

Theory



KOR-1 T-0 G-1

G0-1

Korea (Korea (Republic of Korea))

2022년 국제화학올림피아드, 톈진, 중국

54th IChO 2022 톈진, 중국

2022년 7월 10일 - 7월 18일

<https://icho2022.cn/>

CHANGE CREATION FUSION



54th IChO 2022

International Chemistry Olympiad



TIANJIN, CHINA



일반 지시사항

- 이 시험은 **9 문제**로 이루어져 있다.
- 펜과 프로그램 불가능한 계산기만 사용하라.
- 시험 시간은 **5시간**이다.
- **시작하라**는 지시가 있을 뒤 **시작하라**.
- 모든 결과는 **답안지**의 지정된 상자 안에 적절하게 펜으로 써야 한다. 연습지가 필요하면 시험지의 뒷면을 사용하라. 답안지 상자 안의 내용이 채점된다는 점을 명심하라.
- 필요한 경우 관련된 계산을 적절히 상자 안에 써라. 풀이가 있어야 정답에 대해 만점을 줄 수 있다.
- 감독관은 **시험 종료 30분 전**에 공지한다.
- 시험을 **중지하라**는 말을 들으면 즉시 **멈추어야** 한다. 멈추지 않으면 시험에서 실격한다.
- 번역이 불분명한 경우 이 시험의 공식 영어 버전을 요청하여 볼 수 있다.
- 허락없이 시험 장소를 떠날 수 없다. 도움이 필요한 경우 (계산기 고장, 화장실 사용 등) 손을 들고 감독관이 올 때까지 기다려라.
- 여러 선택지 중 하나를 골라야 하는 질문의 경우, 선택하고자 하는 항목 앞의 괄호 []에 로 표시하라. 예제는 다음과 같다:

((A), (B), (C), (D) 중에서 (A)를 선택하고자 하는 경우)

(A) (B) (C) (D)

행운을 빕니다!



문제와 배점 정보

번호	제목	배점	총점의 %
1	COVID-19 신속 색변환 핵산 검출법	14	9
2	고대와 현대의 크로뮴	21	11
3	이산화탄소 포집과 변환	42	14
4	황에 대한 새로운 여행	45	16
5	질소산화물 간의 상호변환	45	15
6	포스핀(phosphines)의 활용	36	7
7	생명 속의 유기 분자들	32	9
8	놀라운 카이랄 스파이로 촉매	36	10
9	카피튜락톤(Capitulactone)의 전합성	44	9
	총점		100



물리 상수와 공식

아보가드로 수:	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
기체 상수:	$R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
표준 압력:	$p^\ominus = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
표준 대기압:	$p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
섭씨 0도:	273.15 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 속력:	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
파이:	$\pi = 3.141592653589793$
광자의 에너지:	$E = hc/\lambda$
이상 기체 방정식:	$pV = nRT$
열역학 제 1법칙:	$\Delta U = Q + W$
엔탈피 H:	$H = U + pV$
엔트로피 변화:	$\Delta S = Q_{\text{rev}}/T$
깁스 자유 에너지:	$G = H - TS$
	$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$
	$\Delta G^\ominus = -nFE_{\text{cell}}^\ominus$
	$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q$
반응 지수:	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
반응 $a[A] + b[B] \rightleftharpoons c[C] + d[D]$ 의 경우	
네른스트 식:	$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{ox}}}$
랭뮤어(Langmuir) 등온식:	$\theta = aP/(1 + aP)$
아레니우스 식:	$k = Ae^{-E_a/RT}$
적분 속도 법칙:	
0차:	$[A] = [A]_0 - kt$
1차:	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
2차:	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

KOR-1 T-0 G-5

G0-5

Korea (Korea (Republic of Korea))

1차 반응의 반감기:	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$
2차 반응(A + A → B)의 반감기:	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$
램버트-비어(Lambert-Beer) 식:	$A = \epsilon l C$
전기가 한 일:	$W = UIt = UQ$
전하량:	$Q = It$
구의 부피:	$V = \frac{4}{3}\pi r^3$
구의 표면적:	$S = 4\pi r^2$

Theory

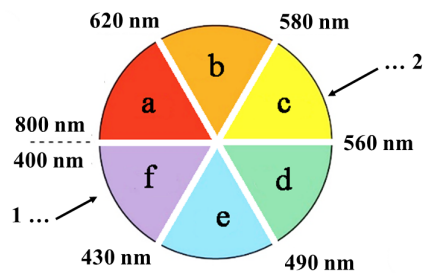


KOR-1 T-0 G-7

G0-7

Korea (Korea (Republic of Korea))

색상표



a: 빨간색 b: 주황색 c: 노란색 d: 초록색 e: 파란색 f: 보라색
1: 물질이 이 파장의 빛을 흡수한다면, 2: 이러한 색으로 나타난다.

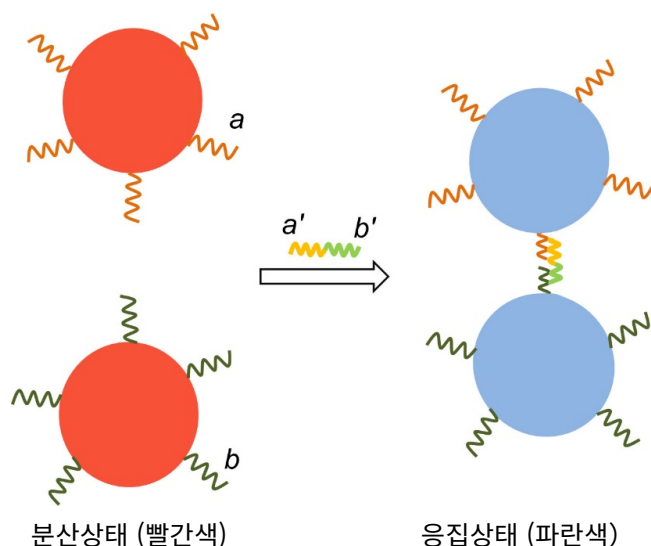
그림 0.1

COVID-19 신속 색변환 핵산 검출법

총점의 9%						
문제	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	합계
배점	1	1	4	4	4	14
점수						

COVID-19 초기 진단을 위해 빠르고 간단한 검출방법이 긴급하게 필요하다. 금나노입자를 활용한 검출법은 유용한 방법 중 하나이다. 금나노입자는 높은 몰흡광계수(몰흡수계수)를 가지고 있기 때문에 색변화를 이용한 진단테스트에 널리 사용된다. 일반적으로 금나노입자의 색은 입자의 크기 및 분산성과 밀접한 관계가 있다. 금나노입자는 크기가 클수록 더 빨강게 보인다. 금나노입자가 응집(aggregation)하면, 색은 빨간색에서 파란색으로 바뀐다.

금나노입자의 표면을 두가지 종류의 단일가닥 핵산 a 와 b 로 변형시키면 금나노입자는 표적 핵산 절편($a' b'$)이 존재할 때 응집되면서 용액의 색이 빨간색에서 파란색으로 바뀐다 (아래 그림 참고). 이 이론에 기초하여 코로나 바이러스에서 채취한 표적 핵산을 검출할 수 있다.



- 1.1 분산상태 금나노입자의 흡수대역을 앞 쪽의 일반 지시사항 그림 0.1에 있는 색상표 a-f 중 **선택하라.** 1.0 pt

- 1.2** 금나노입자가 응집될 때 흡수 스펙트럼의 변화를 선택하라. 분산상태 금나노입자의 흡수파장과 비교하여 응집상태 나노입자의 흡수파장은 1.0 pt
- (a) 길어진다
(b) 짧아진다
(c) 변화가 없다

금나노입자는 금 원자가 입방 조밀 쌓임 구조로 배열된 고체이다. (밀도 $\rho = 19.3 \text{ g cm}^{-3}$).

- 1.3** 지름이 30.0 nm인 구형 금 나노입자에는 몇 개의 금 원자(N)가 있는지 계산하라. 4.0 pt

금나노입자는 사염화금 수소(III) 수화물($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M_w = 394$)과 환원제 (시트르산소듐 등) 사이의 산화환원 반응을 이용하여 합성한다. 100.0 mL 반응 용액에서 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 5.2 mg을 지름이 30.0 nm인 균일한 구형 금나노입자로 완전히 변환시켰다. 생성된 빨간 금나노입자 용액을 UV-Vis 흡광계로 측정한 결과, 530 nm에서의 흡광도는 0.800이다.

- 1.4** 생성된 금나노입자 용액의 530 nm에서의 몰흡광계수(몰흡수계수, 금나노입자 1 mol 당)를 구하라. 사용한 큐벳의 광학길이는 1 cm이다. 만일 문제 1.3에서 금원자의 개수(N)를 구하는데 실패했다면, $N = 1.00 \times 10^5$ 을 사용하라. 4.0 pt

표적 핵산의 농도를 색변환법을 이용하여 검출하기 위해 표준물 첨가 방법을 사용하였다. 먼저 목 안에서 채취한 시료를 두 개의 용기에 동일한 부피로 나눈다. 그리고 아래 표에 제시된 바와 같이 물과 반응 용액들을 넣은 뒤, 600 nm에서 혼합용액의 흡광도를 각각 측정하였다.

번호	목 안에서 채취한 시료 부피 (mL)	표적 핵산 절편으로 변형한 금나노입자 용액 부피(mL)	2.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 표적 핵산을 함유한 표준용액 부피 (mL)	물의 부피 (mL)	흡광도
1	0.10	0.80	0.00	0.10	0.400
2	0.10	0.80	0.10	0.00	0.900

- 1.5** 목 안에서 채취한 시료의 바이러스 핵산 농도를 계산하라. 4.0 pt

고대와 현대의 크로뮴

총점의 11%										
문제	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	합계
배점	2	1	6	1	2	1	1	5	2	21
점수										



사진출처 = 고궁박물관 홈페이지

흑색 유약 도자기(오금유 도자기, Black glazed porcelain)는 중국의 당나라와 송나라 시대(약 1000년 전)에 유행했던 특별한 도자기이다. 이 도자기의 주요 안료로 산화철을 사용하는데, 여기에 다양한 전이 금속 산화물을 섞어 적갈색, 어두운 갈색, 검정색 등 다른 색깔을 낼 수 있다. 현재 중국에서 흑색 유약 도자기는 여전히 인기가 많다.

일반적으로 사용하는 흑색 유약은 스피넬 구조(spinel structure)를 갖는 Fe가 함유된 산화물이다. 일반식이 AB_2O_4 인 스피넬 산화물의 단위 세포를 그림 2.1(a)에 나타내었다. 이때 O^{2-} 이온은 입방 조밀 쌓임(cubic close packing) 배열을 하며, A 양이온은 사면체 구멍의 1/8을 차지하고 B 양이온은 팔면체 구멍의 절반을 차지한다.

