성한다. 두 가지 가능한 중간체 **C**와 **C'**의 구조를 그려라.



14-5 플레텐시마이신은 2006년 스트렙토마이세스 플라텐시스(*Streptomyces platensis*)의 대사체로 발견되었으며 박테리아의 지방산 생합성을 효과적으로 방해함으로써 작용한다. 플레텐시마이신은 독특한 작용 기전을 가지고 있는데 현재까지 기존 약물에 대한 교차 내성이 관찰되지 않았고 독성 효과도 발견되지 않아 항생제 연구의 진정한 돌파구로 평가받고 있다. 이 천연물은 8-옥사바이사이클로[3.2.1]옥테인 코어 구조를 특징으로 하는 독특한 구조를 가지고 있다. 이러한 흥미로운 구조적 특징과 잠재적 생물학적 활성 때문에 플라텐시마이신의 합성은 합성 연구자들로부터 주목을 받기 시작했다. 카보닐기와 사이클로프로페인 1,1-다이에스터를 루이스산-촉매 분자내 [3+2] 고리첨가반응을 시켜 효과적으로 교각연결 옥사-[n.2.1] 골격을 만들 수 있고, 이를 플라텐시마이신 전합성에 성공적으로 응용하였다. 화합물 **8-12**의 구조를 그려라.

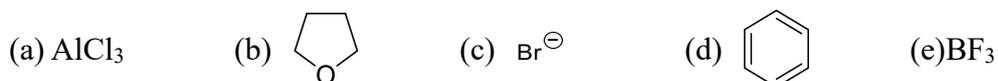
Formal synthesis of platensimycin



문제 15. 루이스 염기 촉매

루이스 산-염기 이론은 화학에서 가장 기본적인 이론 중 하나이다. 이 이론에 따르면, 산은 그 비어있는 오비탈에 전자쌍을 받아들일 수 있는 종으로 정의되며 염기는 전자쌍을 제공할 수 있는 종을 말한다. 루이스 염기는 일반적으로 공유되지 않거나 π -오비탈에 있는 한 쌍의 전자를 제공한다.

15-1 아래 나열된 화학종 중에서 루이스 산-염기 이론에 따라 루이스 염기에 해당하는 것을 모두 골라라.

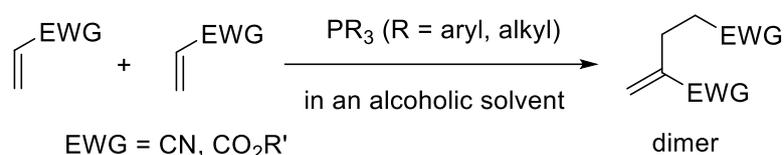


물질에서 전자쌍을 받음으로 인해, 루이스 산은 프리델-크라프트 반응, $\text{S}_{\text{N}}1$ 치환 반응, 딜스-알더 반응과 같은 중요한 반응들에서 효과적인 촉매로 작용한다. 대조적으로, 기질에 전자쌍을 제공하여 공유 결합 작용을 형성함으로써 루이스 염기도 많은 반응들에서 효과적인 촉매작용을 할 수 있다.

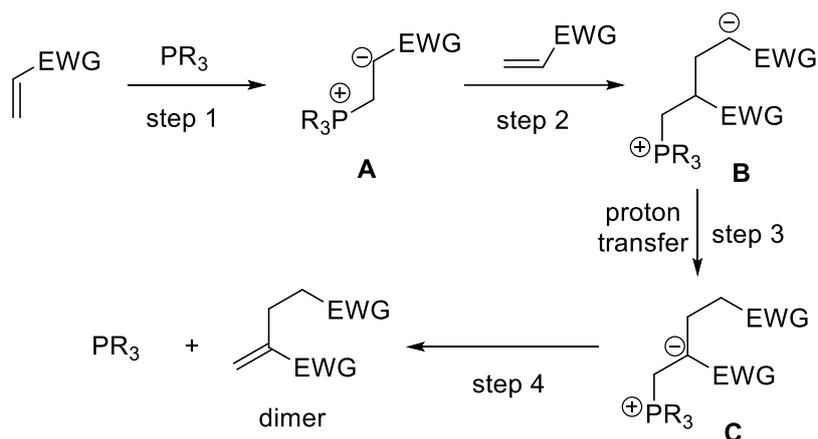
1963 년 라훗과 쿠리에는 한 특허출원서에서 3 차 포스핀 루이스 염기 촉매로 아크릴로나이트릴이나 아크릴레이트를 이합체화 시킬 수 있음을 보고하였다. 그

이후에 이 반응은 라훗-쿠리에(RC) 반응이라 불리게 되었고, 이 반응은 주로 알코올 용매에서 일어난다. 이 반응의 추정 메커니즘은 다음과 같은 4 단계로 구성된다: 우선, 3 차 포스핀이 전자가 결핍된 알켄에 친핵성 공격에 참여하면서 쯔비터이온성 중간체 **A**를 생성하고(단계 1); 중간체 **A**가 다른 기질 분자와 반응하여 중간체 **B**를 생성(단계 2); 중간체 **B**가 양성자성 알코올 용매의 도움을 받아 양성자 전이 반응을 하여 중간체 **C**를 형성(단계 3); 마지막으로, 중간체 **C**가 분해되어 이합체 생성물과 포스핀 촉매를 내놓는다 (단계 4).

Rauhut-Currier reaction



Proposed mechanism:



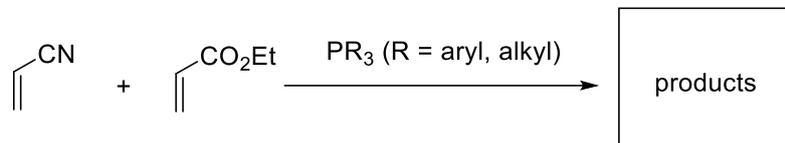
15-2 단계 2와 단계 4에서 일어나는 변환에 해당되는 용어를 골라라.

- (a) 축합(condensation); 치환(substitution)
- (b) 콘쥬게이트 첨가(conjugate addition); 치환(substitution)
- (c) 콘쥬게이트 첨가(conjugate addition); 제거(elimination)
- (d) 축합(condensation); 제거(elimination)

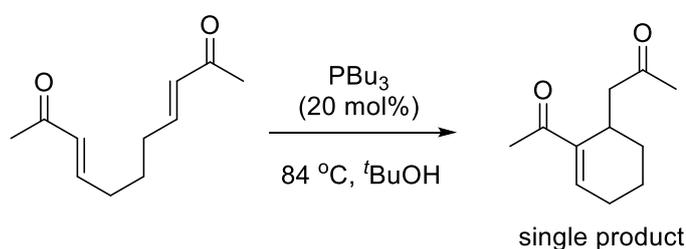
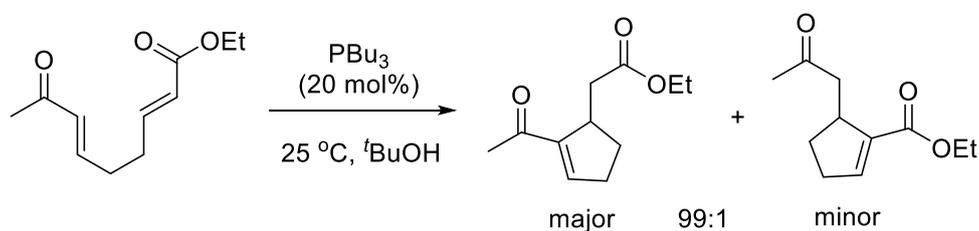
위에서 보여진 바와 같이, 단일 전자-결핍 알켄에서 얻어지는 RC 반응 생성물은 동일-짝지음 생성물이라고 한다; 따라서 두 가지 다른 전자-결핍 알켄으로부터 얻어지는 생성물은 교차-짝지음 생성물이라고 하는데, 이것이 유기 합성에 더 유용하다.

그러나 구조적으로 유사한 알켄은 루이스 염기하에서 비슷한 반응성을 보이기 때문에 선택성이 매우 높은 분자간 RC 반응을 개발하는 것은 훨씬 어려운 도전이다.

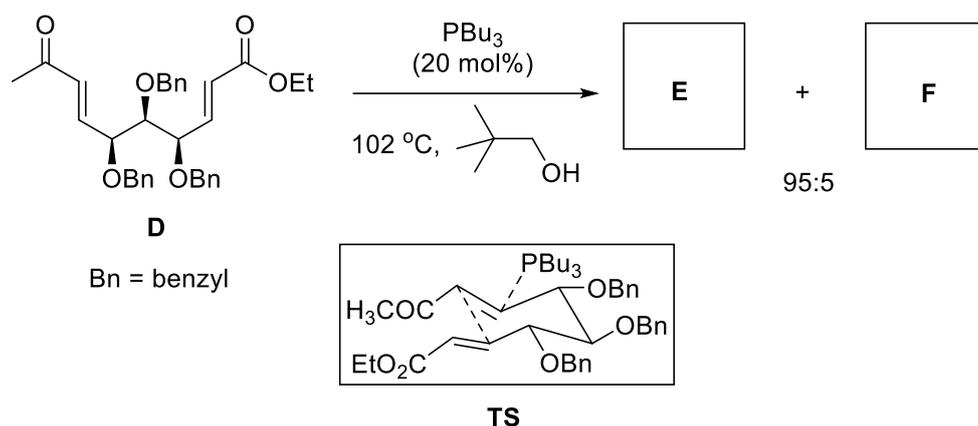
15-3 아래의 반응에서 가능한 모든 RC 생성물을 제시하라.



크리셰와 라우시 및 그 동료들은 분자간 RC 반응을 최초로 개발했는데, 서로 다른 전자-결핍 알켄 사이에 아주 높은 교차-짜지음 선택성을 보여주고 5 각 또는 6 각 고리를 만드는 효과적인 합성법을 제공하였다.

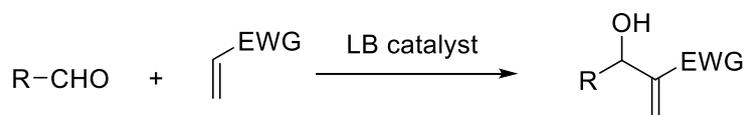


15-4 세 개의 카이랄 중심을 갖는 카이랄 화합물 **D** 를 유사한 조건으로 처리했을 때, 두 개의 생성물 **E**와 **F**가 95:5의 비율로 얻어졌다. 이 반응의 고리화 반응은 주 생성물 **E**가 생성되는 전이상태 **TS** 처럼 6-각 의자 모양 전이상태를 경유하여 진행되는 것으로 알려져 있다. **E**와 **F**의 구조를 올바른 입체화학을 고려하여 그려라.



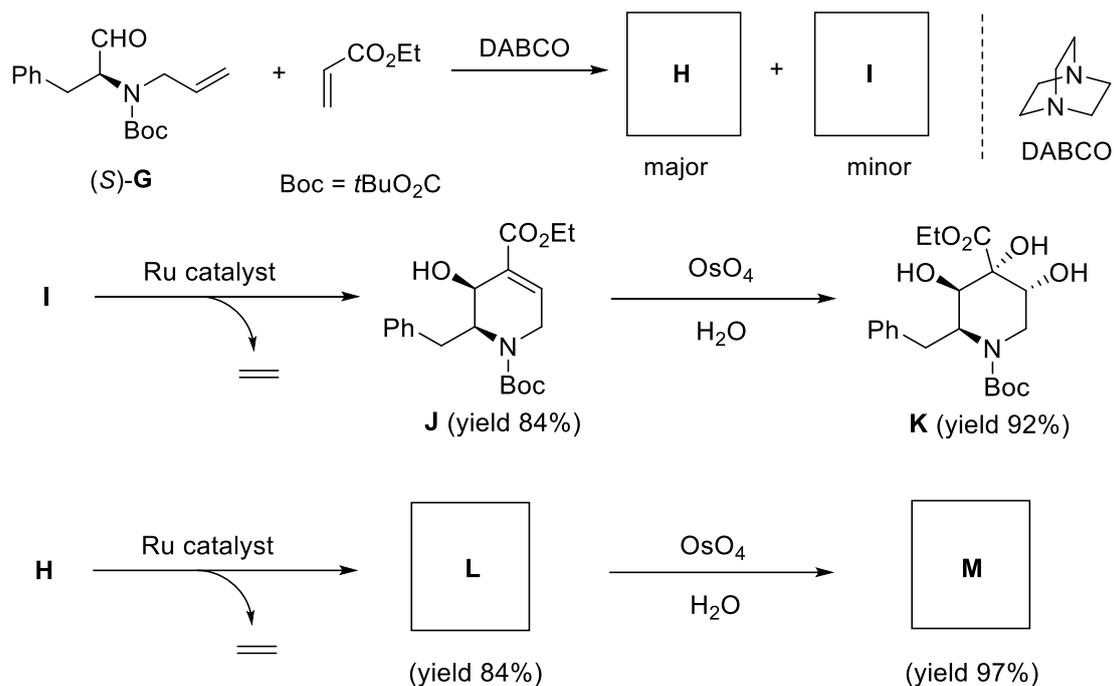
모리타-베일리스-힐만 (MBH) 반응은 유기 루이스 염기 촉매를 사용하여 탄소-탄소 결합을 형성하는 또다른 유명한 반응이다. 루이스 염기를 촉매로 사용하여 알데하이드 또는 특정한 케톤이 전자-결핍 알켄에 첨가되어 알릴 알코올을 형성한다. 이런 알릴 알코올이나 그 유도체들은 유기 합성에 유용하다. 이 반응에서 효과적인 촉매는 3 차 아민이나 3 차 포스핀이다. 예를 들어 알데하이드와 전자-결핍 알켄의 MBH 반응이 아래와 같다.

Morita-Baylis-Hillman Reaction



R = alkyl, aryl, etc.
EWG = CO₂R', COR', CN, etc.
LB = *tertiary* amines, phosphines

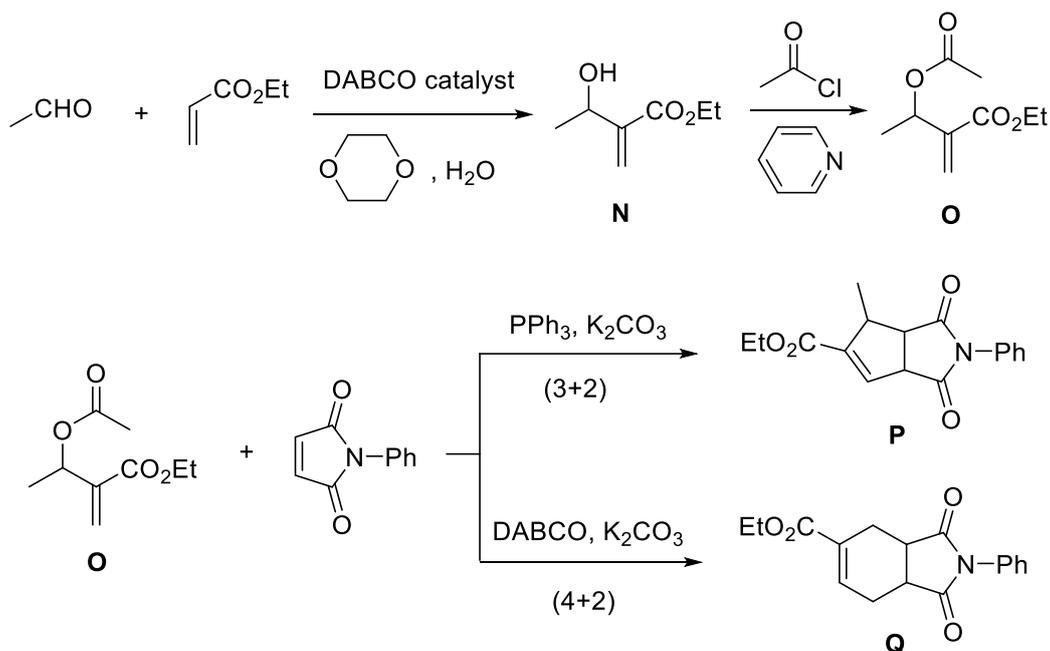
15-5 아래 보이는 바와 같이, 카이랄 알데하이드(*S*)-**G** 와 에틸 아크릴레이트를 루이스 염기 DABCO 를 촉매로 써서 MBH 반응을 시키면 두 개의 입체이성질체 **H** 와 **I** 를 생성한다. 부생성물 **I** 를 Ru 촉매로 하여 분자내 복분해반응(metathesis)을 시키면 테트라하이드로피리딘 **J** 가 생성된다. 화합물 **J** 를 OsO₄ 로 입체선택적 다이하이드록실화 반응을 시키면 헥사하이드록시피리딘 유도체 **K** 가 생긴다. 이 다이하이드록실화 반응에서 입체선택성은 기질 **J** 에 있는 하이드록시기에 의해 조절된다; 비슷한 조건에서 주생성물 **H** 역시 그에 상응하는 테트라하이드로피리딘 **L** 과 헥사하이드로피리딘 **M** 로 높은 수율로 변환된다. 화합물 **I** 또는 **H** 의 분자내 Ru-촉매 복분해반응 역시 옥다-1,7-다이엔의 반응처럼 진행된다. 화합물 **H**, **I**, **L**, **M** 의 구조를 정확한 입체화학을 나타내면서 그러라(화합물 **J**와 **K**의 구조를 참고할 것).



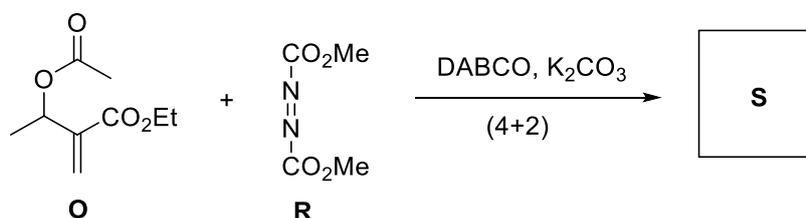
15-6 화합물 **H** 와 **I** 의 관계, 그리고 화합물 **K** 와 **M** 의 관계를 고려했을 때, 옳게 서술한 것을 골라라.

- 화합물 **I** 와 **H** 는 서로 거울상 이성질체이다.
- 화합물 **I** 와 **H** 는 서로 에피머이다.
- 화합물 **K** 와 **M** 은 서로 거울상 이성질체이다.
- 화합물 **K** 와 **M** 은 서로 에피머이다.
- 화합물 **K** 와 **M** 은 서로 부분입체이성질체이다.

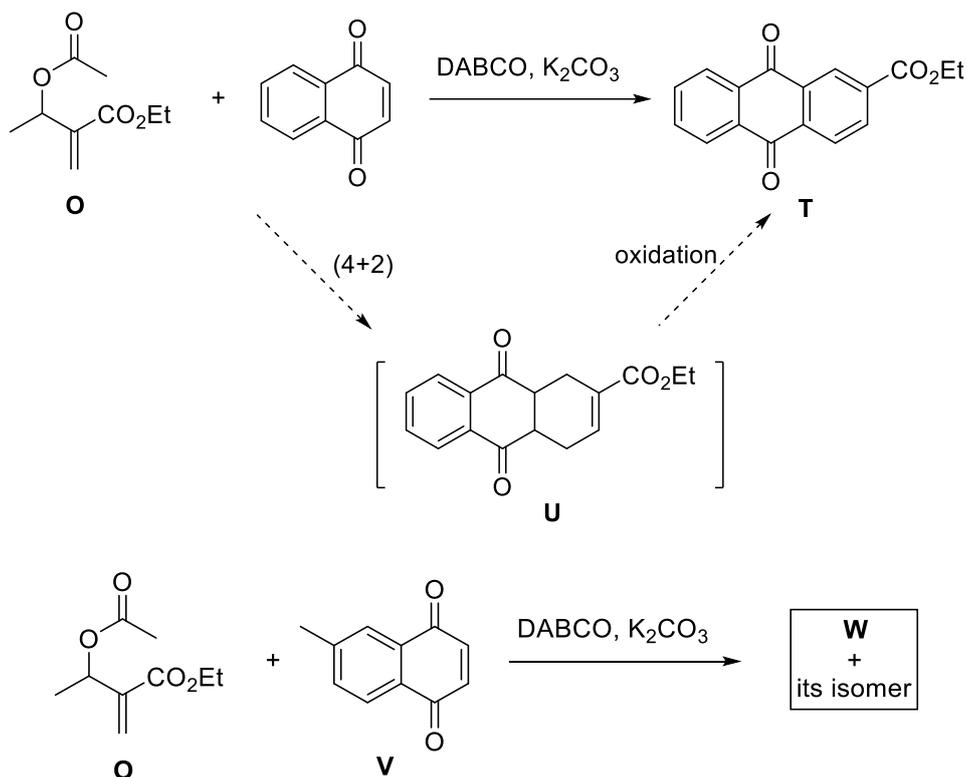
MBH 반응 생성물의 유도체들은 루이스 염기를 촉매로 한 고리화 반응에 유용한 기질이 된다. 예를 들어, 아세트알데하이드와 에틸 아크릴레이트에서 만들어진 MBH 생성물 **N** 은 아세틸화된 유도체 **O** 로 변환된다. 화합물 **O** 는 트라이페닐포스핀을 촉매로하여 *N*-페닐 말레이마이드와 (3+2) 고리화 반응을 일으켜 두고리 화합물 **P** 를 생성한다; 흥미롭게도, DABCO 를 촉매로 사용하면 대신 (4+2) 고리화 반응이 일어나 또다른 이고리 화합물 **Q** 를 생성한다.



15-7 DABCO 를 촉매로 사용하면, 화합물 **O** 와 다이메틸 아조다이카복실레이트 **R** 사이에 유사한 (4+2) 고리화 반응이 일어나 **S** 를 생성한다. 화합물 **S** 의 구조를 그려라.