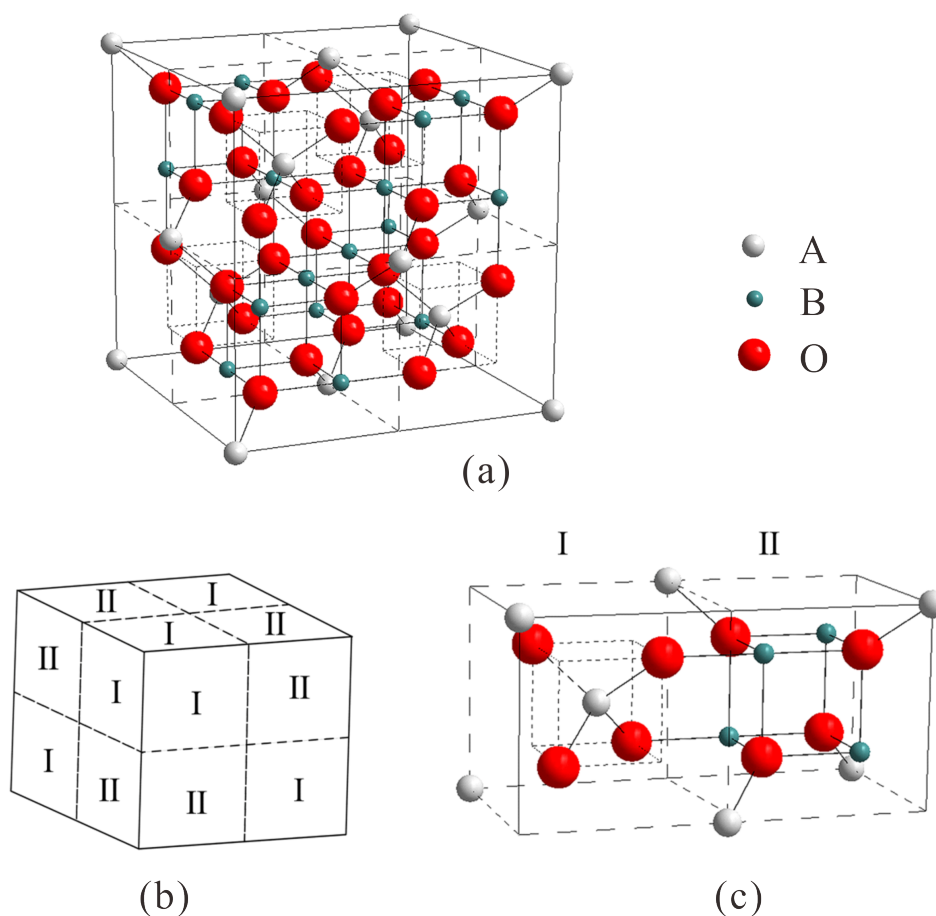


그림 2.1 스피넬 구조

스피넬 구조의 입방 단위 세포는 8개의 입방 소단위로 나눌 수 있으며, 그림의 점선은 소단위의 내부 모서리를 나타낸 것이다. 소단위 중 4개는 유형 I에 속하고 나머지 4개는 유형 II에 속한다 (그림 2.1(b)). 인접한 유형 I과 유형 II의 자세한 구조를 그림 2.1(c)에 나타내었다.

2.1 단위 세포에는 A와 B 양이온이 각각 몇 개씩 존재하는가?

2.0 pt

스피넬 구조의 흑색 세라믹 유약은 일정한 비율의 Fe_2O_3 와 Cr_2O_3 를 환원 분위기에서 열처리하여 생산할 수 있다 (반응 (I)). Fe_2O_3 와 Cr_2O_3 가 질량비 63.6 : 36.4로 반응하면 완전히 순수한 화학량론적 화합물로 합성된다. 생성물은 스피넬 구조이며 이때 사면체 A 자리는 철 양이온으로만 채워진다.

Theory



KOR-1 T-2 Q-3

Q2-3

Korea (Korea (Republic of Korea))

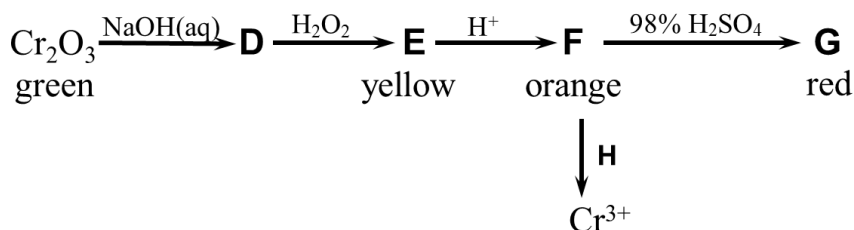
2.2 반응 (I)에서 어떤 원소가 환원되는가?

1.0 pt

2.3 하나의 단위 세포에서 B 자리들을 차지하는 Fe^{3+} 와 Cr^{3+} 의 개수를 각각 계산하라.

6.0 pt

흑색 세라믹 유약에 도핑할 때 뿐만 아니라, 크로뮴을 함유하는 안료는 +2, +3 및 +6과 같이 산화 상태가 다양하여 여러가지 색깔을 나타내기 때문에 물감이나 인쇄에도 사용된다. 안료인 크로뮴 그린(chrome green, Cr_2O_3)은 아래 공정을 통해 일련의 다른 화합물(D-G)로 변환될 수 있다. 여기서 E, F, G는 각각, 노란색, 주황색 및 빨간색 화합물이다.



2.4 E를 화학식으로 나타내라.

1.0 pt

2.5 $\text{F} \rightarrow \text{G}$ 과정을 반응식으로 나타내라.

2.0 pt

2.6 H에 해당하는 시약을 선택하라.

1.0 pt

- (A) FeSO_4
- (B) FeCl_3
- (C) ZnSO_4
- (D) CuSO_4



다양한 원자가를 갖는 크로뮴은 안료 생산면에서 중요할 뿐만 아니라 촉매로도 유용하다. 예를 들어, 에틸렌 중합에 사용되는 전형적인 필립스 촉매(Phillips catalyst)는 무정형 실리카와 같은 다공성 지지체 표면에 고정된 크로뮴 산화물종으로 구성된다. 4-배워된 Cr(VI)종은 예비-촉매(**1**)의 핵심종이며, 반응 초기 에틸렌 분자에 의해 6-배워된 Cr(II)종(**2**)으로 빠르게 환원되는 것으로 알려져 있다. **2**는 에틸렌 분자의 추가적인 중합 과정에 촉매 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

2.7 **1**과 에틸렌 사이의 반응은 UV-vis 스펙트럼으로 추적할 수 있다. 가시 광선 영역에서 **1**은 21500 cm⁻¹, **2**는 16700 cm⁻¹에서 각각 광 흡수를 나타낸다. **1**과 **2**의 색깔을 순서대로 바르게 나열한 것을 **선택하라**. 1.0 pt

- (A) 각각 주황색과 흰색
(B) 각각 주황색과 파란색
(C) 각각 파란색과 주황색
(D) 각각 파란색과 흰색

2.8 갈라짐 에너지 Δ_o 가 16000 cm⁻¹인 팔면체 결정장에 **2**의 Cr(II) 이온이 있다고 가정하여, **2**에 있는 Cr(II) 이온의 d 전자 배치를 **그려라**. 그리고 **2**의 Cr(II) 이온에 대한 결정장 안정화 에너지(crystal field stabilization energy, CFSE)를 **계산하라**. 5.0 pt
(주: **2**의 Cr(II) 이온에 대한 짝지음 에너지(pairing energy, P)는 23500 cm⁻¹ 이다)

2.9 배워 화합물/이온들이 홀전자를 포함할 때 상자성(paramagnetism)을 나타내며, 이때 전이 금속 양이온의 자기 모멘트(μ)는 식 $\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$ 으로 계산할 수 있다. 여기서 n 은 홀전자의 개수이다. 화학종 **2**의 Cr(II) 이온에 대한 자기 모멘트를 μ_B 단위로 **계산하라**. 2.0 pt



이산화탄소 포집과 변환

총점의 14%													
문제	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	합계
배점	2	5	2	3	2	8	2	2	5	7	2	2	42
점수													

기후변화는 오늘날 세계가 직면한 가장 중요한 문제 중 하나이다. 대기 중 이산화탄소(CO_2)의 농도 증가가 지구온난화의 주요 원인으로 인식되고 있다. 이에 이산화탄소의 포집과 변환에 대한 연구가 매우 많은 관심을 받고 있다.

주변 공기에서 직접 이산화탄소를 추출하는 기술인 직접 공기 포집법(DAC)은 매우 유망한 기술이다. DAC의 일반적인 방법은 염기성 수산화물 용액(일반적으로 NaOH)을 흡수제로 이용하여 습식 세정하는 것이다. 이때 공기 중에 있는 이산화탄소는 $\text{pH} \approx 10$ 이 될 때까지 흡수된다 (1단계). 사용된 흡수제(sorbent)는 반응기에 수산화 칼슘을 주입하면 재생된다.(2단계). 2단계에서 생성되는 흰색 침전물 A는 700°C 에서 CO_2 와 또 다른 흰색 화합물 B로 분해된다 (3단계). 마지막으로 화합물 B는 수화되어 수산화 칼슘이 된다. 이 과정에 많은 에너지가 필요하다. ($\text{H}_2\text{CO}_3 : K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$)

3.1 A와 B의 화학식을 각각 써라.

2.0 pt

3.2 1, 2, 3단계에서 가능한 모든 반응들의 균형 화학 반응식을 써라. NaOH 는 흡수제(sorbent)로 사용된다.

5.0 pt

최근에, DAC에서 습식 세정과정 중 염기성 용액을 재생하기 위한 전기화학적 방법이 개발되면서, 저장과 활용에 적합한 순수한 이산화탄소를 회수할 수 있게 되었다. 이 과정은 그림 3.1에 나타난 바와 같이 H_2 -재활용 전기화학 시스템(HRES)에 기반하고 있다.

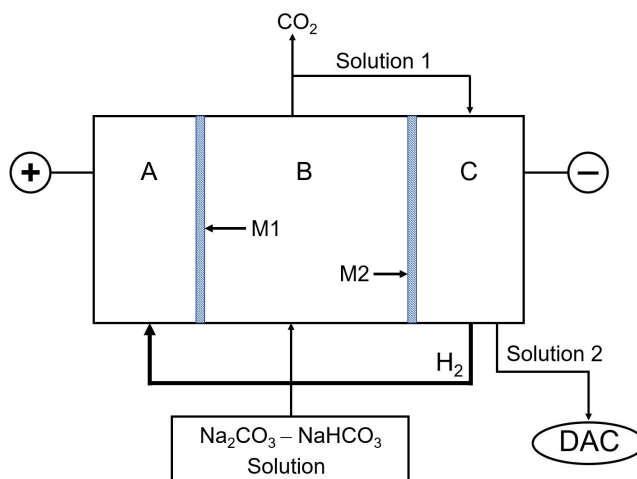


그림 3.1 실험 장치 구조 도식도

전기화학전지는 산화전극 영역(Anode, A), 산성화 영역(B), 환원전극 영역(Cathode, C)으로 구성되어 있다. 각 영역은 이온 선택성 투과막인 M1과 M2로 분리되어 있다. 작동 중에 산화전극 영역에서 H₂가 산화되면서 수소 이온이 생성되어 산성화 영역으로 이동한다. 공기 접촉기에서 생성된 용액(Na₂CO₃-NaHCO₃)은 산성화 영역(B)으로 주입된다. 용액의 pH가 감소하면 탄산염(carbonate)은 탄산 수소염(hydrogen carbonate)으로 변환되고(반응 1) 탄산 수소염은 탄산(carbonic acid)으로 변환된다(반응 2). 더 많은 CO₂가 용해되면서 포화용액(용해도: 0.033 mol L⁻¹)이 되면, 용액의 pH는 더 감소하게 되면서 CO₂ 기체가 방출된다(반응 3). 환원전극에서 생성된 H₂는 산화전극으로 주입되고, 환원전극에 있는 용액은 DAC 흡수제로 재사용할 수 있게 된다.

3.3 산화전극(A)과 환원전극(C)에서의 전극 반응을 각각 써라. 2.0 pt

3.4 산성화 영역(B)에서의 반응 1, 2, 3의 균형 화학 반응식을 써라. 3.0 pt

3.5 장치가 작동하는 동안 양이온의 이동에 대한 설명으로 옳은 것을 모두 선택하라. 2.0 pt

(a) H⁺ 이온은 A에서 M1을 투과하여 B로 이동한다.
 (b) H⁺ 이온은 B에서 M2를 투과하여 C로 이동한다.
 (c) Na⁺ 이온은 B에서 M1을 투과하여 A로 이동한다.
 (d) Na⁺ 이온은 B에서 M2를 투과하여 C로 이동한다.
 (e) H⁺와 Na⁺ 이온 모두 M1과 M2를 투과할 수 있다.

전지에 2.00 A의 전류를 흘려주면서 용액 (0.050 mol L⁻¹ Na₂CO₃, 0.10 mol L⁻¹ NaHCO₃) 을 10.0 mL min⁻¹ 속도로 B 영역에 주입하면, 전지는 정상 상태(steady state)로 작동한다. 정상 상태에서 산화전극 영역의 pH는 1로 유지된다.

3.6 CO₂ 기체의 생성 속도(mmol min⁻¹)를 계산하라. 8.0 pt

금속-유기 골격체(metal-organic frameworks, MOFs)의 하위 범주인 유사제올라이트 이미다졸염 골격체(Zeolitic imidazolite frameworks, ZIFs)는 CO₂ 포집과 활용 면에서 유망한 물질이다. ZIFs의 구조는 제올라이트와 유사하다. 이 물질들은 사면체로 배워진 금속 이온(예, Zn²⁺나 Co²⁺)들이 이미다졸염(im⁻)과 그 유도체들에 의해 가교화되어

Theory

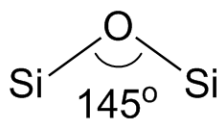
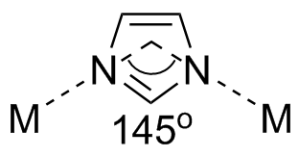


KOR-1 T-3 Q-3

Q3-3

Korea (Korea (Republic of Korea))

3차원 골격 구조를 형성한다. 이미다졸(HIm)의 짝 염기인 이미다졸염 음이온의 두 개의 N 원자들은 금속 양이온(M)과 결합한다. M-Im-M이 이루는 각도가 제올라이트에서 선호하는 Si-O-Si 각도(145°)와 유사하다는 사실(아래에 표시됨)을 바탕으로 제올라이트 형태의 사면체 위상 배치(topology)를 갖는 다양한 ZIF가 합성되었다.



ZIF-8은 대표적인 ZIFs 중 하나로 **그림 3.2**와 같은 소달라이트 골격(sodalite framework, **SOD**)을 이룬다. ZIF-8은 중국 과학자 Xiao-Ming Chen 등에 의해 Zn^{2+} 와 2-메틸이미다졸($CH_3(C_3N_2H_3)$, HmIm)을 반응시켜 처음으로 합성되었다 (그들은 이 물질을 MAF-4로 명명하였다). 이 물질은 단위 세포 파라미터 $a = 1.632$ nm의 입방 구조로 결정화되는데, 구조 내 용매 분자는 존재하지 않으며, 유효 기공 직경(effective pore diameter, **그림 3.2d**의 내부에 가상의 구로 표시됨)은 1.16 nm이다.

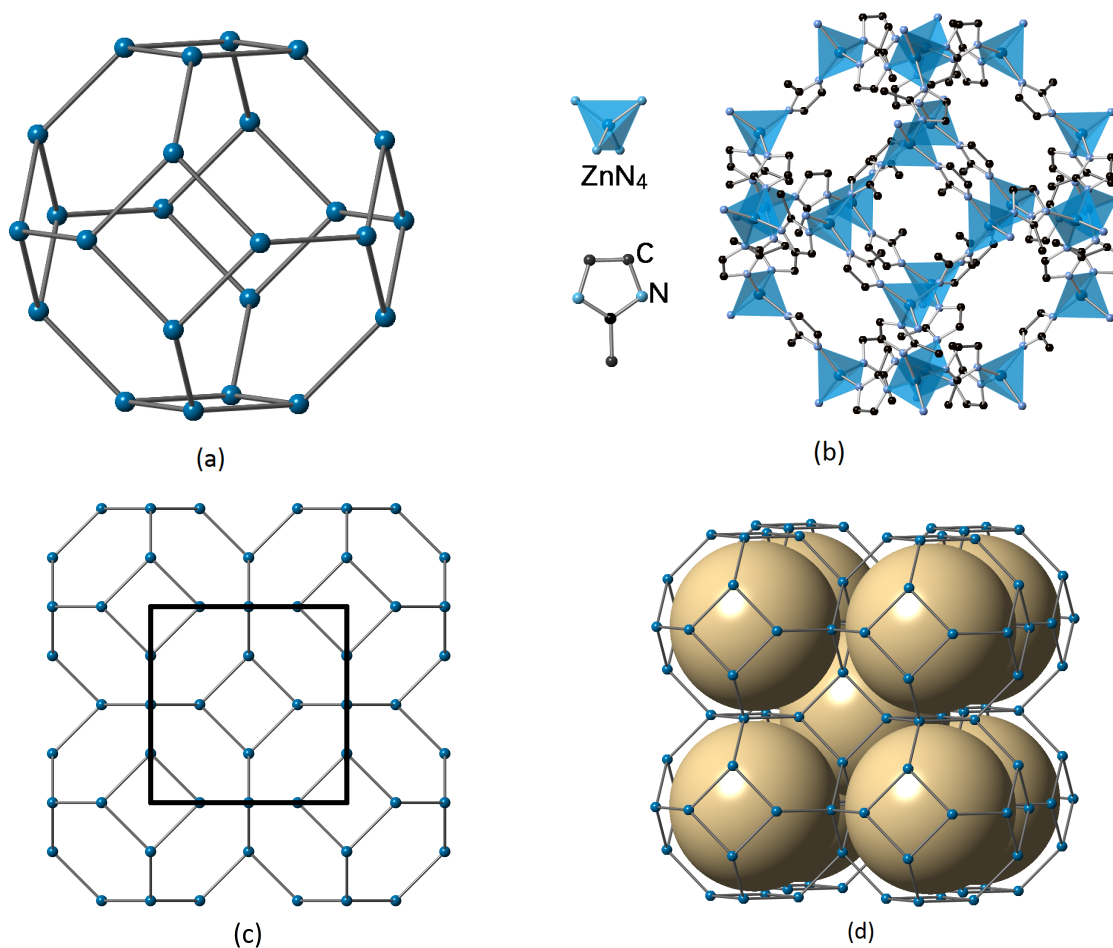


그림 3.2 SOD와 ZIF-8의 구조

- (a) SOD 바구니(cage)의 구조;
 (b) Zn^{2+} (사면체의 중심)와 이미다졸염(H 원자는 생략됨)으로 형성된 ZIF-8 구조 내의 SOD 바구니;
 (c) SOD 골격 내에 단위 세포가 붉은 정사각형으로 표현됨;
 (d) ZIF-8 내에 가상의 구 형태로 표현된 기공들.

주: 원하는 경우, 다음 문제를 풀 때 2-메틸이미다졸 및 2-메틸이미다졸염을 각각 "HmIm"과 "mIm"으로 표현할 수 있다.

3.7 한 개의 소달라이트 바구니를 화학식으로 써라.

2.0 pt

Theory



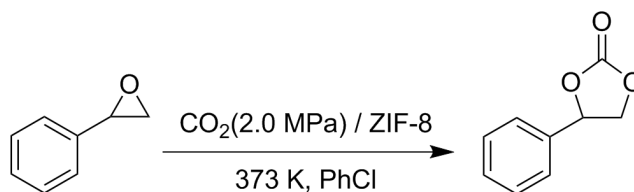
KOR-1 T-3 Q-5

Q3-5

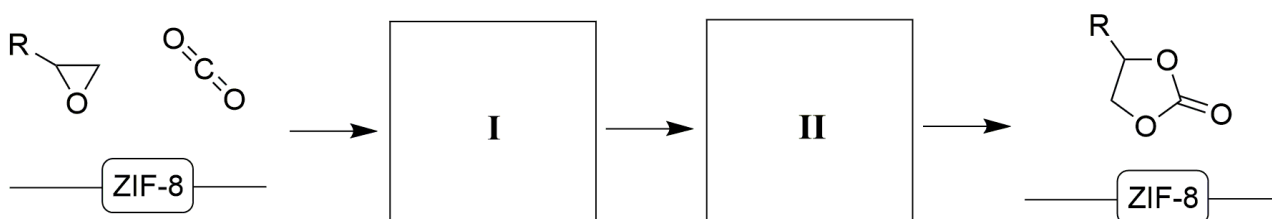
Korea (Korea (Republic of Korea))

3.8	ZIF-8의 단위 세포의 화학식을 <u>써라</u> .	2.0 pt
3.9	1 g의 ZIF-8에 있는 기공(가상의 구로 나타냈던)의 내부 표면적(S)을 m^2 단위로 <u>계산하라</u> . 만약 단위 세포의 화학식을 얻지 못했다면, 단위 세포의 화학식량으로 3500을 대신 사용하라.	5.0 pt
3.10	ZIF-8의 다공률(porosity, R)과 1 g의 ZIF-8의 기공 부피 (V_p)를 cm^3 단위로 <u>계산하라</u> . (단, R 은 물질의 부피에 대한 기공이 차지하는 부피의 상대적 비율이다)	7.0 pt

또한 ZIF-8은 CO_2 를 고부가 가치 화학 물질로 전환하는 촉매로 사용될 수 있다. CO_2 고정의 가장 유용한 경로 중 하나는 CO_2 고리화 첨가반응(cycloaddition)으로 고리형 카보네이트를 제조하는 것이다. 하나의 예를 아래에 제시하였다.

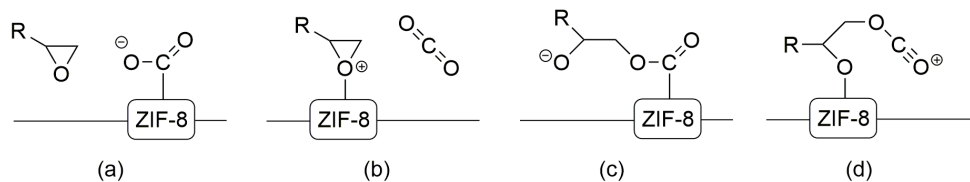


ZIF-8 촉매를 써서 CO_2 를 고리형 카보네이트로 전환하는반응의 메커니즘이 아래와 같이 제안되었다.





3.11 만약 ZIF-8이 위 촉매 과정에서 산성 자리(acid sites)를 제공한다면, 다음 화학종들 중에서 2.0 pt
합리적인 중간체를 골라 위의 반응 메커니즘을 완성할 수 있다.



I과 II에 해당하는 중간체를 각각 선택하라.

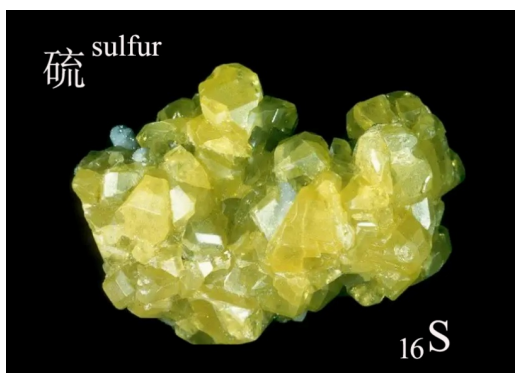
ZIF-8은 비교적 높은 열안정성을 나타낸다. 그러나 최근 연구에 따르면 습한 산성 조건 하에서 그 구조가 파괴된다. ZIF-8이 CO₂ 및 H₂O와 함께 존재하면 ZnCO₃를 형성한다.