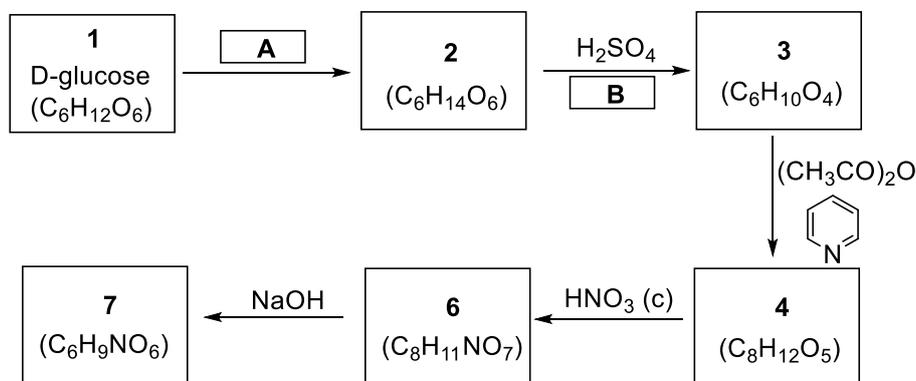


15-8 DABCO 촉매 하에 화합물 **O** 를 과량의 나프토퀴논과 반응시키면 치환된 안트라퀴논 **T** 가 얻어진다. 나프토퀴논의 산화력을 고려할 때, (4+2) 고리화 생성물 **U** 에 더 산화가 진행되면서 안트라퀴논이 생성된다고 추정할 수 있다. 같은 조건에서, 화합물 **O** 와 과량의 6-메틸 나프토퀴논 **V** 사이에 비슷한 반응이 일어난다. 생성물 **W** 및 가능한 이성질체의 구조(들)을 그려라.



문제 16. 아이소소르비톨

최근에 원유가 상승과 재생 불가능한 자원의 고갈로 인해 재생 가능한 자원에 대한 연구-바이오매스와 그 유래물이 점점 더 많은 관심을 끌고 있다. 글루코스의 수소화 반응으로 얻어지는 소르비톨 **2**는 중요한 바이오매스 전환 기반 화합물이다. 아래 그림에서 보는 바와 같이, 소르비톨 **2**의 분자내 탈수 반응으로 카이랄 화합물 **3**이 생성된다. 협심증 치료제의 하나인 화합물 **7**은 다단계 전환으로 합성된다.



16-1 소르비톨 **2**의 구조를 그려라(피셔 투영도로 그려라)

16-2 아래 조건들 중에서 **A**에 가장 적합한 것을 골라라.

(a) $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$, $i\text{-PrOH}$ (b) Pd-C , H_2 (c) Na , $\text{NH}_3(\text{l})$

16-3 이론적으로, 아세트산 무수물과 피리딘이 있는 상태에서 화합물 3은 부분입체이성질체 4와 5로 전환될 수 있다. 실제로는 주 생성물로 화합물 4가 생긴다. 화합물 3, 4, 5의 구조를 그려라. *힌트: 화합물 3은 두고리 화합물이다.*

16-4 화합물 3에서 화합물 4만 선택적으로 생기게 설명하기 위한 이유로 아래 보기 중에서 가장 적절한 것을 골라라.

(a) 전자 효과(Electronic effect) (b) 입체 효과(Steric effect) (c) 장 효과(Field effect)

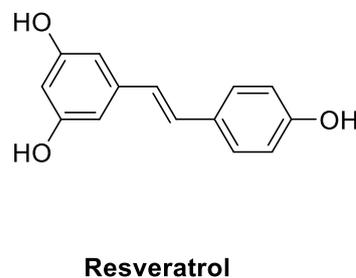
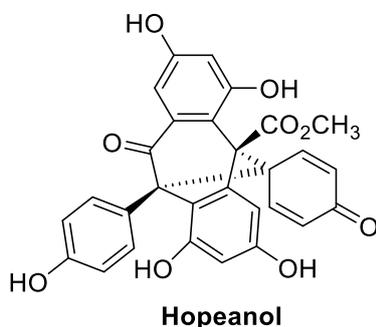
16-5 다음 중 B에 알맞은 것을 골라라.

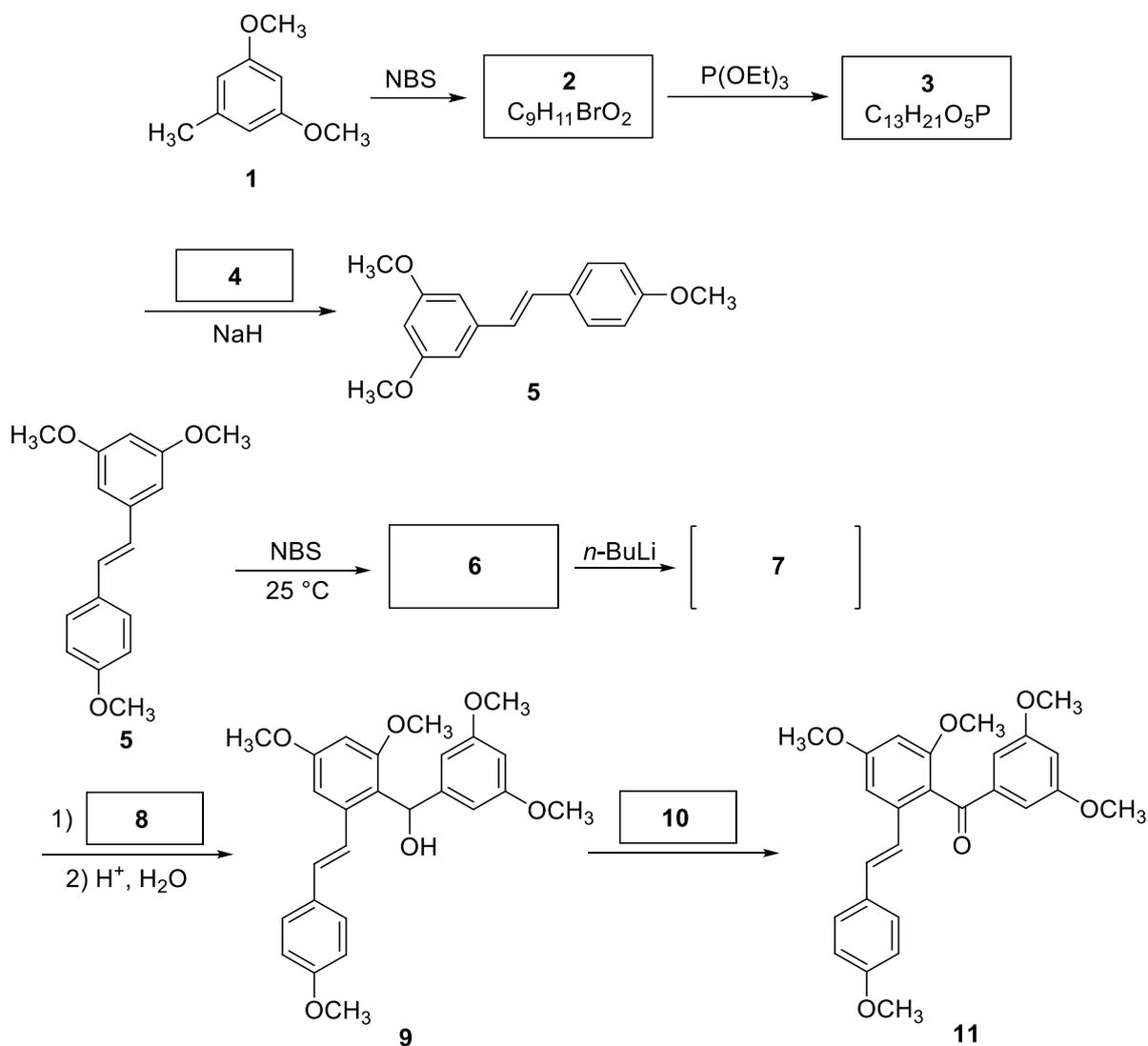
(a) $-\text{H}_2\text{O}$ (b) $-2\text{H}_2\text{O}$ (c) $-3\text{H}_2\text{O}$

16-6 화합물 6과 7의 구조를 그려라.

문제 17. 호피아놀의 전합성

폴리페놀 기반의 천연물 중에서 레스베라트롤은 가장 널리 퍼져 있는 것들 중 하나인데, 북미, 아프리카, 유럽의 포도나무 및 동남 아시아와 중국의 *Dipterocarpaceae* 종을 포함하여 72종 이상의 식물군에서 분리된 적이 있다. 레스베라트롤은 높은 화학적 반응성을 가지고 있으며 구조적으로 다양한 수 백개의 생활성 올리고머 천연물로 변환될 수 있다. 여기에, 레스베라트롤-유래 폴리페놀 천연물인 호피아놀 전합성 경로가 있다.





17-1 2 와 3 의 구조를 그려라.

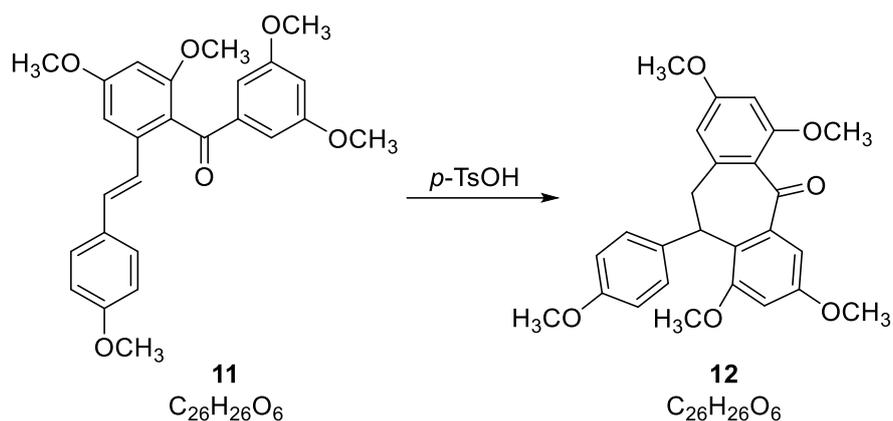
17-2 4 의 구조를 그려라.

17-3 6 와 7 의 구조를 그려라.

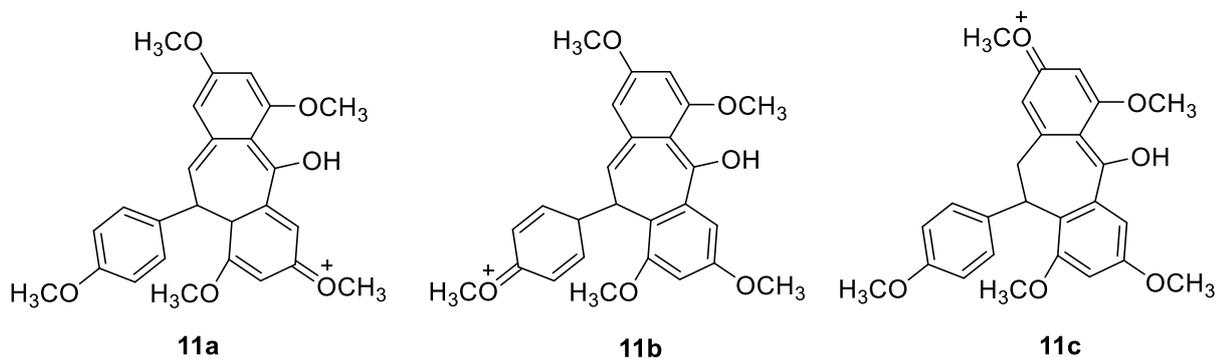
17-4 8 의 구조를 그려라.

17-5 아래 조건들 중에서 10 에 합당한 것을 골라라.

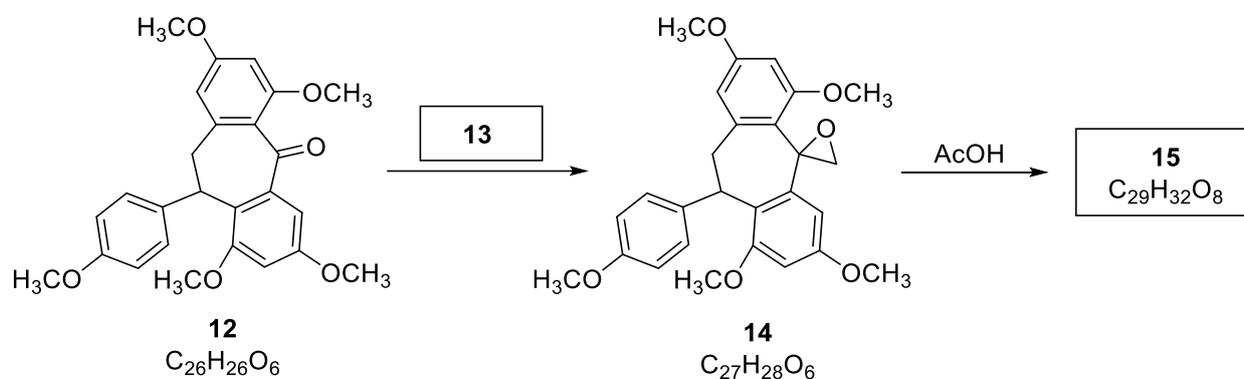
- (a) $\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$
- (b) 데스-마틴 피라이오디네인[Dess-Martin periodinane (1,1,1-Triacetoxy-1,1-dihydro-1,2-benziodoxol-3(1H)-one)]
- (c) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$
- (d) OsO_4



17-6 **11** 에서 **12** 를 만드는 과정에서 생기는 중간체의 구조로 적합한 것을 골라라.



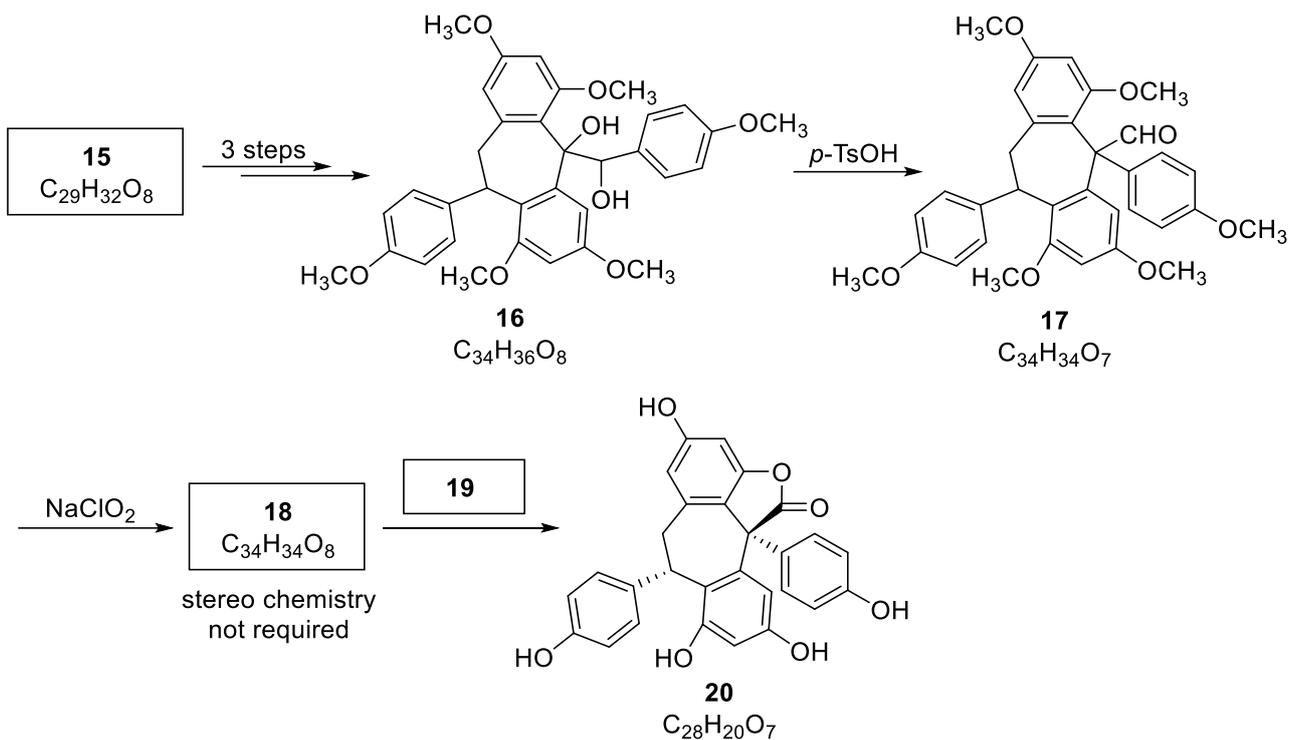
(a) 11a (b) 11b (c) 11c



17-7 아래 조건들 중에서 **13** 으로 적합한 것을 골라라.

- (a) CH_2I_2 , Zn-Cu (b) $Ph_3P=CH_2$
(c) $Me_2S=CH_2$ (d) $(CH_3)_2SO_4$

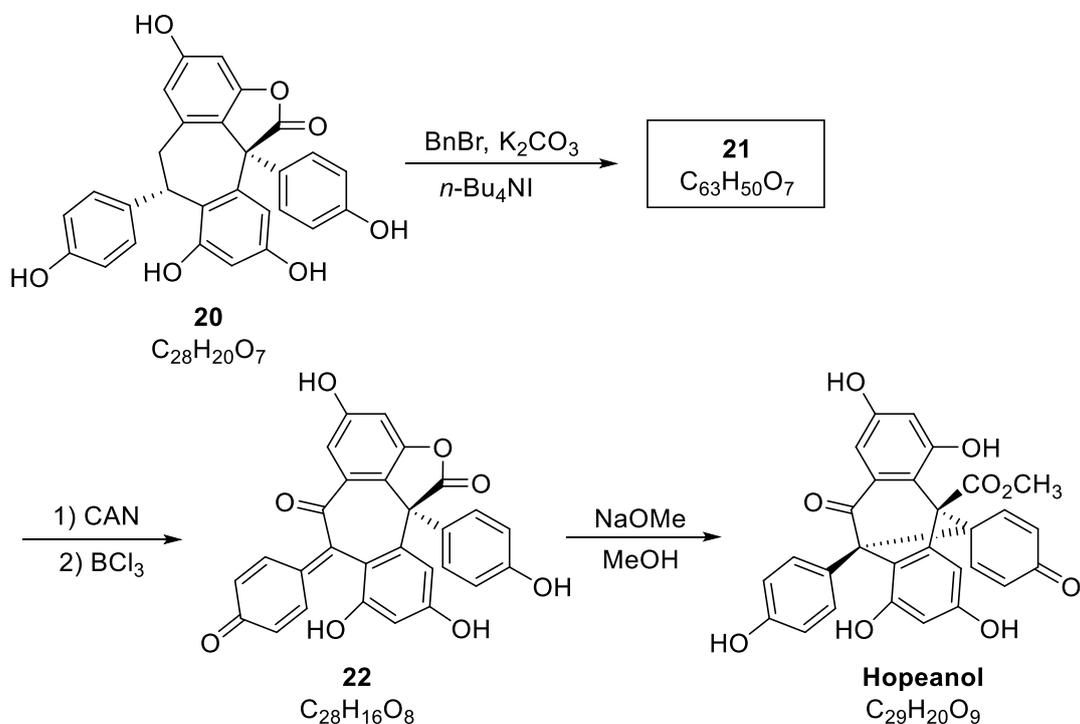
17-8 **15** 의 구조를 그려라.



17-9 **18**의 구조를 그려라.

17-10 아래 조건에서 **19**에 적합한 것을 골라라.

- (a) BBr_3 , CH_2Cl_2 (b) H_2 , Pd
 (c) $NaOH$, H_2O (d) H^+ , H_2O



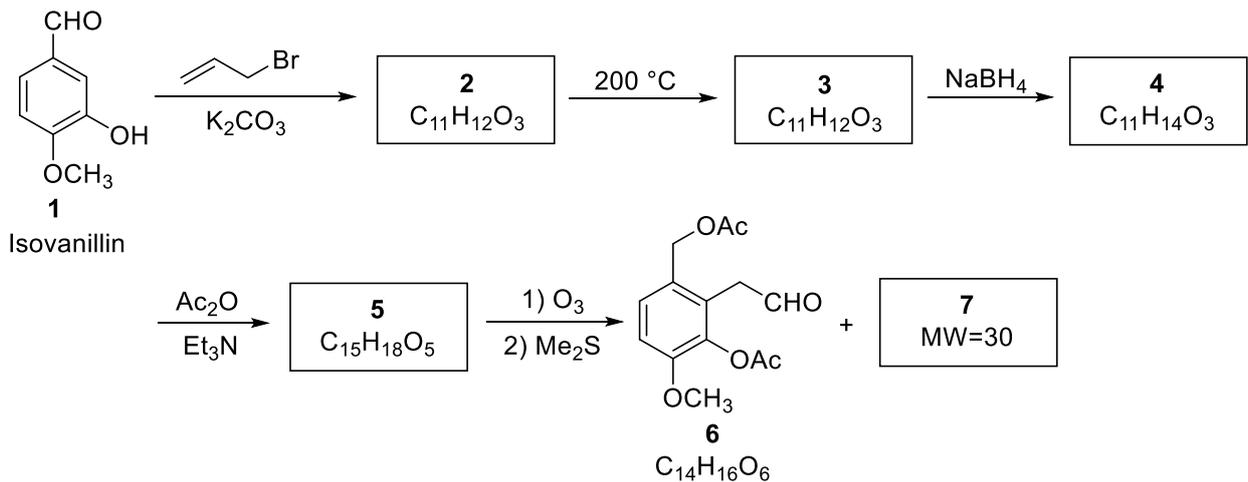
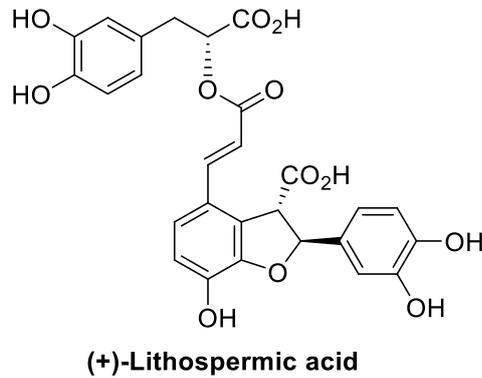
17-11 **21**의 구조를 그려라.

17-12 21 에서 22 를 만드는 과정에서 사용한 CAN (Ceric ammonium nitrate)의 역할로 옳은 것을 골라라.

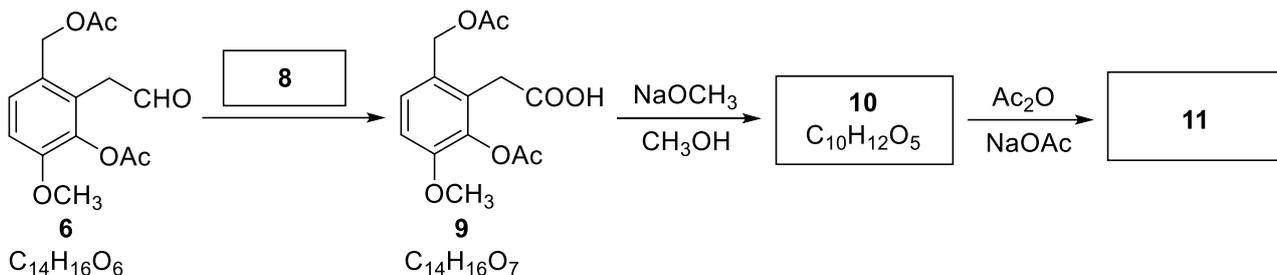
- (a) 산화제 (b) 환원제 (c) 루이스 촉매 (d) 탈보호기 시약

문제 18. 리쏘스펴산의 전합성

리쏘스펴산(Lithospermic acid)은 1963 년 존슨과 공동연구자들에 의해 루데랄레(*Lithospermum ruderale*)라는 식물의 뿌리에서 처음 분리되었다. 리쏘스펴산은 중국 약초인 단삼(*Danshen*)의 황성 성분이기도 한데, 중요한 생물학적 작용을 보인다. 여기 리쏘스펴산의 전합성 경로가 기술되어 있다.