3.12 ZIF-8과 CO₂ 및 H₂O의 반응을 균형 화학반응식으로 나타내라.

2.0 pt

황에 대한 새로운 여행

총점의 16%													
문제	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	합계
배점	2	4	4	3	1	5	2	4	5	4	6	5	45
점수													



황은 고대로부터 사용되어왔다. 요즘에는 값싼 화학 원자재로서 화합물 생산과 제약 산업에서 널리 사용된다.

황철석(Pyrite, FeS_2)은 원소 황을 산업적으로 생산할 때 원재료로 사용된다. 공기 주입이 조절된 조건에서 황철석을 가열하면, 이론적인 원소 황 수득률은 100% 이며, 이때 검은색의 자성 산화물(Fe_3O_4)도 생성된다.

4.1 위에 기술된 반응을 나타내는 균형 화학 반응식을 써라.

2.0 pt

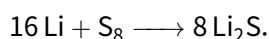
실제 공정에서는 원소 황뿐만 아니라 소량의 SO_2 가 부산물로 생성된다. 이 반응은 SO_2 의 양을 측정하여 모니터링할 수 있다. 모니터링을 위해 아래의 방법이 사용된다:

원광석 가루를 온도가 조절되는 튜브형 전기로에서 가열한다. 생성된 SO_2 는 2 mol L^{-1} NaOH 용액에 흡수된다. 반응이 완결되면, 이 용액을 500 mL 부피 플라스크에 옮기고, 증류수로 표시선까지 희석한다. 이 희석 용액 25.00 mL 를 취해 $0.05122 \text{ mol L}^{-1}$ I_2 표준 용액 50.00 mL 와 20% H_2SO_4 용액 5 mL 가 담긴 플라스크에 가한다. 이 혼합 용액이 담긴 플라스크를 암실에서 5분간 놓아둔다. 이후 $0.1012 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 표준 용액을 이용하여 적정한다. 용액의 색이 연한 갈색으로 바뀔 때, 3 mL 0.5% 전분 지시약을 가한다. 푸른색이 사라질 때까지 적정을 계속한다.

4.2 위 측정 방법에서 I_2 를 포함하는 모든 화학반응들의 균형 화학 반응식들을 써라. 4.0 pt

4.3 황철석 원광석으로부터 17.6 g의 원소 황을 얻었다. 그리고 생성된 부산물 기체를 위에 기술된 실험법을 이용하여 적정할 때, 18.47 mL의 $Na_2S_2O_3$ 표준용액이 사용되었다. 황철석 원광석에 있는 전체 황 중에 부산물로 손실된 황의 양을 백분율로 계산하라. (단, 원소 황과 부산물을 제외한 다른 황을 포함하는 화학종은 생성되지 않는다고 가정한다) 4.0 pt

리튬-황 배터리의 이론적 에너지 밀도는 리튬 이온 배터리보다 우수하여, 에너지 저장장치로 많은 주목을 받고 있다. 리튬-황 배터리의 알짜 반응은 다음과 같이 단순화 될 수 있다.



방전할 때 황은 환원전극 활성물질이고, 금속 리튬은 산화전극 활성물질이다.

4.4 방전할 때 환원전극 (a)와 산화전극 (b)에서 일어나는 반응들의 균형 화학 반응식들을 써라. 3.0 pt

4.5 알짜 배터리 반응식에 따라서, 산화전극 활성물질 대비 환원전극 활성물질의 질량비를 계산하라. 1.0 pt

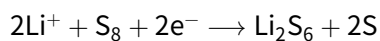
어떤 리튬-이온 배터리(LIB) 한 개의 평균 가동 전압은 3.8 V이고 용량은 3110 mAh이다. 이 LIB를 완전히 충전하여 사용하면, 휴대폰에서 동영상을 22 시간 동안 계속해서 재생할 수 있다.

4.6 위 LIB를 이상적인 리튬-황 배터리로 대체한다고 하자. 이 리튬-황 배터리의 평균 가동 전압은 4.2 V이며, 23 g의 황 활성전극물질을 가지고 있다. 이 리튬-황 배터리는 방전될 때, 정량적으로 반응한다고 가정하자. 이 리튬-황 배터리를 완전 충전하여 사용한다면, 휴대폰에서 얼마나 오랜 시간 (시간 단위, hours) 동안 연속적으로 동영상을 재생할 수 있는지 계산하라. 5.0 pt

황 원소는 일반적으로 S_8 분자로 존재한다. 실제 리튬-황 배터리에서는 방전될 때 S_8 이 Li_2S 로 한번에 바로 환원되지 않는다. 오히려, 가용성의 다양한 리튬 다황화물 (lithium polysulfides, Li_2S_n , $n = 3 - 8$)을 생성하는 단계별 반응들을 통해 환원된다. 이러한 리튬 다황화물은 산화전극 쪽으로 확산하면서 전극을 부식시켜 활성 전극 물질을 손실시킨다. 이 현상을 "셔틀 효과 (shuttle effect)"라고 한다.

4.7 산화전극이 가용성 리튬 다황화물(Li_2S_n)에 의해 부식되어 Li_2S 가 생성되는 반응의 균형 반응식을 써라. 2.0 pt

"셔틀 효과"를 억제하기 위해, 전해질 내 다황화물의 형태에 관한 연구가 활발히 진행되었다. Li_2S_6 는 가장 대표적인 중간 생성물 중 하나이다:



이론 연구에 따르면, 리튬-황 배터리에서 전해질 용매로 흔히 사용되는 용매인 1,2-dimethoxyethane (DME) 내에서는, 비슷한 에너지를 갖는 이형태체(conformer)인 $\text{Li}_2\text{S}_6(\text{I})$ 과 $\text{Li}_2\text{S}_6(\text{II})$ 가 공존한다. DME 용액에서 Li_2S_6 의 분해 반응은 아래와 같다:

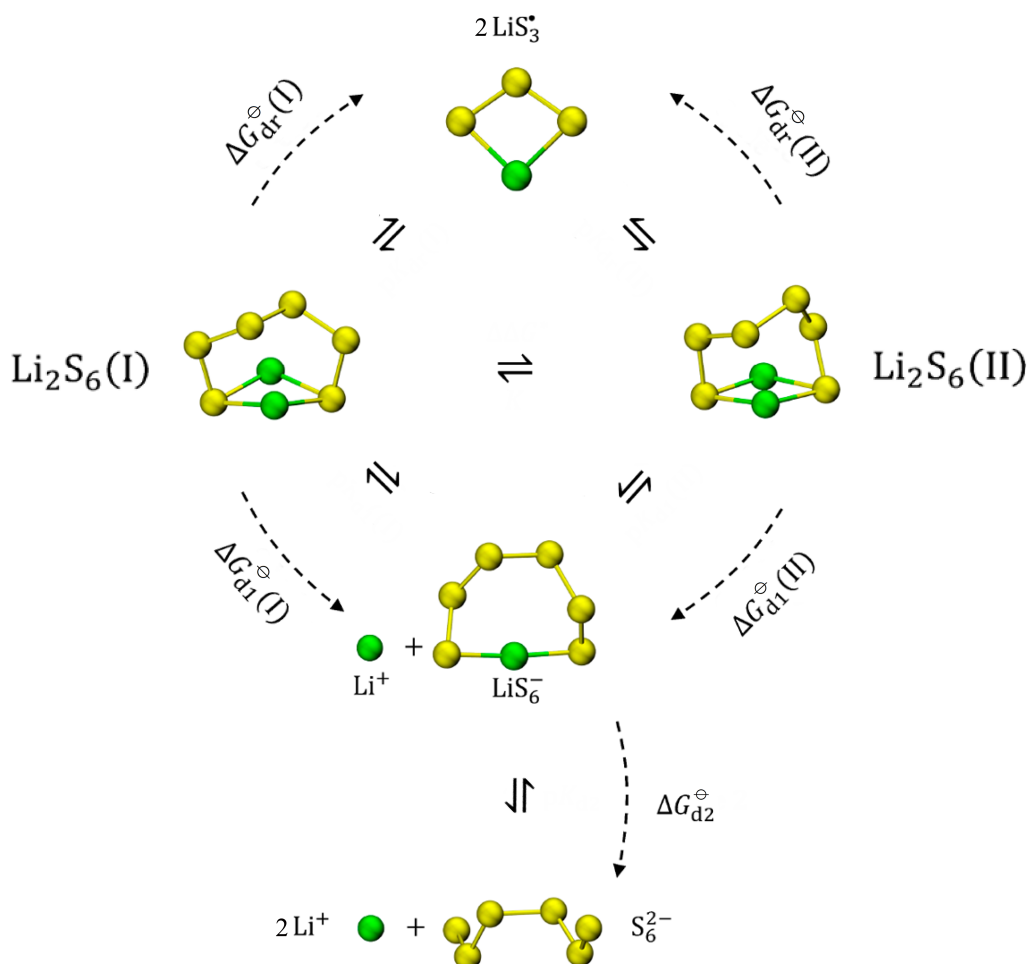


표 4.1 DME 용액에서 여러 화학 반응의 분해 반응 깃스 자유 에너지 (kJ mol^{-1}) (298.15 K, 1 bar)

$\Delta G_{d1}^{\ominus}(\text{I})$	$\Delta G_{d1}^{\ominus}(\text{II})$	ΔG_{d2}^{\ominus}	$\Delta G_{dr}^{\ominus}(\text{I})$	$\Delta G_{dr}^{\ominus}(\text{II})$
20.68	18.92	100.55	45.13	43.37

4.8 표 4.1의 자료를 이용하여, DME 용액 내 두 이형태체의 평형상태 농도비 $\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(\text{II})]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(\text{I})]}$ 를 4.0 pt
계산하라. (단, 온도와 압력은 298.15 K, 1 bar 이다).

4.9 표 4.1의 자료를 이용하여, DME 용액 내에서 일어나는 $\text{Li}_2\text{S}_6 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$ 반응의 겉보기 분해 반응 상수(apparent dissociation constant)를 계산하라. (단, 온도와 압력은 298.15 K, 1 bar 이다) 5.0 pt

4.10 평형상태에서 DME 용액 내 아래 화학종들의 농도를 큰 것부터 작아지는 순으로 나열하라: 4.0 pt
[Li₂S₆], [LiS₆⁻], [S₆²⁻], [LiS₃^{•-}]

4.11 298.15 K, 1 bar 조건 수용액에서 금속 리튬의 표준 환원 전위는 다음과 같다: 6.0 pt

$$E^\ominus (\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.040 \text{ V}$$

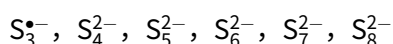
용매에 따른 기체상 Li⁺(g)이 Li⁺(sol)로 용해되는
표준 용해 깃스 자유 에너지

	Li ⁺ (H ₂ O)	Li ⁺ (DME)
$\Delta G^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	-116.9	-114.6

DME 용매에서 금속 리튬 전극의 표준 환원 전위를 계산하라.

최근 연구에 따르면, 리튬-황 배터리의 용매를 DME에서 dimethyl sulfoxide(DMSO)로 바꾸면, 기전력이 향상된다. 따라서, DMSO 용액 내에 존재하는 다황화물의 형태에 대한 연구도 활발히 이뤄지고 있다.

일정량의 Li₂S와 4.81 mg의 황 분말을 DMSO 용매 10.00 mL 에 넣어 준 뒤, 완전히 용해될 때까지 가열하면서 저어주었다 (이 때, 부피 변화는 무시한다). 다음 다황화물만 DMSO 용액에 존재한다고 가정하자.



황을 포함하는 화학종들의 평형 상태 농도 비율은 다음과 같다:

$$[\text{S}_3^{\bullet-}] : [\text{S}_4^{2-}] : [\text{S}_5^{2-}] : [\text{S}_6^{2-}] : [\text{S}_7^{2-}] : [\text{S}_8^{2-}] = 17.50 : 1.00 : 4.50 : 55.00 : 5.00 : 0.75$$

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

KOR-1 T-4 Q-5

Q4-5

Korea (Korea (Republic of Korea))

4.12 DMSO 용매에 넣어 준 일정량의 Li_2S 의 질량(m)을 mg 단위로 계산하라.

5.0 pt

질소산화물 간의 상호변환

총점의 15%											
문제	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	합계
배점	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	45
점수											

질소 산화물(N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 등을 포함하여 보통 NO_x 로 표시)은 주요 대기 오염물질 중 하나로, 오존층을 파괴하거나 산성비, 광화학 스모그, 온실효과를 야기한다. 그러므로, 대기질을 향상시키기 위해 NO_x 의 배출과 전환을 조절하는 것은 매우 중요하다. 이 문제에서는 $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ 화학반응을 통해 NO 를 NO_2 로 산화하는 과정을 살펴보자.

파트 A

대기 중에서 이 반응은 다음 메커니즘을 통해 일어난다고 알려져 있다:



반응 (1), (2)와 반응 (1)의 역반응은 모두 단일단계반응이다. 반응 (1)은 사전 평형(pre-equilibrium) 반응이며, 농도로 나타낸 반응 (1)의 평형상수를 K_{c1} 이라고 하자. 반응 (2)는 전체 반응의 속도 결정단계이며, 이 반응의 반응 속도 상수는 k_2 이다.

5.1 $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ 전체 반응의 반응속도식을 $[NO]$, $[O_2]$, K_{c1} , k_2 의 함수로 나타내라. 4.0 pt

K_{c1} 의 온도 의존성은 $\ln K_{c1} = M - (N/T)$ 식으로 대략 나타낼 수 있다(M 과 N 은 상수이다). 온도에 따른 k_2 값의 변화는 아레니우스 식을 따르며, 지수 앞자리 인자(pre-exponential factor)는 A_2 이고, 겉보기 활성화 에너지(apparent activation energy)는 $E_{a,2}$ 이다. $E_{a,2}$ 와 A_2 는 온도에 따라 변하지 않는다.

5.2 $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ 전체 반응의 지수 앞자리 인자(A_+)와 겉보기 활성화 에너지($E_{a,+}$)를 M , N , A_2 , $E_{a,2}$ 의 함수로 나타내라. 4.0 pt

600 K에서 전체 반응의 겉보기 속도 상수(k_+)는 $6.63 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$ 이며 겉보기 활성화 에너지는 1.20 kJ mol^{-1} 이다.

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

KOR-1 T-5 Q-2

Q5-2

Korea (Korea (Republic of Korea))

5.3 700 K에서 이 반응의 속도 상수(단위 $L^2 mol^{-2} min^{-1}$)를 계산하라.

2.0 pt

298.15 K에서 표준 형성 엔탈피($\Delta_f H_m^\ominus$)와 표준 엔트로피(S_m^\ominus)는 다음과 같다:

	NO(g)	O ₂ (g)	NO ₂ (g)
$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	91.3		33.1
S_m^\ominus (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	210.8	205.2	240.1

$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ 반응의 표준 반응 엔탈피와 엔트로피 변화는 온도에 무관하다고 할 수 있다. 아래 문제에서 기체는 모두 이상기체이다.

5.4 600 K에서 이 반응의 열역학적 평형 상수(K_p^\ominus)를 계산하라.

4.0 pt

5.5 600 K에서 이 반응의 표준 내부 에너지 변화($\Delta_r U_m^\ominus$)를 kJ mol⁻¹ 단위로 계산하라.

3.0 pt

실험 결과 $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ 반응의 반응 속도는 NO와 O₂의 농도와 무관하다.

5.6 이 반응의 반응 속도식을 나타내라 (이때, 겉보기 속도 상수를 k_- 로 표현할 수 있다).

8.0 pt

그리고, 600 K에서 k_- 의 값을 계산하라. (만일 문제 5.4에서 K_p^\ominus (600 K)의 값을 구하지 못했다면, K_p^\ominus (600 K) = 350.0을 이용하라)

부피가 일정하고 온도가 600 K로 유지되는 용기에 NO₂ 기체를 주입한 뒤 평형상태에 도달하게 하였다. 이 반응물의 20 퍼센트가 NO와 O₂로 변환되었다. (단, 모든 기체는 이상기체로 간주한다)

5.7 평형상태에서 이 반응계의 전체 압력을 계산하라. (만일 문제 5.4에서 K_p^\ominus (600 K)의 값을 구하지 못했다면, K_p^\ominus (600 K) = 350.0을 이용하라)

4.0 pt

파트 B

산업 배기가스가 NO_x 배출의 주 요인이다. NO_x 배출을 줄이는 방법 중 하나는 NO를 NO₂로 산화시켜 형성된 NO₂를 흡수제에 흡수하는 것이다. 하지만, 배기가스 중 NO의 농도가 낮아서 NO의 자발적 산화반응이 대기중에서 매우 느리게 일어나기 때문에, 산업적으로 사용하기에 적합하지 않다. 따라서, 이 반응을 촉진시키기 위해 일반적으로 고체 촉매가 사용된다. 특정 촉매(**CatX**)의 표면에서 NO 산화 반응이 다음 메커니즘을 통해 일어난다 (흡착 자리를 Site라고 하자):



$$r_{S+1} = k_{S+1} [\text{O}_2] \theta_v^2 \quad r_{S-1} = k_{S-1} \theta_{\text{O}}^2$$



$$r_{S+2} = k_{S+2} [\text{NO}] \theta_v \quad r_{S-2} = k_{S-2} \theta_{\text{NO}}$$



$$r_{S+3} = k_{S+3} [\text{NO}] \theta_{\text{O}}$$



$$r_{S+4} = k_{S+4} \theta_{\text{NO}_2} \quad r_{S-4} = k_{S-4} [\text{NO}_2] \theta_v$$

NO, NO₂, O(O₂의 분해반응으로 생성된 O)의 흡착은 단일층(monolayer)을 넘어서지 않으며, 이 화학종들은 같은 종류의 표면 자리에 흡착한다고 가정하자. 화학종들의 덮힘률 θ (fractional coverage)는 흡착 가능한 전체 자리 수 대비 흡착된 자리 수의 비율로 정의되며, 각각 θ_{NO} , θ_{NO_2} , θ_{O} 라고 하자. 따라서, 아직 흡착되지 않은 흡착 자리의 비율은 $\theta_v = 1 - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2} - \theta_{\text{O}}$ 이다. 모든 흡착과 탈착 과정은 반응 (S3)보다 매우 빠르다고 가정하자.

5.8 θ_v 를 [NO], [O₂], [NO₂]와 반응 (S1)–(S4)의 속도 상수들의 함수로 나타내라.

6.0 pt

- 5.9 $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ 반응이 막 시작했을 때 속도식으로 올바른 것을 골라라. 4.0 pt
 NO_2 의 농도와 흡착은 모두 무시해도 될 정도라고 가정하자.

$$(A) r_{S+} = \frac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$$

$$(B) r_{S+} = \frac{0.5k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$$

$$(C) r_{S+} = \frac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$$

$$(D) r_{S+} = \frac{k_{S+4}k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}/k_{S-4}}{1 + k_{S+1}([\text{O}_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$$

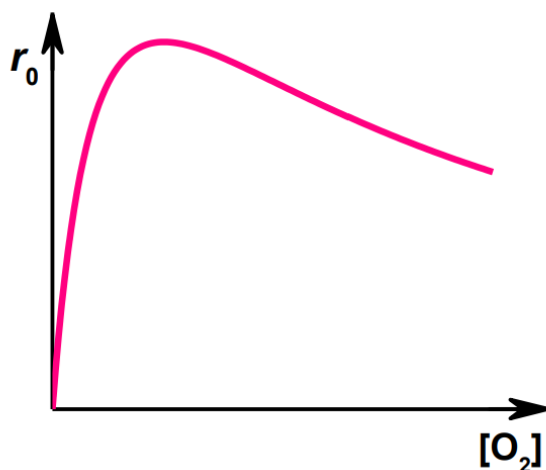
어떤 촉매의 표면 반응은 (S3)와 다른 반응 경로로 일어난다:



$$r_{S+5} = k_{S+5}\theta_{\text{NO}}\theta_{\text{O}}$$

이 반응 역시 전체 반응의 속도 결정 단계이다.

촉매(CatY)는 $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ 반응을 촉진시키기 위해 사용된다. 온도와 NO 농도가 일정할 때, 이 촉매 반응의 초기 속도는 O_2 의 농도에 따라 다음과 같이 변화한다:



Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJI, CHINA

KOR-1 T-5 Q-5

Q5-5

Korea (Korea (Republic of Korea))

5.10 이 곡선과 일치하는 메커니즘을 골라라.

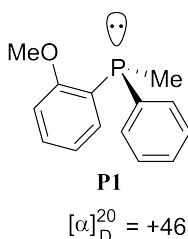
6.0 pt

- (A) S3
- (B) S5
- (C) 결정할 수 없다

포스핀(phosphines)의 활용

총점의 7%								
문제	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	합계
배점	3	6	8	5	6	3	5	36
점수								

포스핀(phosphine)은 아민에 상응하는 인계 화합물이다. 이들 역시 인 원자에 비공유 전자쌍 하나를 가지고 있어 루이스 염기성과 친핵성을 갖는다. 그러나 3차 아민과 달리, **P1**과 같이 3개의 서로 다른 치환기를 가진 카이랄 포스핀은 단일 거울상이성질체로 분리할 수 있다. 카이랄 포스핀은 종종 전이금속 촉매에서 카이랄 리간드로 많이 쓰인다.

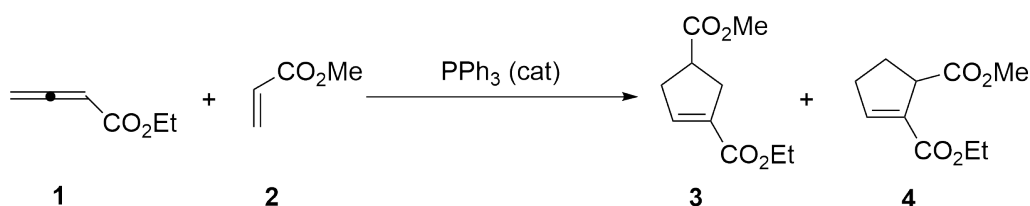


6.1 R/S 기호를 사용하여 **P1**의 절대 배열을 표시하라.

3.0 pt

지난 20여 년 동안 유기촉매가 급속히 발전하면서, 친핵성 포스핀을 촉매로 하는 많은 반응이 개발되었다. 이들 중에서, 중국의 시안 루(Xiyan Lu)에 의해 처음 개발된 루(3+2) 고리화 첨가반응은 아주 유명한 포스핀-촉매 반응들 중의 하나이다. 예를 들어, 트라이페닐포스핀 촉매 하에서, 에틸 알레노에이트 **1**과 메틸 아크릴레이트 **2**를 반응시키면 두 가지 사이클로펜텐 유도체 **3**(주생성물)과 **4**(부생성물)가 생긴다.