18-1 화합물 2, 3, 4, 5, 7 의 구조를 그려라.



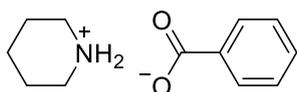
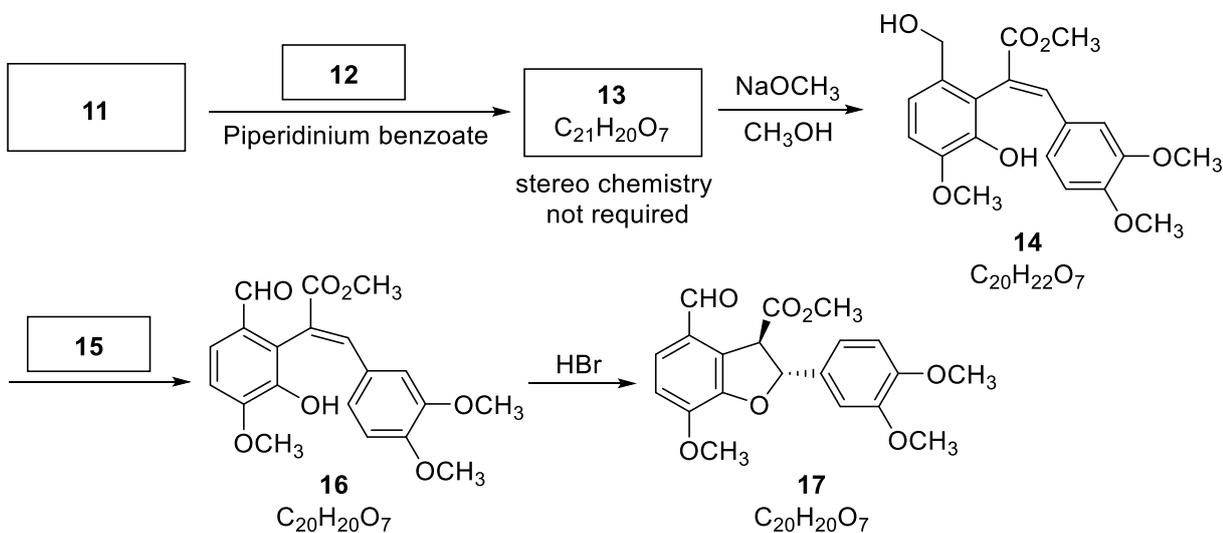
18-2 아래 조건들 중에서 8로 적합한 것을 골라라.

- (a) $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ (b) $\text{CrO}_3(\text{Pyridine})_2$
 (c) H_2CrO_4 (d) $\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}]_3$

18-3 화합물 10의 구조를 그려라.

18-4 화합물 11은 벤조-접합 6각 헤테로 고리 구조를 가지고 있다. 화합물 11의 ^1H NMR 스펙트럼 데이터는 아래와 같다. 화합물 11의 구조를 그려라.

^1H NMR (CDCl_3) δ 2.32 (s, 3H), 3.54 (s, 2H), 3.79 (s, 3H), 5.23 (s, 2H), 6.84 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J = 9$ Hz, 1H).

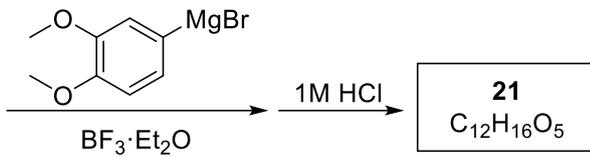
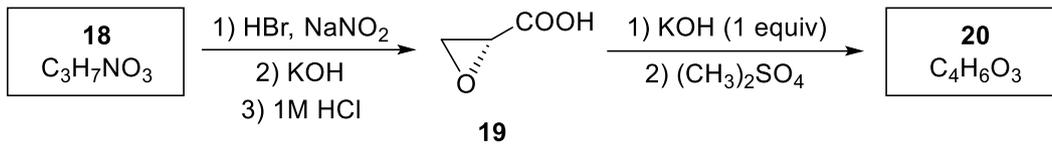


Piperidinium benzoate

18-5 화합물 12와 13의 구조를 그려라.

18-6 아래 조건들 중에서 조건 15로 적합한 것을 골라라.

- (a) I_2, NaOH (b) $(\text{COCl})_2, \text{Me}_2\text{SO}$ (c) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ (d) $\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$

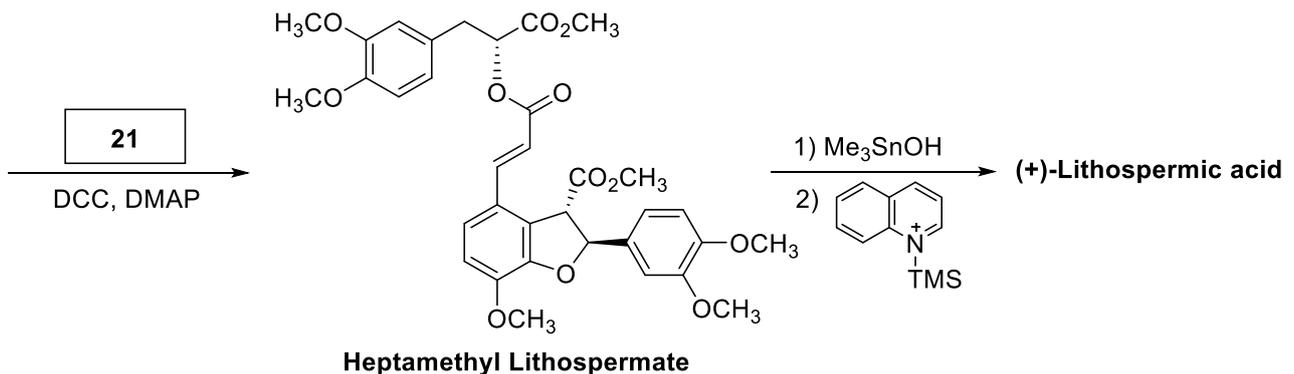
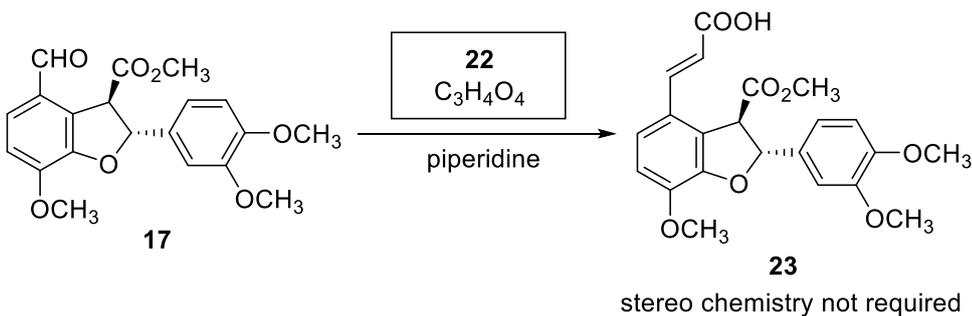


18-7 화합물 **18** 은 알파-아미노산이다. 화합물 **18** 의 구조를 피셔 투영도로 그려라. (**18** 에서 **19** 로 전환될 때 반대 방향 치환으로 인해 비대칭 탄소의 입체 배열이 역전됨을 주의하라).

18-8 화합물 **19** 에 있는 카이랄 중심의 절대 입체 배열을 *R/S* 명명법을 써서 표시하라.

18-9 화합물 **20** 의 구조를 그리고 입체화학을 명확히 식별하라.

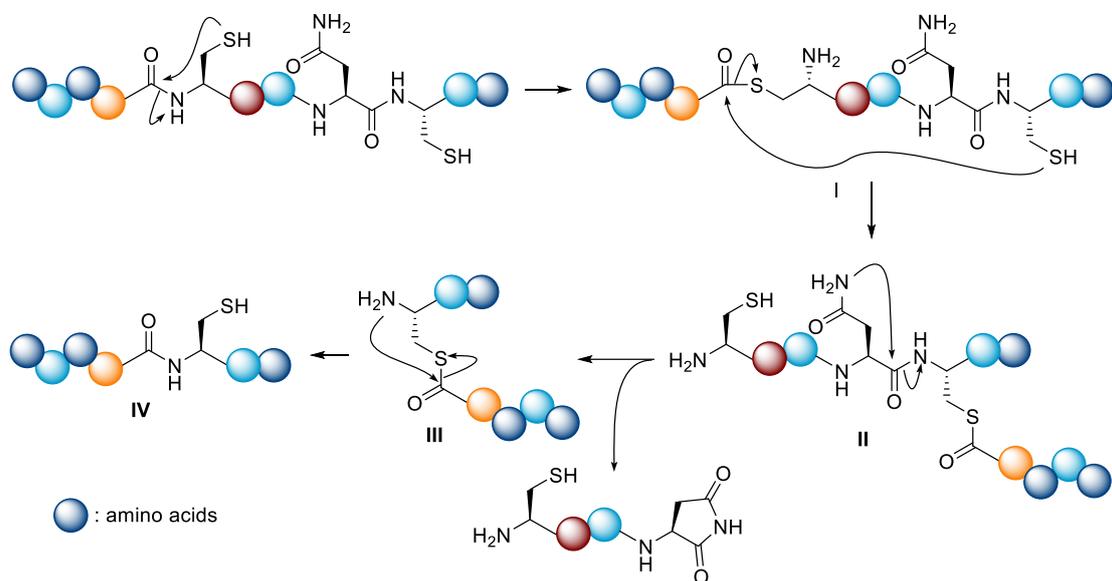
18-10 화합물 **21** 의 구조를 그리고 입체화학을 명확히 식별하라.



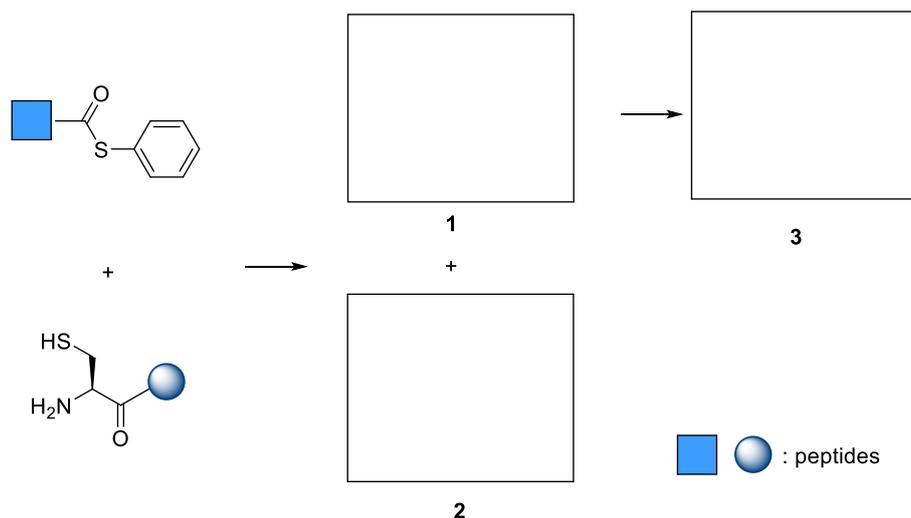
18-11 화합물 **22** 의 구조를 그려라.

문제 19. 펩타이드의 반응

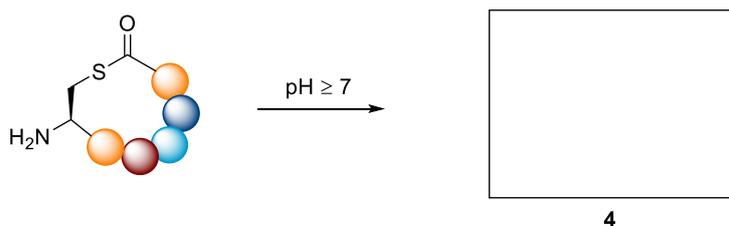
단백질의 자가-접합(self-splicing) 현상은 1990 년에 처음 발견되었다. 아래 보이는 바와 같이 단백질 자가-접합 과정의 초기 과정에서 내부 시스테인 잔기의 질소에 있는 펩타이드 결합은 곁가지에 있는 -SH 기에 의해 끊어져 사이오에스터 중간체 **I** 을 형성한다. 사이오에스터 **I** 은 또다른 -SH 기에 의해 분자내 에스터 교환 반응을 통해 사이오에스터 **II** 로 변환된다. 근처의 아마이드기와 분자내 고리화가 일어나면 세 번째 사이오에스터 **III** 이 형성되고, 이어서 아실기 이동이 일어나 최종 생성물 **IV** 가 만들어진다.



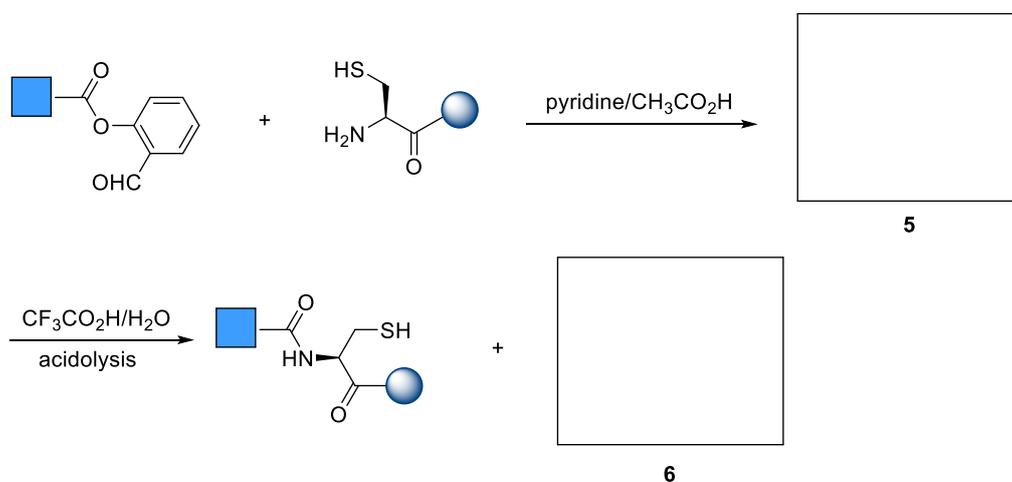
19-1 이 단백질 자가-접합 메커니즘에 근거하여, 시스테인 잔기에서 두 펩타이드를 짝짓는 단백질 합성 방법이 개발되었다. 중간체 **1**, 부가생성물 **2**, 단백질 **3** 의 구조를 그리고 입체화학을 명확히 표시하라.



19-2 어떤 고리형 펩타이드들은 같은 메커니즘을 통해서 분자내 자리옮김 반응을 일으켜 새로운 고리형 펩타이드를 형성할 수 있다. 화합물 4 의 구조를 그리고 입체화학을 명확히 표기하라.

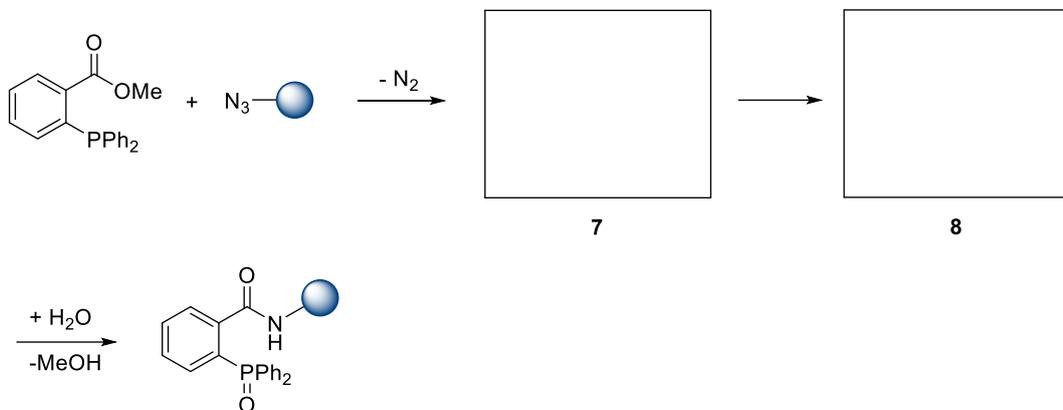


19-3 살리실알데하이드의 에스터는 시스테인 잔기를 가진 펩타이드와 N-말단에서 반응하여 새로운 아마이드 결합을 형성한다. 중간체 5, 부가생성물 6 의 구조를 그리고, 입체화학을 명확히 표기하라.

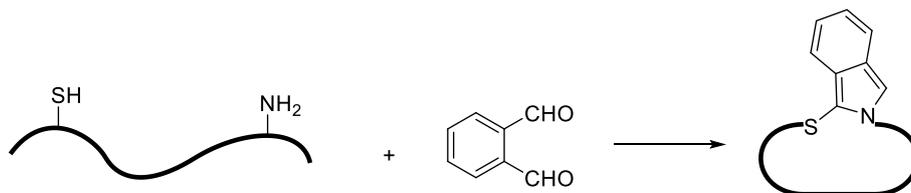


19-4 유기 아자이드가 3 가 인 화합물과 반응하여 아자일라이드를 형성하는 반응을 스타우딩거 반응이라 한다. 어떤 경우에는 스타우딩거 반응이 아마이드 결합을 쉽게

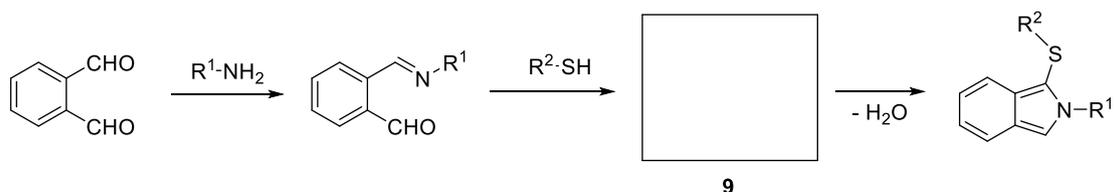
형성하기 위해 쓰이기도 한다. 아래 보이는 것처럼, 아자일라이드 중간체 **7**이 다리걸친 중간체(bridged intermediate) **8**을 형성한 후에 가수분해를 통해 아마이드 결합을 형성한다. 중간체 **7**과 **8**의 구조를 그려라.



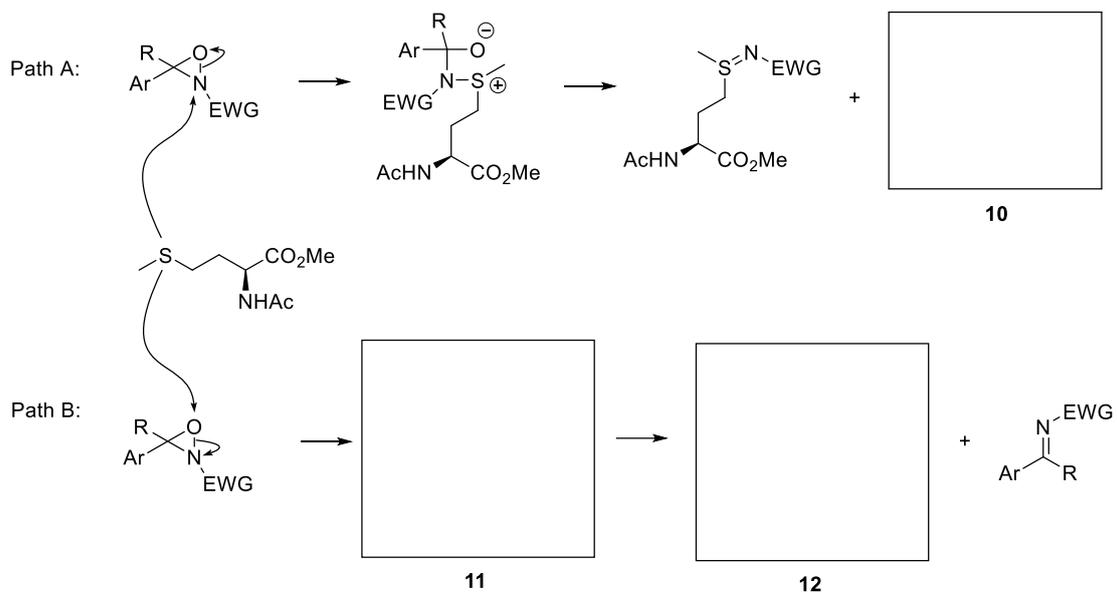
19-5 시스테인과 라이신을 가진 선형 펩타이드는 오쏘-프탈알데하이드와 반응하여 아이소인돌 링커를 가진 고리형 펩타이드를 형성할 수 있다.



이 반응의 메커니즘이 아래에 보여지고 있다. 고리 화합물 **9**의 구조를 그려라.



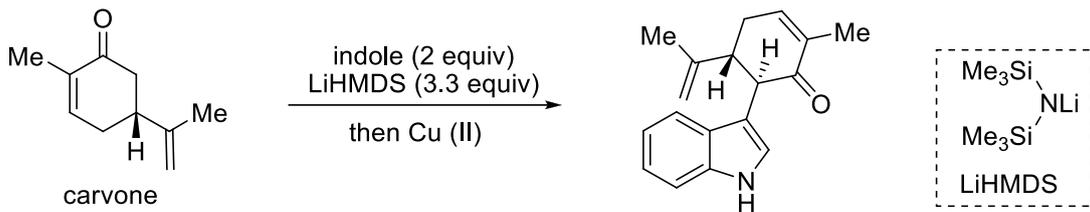
19-6 시스테인 외에도, 생체적합한 반응 조건에서 옥사지리딘-기반 시약과 반응시켜 메싸이오닌을 선택적으로 표지할 수 있다. 아래 보이는 것처럼 이 반응은 두 개의 서로 다른 경로로 진행된다. 화합물 **10**, **11**, **12**의 구조를 그려라.



문제 20. 하팔인돌-형 천연물의 전합성

하팔인돌 알칼로이드는 강력하고 흥미로운 생물학적 활성을 가지며 구조적으로 흥미로운 천연물 군이다. 이 도전적인 분자 구조를 만들기 위해 영감을 주고 창의적인 다양한 합성 전략이 있다.

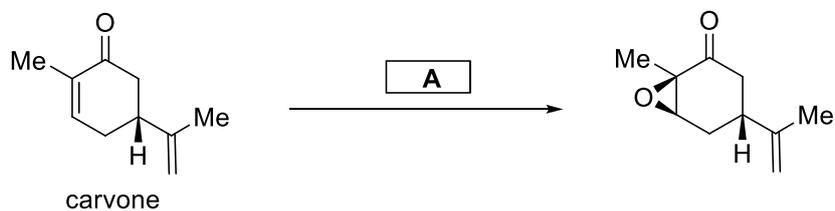
필 바란 그룹은 아래와 같이 이 천연물 군의 핵심 구조를 빠르게 구성할 수 있는 아주 효과적인 전략을 개발했다.



20-1 카르본(carvone)을 인돌/LiHMDS 사이의 반응에 대한 올바른 설명을 골라라.

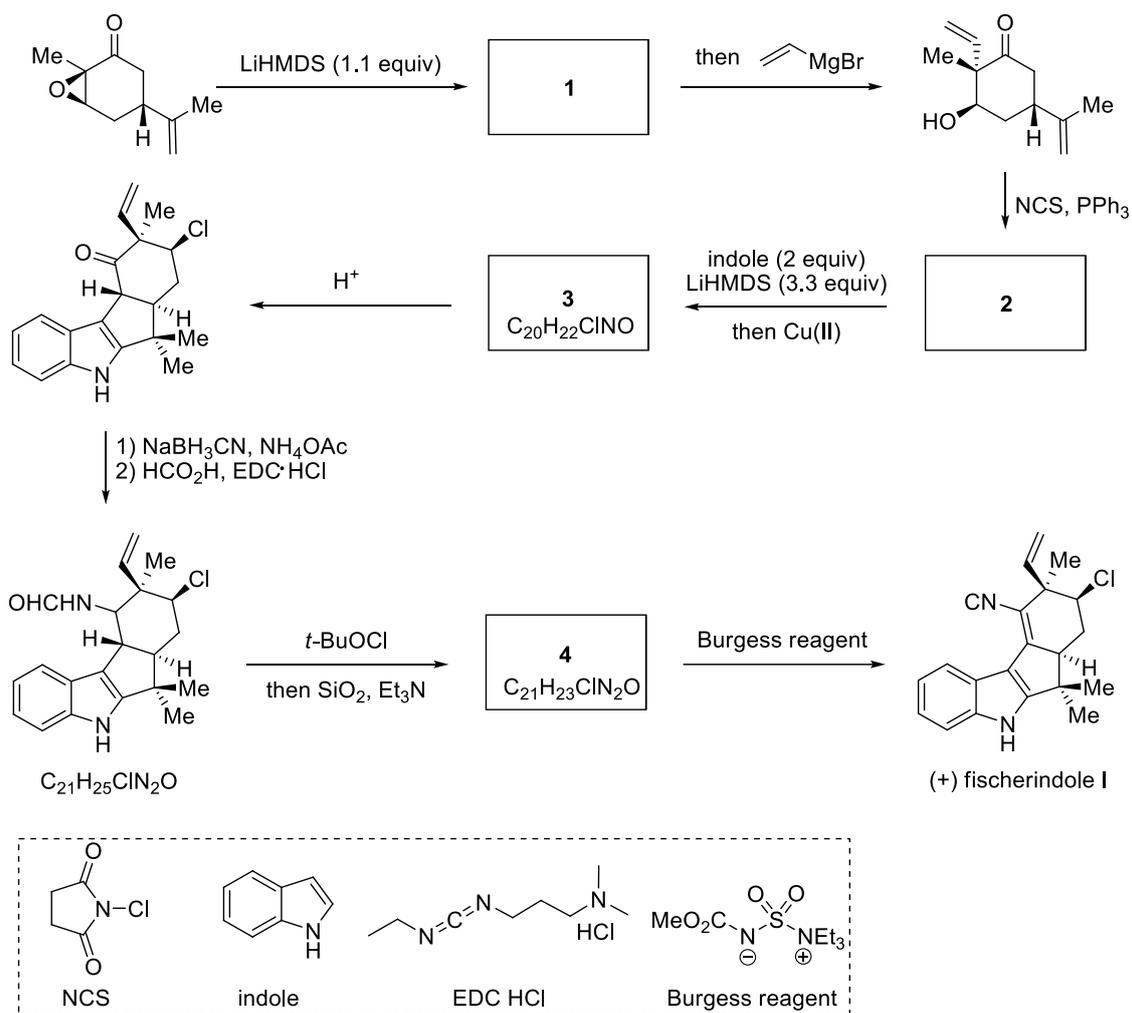
- (a) 친전자성 치환(Electrophilic substitution);
- (b) 친핵성 치환(Nucleophilic substitution);
- (c) 친전자성 첨가(Electrophilic addition);
- (d) 친핵성 첨가(Nucleophilic addition);
- (e) 라디칼 짝지음(Radical coupling);

20-2 아래 반응에 가장 적합한 조건을 골라라.



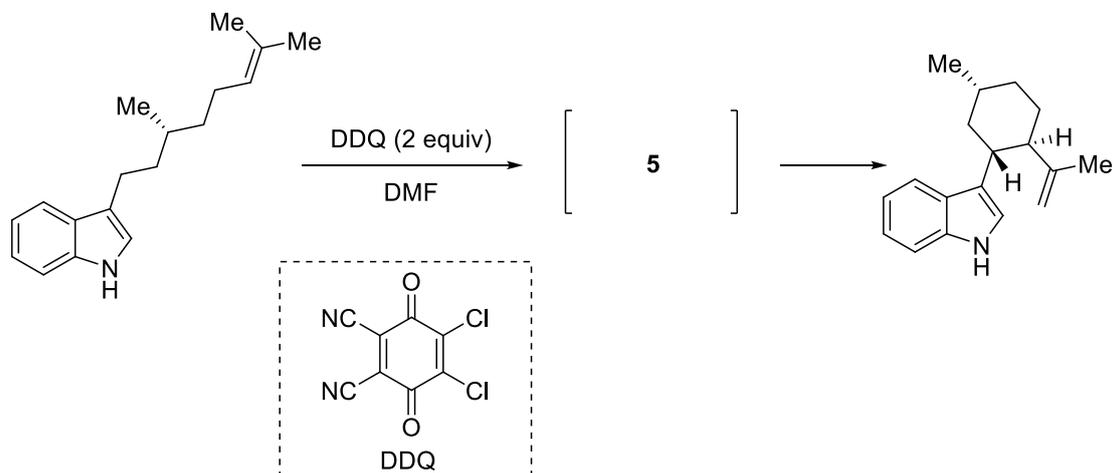
- (a) *m*-CPBA (*m*-chloroperbenzoic acid)
- (b) H₂O₂, NaOH
- (c) 아세톤, 옥손(oxone) (monopotassium peroxymonosulfate)
- (d) BH₃, then H₂O₂, NaOH

20-3 화합물 1-4 의 구조를 그리고 필요한 경우 입체화학을 명확히 표기하라.

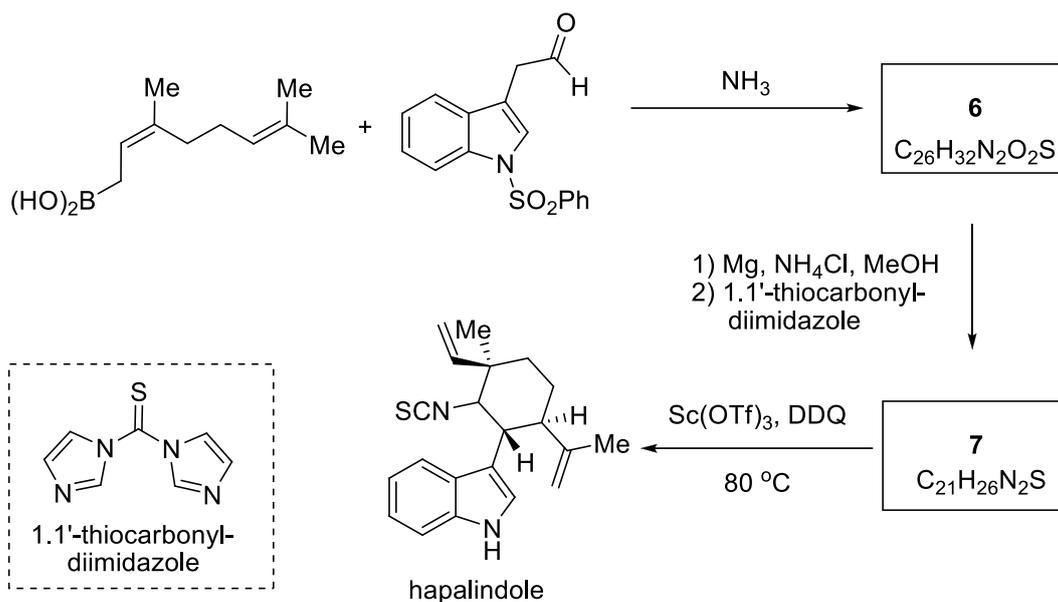


양 리 그룹 역시 이 계열 천연물 합성에 지대한 공헌을 하였다. 이 알칼로이드의 제안된 생합성 경로에 영감을 받아, 아래와 같이 양 리 그룹은 핵심 분자 골격을 재빠르게 구성하기 위한 합성 경로를 설계하였다.

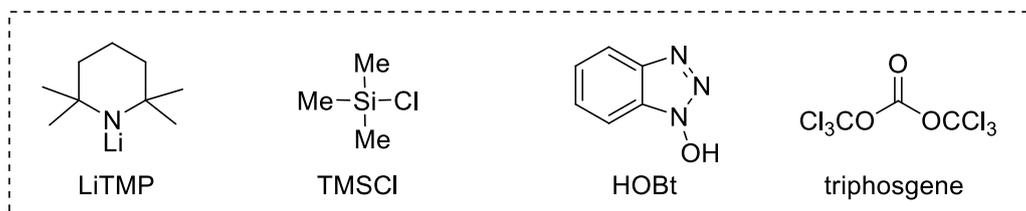
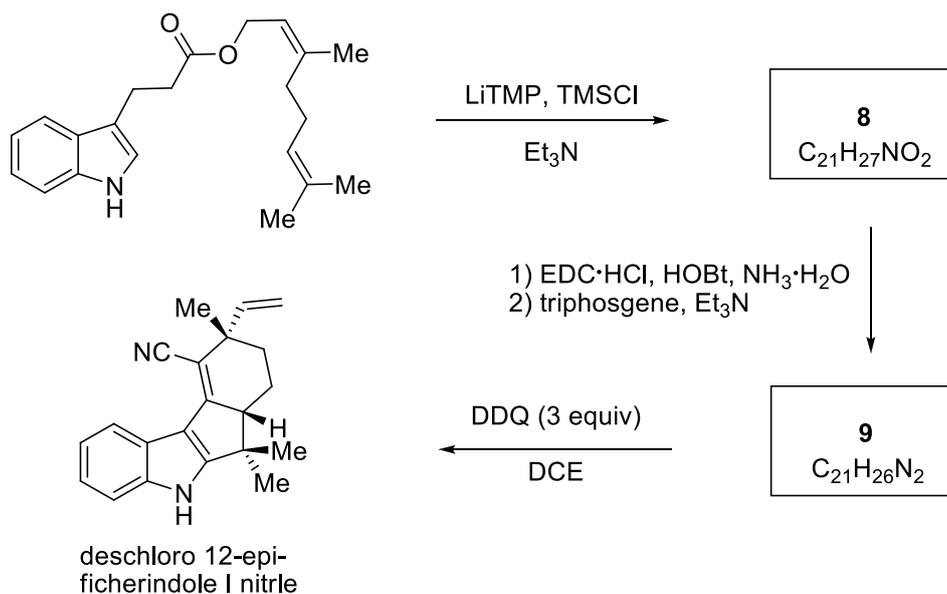
20-4 화합물 5 의 구조를 그리고, 필요한 경우 입체화학을 명확히 표기하라.



20-5 화합물 6 과 7 의 구조를 그려라.

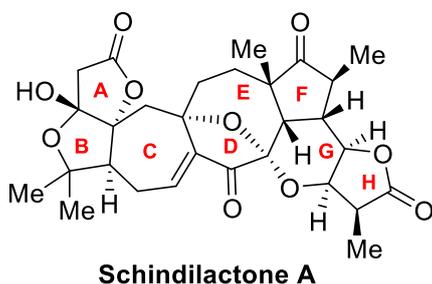


20-6 화합물 8 과 9 의 구조를 그려라.



문제 21. 쉰디락톤 A 의 전합성

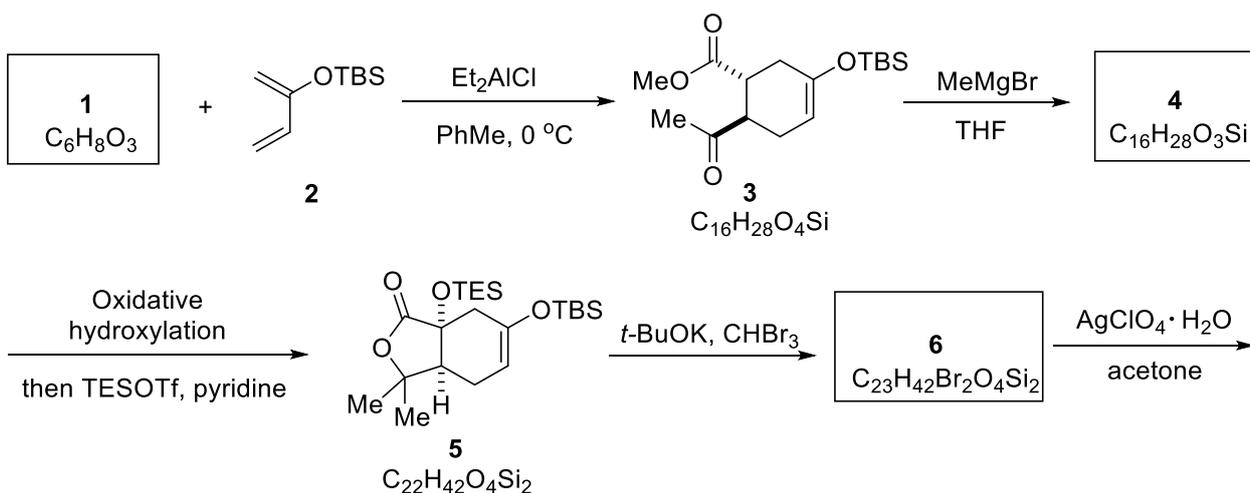
쉰디락톤 A 는 류마티스 요통 및 관련 병 치료에 사용되는 중국명 우웨이지(오미자)라는 전통 약초인 *Schisandraceae* 라는 식물에서 추출된 대표적 노르트리테펜(nortriterpene) 계열 물질이다. 이 분자는 산소치환이 많이 된 12 개의 입체생성 중심(stereogenic center)을 포함한 골격을 가지며, 그 중 8 개는 FGH 삼고리 시스템에 연속적으로 위치한 카이랄 중심이며, 한 개의 산소-다리연결 케탈은 전례없는 7-8 접합 탄소고리 코어 내부에 자리잡고 있다.

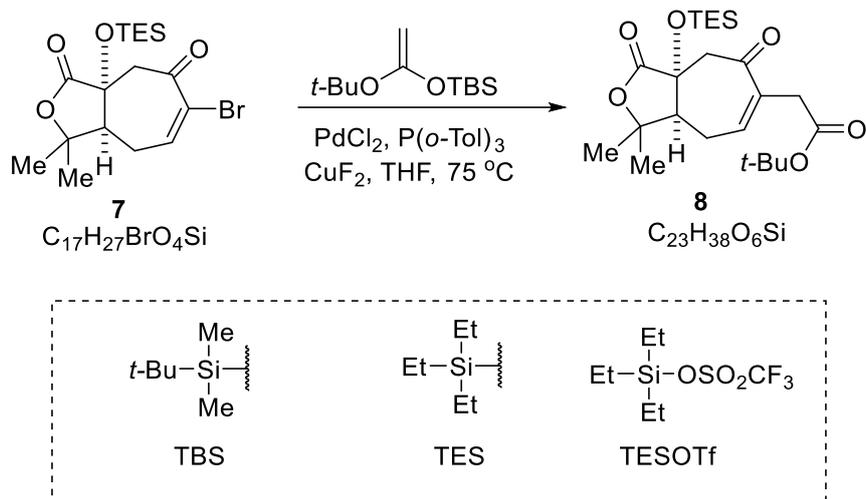


Wuweizi (五味子)

아래 문제들에서 카이랄 분자들을 나타내는 화학식들은 모두 라셈 혼합물을 의미한다.

21-1 최초의 (±)-쉰디락톤 A 전합성은 B/C 고리를 합성하는 것으로 시작한다. 핵심 중간체인 **8** 은 아래와 같이 화합물 **1** 과 **7** 로부터 7 단계에 거쳐 합성되었다.

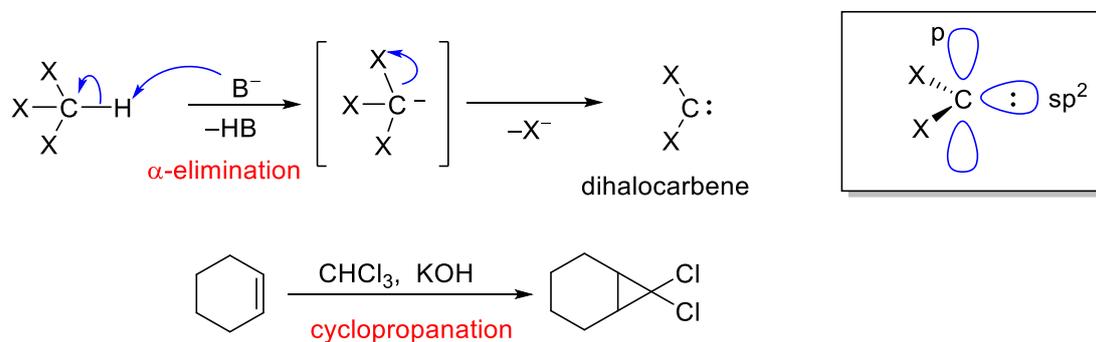




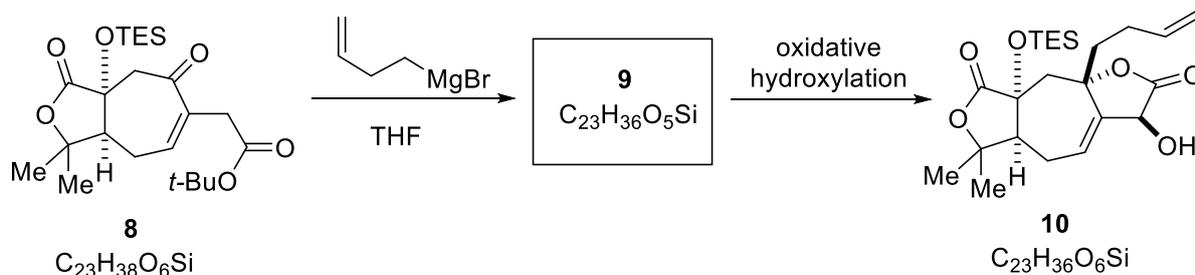
21-1-1 화합물 1 과 4 의 구조를 그리고, 필요한 경우 입체화학을 명확히 표기하라.

21-1-2 3 에서 4 로 변환하는 과정에서 생기는 두 가지 음이온 중간체를 그려라.

21-1-3 염기 존재 하에, 할로폼은 알파-제거반응을 거쳐 다이할로카벤을 형성할 수 있다. 이 반응 중간체는 알켄과 반응하여 사이클로프로페인 생성물을 만든다. 예를 들어, 사이클로헥센을 클로로폼과 KOH 로 처리하면 7,7-다이클로로바이사이클로[4.1.0]헵테인이 생긴다. 화합물 6 의 구조를 그려라.



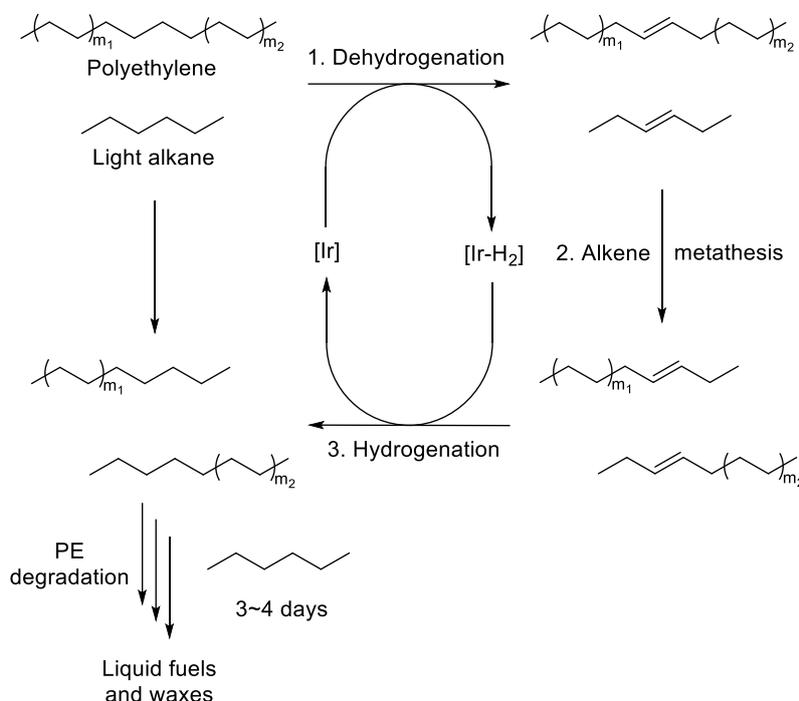
21-2 Treatment of 8 with but-3-enyl magnesium bromide stereoselectively afforded 9, which was oxidized to 10. Draw the structure of 9, including the appropriate stereochemistry.