루(3+2) 고리화 첨가반응:



Theory



KOR-1 T-6 Q-2

Q6-2

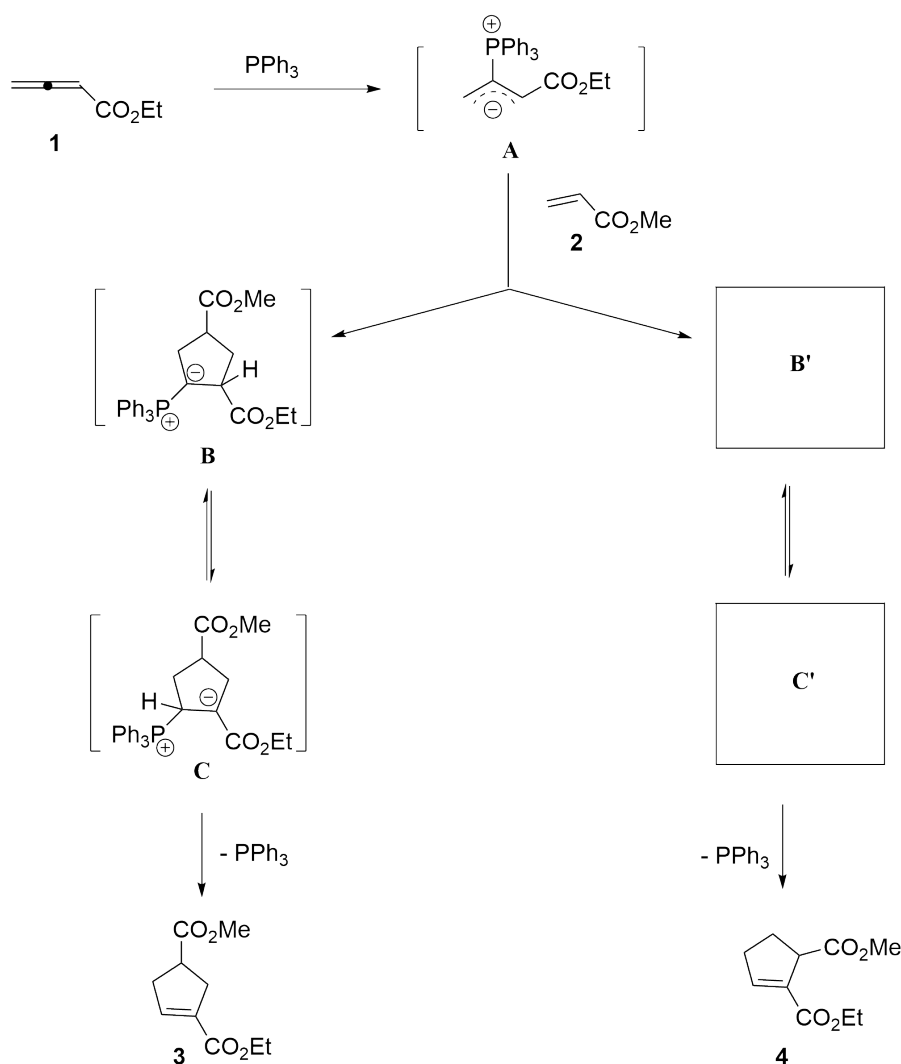
Korea (Korea (Republic of Korea))

루(3+2) 고리화 첨가반응은 형식적인(*formal*) 고리화 첨가반응이라는게 일반적으로 받아들여지는 메커니즘이다. 먼저 트라이페닐포스핀 촉매가 에틸 알레노에이트 **1**에 친핵성 첨가를 하여 썬비터 이온성 중간체 **A**를 생성한 후, 이것이 두 가지 다른 경로로 메틸 아크릴레이트 **2**와 고리화 반응을 일으킨다.

화합물 **3**을 형성하는 경로에서는, 즉석에서(*in situ*) 생성된 인 일라이드 (phosphorous ylide) 중간체 **B**가 양성자 이동을 통해 중간체 **C**로 가역적으로 전환된다; **C**는 제거반응을 통해 주생성물 **3**을 형성하며 포스핀 촉매를 다시 방출한다.

화합물 **4**를 형성하는 경로에서는, 인 일라이드 중간체 **B'**이 형성되고, 이것이 양성자 이동을 통해 가역적으로 중간체 **C'**으로 변환된다; **C'**은 제거반응을 통해 부생성물 **4**를 만들며 포스핀 촉매를 다시 방출한다.

메커니즘:



Theory



KOR-1 T-6 Q-3

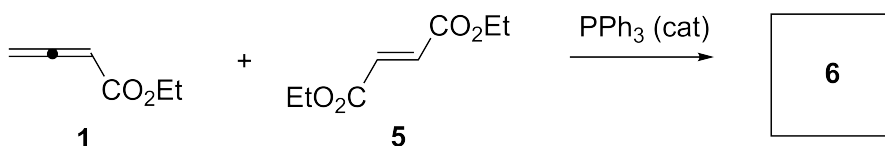
Q6-3

Korea (Korea (Republic of Korea))

6.2 혼성 공명 구조(resonance hybrid) **A**를 구성하는 **주요** 공명 구조 2가지를 **그려라** (에스터기가 관련된 공명 구조나 입체 화학은 고려할 필요가 없다). 6.0 pt

6.3 중간체 **B'**과 **C'**의 구조를 **그려라** (입체화학은 고려할 필요가 없다). 8.0 pt

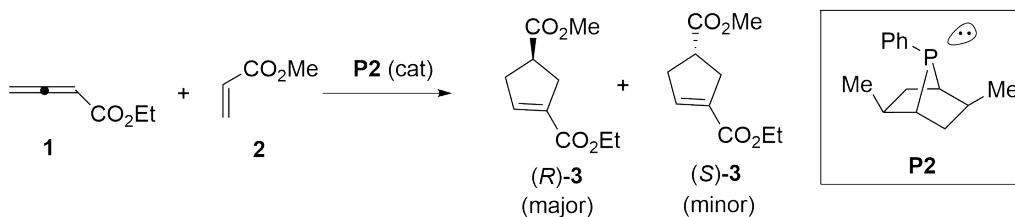
비슷한 조건에서, 에틸 알레노에이트 **1**과 다이에틸 푸마레이트 **5**는 그에 상응하는 고리화 첨가반응 생성물 **6**을 형성한다.



6.4 화합물 **6**의 구조를 **그려라** (입체화학은 고려할 필요가 없다). 5.0 pt

비대칭 루(3+2) 고리화 첨가반응은 카이랄 포스핀 촉매를 사용하여 구현할 수 있다. 예를 들어, 카이랄 두고리 포스핀 화합물 **P2**를 촉매로 하여 에틸 알레노에이트 **1**과 메틸 아크릴레이트 **2**를 반응시키면 광학활성이 향상된 고리첨가반응 생성물 **3**이 80% ee (enantiomeric excess)로 생긴다.

비대칭 루(3+2) 고리화 첨가반응:



ee값의 계산식:

$$ee = \frac{n_{\text{major}} - n_{\text{minor}}}{n_{\text{major}} + n_{\text{minor}}} \times 100\%$$

n_{major} = 주거울상이성질체의 양

n_{minor} = 부거울상이성질체의 양

Theory



KOR-1 T-6 Q-4

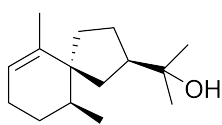
Q6-4

Korea (Korea (Republic of Korea))

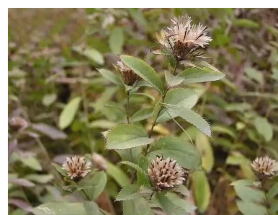
6.5 카이랄 포스핀 화합물 **P2**에 있는 카이랄 중심(chiral center)들을 찾아 별표(*)로 표시하라. 6.0 pt
(주의: 잘못 표시한 것에는 0점이 될 때까지 부분 감점이 있음).

6.6 생성물 **3**의 $n_{\text{major}}/n_{\text{minor}}$ 비율을 구하라. 3.0 pt

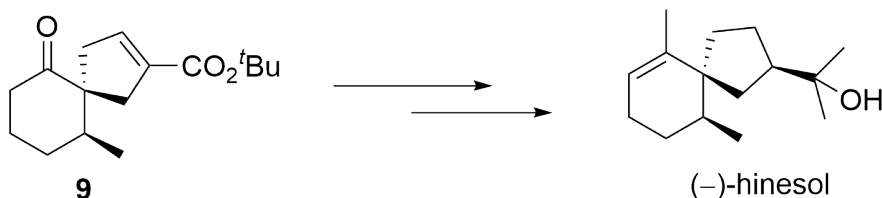
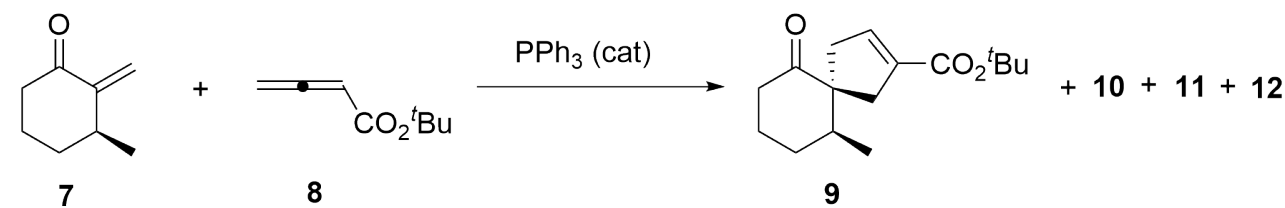
루(3+2) 고리화 첨가반응은 유기 합성에 유용한 도구이다. 예를 들어, 이 반응은 창추(Chang Zhu)라는 중의학 약초의 주요 성분인 (-)-히네솔(hinesol)을 합성하는 데 성공적으로 쓰였다. PPh_3 을 촉매로 사용하면, 카이랄 사이클로헥산은 **7**이 *tert*-부틸 알레노에이트 **8**와 고리화 반응하여 주생성물 **9**와 세 개의 부생성물 **10**, **11**, **12**를 형성하였다. 화합물 **9**는 여러 단계를 거쳐 (-)-히네솔(hinesol)로 변환되었다.



(-)-hinesol



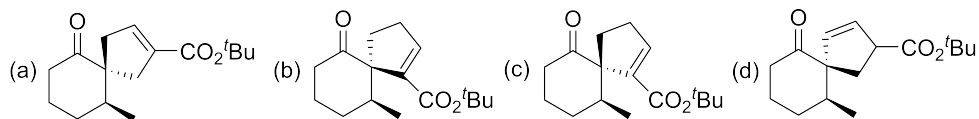
Chang Zhu





6.7 아래 화합물들 중에서 부생성물 10, 11, 12에 해당하지 않는 것을 골라라.

5.0 pt





생명 속의 유기 분자들

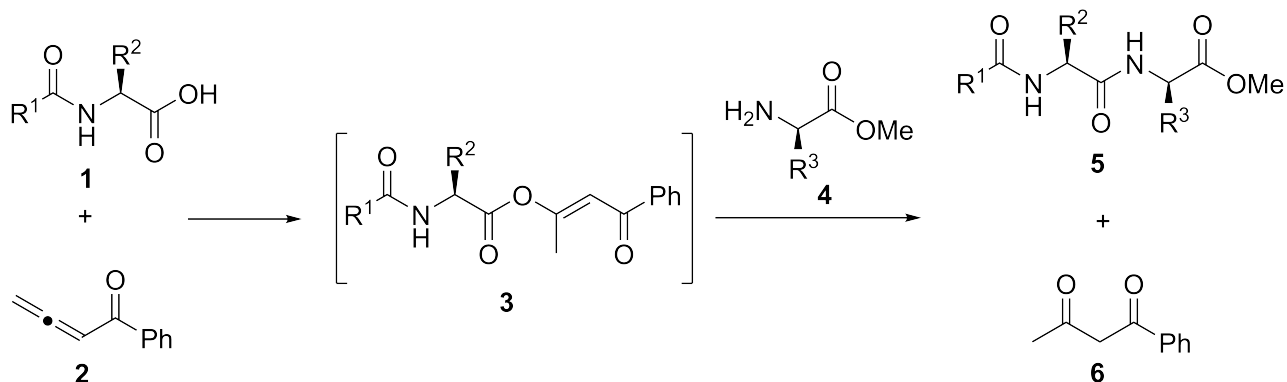
총점의 9%				
문제	7.1	7.2	7.3	합계
배점	12	8	12	32
점수				

복잡한 펩타이드나 단백질의 합성은 매우 어려운 일이다. 1965년 9월 17일, 중국의 과학자들은 인공적으로 소의 인슐린 결정을 처음 합성함으로써, 생명의 비밀을 탐구하고 단백질 합성 시대를 여는 중요한 발자취를 남겼다.