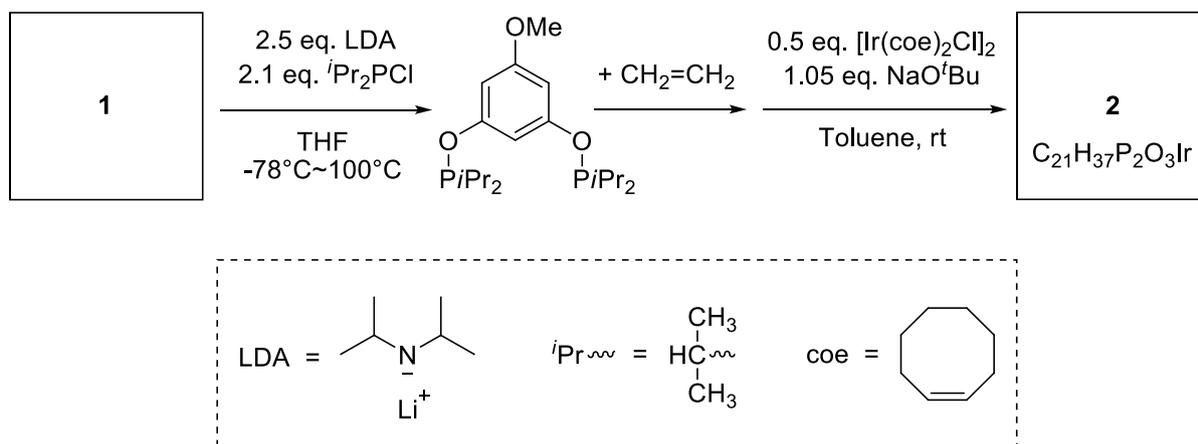
21-3 알코올 10을 트라이플루오로메테인설폰산(TfOH) 촉매 하에 벤질 2,2,2-

파트 A

PE 를 분해하려는 한 가지 전략이 아래와 같이 촉매를 사용한 연속된 교차 알켄 복분해 반응(cross alkene metathesis)에 바탕을 두고 중국 과학자들에 의해 개발되었다. 첫째로, 탈수소 촉매가 PE 와 경질(light) 알케인으로부터 수소를 제거하여 불포화물과 $[\text{Ir-H}_2]$ 를 생성한 후에, 알켄 복분해 촉매가 알켄들을 스크램블(scramble)하고, 마지막으로 새로 형성된 알켄들을 $[\text{Ir-H}_2]$ 가 수소화 반응을 시키면 포화 알켄인이 생긴다. 결과적으로, PE 사슬은 두 쪽으로 잘리게 되는데, 이 과정이 경질 알케인과 여러 번 사이클을 거치면 PE 는 결국 오일이나 왁스처럼 공업적으로 사용 가능한 탄화수소로 변환된다.



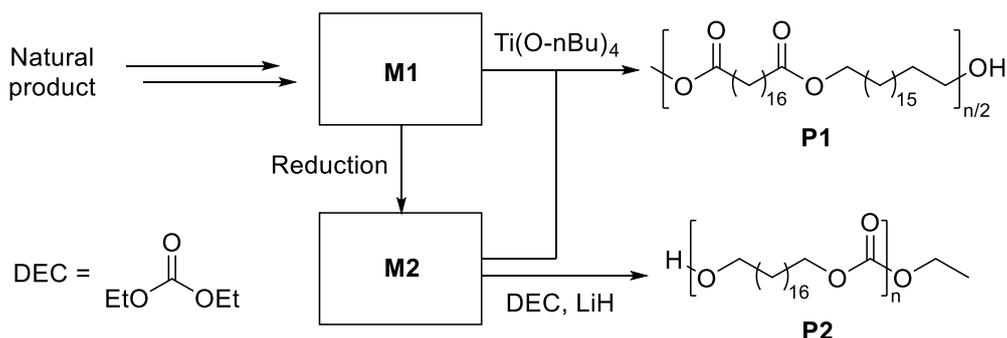
22-1 탈수소화 및 수소화 공정은 배위촉매 $[\text{Ir}]$ 을 필요로 하는데, 그 합성 과정은 아래와 같다. **1** 과 **2** 의 구조를 그려라. 화합물 **2** 는 두 개의 5 각 고리를 가진다.



- (b) PMMA 는 가수분해가 가능한 에스터 결합을 가지지만, PE 는 가수분해가 안되기 때문이다.
- (c) PMMA 는 낮은 열분해 온도를 갖는 반면, PE 는 높은 열분해 온도를 갖기 때문이다.
- (d) PMMA 의 결합 작용기들이 자유 라디칼을 안정시키는 반면, PE 는 그렇지 않아 PE 에서 생기는 라디칼은 불안정하기 때문이다.

파트 B

탄화수소 사슬에 산소를 함유한 작용기를 낮은 빈도로 도입하면, PE 의 결정구조와 원하는 재료의 물성은 유지하면서 뛰어난 재활용성은 유지할 수 있다는 사실이 보고되었다(재활용율 > 96%). 이 경우 "PE"는 사실 폴리에스테르이며, 식물유를 바이오정제하는 과정에서 얻어지는 단량체로부터 합성할 수 있다.

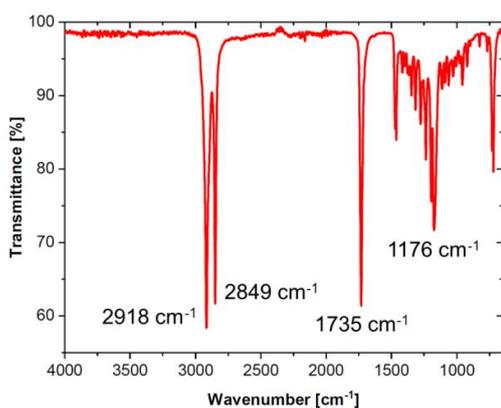


22-6 왜 이 고분자는 분해가능한가?

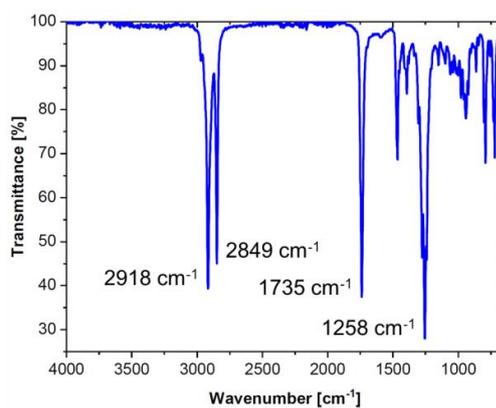
- (a) 고분자가 탄소와 수소를 가지고 있어 가연성이기 때문이다.
- (b) 고분자가 뛰어난 기계적 성질을 가지고 있기 때문이다.
- (c) 고분자 사슬이 에스터 결합을 가지고 있어 친핵체의 공격을 받을 수 있기 때문이다.

22-7 고분자 **P1** 과 **P2** 의 구조와 합성 경로는 위 그림과 같다. **P1** 은 단량체 **M1** 과 단량체 **M2** 로 중합되며, **P2** 는 단량체 **M2** 로 중합되는데, **M2** 는 **M1** 을 환원하여 얻을 수 있다. 단량체 **M1** 과 **M2** 의 구조를 그려라.

22-8 두 고분자의 FT-IR 스펙트럼이 아래와 같다. 어느 것이 **P1** 또는 **P2** 에 해당하는지 구분하라.

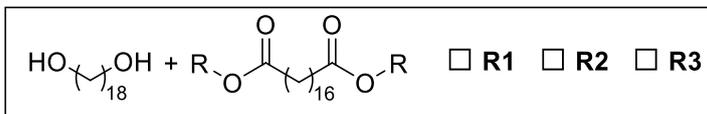
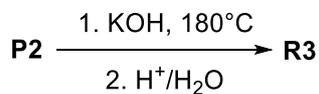
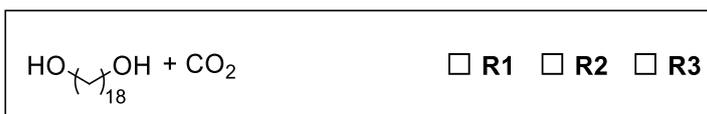
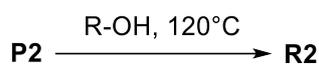
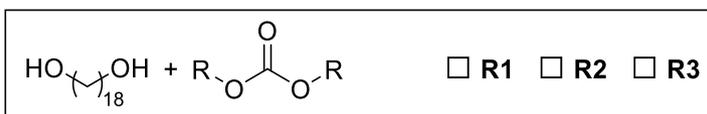
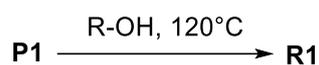


P1 P2



P1 P2

22-9 고분자 **P1** 과 **P2** 는 거의 완벽하게 분해될 수 있는데, 그 분해 생성물은 새 재료를 합성하는데 재활용될 수 있다. 각각 다른 조건에서 생기는 혼합 생성물이 **R1**, **R2**, **R3** 인지 표시하라.



문제 23. 수성 가스(water gas)의 연소

수성 가스는 1:1 몰수비로 $\text{H}_2(\text{g})$ 와 $\text{CO}(\text{g})$ 가 혼합된 혼합물이다. 수성 가스를 완전히 연소하기 위해서는, 공기 (21% O_2 와 79% N_2) 속 O_2 의 양이 반응에 필요한 양의 두 배 이어야 한다. 298K 에서 이 반응에 참여하는 화합물들의 열역학 자료가 아래 표에 주어져 있다:

	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus$ (298K) (kJ mol^{-1})	-241.83	-110.52			-393.51
$\Delta_f G_m^\ominus$ (298K) (kJ mol^{-1})		-137.27			-394.38
$C_{p,m}^\ominus$ ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	33.58	29.14	29.12	29.36	37.13

$C_{p,m}^\ominus$ 는 온도에 따라 변화하지 않는다고 가정하라.

23-1 초기 농도는 298K 이고 압력은 10^5Pa 를 유지하며 연소 반응은 단열 상태로 진행된다면, 이 반응으로 도달할 수 있는 최고 온도를 계산하라.

23-2 엔탈피와 엔트로피는 다음 식처럼 온도에 따라 변화한다 :

$$\Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus (T_2 - T_1)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T_2) = \Delta_r S_m^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus \ln \frac{T_2}{T_1}$$

310K 에서 반응 $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ 의 $\Delta_r G_m^\ominus$ 를 계산하라.

문제 24. 분해 반응의 열역학

반응에 참여하는 화합물들의 열역학 자료가 아래 표에 기술되어 있다:

	Ag ₂ CO ₃ (s)	Ag ₂ O(s)	CO ₂ (g)
$\Delta_r H_m^\ominus$ (298K) (kJ mol ⁻¹)	-501.66	-30.58	-393.51
S_m^\ominus (298K) (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	167.4	121.8	213.8
$C_{p,m}^\ominus$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	109.6	65.7	37.6

24-1 Ag₂CO₃의 분해 반응식은 다음과 같다: Ag₂CO₃(s) → Ag₂O(s) + CO₂(g). 298K에서 이 반응의 표준 평형 상수 K_p^\ominus (298 K)를 계산하라.

24-2 엔탈피와 엔트로피는 다음 식처럼 온도에 따라 변화한다 :

$$\Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus(T_2 - T_1)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T_2) = \Delta_r S_m^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus \ln \frac{T_2}{T_1}$$

383K, 10⁵Pa에서 Ag₂CO₃(s)를 뜨거운 공기 흐름으로 건조하고자 한다. 이 때, Ag₂CO₃(s)의 분해 반응이 일어나지 않게 하는 데 필요한 공기 흐름 속 CO₂(g)의 최소 부분압을 계산하라.

24-3 PCl₅(g) 1몰이 확장 가능한 밀폐 용기 안에서 다음 화학 반응식에 따라 분해한다: PCl₅(g) → PCl₃(g) + Cl₂(g). 반응이 평형 상태에 이른 뒤, 440K, 10⁵Pa에서 기체 혼합물의 밀도는 4.80 kg m⁻³이다. 모든 종류의 기체는 이상 기체라고 가정하고, 440K에서 이 반응의 $\Delta_r G_m^\ominus$ 를 계산하라.

24-4 PCl₅(g) 분해 반응 시스템이 10⁵Pa에서 유지되고 있고, 부분압이 0.5×10⁵Pa인 비활성 기체 Ar이 포함되어 있다면, 분해 반응이 몇 퍼센트 진행되었는지 계산하라.

문제 25. 1-부탄올(1-butanol) 증기의 응축

273K 에서 1-부탄올 증기를 응축하기 위한 과포화 비율(응축에 요구되는 실제 증기압과 평평한 액체 표면 위 포화 증기압의 비율)은 4 이다. 273K 에서 1-부탄올의 표면 장력 σ 는 $2.61 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$ 이고, 밀도 ρ 는 $0.81 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ 이며, 분자량 M 은 $74 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ 이다. 곡면 위의 포화 증기압(p)와 평평한 표면 위의 포화 증기압(p_0) 사이에는 켈빈 방정식이 성립한다: $\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma M}{\rho R T r}$. 여기서 R 는 기체 상수이고, T 는 온도이며, r 는 액체 방울의 반지름이다.

25-1 과포화 비율이 4 일 때, 액체 방울의 반지름을 계산하라.

25-2 1-부탄올 방울 속의 분자 수를 계산하라.

문제 26. 화학반응속도론

화합물 A_2B 의 분해 반응식은 $2A_2B \xrightarrow{k} 2A_2 + B_2$ 이고, 화학 반응 속도식은 $r = kc_{A_2B}^2$ 이다. 이 반응의 화학반응속도 데이터는 아래 표에 정리되어 있다:

온도 (K)	967	967	1030	1030
A_2B 의 초기 농도 (mmol dm^{-3})	156	39	7	49
A_2B 의 첫번째 반감기(s)	380	1520	1442	206

26-1 활성화 에너지 E_a 를 계산하고, 967K 와 1030K 에서 반응 속도 상수 k 를 계산하라.

26-2 만일 1030K 에서 A_2B 의 초기 농도가 54 mmol dm^{-3} 이라면, A_2B 의 37%가 소모되는 데 걸린 시간을 계산하라.

26-3 화학 반응 $A \rightarrow C$ 는 두 가지 메커니즘((a), (b))에 따라 일어날 수 있다 (그림. 26):

(a) 반응 $A \xrightarrow{k_a} C$ 는 직접적으로 일어나며, 반감기는 초기 농도와 무관하다. 294K 에서 반감기는 1000 min 이며, 340K 에서는 A 의 농도가 초기 농도의 $1/1024$ 로 줄어드는 데 걸리는 시간은 0.1 min 이다.

(b) 반응은 두 단계에 걸쳐서 진행된다:

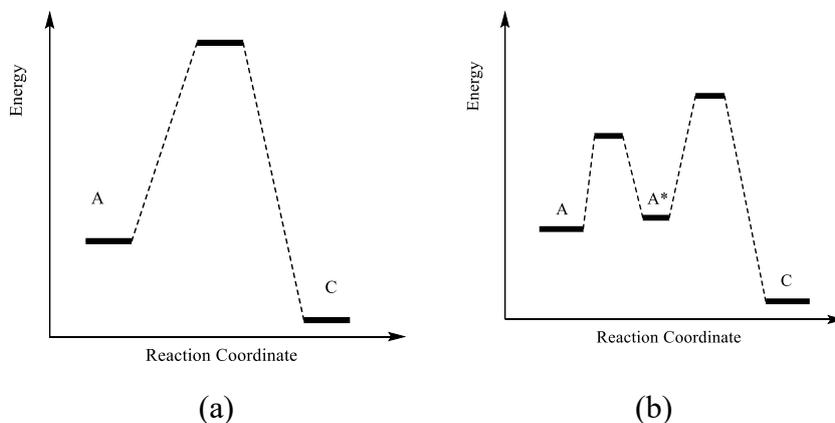
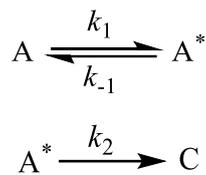


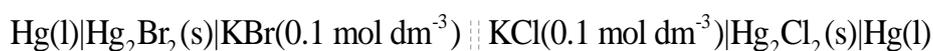
그림 26 두 메커니즘의 위치에너지 개요

각 단계의 활성화 에너지는 다음과 같다 : $E_{a,1} = 125.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{a,2} = 120.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{a,2} = 167.4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

이 두 메커니즘의 지수 앞자리 인자(pre-exponential factor)가 같으며, 활성화 에너지와 지수 앞자리 인자가 온도와 무관하다고 가정하자. 이 때, 500K 에서 두 메커니즘의 화학반응 속도의 비율(r_b/r_a)을 계산하라.

문제 27. 전기화학

아래 전지의 전위 E 는 온도 T 에 따라 $E = a - bT$ 의 관계식을 만족한다. 여기서, 전위 E 의 단위는 V , 온도의 단위는 K 이다. 상수는 $a = 0.1318 \text{ V}$ 와 $b = 1.58 \times 10^{-5} \text{ V K}^{-1}$ 이다. 어떤 온도 T 에서, 0.1 mol dm^{-3} KCl 전해질을 갖는 칼로멜 전극의 전위는 $E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}} = 0.3335 \text{ V}$ 와 $E_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}}^\ominus = 0.799 \text{ V}$ 이다.



27-1 위 전지의 반쪽 반응식을 쓰고, 반쪽 반응식에서 전자 두개가 관여할 때 이 전지의 전체 반응식을 써라.

27-2 표준전지전위의 온도 의존성과 $\frac{dE_{\text{cell}}^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r S^\ominus}{zF}$ 관계식을 이용해서 전지 반응의 표준 엔트로피를 구할 수 있다. 298.15K 에서 전지 반응의 $\Delta_r H_m$ 을 계산하라.

27-3 포화 Hg_2Br_2 수용액의 용해도(mol dm^{-3} 단위로)와 용해도곱 상수(K_{sp}^\ominus)를 298.15K 에서 계산하라.

문제 28. π -콘주게이션 계

상자 속 입자와 휘켈(Hückel) 분자 오비탈 (HMO) 이론은 콘주게이션 분자의 π 전자를 기술하는 간단한 모델이다.

선형 폴리엔(polyene)의 π 전자를 1 차원 상자 속을 움직이는 입자로 생각하자. 선형 폴리엔 분자가 $2k$ 개의 탄소 원자로 구성되어 있고 모든 C=C 이중 결합과 C-C 단일 결합의 길이가 d 라고 가정하면, 1 차원 상자의 크기 l 은 $(2k + 1)d$ 이다. 이 때 상자 속 전자들의 에너지는 $E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$ ($n = 1, 2, \dots$)이며, m 은 전자의 질량이고, h 은 플랑크 상수이다.

28-1 다음 분자들의 최저 비점유 분자 오비탈(LUMO)과 최고 점유 분자 오비탈(HOMO)의 에너지차 ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$)를 계산하라.

(a) 1, 3-butadiene, (b) 1, 3, 5-hexatriene, (c) 1, 3, 5, 7-octatetraene.

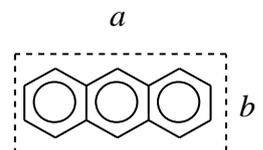
28-2 위 세 분자의 흡수 스펙트럼의 최대 피크에 해당하는 파장($\lambda_{a,\text{max}}$, $\lambda_{b,\text{max}}$, $\lambda_{c,\text{max}}$)을 커지는 순서로 나열하라.

실험적 증거에 따르면, 위 모델에서 계산된 λ_{max} 은 무시할 수 없는 오차를 지니게 되어서, ΔE 는 아래 식에 따라 추가로 수정되어야 한다.

$$\Delta E' = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} + 3.25 \times 10^{-19} \left(1 - \frac{1}{2k} \right) \text{J}.$$

28-3 1, 3, 5-hexatriene 의 λ_{max} 가 268 nm 라고 가정하고, d 를 계산하라.

Anthracene 의 전자들을 가로 a 와 세로 b 의 2 차원 상자 속 전자로 기술할 수 있다. 이 2 차원 상자 속 전자들의 에너지는 다음 식과 같다.



$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8ml^2} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right) (n_x = 1, 2, \dots; n_y = 1, 2, \dots).$$

28-4 흡수 스펙트럼의 λ_{max} 이 357 nm 이다. $a = 3b$ 일 때, b 를 계산하라.

선형 폴리엔을 HMO 이론으로 기술하면, π 전자의 에너지는 $E_n = \alpha + 2\beta \cos \frac{n\pi}{2k+1}$ ($n = 1, 2, \dots, 2k$)로 표현된다. 여기서, α 와 β 는 음수이며, α 는 고립된 $2p_z$ 오비탈 전자의 에너지이고, β 는 이웃한 $2p_z$ 오비탈 간의 상호작용 에너지이다.

28-5 1, 3, 5-hexatriene 의 HOMO 와 모든 점유 오비탈의 에너지 준위값을 계산하라.

폴리아센(polyacenes)의 π 분자 오비탈의 에너지 준위에는 $E = \alpha + \beta$ 와 $E = \alpha - \beta$ 가 포함되고, 나머지 $4N$ 에너지 준위는 다음 식과 같이 주어진다.

$$E = \alpha \pm \frac{\beta}{2} \left[1 \pm \sqrt{9 + 8 \cos \left(\frac{p\pi}{N+1} \right)} \right] \quad (p = 1, 2, 3, \dots, N)$$

28-6 폴리아센의 흡수 스펙트럼의 λ_{\max} 가 357 nm 일 때, β 의 값을 계산하라.

실험 문제

안전

국제 화학 올림피아드체 참가하는 모든 학생은 화학 실험실에서 안전하게 실험하는 법에 대한 기본 지식을 훈련받은 것으로 간주한다.

모든 참가학생은 관련된 규칙과 안전 수칙을 인지하고 있어야 하며 자기 나라의 안전 규칙을 따라야 한다. 실험 시험 중에 안전 관련하여 질문이 있을 때에는 망설이지 말고 가까이 있는 시험 감독관에게 안내를 요구할 수 있다.

실험 문제는 설비가 적절하게 갖추어진 실험실에서 숙련된 감독 하에서만 수행되도록 설계되었다. 국가마다 규정이 다르기 때문에 구체적이고 상세한 안전 및 폐기 지침을 포함하지 않았다. 따라서 멘토는 규정에 맞게 문제를 신중하게 조정해야 한다.

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

물리적 위험성

- H225 고인화성 액체 및 증기
- H226 인화성 액체 및 증기
- H251 자체 발화; 불이 날 수 있음.
- H272 불이 날 수 있음: 산화제
- H290 금속을 부식시킬 수 있음.

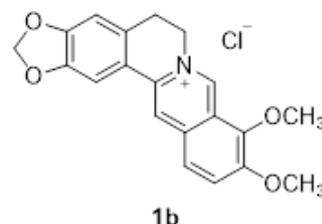
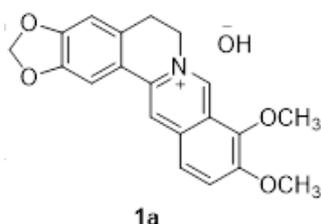
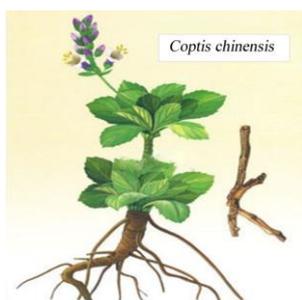
건강 유해성

- H301 삼키면 유독함.
- H302 삼키면 유해함.
- H303 삼키면 유해할 수 있음.
- H304 삼켜서 기도로 유입되면 치명적일 수 있음.
- H311 피부와 접촉하면 유독함.
- H312 피부와 접촉하면 유해함.
- H314 피부에 심한 화상과 눈에 손상을 일으킴.
- H315 피부에 자극을 일으킴.

- H316 피부에 가벼운 자극을 일으킴.
- H317 알레르기성 피부 반응을 일으킬 수 있음.
- H318 눈에 심한 손상을 일으킴.
- H319 눈에 심한 자극을 일으킴.
- H331 흡입하면 유독함.
- H332 흡입하면 유독함.
- H333 흡입하면 유해할 수 있음.
- 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.
- H341 유전적 결함을 일으킬 수 있음이 의심됨.
- H350 암을 유발할 수도 있음.
- H351 암을 일으킬 것으로 의심됨.
- H371 장기에 손상을 일으킬 수 있음.

P1. 베르베린 추출 및 그 구조 규명

베르베린(Berberine) **1a** 는 황련(*Coptis chinensis*)과 같은 식물에서 추출되는 사차 프로토베르베린 알칼로이드이다. 이 물질은 세균성 설사, 항균, 항염증, 지사제 및 심혈관 등과 관련해 아주 다양한 생물학적, 약리학적 활성을 지녀 수 년간 중국에서 일반의약품(OTC; over the counter drug)으로 사용되었다. 베르베린 염산염 **1b** 는 노란색이며 에탄올이나 끓는 물에는 녹지만 찬물에는 잘 녹지 않는다.



이 실험에서는 황련 뿌리로부터 속슬렛 추출기를 사용하여 베르베린 **1a** 를 추출하고 염산염(**1b**)으로 만들 것이다. 그리고 **1b** 의 분자 구조를 양성자 핵 자기 공명(¹H-NMR)법으로 규명할 것이다.

시약

물질	이름	상태	GHS 위험 설명
C ₂ H ₅ OH	Absolute ethanol	액체	H225, H316, H319
C ₃ H ₆ O	Acetone	액체	H225, H316, H319, H336
HCl	Hydrochloride acid (1 mol L ⁻¹)	수용액	H290, H314, H318
C ₂ H ₄ O ₂	Acetic acid (1%)	수용액	H315, H319
H ₂ O	Distilled water	액체	Non-hazardous

유리기구 및 장비

- 1 고글안경(Goggle glass)
- 4 둥근 바닥 플라스크(Round bottom flasks) (50 mL)
- 2 콘덴서(Condenser)

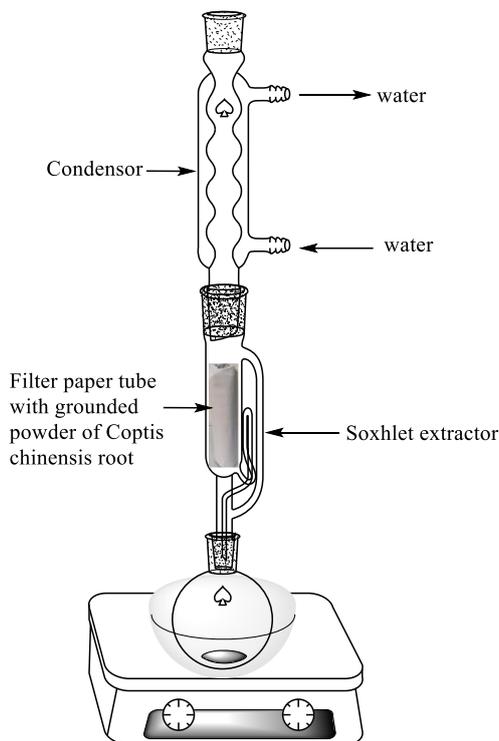
- 3 약수저(Spatulas)
- 1 저울(Weighing balance) (0.01 g)
- 1 자석 교반기와 교반 자석(Magnetic stirrer with stir bars)
- 4 파스퇴르 피펫(Pasteur pipettes)
- 1 소형 거름 깔때기(Filter funnel) (small)
- 1 거름 플라스크(Filtering flask)
- 1 아스피레이터(Aspirator)
- 1 실험 스탠드(Laboratory stand)
- 2 비이커(Beaker) (100 mL)
- 2 삼각 플라스크(Erlenmeyer flasks) (100 mL)
- 1 유리 막대(Glass rod)
- 1 회전 증발기(Rotary evaporator)
- 1 속슬렛 추출기(Soxhlet extractor)
- 1 스포이드(Dropper)
- 1 가위(Scissors)
- 1 눈금 실린더(Graduated cylinder) (25 mL)
- 1 NMR 튜브(NMR tube)
- 1 시계 접시(Watch glass)
- 1 얼음물 조(Ice water bath)
- 1 적외선 램프(Infra-red lamp) (800 W)
- 1 NMR 장비(NMR instrument)

기타 재료

- 칭량지(Weighing paper)
- 거름종이(Filter paper)
- 탈지면(Absorbent cotton)
- 황련 뿌리(Coptis chinensis root) (Alternative plants: berberidaceae, fimariaceae and papeveraceae).

실험 과정

1. 아래 그림과 같이 속슬렛 추출기(Soxhlet extractor)와 콘덴서가 장착된 둥근바닥 플라스크(50 mL)에 20 mL의 에탄올을 넣는다.



2. 속슬렛 추출기 종이 필터 안에 가루를 낸 황련 뿌리 가루 2 g 을 넣는다. 교반과 물-중탕 가열을 지속하면서 1 시간 동안 환류시켜 추출을 계속한다.
3. 속슬렛 추출기에서 둥근 바닥 플라스크로 용액이 완전히 떠나면 바로 가열을 멈춘다.
4. 식힌 다음, 회전 증발기로 대부분의 에탄올을 제거한다.
5. 6 mL 의 아세트산 수용액(1%)를 둥근 바닥 플라스크에 넣은 후 가열하면서 내용물을 녹인다.
6. 뜨거운 용액을 필터하여 안 녹는 것들을 걸러낸다.
7. 거른 액에 염산 수용액(1 mol L⁻¹)을 용액이 혼탁해질 때까지 방울방울 넣는다.
8. 얼음물로 냉각하여 노란색 바늘모양의 결정이 생기도록 한다.
9. 감압 필터로 결정을 걸러내고 증류수로 두 번(2 mL × 2), 아세톤으로 한 번(2 mL) 씻어준다.

10. 결정들을 시계 접시에 옮기고 적외선 램프로 15 분간 말린 후 생긴 생성물 **1b**의 무게를 잰다.

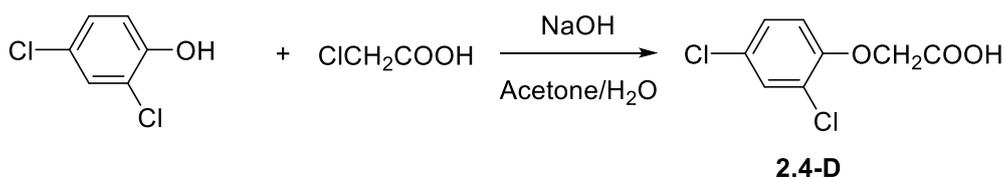
문제

1. 수율을 계산하라.
2. 도움조교에게서 받은 생성물 NMR 스펙트럼을 분석하라.

P2. (2,4-다이클로로페녹시)아세트산의 합성과 생성물 순도 측정

(2,4-다이클로로페녹시)아세트산 (2,4-D)는 광엽 잡초에 작용하는 제초제이며, 식물 연구 실험실에서 합성 식물 호르몬으로 쓰이기도 한다. 그 수명과 사용 범위로 인해, 2,4-D는 제초제 중에서 환경적 영향에 관해 가장 철저히 연구된 것 중의 하나이다. 일반적으로, 2,4-D를 라벨에 있는 지침에 따라 사용하기만 하면 인체 건강이나 환경에 유해하지 않다.

최근 들어, 2,4-D의 합성과 응용이 많은 중국 과학자들의 지속적인 관심을 끌어왔다. 여기서는, 2,4-다이클로로페놀과 2-클로로아세트산에서 2,4-D를 합성하고 그 생성물의 순도를 산-염기 적정을 통해 결정할 것이다.



시약

물질	이름	상태	GHS 위험 설명
C ₆ H ₄ Cl ₂ O	2,4-dichlorophenol (조교가 제공할 것임)	고체	H302, H311, H314
C ₂ H ₃ ClO ₂	2-chloroacetic acid (조교가 제공할 것임)	액체	H301, H311, H314, H318, H335
HCl	Aqueous hydrochloric acid	수용액	H301, H314, H318

	(1 mol L ⁻¹)		
NaOH	Sodium hydroxide (8 mol L ⁻¹)	수용액	H290, H314, H318
C ₃ H ₆ O	Acetone	액체	H225, H316, H319, H336
NaOH	NaOH standard solution (0.1 mol L ⁻¹)	수용액	H290, H314, H318
HCl	HCl standard solution (0.1 mol L ⁻¹)	수용액	H301, H314, H318
C ₂₀ H ₁₄ O ₄	Phenolphthalein (PP) (0.2% in ethanol)	에탄올 용액	H225, H319
NaCO ₃	Anhydrous sodium carbonate	고체	H303, H319
C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	Methyl orange (MO) (0.1%)	수용액	Non-hazardous
H ₂ O	Distilled water	액체	Non-hazardous

유리기구 및 장비

- 1 보호 안경(Goggle glass)
- 1 실험실 스탠드(Laboratory stand)
- 1 3 개의 마개가 달린 3 구-둥근 바닥 플라스크(Three-neck round bottom flask (100 mL) with 3 stoppers)
- 1 온도계(Thermometer) (150 °C)
- 1 콘덴서(Condenser)
- 1 뷰흐너 깔때기(Buchner Funnel)
- 1 유리 막대(Glass rod)
- 1 가위(Scissors)
- 1 저울(Weighing balance) (0.01 g)
- 1 칭량지(Weighing balance (0.1 mg))
- 2 약수저(Spatulas)

- 2 비이커(Beaker) (250 mL)
- 1 자석 교반기 및 교반자석(Magnetic stirrer with stir bars)
- 1 스포이드(Dropper)
- 1 고무볼형 흡입기(Aurilave)
- 1 눈금 실린더(Graduated cylinder) (25 mL)
- 1 시계 접시(Watch glass)
- 1 얼음조(Ice water bath)
- 1 거름 플라스크(Filtering flask)
- 1 아스피레이터(Aspirator)
- 3 삼각플라스크(Erlenmeyer flasks) (250 mL)
- 2 테플론 밸브가 달린 뷰렛(Burettes (50 mL) with Teflon plug)
- 1 뷰렛 클램프가 잘린 실험실용 스탠드(Laboratory stand with burette clamp)
- 1 부피측정 피펫(Volumetric pipette) (25 mL)
- 1 피펫 볼(Pipetting ball)
- 3 칭량병(Weighing bottles) (25 × 25 mm)
- 1 적외선 램프(Infra-red lamp) (800 W)

기타 재료

- pH 시험지(pH indicator paper)
- 거름 종이(Filter paper)
- 칭량지(Weighing paper)

실험 과정

I. (2,4-다이클로로페녹시)아세트산의 합성

1. 3 구-둥근 바닥 플라스크(100 mL)에 클로로아세트산(4.8 mL, 80 mmol) (**이것은 반드시 조교에 의해 넣어야 한다!**), 아세톤(20 mL), 및 NaOH 수용액(20 mL, 8 mol L⁻¹)을 차례로 넣고 5 분간 상온에서 교반한다.
2. 그 플라스크에 2,4-다이클로로페놀(13.0 g, 80 mmol) (**이것은 반드시 조교에 의해 넣어야 한다!**)을 넣고 90 °C 로 가열하면서 1 시간 동안 교반한다.

3. 반응 혼합물을 비이커(250 mL)에 옮겨 부은 후, HCl 수용액(1 mol L^{-1})을 방울방울 넣으면서 pH가 3~4가 되도록 한다.
4. 그 수용액을 얼음조로 차갑게 식히면서 고체 생성물이 침전되도록 한다.
5. 흡입 여과로 고체 침전물을 모은다. 이때 생성물을 증류수($5 \text{ mL} \times 2$)로 씻어준다.
6. 생성물을 적외선 램프로 15분간 말린 후 무게를 잰다.

II. NaOH 표준 용액의 농도측정

7. 0.4~0.6 g 사이의 프탈산 수소 포타슘 (potassium hydrogen phthalate)을 정확히 재서(감소법(decrement method)) 삼각 플라스크(250 mL)에 옮긴 후 50 mL의 증류수를 첨가한다.
8. 프탈산 수소 포타슘이 모두 녹은 후에, PP 2 방울을 넣고, NaOH 표준 용액을 사용하여 종말점까지 적정한다. 이 적정과정을 3번 반복한다. 이를 통해 NaOH 표준 용액의 농도를 계산하라.

III. HCl 표준 용액의 농도측정

9. 0.20~0.25 g 사이의 무수 탄산 소듐을 정확히 재서(감소법(decrement method)) 삼각플라스크(250 mL)에 옮긴 후 30 mL의 증류수를 첨가한다.
10. 탄산 소듐이 완전히 녹은 후, MO 2 방울을 넣고, HCl 표준 용액으로 종말점까지 적정한다. 이 적정과정을 3번 반복한다. 이를 통해 HCl 표준 용액의 농도를 계산하라.

IV. 생성물의 순도 분석

11. 0.25~0.30 g의 생성물을 정확히 재서(감소법(decrement method)) 삼각 플라스크에 옮긴 후, 25.00 mL의 NaOH 표준 용액을 첨가하고 1분 정도 흔들어 준다. 2 방울의 PP를 떨어뜨린 후, HCl 표준 용액으로 종말점까지 적정한다. 이 과정을 3번 반복한다.

문제

1. 반응식으로 한쪽 반응을 표현하라.
2. 수율을 계산하라.
3. 생성물의 순도를 계산하라.
4. 생성물을 NaOH 표준 용액으로 직접 적정하지 못하는 이유는 무엇인가?
5. 실험 과정 11 에서 MO 대신 PP 를 지시약으로 사용하는 이유는 무엇인가?

P3. 효소단백질 소화

생명활동에 중심 분자인 단백질은 모든 생물학적 과정에 참여한다. 트립신은 척추동물의 소화계에서 발견되는 주요 단백질 분해효소 중 하나이다. 트립신은 단백질을 짧은 펩타이드와 아미노산으로 가수분해되는 반응을 촉진시켜 인체 내에서 새로운 단백질을 합성할 수 있는 원료를 제공한다.

이 실험에서 트립신(TYP)은 카제인 ($M_w = 24 \text{ kDa}$) 을 아미노산으로 가수분해하는 반응의 촉매로 사용된다. 아미노산의 농도는 포름알데히드 적정법으로 결정한다. 주어진 실험 조건에서 TYP의 최대 반응 속도와 Michaelis 상수 (K_m)는 Lineweaver-Burk 그래프 (또는 이중 역수 그래프)를 이용하여 구한다.

Michaelis–Menten 식은 다음과 같다.

$$V = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

역수를 취하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{V} = \frac{K_m + [S]}{V_{\max} [S]} = \frac{K_m}{V_{\max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}}$$

여기서

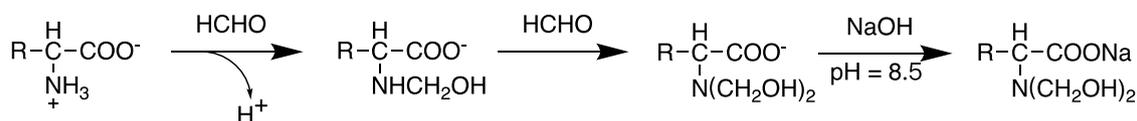
V : 반응 속도

K_m : Michaelis 상수

V_{\max} : 최대반응속도

[S] : 기질(반응물) 농도

포름알데히드 적정은 포름알데히드 존재하에서 수산화소듐을 이용하여 아미노산을 적정하는 방법이다. 적정 메커니즘은 다음과 같다.



이 화학반응은 아미노산에서 H^+ 를 방출하므로 용액 중 아미노산의 농도를 수산화소듐을 이용하여 정확하게 적정할 수 있다

화합물

물질	이름	상태	GHS 유해성 정보
H_2O	탈이온수	액체	무해
TYP	TYP 용액 (1 mg mL ⁻¹)	수용액	H315, H319, H334, H335
$\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	포름알데하이드- 페놀프탈레인 용액, pH 7.0, 100 mL	수용액	H302, H315, H317, H318, H332, H341, H350, H371
Casein	삼각플라스크 속 다양한 농도의 카제인 용액 (A-C), (표 참조),	수용액	Non-hazardous
$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	페놀프탈레인 (PP) (0.2% in ethanol)	에탄올 용액	H225, H319
NaOH	수산화소듐 (0.1 mol L ⁻¹)	수용액	H290, H314

용액 중 카제인 단백질 농도 (카제인, A-C) 은 다음과 같다.

표시	A	B	C
카제인 농도 (g L ⁻¹)	10	20	30

유리기구 및 장비

- 삼각플라스크 3 개 (150 mL)
- 삼각플라스크 9 개 (50 mL)
- 뷰렛 1 개 (50 mL)
- 부피 피펫 3 개 (10 mL)
- 피펫 밸브 1 개
- 파스테르 피펫 20 개 (플라스틱)
- 수조 1 개
- WASTE 로 표시된 폐기물 병 1 개 (1 L)

실험 과정

실험 전에 pH 7 인 포름알데히드-페놀프탈레인 용액을 새롭게 준비한다.

1. 36% 포름알데히드 용액을 증류수로 희석하여 10% 포름알데히드 용액(m/v) 100 mL 을 준비한다.
2. 10% 포름알데히드 용액에 0.2% 페놀프탈레인-에탄올 용액 1mL 를 넣는다.
3. 용액을 0.1 mol/L NaOH 로 적정한다. 종말점은 용액이 옅은 핑크색을 처음 보일 때이다.
4. 100 mL 용액을 "포름알데히드-페놀프탈레인, pH 7.0"으로 표시된 병에 옮겨 담는다.

실험 절차

I. 트립신을 이용한 카제인 촉매 가수분해

1. 3 개의 삼각플라스크 (50 mL)에 포름알데히드-페놀프탈레인 용액 5mL 를 각각 넣는다. 3 개의 삼각플라스크를 각각 "Flask 1-3"으로 각각 표시한다.

2. 삼각플라스크 (150 mL) 1 개에 카제인 용액(A) 50 mL 를 넣는다. 수조 (37 °C)에 10 분간 보관한다.

3. 절차 2 와 동시에 TYP 병을 수조 (37 °C)에 넣고 10 분간 보관한다.

4. TYP 용액 5 mL 를 카제인 용액(A)이 있는 플라스크에 넣는다. 잘 흔든 뒤 시간을 잰다.

5. 2 분, 4 분, 6 분 후에 반응 혼합물 10 mL 를 **Flask 1-3** 로 표시된 50 mL 플라스크에 각각 넣는다.

6. 용액 B 와 C 에 대해 과정 1-5 를 반복한다.

II. 가수분해 후 포름알데히드 적정을 이용한 아미노산 농도 분석

7. 시료가 있는 50 mL 삼각플라스크 각각에 10 방울의 페놀프탈레인-에탄올 용액을 추가한다.

8. 50 mL 삼각플라스크에 있는 혼합물을 0.1 mol L⁻¹ NaOH 로 적정한다. 종말점은 혼합물이 옅은 핑크색을 처음 보일 때이다. 적정에 소모된 NaOH 의 부피(mL)를 다음 표에 기록한다.

시료	카제인 A			카제인 B			카제인 C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
NaOH 부피 / mL									

9. 삼각플라스크 (50 mL 와 150 mL)에 있는 용액들을 모두 폐수병에 버린다.