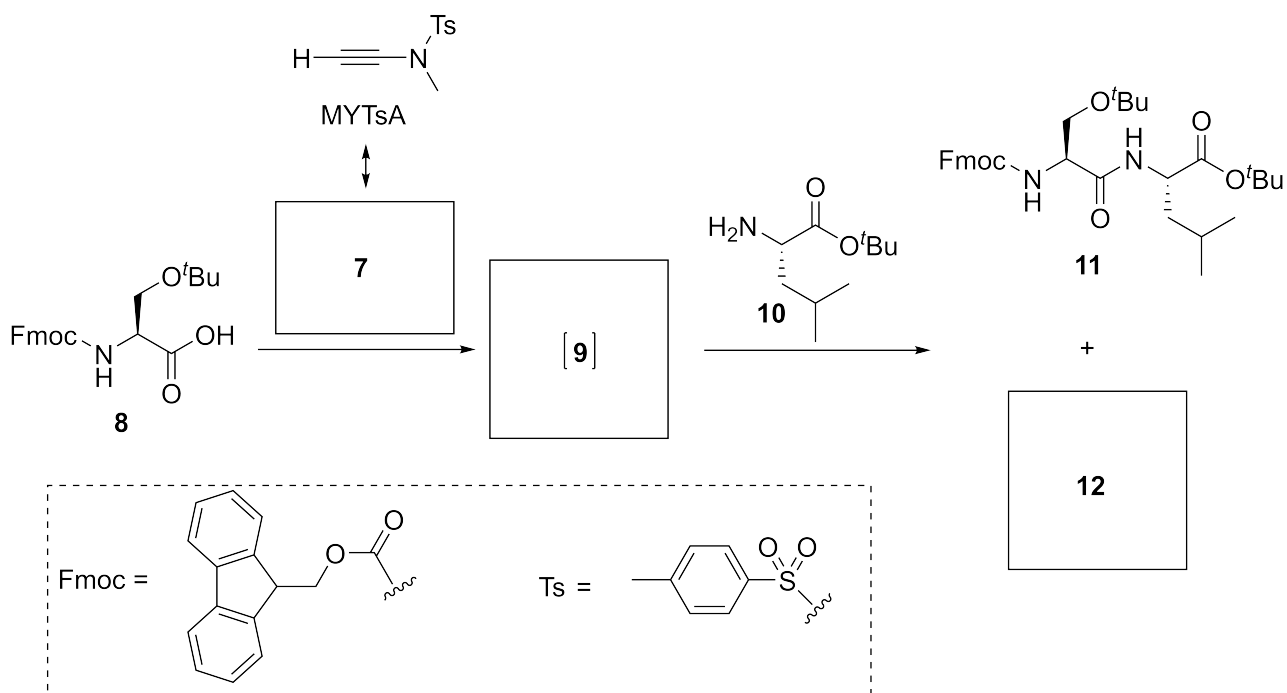


최초의 소 인슐린 합성 50주년 기념 우표 (2015)

카복실산기와 아민기를 결합하여 아마이드를 만드는 것은 펩타이드 및 단백질 합성에서 가장 기본적인 반응이다. 알렌온 2는 온화한 반응 조건에서 카복실산 1을 활성화시켜 중간체 3을 형성한다. 중간체 3은 아민 4와 반응하여 부산물 6과 함께 아마이드 5를 높은 수율로 생성한다.



이와 비슷하게, *N*-에타이닐-*N*-메틸-*p*-톨루엔설포아마이드(MYTsA)는 주요 공명 구조 7을 가지며(이때 Ts기의 공명은 고려하지 않는다), 알렌은 2처럼 카복실산을 활성화시킬 수 있다.



7.1 공명 구조 7, 중간체 9, 화합물 12의 구조를 그려라. 이때 입체중심이 있다면 입체화학을 고려해서 그려라. 12.0 pt

펩타이드 사슬의 길이가 길어질수록 아마이드 결합 형성은 더욱 어려워져서, 일반적인 축합 방법을 단백질의 합성에 적용하기 힘들다. 소 인슐린 최초 합성에서는 두 펩타이드를 짝짓는 반응을 할 때, 아실하이드라진 13을 사용하는 방법이 고안되었다. 아래 반응식에서 보이는 것처럼, 화합물 15는 트라이에틸아민 존재하에 16과 반응한다.

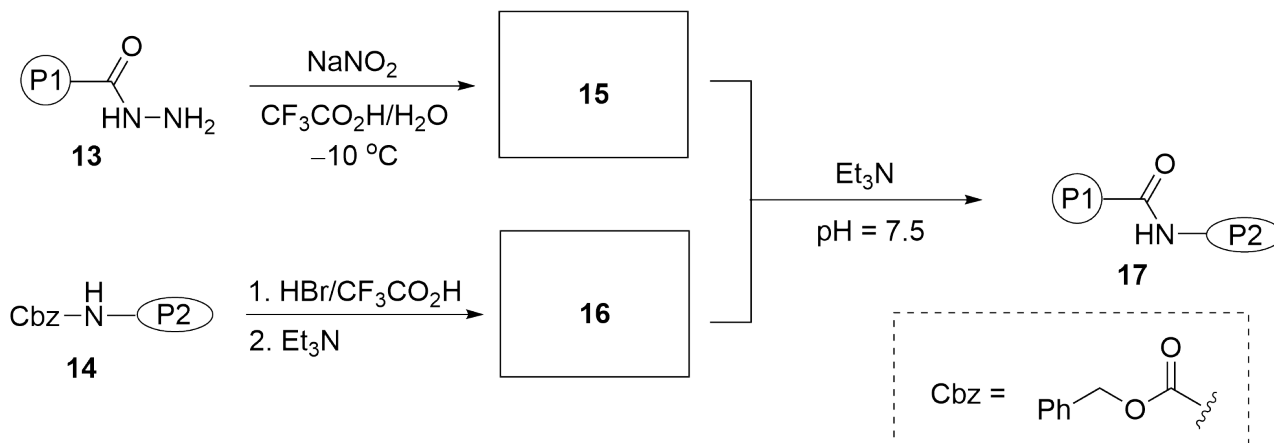
Theory



KOR-1 T-7 Q-3

Q7-3

Korea (Korea (Republic of Korea))

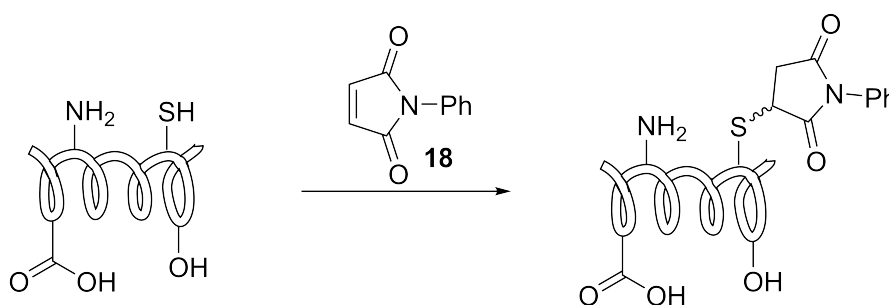


주: P1, P2 = 펩타이드

7.2 화합물 15와 16의 구조를 그려라.

8.0 pt

새로운 합성 외에도, 과학자들은 기존의 단백질들을 변형하기도 한다. 단백질 표면에는 아미노기, 싸이올기, 카복실기 등의 여러 반응 부위가 있지만, 가장 친핵성이 큰 싸이올기는 *N*-페닐 말레이미드 **18**과 같은 친전자성 시약과 마이클 첨가(Michael addition)반응을 잘 하기 때문에 선호된다.



온화한 반응 조건(pH = 7.5)에서, 반응 시약 **19**는 단백질 **20**의 싸이올기와 반응하여 중성인 중간체 **21**를 형성하며, 이는 곧 수산화 이온의 공격을 받아 화합물 **22**를 형성한다. 화합물 **22**는 비고리형 화합물 **23**과 평형을 이루며, 곧이어 또다른 단백질 **20**과 반응한다. **22**와 **23**의 평형과 비슷하게, 이때 생기는 주생성물은 화합물 **24**(비고리형) 또는 **25**(고리형)로 존재할 수 있다.

Theory

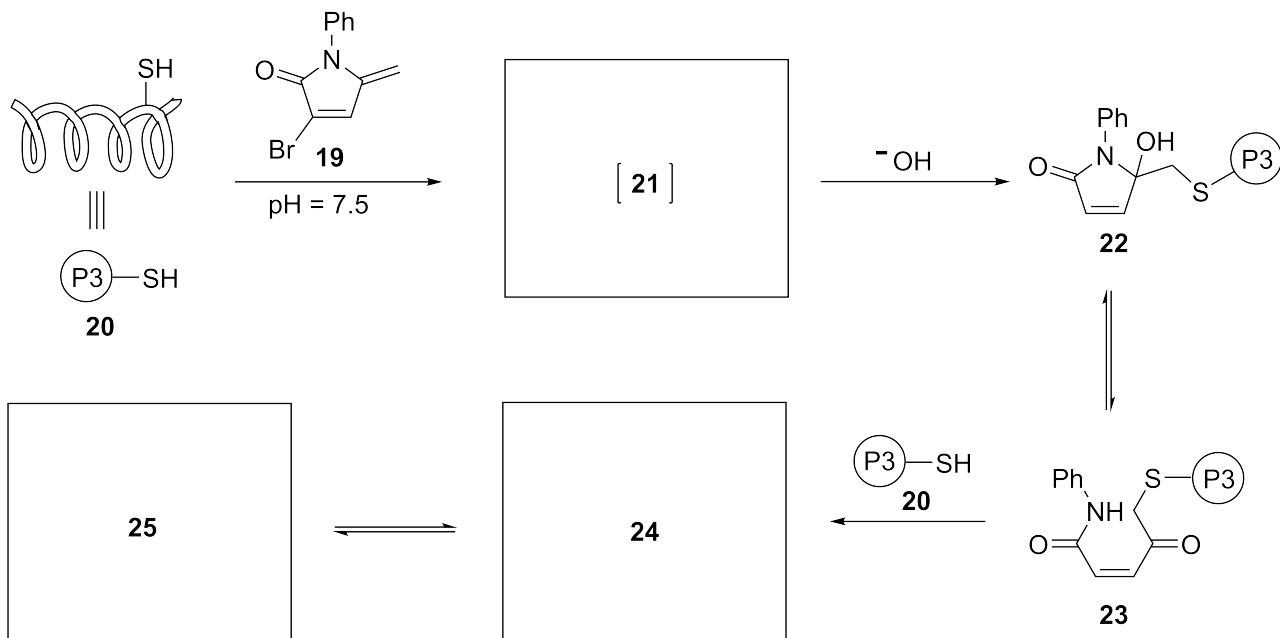


54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

KOR-1 T-7 Q-4

Q7-4

Korea (Korea (Republic of Korea))



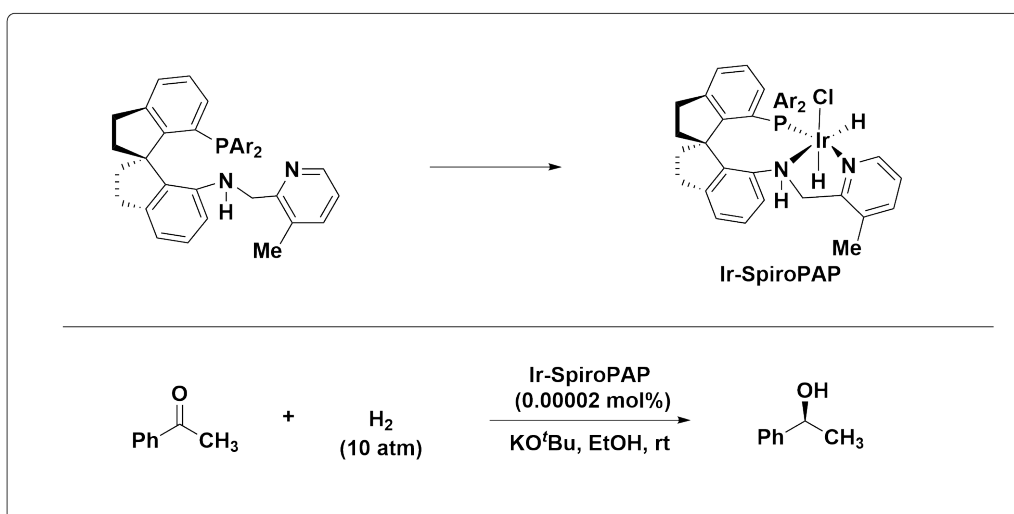
7.3 중간체 21, 화합물 24와 25의 구조를 그려라. 입체화학은 고려할 필요가 없다.