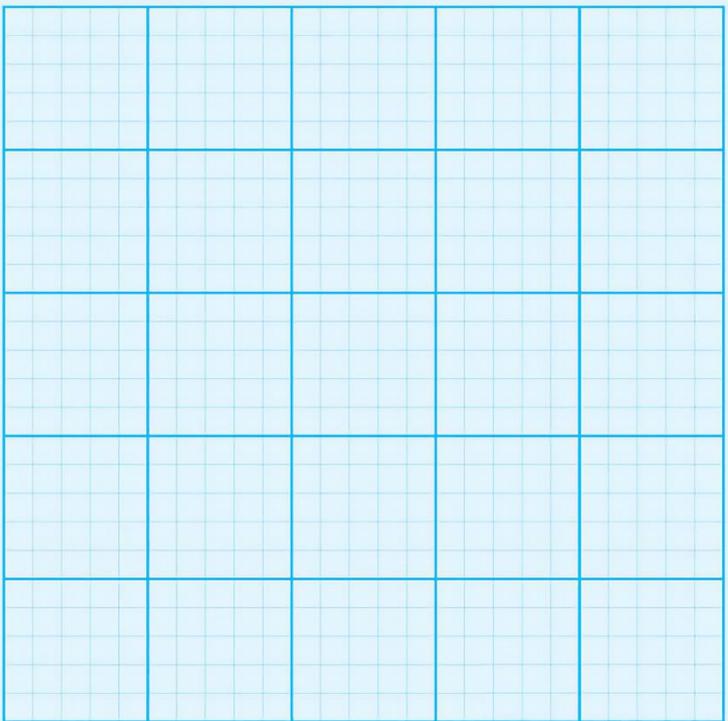
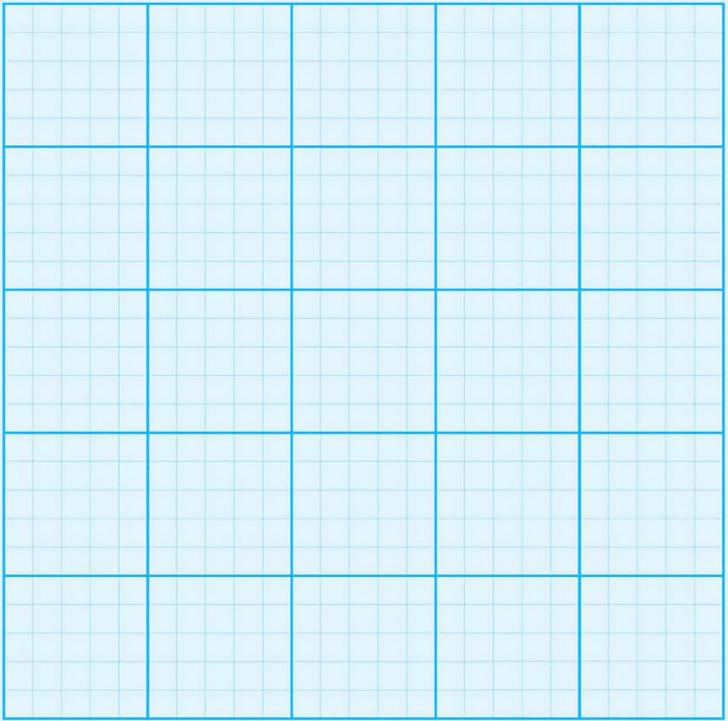
결과 분석 및 질문

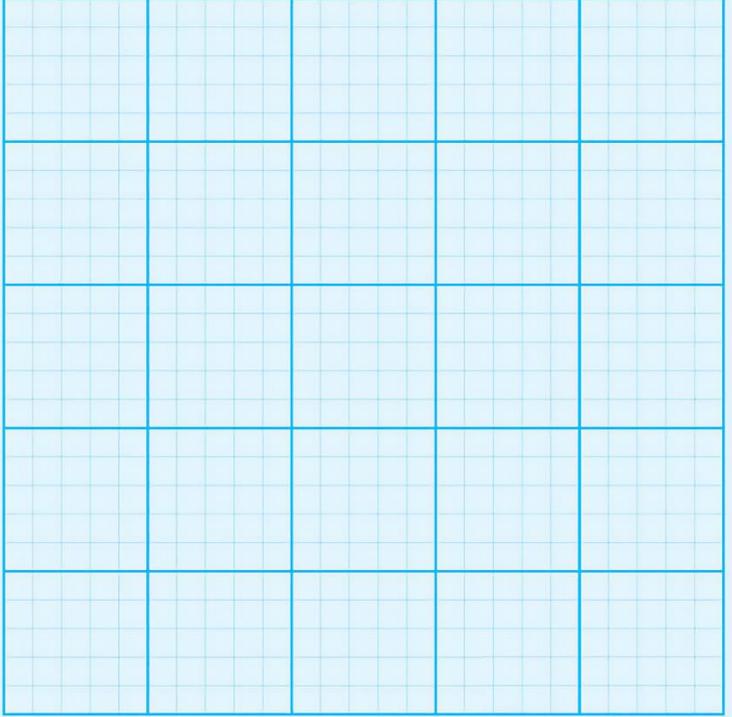
1. 적정 결과를 이용하여 혼합물 속 아미노산의 농도를 계산하시오.

시료	카제인 A			카제인 B			카제인 C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
아미노산 농도									

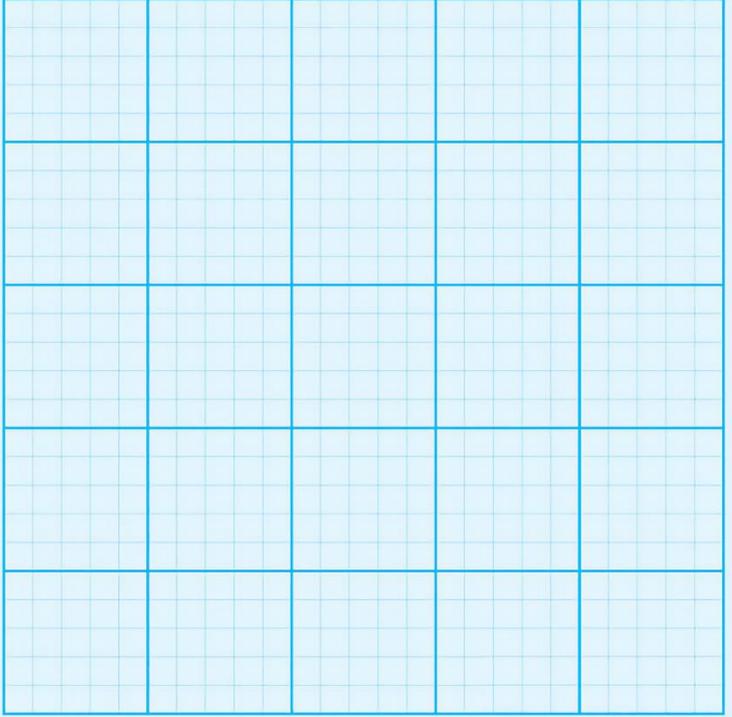
/ mol L ⁻¹									
-----------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--

2. 효소 단백질 분해반응의 초기반응속도 (v_{10} , v_{20} , v_{30})를 위 표에 있는 시간에 따른 아미노산 농도 그래프를 이용하여 계산하시오.

	$v_{10} = \quad \text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$v_{20} = \quad \text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

	$v_{30} = \quad \text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
--	---

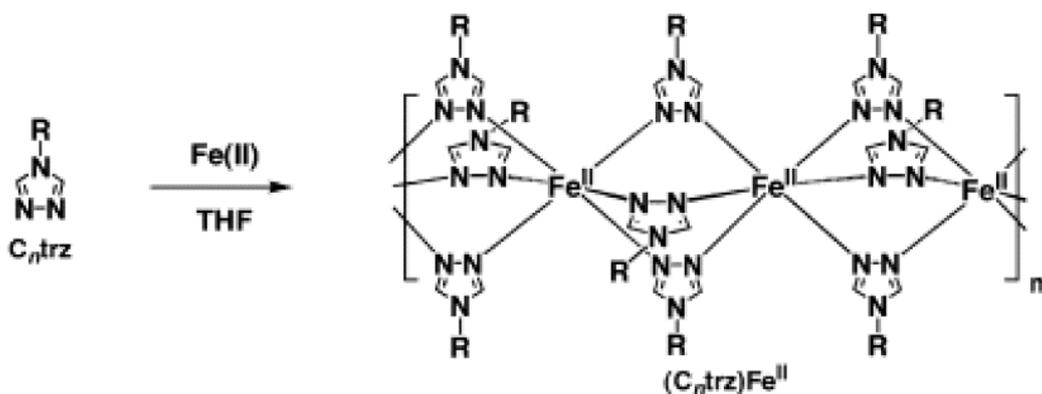
3. Lineweaver-Burk 그래프 (또는 이중 역수 그래프)를 이용하여 주어진 실험 조건에서 TYP의 최대 반응 속도와 Michaelis 상수 (K_m)를 구하시오.

	$K_m = \quad \text{mol L}^{-1}$
	$V_{\max} = \quad \text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

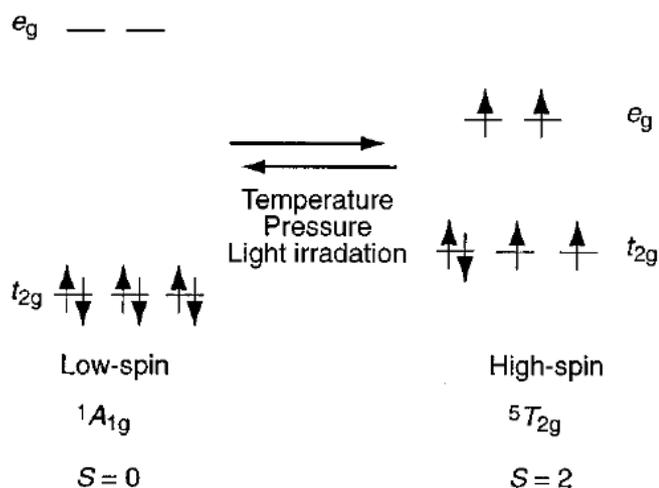
P4. 열변색 스핀-크로스오버(Spin-crossover) 재료 합성

대부분의 착화합물의 중심 금속 이온은 부분적으로 채워진 d 오비탈을 가지고 있다. 특정 배위 장에서 전자는 높은 스핀과 낮은 스핀의 두 가지 서로 다른 배열을 가질 수 있다. 외부 조건의 변화에 따라, 전자가 d-d 전이에 의해 스핀 상태가 변화하는, 즉 스핀 크로스오버(spin crossover, SC) 현상이 발생할 수 있다. 이에 착화합물의 색깔, 자기적 성질 및 기타 특성들이 변할 수 있다.

배위 화합물의 경우 리간드의 종류, 배위 방식 및 용매가 중심 이온의 배위 장 세기에 영향을 미친다. 팔면체 배위 장에서 중심 이온의 전자 배치가 d^4 - d^7 일 때, 갈라짐 에너지 Δ 가 짝지음 에너지(pairwise energy, P)에 가까우면 외부 조건(예: 온도, 압력, 광학적 들뜸 등)의 변화에 따라 금속 이온은 높은 스핀(HS) 과 낮은 스핀(LS) 상태 사이에서 SC 거동을 나타낼 수 있다. 가장 활발히 연구된 SC 착화합물은 $[\text{Fe}(\text{II})(4\text{-R-trz})_3]_n^{2+}$ (4-R-trz = 4-치환된-1,2,4-트리아졸)이다.



이러한 착화합물에서 철 2 가 이온은 SC 조건을 충족하는 $3d^6$ 전자 배치(아래 그림 참조)가 가능한 팔면체 배위 장에 위치한다. d-d 전이는 두 가지 형태 모두에서 발생할 수 있으며, 이는 특정 파장에서 약한 흡수로 나타난다(이는 스핀은 허용되나 대칭적으로 금지된 전이이기 때문이다). $\{[\text{Fe}(\text{htrz})_3](\text{BF}_4)_2\}_n$ 을 예로 들면, 착화합물은 510 nm 에서 특정 흡수를 보이며 동시에 345K 온도 아래에서 LS 상태로 존재한다. 이 온도 이상에서는 적외선 영역에서 흡수를 나타내는 HS 상태이다. 스핀 상태의 변형 과정은 재현성이 좋고 온도에 매우 민감하게 반응한다.



시약

Substance	Name	State	GHS hazard statements
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Iron(II) perchlorate hydrate	Solid	H272, H315, H319, H335
$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Iron(II) tetrafluoroborate	Solid	H302, H312, H314, H318, H332
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	L-ascorbic acid	Solid	Non-hazardous
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$	1H-1,2,4-triazole	Solid	H302, H319
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Absolute ethanol	Liquid	H225, H319

초자 및 장치

- 1 저울
- 1 교반용 자석바와 히터 기능이 있는 자석 교반기
- 1 수중 펌프
- 1 부흐너 깔때기
- 1 거름 플라스크
- 1 오븐
- 1 비커 (50 mL)
- 1 피펫 (1000 μL)
- 1 스포이드 (2 mL)
- 1 유리 막대

2 유리 시험관 (5 mL)

1 온도계가 있는 수조

기타 물질

거름 종이

유산지

실험과정

I. $\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2\}_n$ 의 합성

1. 50mL 비커에 0.88g 의 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 0.54g 의 1H-1,2,4-트리아졸(triazole)을 넣는다.
2. Fe(II)의 산화를 막기위해 아스코브산(ascorbic acid) 0.05 g 을 넣는다.
3. 무수 에탄올 25mL 를 첨가하고 상온에서 15 분 동안 교반한다.
4. 감압 여과(suction filtration)하여 고체를 얻은 후 무수 에탄올(2 mL × 2)로 생성물을 세척한다.
5. 생성물을 50 °C 오븐에서 15 분간 건조한다.

II. $\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$ 의 합성

6. 50mL 비커에 0.89g 의 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 와 0.54g 의 1H-1,2,4-트리아졸을 넣는다.
7. Fe(II)의 산화를 막기위해 아스코브산(ascorbic acid) 0.05 g 을 넣는다.
8. 무수 에탄올 25mL 를 첨가하고 상온에서 15 분 동안 교반한다.
9. 감압 여과(suction filtration)하여 고체를 얻은 후 무수 에탄올(2 mL × 2)로 생성물을 세척한다.
10. 생성물을 50 °C 오븐에서 15 분간 건조한다.

III. 두 착화합물의 스핀 전환 특성 검증

11. $\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2\}_n$ 와 $\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$ 분말 소량을 두 개의 시험관에 각각 넣는다.
12. 수조에서 시험관을 가열한다. 실험 현상을 관찰하고 시험관 안의 생성물의

색이 변하는 온도를 기록한다.

13. 수조에서 시험관을 꺼내 실온으로 식힌다. 실험 현상을 관찰하고 시험관 안의 생성물의 색이 변하는 온도를 기록한다.

결과

착화합물	수득률	상온에서의 착화합물 색깔	상온에서 Fe ²⁺ 의 스핀 상태	SC 온도
$\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2\}_n$				
$\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$				

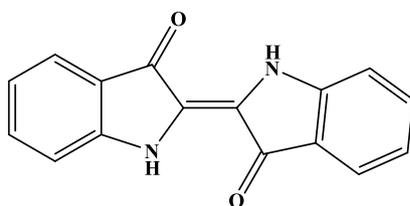
질문

1. 실험과정 I의 반응식을 작성하고 수득률을 계산하라.
2. 실험과정 II의 반응식을 작성하고 수득률을 계산하라.
3. 실험 결과에 따르면 상온에서 착화합물 $\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2\}_n$ 과 $\{[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$ 의 계산된 자기 모멘트(μ)는 각각 ()이어야 한다.
 (a) 0, 0 (b) 0, 4.90 (c) 3.87, 3.87 (d) 4.90, 4.90

P5. 판람근(Radix Istitidis)에서 인디고 추출 및 합성후 묶음 염색 실습

인디고는 인류가 섬유 염색약으로 사용한 가장 오래된 염료 중의 하나이며 지금은 전세계에서 널리 사용되는 푸른색 염료이다. 전통적인 데님 블루색(denim blue; 쪽색)은 염료 인디고에서 유래된 색이다. 고대에는 천연 인디고를 판람근(radix isatidis), 쪽(polygonum indica), 대청(isatis indigotica), 우드 블루(wood blue), 호스 블루(horse blue) 등의 식물에서 추출한 후 가공하여 천연 인디고를 얻었다. 그러나, 인디고 염료를 대량으로 사용하는 것은 비싼 가격 때문에 한계가 있었다. 1879년 베이어(Baeyer)는 베이어-드류센(Baeyer-Drewsen) 인디고 합성법이라고 불리는 방법을 개발했다.

판람근(radix isatidis)은 한약재에서 일반적으로 사용되는데, 해열, 해독 효과, 피를 식히는 효과, 인두를 진정시키는 효과가 있다. 동시에 오랜 역사와 다양한 응용 범위를 가진 염료이기도 하다. 색을 내는 주 성분은 파란색 가루이며 물이나 알코올에 조금 녹는 인디고이다. 분자식은 $C_{16}H_{10}N_2O_2$ 이고 녹는점은 $392^{\circ}C$ 이다.



판람근 안에 있는 인디고는 인디고 배당체(indigo glucoside) 형태로 존재한다. 두 개의 인디고 배당체 분자가 축합되면서 인디고가 형성된다. 인디고는 잘 안 녹지만 인디고 배당체는 에탄올이나 물에 아주 잘 녹는다.

시약

물질	이름	상태	GHS 위험 설명
$CH_4N_2O_2S$	Thiourea dioxide	고체	H251, H302, H315, H319, H335
CaO	Calcium oxide	고체	H315, H318
NaOH	Sodium hydroxide	고체	H290, H314, H318
NaCl	Sodium chloride	고체	Non-hazardous

NaOH	Sodium hydroxide (3 mol L ⁻¹)	수용액	H290, H314, H318
C ₂ H ₅ OH	Ethanol (75%)	수용액	H225, H319
C ₂ H ₅ OH	Ethanol (95%)	수용액	H225, H319
H ₂ O ₂	Hydrogen peroxide (30%)	수용액	H302, H315, H318, H333, H335
C ₃ H ₇ NO	N,N-dimethylformamide (DMF)	액체	H226, H303, H312, H319, H332
C ₇ H ₅ NO ₃	2-nitrobenzaldehyde	고체	H302, H315, H319, H335
C ₃ H ₆ O	Acetone	액체	H225, H316, H319, H336
CHCl ₃	Trichloromethane	액체	H302, H315, H319, H331, H351
C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	Indigo	고체	H335
H ₂ O	Distilled water	액체	Non-hazardous

유리기구 및 장치

- 1 저울(Balance) (0.1 g)
- 3 유리 비이커(Glass beakers) (250 mL × 2, 100 mL)
- 3 눈금 실린더(Graduated cylinders) (100 mL, 50 mL, 10 mL)
- 1 삼각 플라스크(Erlenmeyer flask) (50 mL)
- 1 막자 사발(Mortar)
- 1 유리 막대(Glass rod)
- 1 뷰흐너 깔때기(Buchner funnel)
- 1 흡입 플라스크(Suction flask)
- 1 유리 파스퇴르 파이펫(Glass Pasteur pipette)
- 1 부피 플라스크(Volumetric flask), 10 mL (1)
- 1 분광광도계(Spectrophotometer)
- 1 수정 셀(Quartz cell)
- 1 가위(Scissor)
- 1 핀셋(Tweezers)

기타재료

- pH 시험지(pH test papers)
- TLC 판, 모세관, 전개병(TLC plates & capillaries & chamber)

칭량지(Weighing papers)

거름 종이(Filter papers)

약수저(Spatula)

면(Cotton)

판람근 가루 또는 가지와 잎(대용 식물: 쪽(*polygonum indica*), 대청(*isatis indigotica*), 우드 블루(*wood blue*), 호스 블루(*horse blue*))

실험 과정

주의: (a) 추출 실험은 일정 시간 동안 담귀야 하는데 근처에 사람이 없는 상태로 방치해두면 안된다. (b) 반드시 장갑을 착용할 것! 과산화 수소는 강한 산화제이므로 피부에 닿았으면 즉시 물로 씻어내야 한다. (c) 이산화 싸이오유레아(*thiourea dioxide*)를 넣은 후에, 염료 용액은 강한 알칼리성이고 강한 환원성을 가지므로 화상을 입지 않도록 조심한다!

1. 판람근에서 인디고 추출

1. 250 mL의 비이커에 판람근 가루 5.0 g (또는 잘게 잘라서 갈아낸 판람근 가지나 잎 15.0 g)을 넣는다.
2. 에탄올 (75%) 100 mL 를 넣고 30 분간 담가둔다. (비고: 이 시간 동안 아래 그림처럼 염색 실험에 사용될 꽃묶음(*tying flowers*)을 해도 된다. 이때 꽃묶음에 사용되는 천은 반드시 면이어야 한다.)



3. 비이커에 50 mL 의 증류수와 2.0 g 의 산화 칼슘(*calcium oxide*)를 넣고 잘 저어준다.

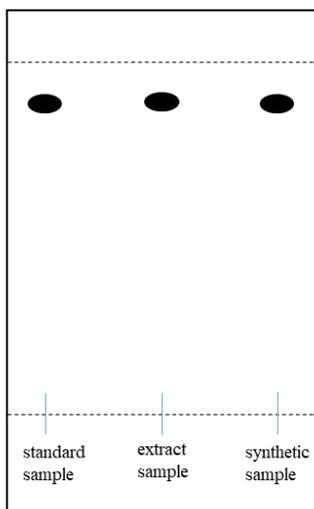
4. NaOH 수용액(3 mol L^{-1})을 방울방울 넣어 pH가 9~11 사이가 되도록 하고 0.5 분 정도 둔다.
5. 30% 과산화 수소 수용액을 방울 방울 넣어 용액에서 많은 양의 푸른색 인디고 블루가 침전되도록 한다.
6. 모액(mother liquor)은 염색을 위해 보관한다. 진한 푸른색 고체를 흡입 거름으로 걸러내고 에탄올(95%, $2 \text{ mL} \times 3$)과 물($2 \text{ mL} \times 3$)로 차례로 씻어준다.
7. $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 오븐에서 1 시간 가량 말리면 고순도의 인디고 가루가 얻어진다.

II. 인디고 합성

8. 50 mL 의 삼각 플라스크에 0.1 g 의 2-나이트로벤즈알데하이드(2-nitrobenzaldehyde)와 2 mL 의 아세톤을 넣은 후 고체가 녹도록 흔들어준다.
9. 증류수 25 방울(약 1.25 mL)과 수산화 소듐 수용액 (3 mol L^{-1}) 15 방울(약 0.75 mL)를 천천히 넣어 인디고 침전이 생기도록 한다. 약 10 분 정도 반응을 시킨다.
(Add 25 drops (about 1.25 mL) of distilled water and 15 drops (about 0.75 mL)
10. 흡입 거름으로 결정들을 걸른 후 결정의 색이 없어질 때까지 증류수로 결정을 씻어준다.
11. 결정들을 에탄올(95%, $2 \text{ mL} \times 3$)로 씻는다.

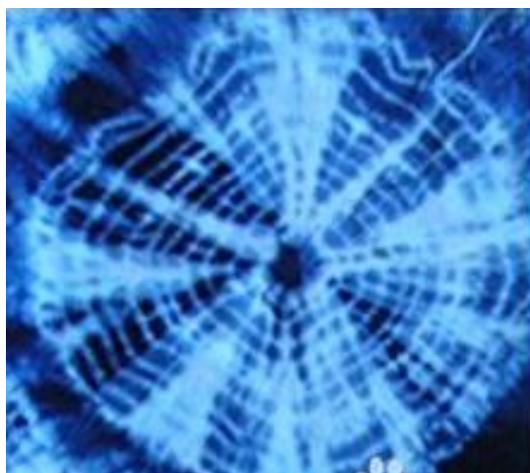
III. 인디고 분석

12. TLC 검사: 전개액은 CHCl_3 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 9:1$ (V/V)을 사용한다. R_f 값, 점 모양, 샘플의 색은 아래 표준 샘플과 같다.



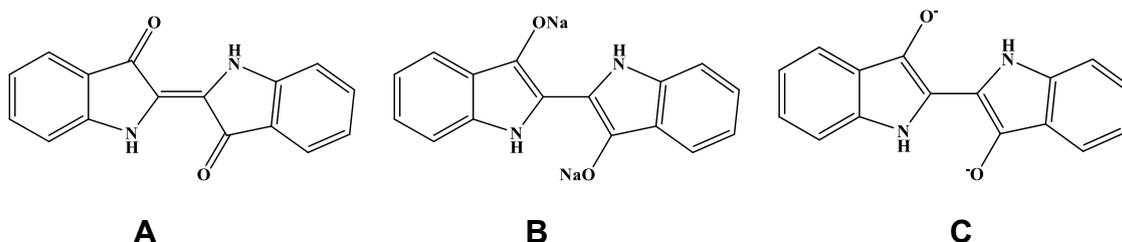
IV. 인디고 염색

13. 판람근 추출 모액에 이산화 싸이오유레아 0.70 g, 수산화 소듐 0.70 g, 염화 소듐 0.10 g 을 넣은 후 잘 저어준다.
14. 패턴한 천(스스로 자유롭게 디자인해도 된다)을 용액에 담구고 5 분간 기다린다.Put the patterned cloth (can be designed by yourself) into the solution and soak for 5 min.
15. 천을 꺼낸 후 40 mL 30% 과산화 수소 수용액이 담겨 있는 100 mL 크기 비이커에 옮겨놓는다.
16. 5 분 후에 천을 꺼내고 과량의 색을 세제를 사용하여 씻어낸다.
17. 천을 상온에서 말린 후 아래 사진처럼 다양한 패턴이 생겼는지 확인한다.



문제

1. 이산화 싸이오유레아는 염색과정에서 물에 대한 인디고의 용해도를 증가시키고 천의 섬유에 잘 고정되어 달라붙도록 하기 위해 처음에 넣어주는데, 이때 인디고는 인디고 화이트(indigo white)가 되며, 그 구조는 ()이다; NaOH 를 넣으면 그 구조는 ()로 **변하며**, NaCl 을 넣어주면 ()**가 된다**. 마지막으로 H₂O₂ 수용액에 담구면 그 구조는 ()이다.



2. 인디고 염색 과정에서 일어나는 화학반응식을 **써라**.

3. 물에서 **A, B, C**의 용해도 순서는 () < () < ()이다.

P6. 음식물 부산물을 이용한 탄소점(Carbon Dots) 합성

탄소점은 2-10 nm 크기의 구형 또는 유사 구형 형태의 양자점이다. 탄소점은 독성이 낮고 생체 적합성과 수용성이 뛰어나 바이오마커나 바이오-이미징 분야에 널리 사용된다.

탄소점은 보통 실험실에서 수열법(hydrothermal method), 전기화학적 합성 방법 등으로 제조한다. 또한 집에서 껍질이나 음식물 부산물로 합성할 수도 있다.

이 실험에서 실험 과정 I에 따라 수박 껍질을 이용하여 실험실에서 양자점을 합성하고 실험 과정 II 를 이용하여 Fe(III) 이온을 검출할 것이다. 만일 코로나 유행 상황때문에 실험실에서 실험을 수행하지 못하는 경우, 실험 과정 III을 이용하여 가정에서 탄소점을 합성할 수 있다.

화합물

물질	이름	상태	GHS 유해성 정보

FeCl ₃ · 6H ₂ O	Fe(III) 표준용액 (0.01000 mol L ⁻¹)	수용액	H290, H303, H314, H318, H335
H ₂ O	증류수	액체	Non-hazardous

유리기구 및 장비

칼 1개
저울 1개 (0.1 g)
에나멜 판 1개 (24 × 18 cm)
오븐 1개
1 Mortar
비이커 3개 (100 mL)
초음파 세척기 1개
피펫 3 개 (1 mL, 5 mL, 20 mL) 피펫 벌브
유리 뷰흐너 필터 깔때기 1개
석영 관 2개
UV 램프 1개
부피 플라스크 1개 (250 mL)
자석 막대 1개
자석 교반기 1 대
형광분광기 1대
압착기 1대
베이킹 판 1개
전기 오븐 1개
UV 램프(TLC 용) 1개

다른 준비물

수박껍질
멤브레인 필터 (0.22 μm)

실험 과정

I. 실험실에서 탄소점 합성

1. 300 g 의 수박껍질을 잘 씻은 뒤 1 cm 크기로 잘게 자른 뒤, 에나멜 판 위에 펼쳐 놓는다.
2. 에나멜 판을 오븐에 넣은 뒤 200 °C 에서 2 시간 동안 가열하여 수박껍질의 탄소화 물질을 얻는다.
3. 탄소화 물질을 식히고 3 g 을 100mL 비어커에 넣은 뒤 모타르와 섞어 잘 갈아 입자로 만든다
4. 비이커에 증류수 30 mL 를 넣고 초음파를 이용하여 약 10 분 동안 탄소화 물질을 분산시킨다.
5. 뷰흐너 여과 깔때기에 0.22 μm 멤브레인 필터를 놓은 뒤 흡인 여과로 여과액을 모은다.
6. 여과액 1.00 mL 를 부피플라스크 (250 mL)에 넣은 뒤 증류수로 표시선까지 채워 탄소점 표준 용액을 얻는다. **A** 로 표시한다.
7. 일정 부피의 **A** 를 석영관에 넣은 뒤 자외선 하에서 형광을 관찰한다.

II. 탄소점을 이용한 Fe(III) 이온 검출 응용

8. 비이커 (100 mL) 2 개에 **A** 용액 2.50 mL 를 각각 넣은 뒤 표 1 에 표시된 일정량의 Fe(III) 표준용액($0.01000 \text{ mol L}^{-1}$)와 증류수를 비이커에 넣은 뒤 10 분간 저어준다 (600 rpm).
9. 여기 파장을 365nm 로 설정한 뒤 2 개 비이커의 형광스펙트럼을 측정한 뒤 형광세기를 표 1 에 기록한다.

표 1. 다양한 농도의 Fe^{3+} 용액의 형광

첨가한 Fe(III) 표준용액의 부피 (0.01000 mol L ⁻¹) / mL	첨가한 증류수 부피 / mL	형광세기 / a.u.
0.00	20.00	
20.00	0.00	

III. 가정에서 탄소점 합성

10. 수박 껍질을 깨끗하게 씻은 뒤 작게 자르고 압착기로 짜낸다.
11. 잔여물 30 g 을 취한 뒤 베이킹 판에 깔아준. 판을 오븐에 넣은 뒤 220 °C 에서 1 시간 동안 구워 탄소화된 수박 껍질을 얻는다.
12. 식힌 후, 밀대나 마늘분쇄기를 이용하여 미세분말을 만든 뒤 컵(1000 mL)에 옮긴다.
13. 식수 300 mL 를 넣고 스푼으로 잘 저어준 뒤 20 분 동안 방치한다.
14. 용액을 거즈(100 mesh)로 여과시켜 여과액을 얻는다.
15. 여과액 5mL 를 취한 후 식수 120mL 로 희석한다. 어둠 속에서 형광램프를 이용하여 용액의 형광을 관찰한다.

질문

1. 실험에서, 탄소점의 원료로 가능한 물질은? (다중 선택)
 - (a) 포도당
 - (b) 단백질
 - (c) 셀룰로즈
 - (d) 녹말
2. 이 실험에서, 방출되는 빛의 파장은 여기 빛의 파장보다 짧다.
 - (a) 맞음
 - (b) 틀림
 - (c) 불확실함

P7. 수용액에서 N-acetylphenylalanine 합성과 순도 분석

이 실험은 2 개 과정으로 나뉜다. 먼저, 염기성 용액에서 phenylalanine 과 acetic anhydride 를 이용하여 유기화합물 N-acetylphenylalanine 합성하고 이후 산-염기 적정을 이용하여 생성물의 순도를 분석한다.

화합물

물질	이름	상태	GHS 유해성 정보
$C_6H_5CH_2CH(NH_2)CO_2H$	Phenylalanine	고체	Non-hazardous
$(CH_3CO)_2O$	Acetic anhydride (provided by mentor)	액체	H226, H302, H314, H318, H332, H335
HCl	Hydrogen chloride acid (6 mol L ⁻¹)	수용액	H290, H314, H318
HCl	Hydrogen chloride acid (2 mol L ⁻¹)	수용액	H290, H314, H318
NaOH	Sodium hydroxide (1.0 mol L ⁻¹)	수용액	H290, H314, H318
$C_8H_5KO_4 \cdot 2H_2O$	Potassium hydrogen phthalate	고체	Non-hazardous
C_2H_6O	Absolute ethanol	액체	H225, H316, H319
$C_{20}H_{14}O_4$	페놀프탈레인 (PP, 0.2% 에탄올 용액)	에탄올 용액	H225, H319
CH_2Cl_2	Dichloromethane	액체	H315, H319, H336, H351
N/A	Petroleum ether	액체	H225, H304, H315
$CH_3COOC_2H_5$	Ethyl acetate	액체	H225, H319, H333, H336
H_2O	증류수	액체	Non-hazardous

유리기구 및 장비

- 등근 플라스크 (100 mL) 1 개
- 자석 교반기, 교반막대 각 1 개
- 냉각기 1 개
- 비이커 (100 mL) 1 개
- 유리막대 1 개
- 뷰흐너 깔때기 1 개
- 스테인레스 바늘 달린 주사기 (5 mL) 1 개
- 시약 병 (500 mL) 1 개
- 눈금 실린더 (100 mL) 1 개
- 삼각플라스크 (250 mL) 3 개
- 테플론 플러그가 있는 뷰렛 (50 mL) 1 개
- 뷰렛클램프가 있는 실험대 1 개
- 칭량병 2 개 (25 × 25 mm)
- 얼음수조 1 개

기타 물질

- TLC 판, 모세관, 챔버
- pH 시험지

실험 과정

I. N-acetylphenylalanine 합성

1. phenylalanine 1.0 g 과 1.0 mol L^{-1} NaOH 용액 25.0 mL 를 등근플라스크(100 mL)에 넣는다. phenylalanine 이 완전히 녹을 때까지 저어준다.
2. 주사기를 이용하여 acetic anhydride 2.0 mL 를 넣는다.(멘토가 수행해야 한다) 격렬하게 교반하면서 40 분동안 환류시킨다. (주의: 이 과정 동안 온도가 상승한다. acetic anhydride 을 취할 때 고려해야 할 사항은 무엇일까? Acetic anhydride 는 가연성과 부식성이 있으므로 피부와 눈에 접촉되지 않도록 주의해야 한다.)

3. 상온으로 냉각시킨 뒤 용액을 100 mL 비어커에 넣은 뒤 pH 가 1-2 가 될 때까지 산성화시키기 위해 유리막대로 용액으로 저어주면서 HCl 용액(6 mol L^{-1})을 방울방울 떨어뜨린다.(pH 시험지로 확인한다). 용액에서 결정이 침전될 것이다. (pH 를 측정할 때 pH 시험지를 어디에 두어야 할까? pH 를 측정할 때 pH 시험지는 표면접시에 올려놓아야 한다)
4. 결정이 완전히 침전될때까지 비어커를 얼음수조에 넣는다. (결정이 침전되지 않는 경우 어떻게 문제를 해결할까? 결정이 생기지 않는 경우 플라스크를 세게 흔들어 준다.)
5. 뷰흐너 깔때기를 이용하여 감압 여과하고 HCl 용액 (2 mol L^{-1}) 5 mL 로 3 번 씻어준다. 실리카겔 G 판을 고정상으로 petroleum ether 와 ethyl acetate (1:1)를 이동상으로 사용하여 생성물을 TLC 로 확인한다. (생성물 소량(약 1%)을 dichloromethane 에 녹인다). (실리카겔 판을 준비할 때 접착제를 첨가하여 기계적 강도를 높이는 이유는?)
6. $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 30 분 동안 건조시키고 무게를 측정하여 수율을 계산한다. (오븐에서 건조시킬 때 온도는 몇 도 이상 초과하면 안될까? 생성물을 건조할 때 온도는 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상이 되면 안된다. 수율은 생성물의 측정 무게를 이론적 값으로 나눈 값이다.)

II. NaOH 표준용액 보정

7. NaOH 용액 (1 mol L^{-1}) 25 mL 와 증류수 475 mL 를 500 mL 시약병에 넣고 병을 잘 흔들어 준다..
8. 삼각플라스크에 potassium hydrogen phthalate 0.2-0.3 g 을 감소법으로 정확하게 칭량하고 증류수 30 mL 를 넣어준다.
9. potassium hydrogen phthalate 을 완전히 용해시킨 뒤, PP 2 방울을 넣고, NaOH 표준용액으로 적정한다. 적정을 3 회 반복한다. NaOH 표준용액의 농도를 계산하시오.

III. 생성물의 순도 분석

10. 250 mL 삼각플라스크에 생성물 0.02-0.25 g 을 감소법으로 정확하게 칭량하고 무수에탄올 20 mL 넣어 녹인다. 증류수를 30mL 넣고 잘 흔들어준다
11. PP 2 방울을 넣고, NaOH 표준용액으로 적정한다. 적정을 3 회 반복한다. 생성물의 순도를 계산하시오.

문제

1. 펩타이드와 단백질 합성에서 N-acetylphenylalanine 합성의 목적은 무엇인가?
2. 적정 실험에서 리트머스 대신 PP 를 사용한 이유는 무엇인가?
3. 핑크빛이 30 초 동안 사라지지 않는 순간이 종말점인 이유는?

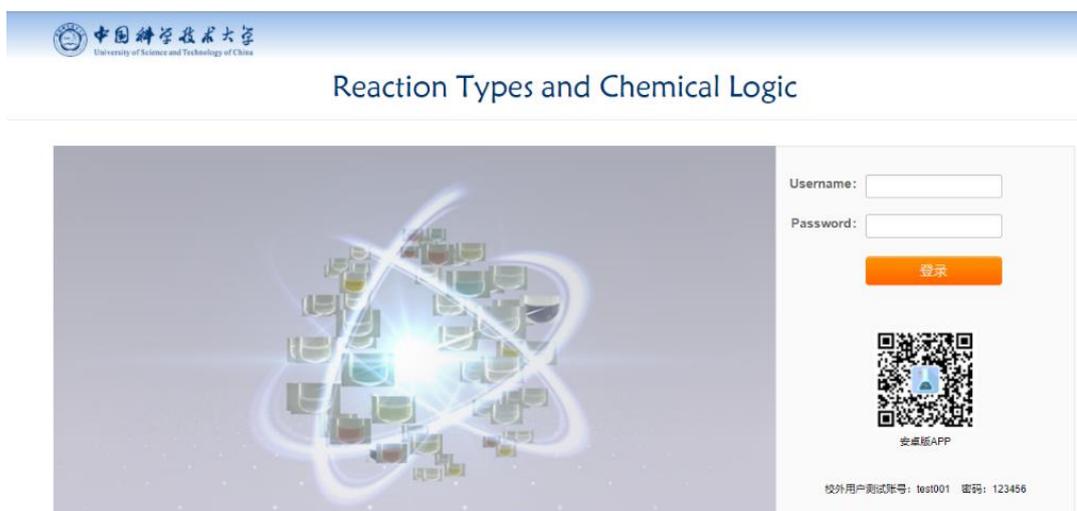
P8. 반응 유형 및 화학 논리 (가상 실험)

이 가상 실험의 목적은 과학자들이 어떻게 물리적 성질 관련 자료를 수집하고 자료를 정리하여 논리적 결론에 도달하는지 학생들의 이해를 돕기 위한 것이다. 을 먼저 화학 실험실에서 일반적으로 사용하는 무기 산, 염기, 염 사이의 화학반응에 대해 배울 것이다. 그리고 학생들이 미지물질을 확인하는 숙제를 임의적으로 할당할 것이다. 학생들은 주의 깊게 관찰하고 기록한 뒤 화학적 논리를 이용하여 미지물질을 판단해야 한다.

실험 과정

1. <https://prj15.xnfz.cmet.ustc.edu.cn/>에 로그인한다. (username: test001, password: 123456)

(주의: 안드로이드 휴대폰 사용자는 로그인 페이지에서 QR 코드를 스캔하여 앱을 다운받아 휴대폰으로 실험을 마칠 수 있다.)



2. 메인 페이지의 과정 A 에서 "Matrix of Known Reagents"를 클릭하고 일반적인 산, 염기, 염들의 색깔과 pH 값 및 반응에 대해 공부한다. 각 화합물의 반응 현상에 대해 기록할 필요가 있는 경우, 메인 페이지에 "observation table template"를 클릭하여 알려진 화합물 관찰표를 다운로드한다.

Reaction Types and Chemical Logic

[Purpose of the Experiment](#) 实验目的

[Background](#) 实验背景

[Experimental Procedure](#) 实验步骤

A. [Observation of Reactions Between Known Solutions](#) 已知化合物之间的化学反应

[Matrix of Known Reagents](#) 已知化合物反应矩阵

[Observation Table Template](#) 反应现象观察表

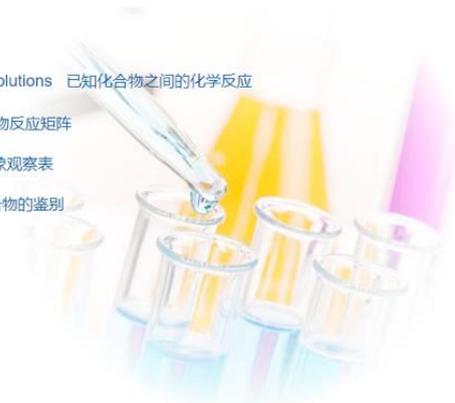
B. [Identification of a Set of Unknowns](#) 未知化合物的鉴别

[Start Quiz](#) 考试

C. [Lab Report Form](#) 实验报告单

[Video Demonstration](#) 实验操作演示

[Copyright](#) 版权



- 과정 B 의 "Start Quiz"를 클릭하면, 7×7 미지물질 세트가 임의적으로 제시될 것이다. 미지물질은 A 부터 G 로 표시되어 있다. 버튼을 누르면 미지물질 사이의 반응에 대한 현상이 제시된다. 가장자리 글자를 클릭하면 순수한 용액의 색과 pH 용지의 얼룩 조각이 표시된다.
- "Identify"를 클릭하여 답안지에 각 미지물질을 적어 넣는다. 온라인으로 답안지를 제출하면 점수를 즉시 받을 수 있다.

MATRIX OF UNKNOWN REAGENTS

Set Number: 4251

X	A	B	C	D	E	F	G
A	X	B+A	C+A	D+A	E+A	F+A	G+A
B	A+B	X	C+B	D+B	E+B	F+B	G+B
C	A+C	B+C	X	D+C	E+C	F+C	G+C
D	A+D	B+D	C+D	X	E+D	F+D	G+D
E	A+E	B+E	C+E	D+E	X	F+E	G+E
F	A+F	B+F	C+F	D+F	E+F	X	G+F
G	A+G	B+G	C+G	D+G	E+G	F+G	X

Countdown : 0h-25m-46s

 Identify

P9. 중금속 이온의 특성과 확인(가상 실험)

중금속과 이를 포함한 화합물들은 항상 의학과 건강, 재료, 에너지 등등 현대 산업의 다양한 분야에서 중점적으로 연구되었다. 대부분의 중금속 원소들과 이들의 화합물들은 독성을 지녀 중금속 이온을 확인하는 것은 우리 일상 생활에서 중요한 문제중 하나이다.

중금속 원소의 외부 d 와 f 전자 궤도는 일반적으로 짝을 이루지 않는 홀 전자를 가지며 가시광선에 의해 들뜰 수 있다. 따라서 대부분의 중금속 이온은 다양한 색깔을 띤다. 따라서 화학 반응에 참여하면, 용액은 확연히 관찰할 수 있는 변화가 일어난다. 이런 성질을 바탕으로, 중금속 이온들은 화학 반응에서 일어나는 변화를 관찰하여 확인할 수 있다. 이 가상 실험을 통해 학생들은 각 반응에서 어떤 일이 일어나는지 명확하게 알 수 있고, 학생들의 건강과 환경에 영향을 끼치지 않으면서 다양한 중금속 이온들의 화학적 특성과 확인하는 법을 배울 수 있다.

실험과정

1. <https://prj16.xnfz.cmet.ustc.edu.cn/>에 로그인(username: test001, password: 123456)

(참고: 안드로이드 휴대폰 사용자는 로그인 페이지에서 QR 코드를 스캔하고 앱을 다운로드하여 휴대폰으로 실험을 할 수 있다.)



2. 메인 페이지 Procedure A 에서 "알려진 시약 매트릭스(Matrix of Known

Reagents)”를 클릭하여 중금속 이온들의 특성과 이들 사이의 반응에 대해 공부한다. 각 이온들의 반응 현상에 대해 기록하고 싶은 경우 메인 페이지에서 “관찰 표 틀(observation table template)”을 클릭하여 알려진 시약에 대한 관찰 표를 다운로드하라.

Properties and Identification of Heavy Metal Ions

[Purpose of the Experiment](#) 实验目的
[Background](#) 实验背景
[Experimental Procedure](#) 实验步骤

A. [Observation of Reactions Between Known Solutions](#) 重金属离子的化学性质学习
[Matrix of Known Reagents](#) 重金属离子反应矩阵
[Observation Table Template](#) 反应现象观察表

B. [Identification of a Set of Unknowns](#) 未知重金属离子的鉴别
[Start Quiz](#) 考试

C. [Lab Report Form](#) 实验报告单
D. [Multiple-Choice Questions](#) 课后问题

[Demonstration](#) 实验操作演示
[Supplementary Materials](#) 教辅材料
[Copyright](#) 版权



3. Procedure B 에서 “퀴즈 시작(Start Quiz)”을 클릭하면 5 × 10 개의 미지 시료 세트가 무작위로 나타난다. 미지 시료는 A 부터 O 까지 문자로 구별되어 있다. 각 버튼을 클릭하면 미지 시료 사이의 반응 현상을 관찰할 수 있다. 가장자리의 문자를 클릭하면 순수한 용액에 대한 그림이 나타난다.

MATRIX OF UNKNOWN REAGENTS

Set Number: 5109					
X	A	B	C	D	E
F	F+A	F+B	F+C	F+D	F+E
G	G+A	G+B	G+C	G+D	G+E
H	H+A	H+B	H+C	H+D	H+E
I	I+A	I+B	I+C	I+D	I+E
J	J+A	J+B	J+C	J+D	J+E
K	K+A	K+B	K+C	K+D	K+E
L	L+A	L+B	L+C	L+D	L+E
M	M+A	M+B	M+C	M+D	M+E
N	N+A	N+B	N+C	N+D	N+E
O	O+A	O+B	O+C	O+D	O+E

Countdown : 1h-59m-6s



4. "확인(Identify)" 버튼을 클릭하여 답안지에 각각의 미지 시료에 대한 답을 기입하라. 온라인으로 답안지를 제출하면 바로 점수를 알 수 있다.
5. 메인 페이지 Procedure D 의 "객관식 질문(Multiple- Choice Questions)"에 답하라.