12.0 pt

놀라운 카이랄 스파이로 촉매

총점의 10%									
문제	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	합계
배점	16	2	2	2	2	8	2	2	36
점수									

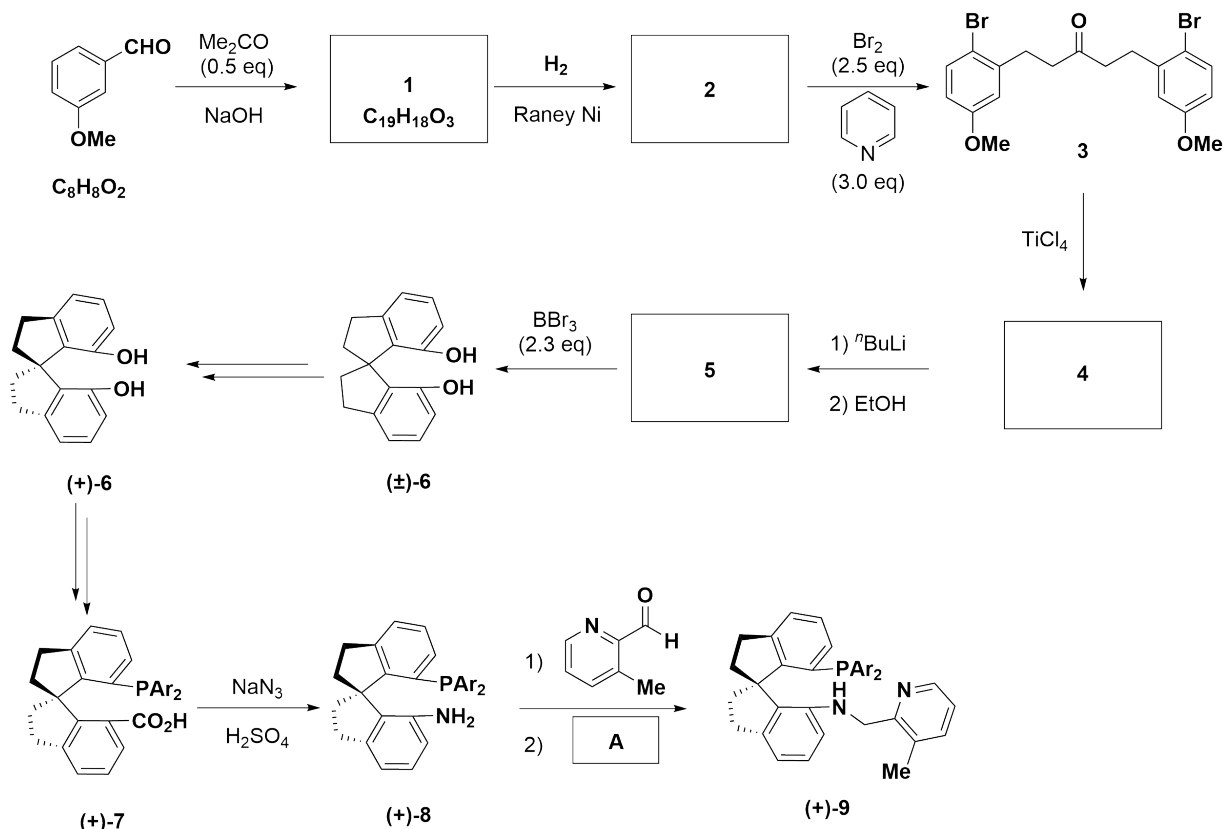
카이랄 화합물들은 인류 건강에 중요한데, 그 예로 현재 임상에서 쓰이는 약물의 50% 이상이 카이랄 분자의 한 가지 거울상이성질체로 이루어져 있다. 그러나, 카이랄한 분자의 한 가지 거울상이성질체만 선택적으로 만드는 것은 매우 어려운 일이다. 중국 난카이 대학의 킬린 추(Qilin Zhou) 교수 연구진은 높은 활성을 가진 일련의 카이랄 스파이로 촉매를 개발하였는데, 이들은 비대칭 합성의 효율을 새로운 수준으로 끌어올려 제약산업에 널리 쓰이고 있다. 이 촉매들은 0.00002 mol%만 사용하여도 99.9% ee의 광학 활성을 줄 수 있다. 이 연구 결과는 2019년에 최초로 주어진 중국 국가 자연과학상을 받았다.



주: Ar = 3, 5-(^tBu)₂C₆H₃

파트 A

카이랄 리간드 SpiroPAP의 합성 경로는 아래 반응식과 같다.



주: eq = equivalent (당량)

$Ar = 3,5-(^tBu)_2C_6H_3$

8.1 1, 2, 4, 5의 구조를 그려라. (입체화학은 고려하지 않는다)

16.0 pt

8.2 다음 반응 시약들 중에 8을 9로 전환시키는 시약 A로 적합하지 않은 것은?

2.0 pt

- (a) $NaBH(OAc)_3$
- (b) $NaBH_3CN$
- (c) NH_2NH_2 , $NaOH$
- (d) $NaBH_4$

라세믹 스파이로 화합물 6은 (-)-멘틸 클로로포메이트(10)과 반응하여 화합물 11a와 11b를 형성한다. 이들을 컬럼 크로마토그래피로 분리한 후에 각각 가하이드라진 반응(hydrazinolysis)을 하여 광학적으로 순수한 (+)-6과 (-)-6을 얻을 수 있다.

Theory

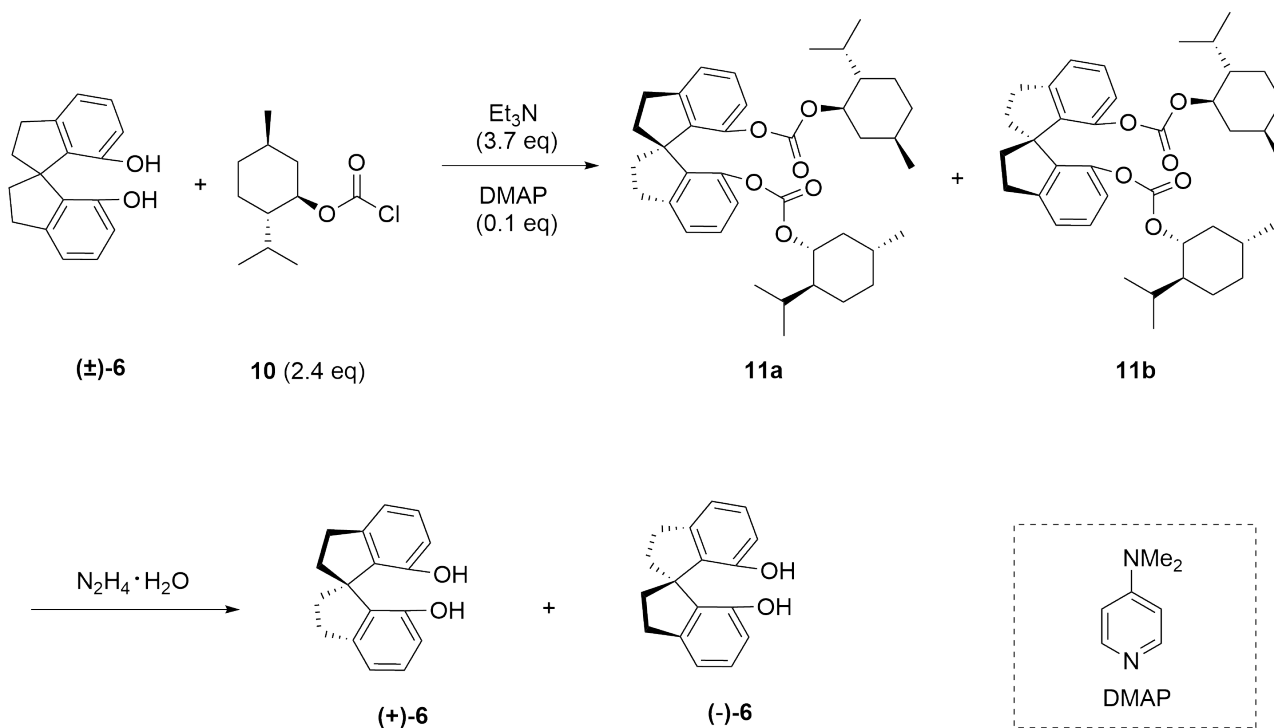


54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

KOR-1 T-8 Q-3

Q8-3

Korea (Korea (Republic of Korea))



주: eq = equivalent(당량)

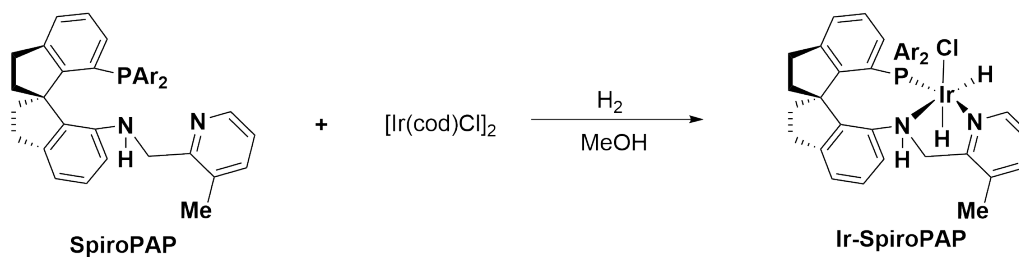
8.3 아래에서 옳은 문장을 골라라.

2.0 pt

- (a) 화합물 **11a**과 **11b**는 서로 거울상이성질체이다.
- (b) 화합물 **11a**과 **11b**는 서로 부분입체이성질체이다.
- (c) 화합물 **11a**과 **11b**는 서로 *시스-트랜스* 이성질체이다.
- (d) 화합물 **11a**과 **11b**는 서로 회전배열 이성질체(conformational isomers)이다.

파트 B

Ir-SpiroPAP는 아래와 같이 MeOH에서 수소 존재 하에 SpiroPAP를 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 와 반응시켜 얻는다. (cod는 cycloocta-1,5-diene이다)



Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAISHAN, CHINA

KOR-1 T-8 Q-4

Q8-4

Korea (Korea (Republic of Korea))

주: Ar = 3, 5-^tBu)₂C₆H₃

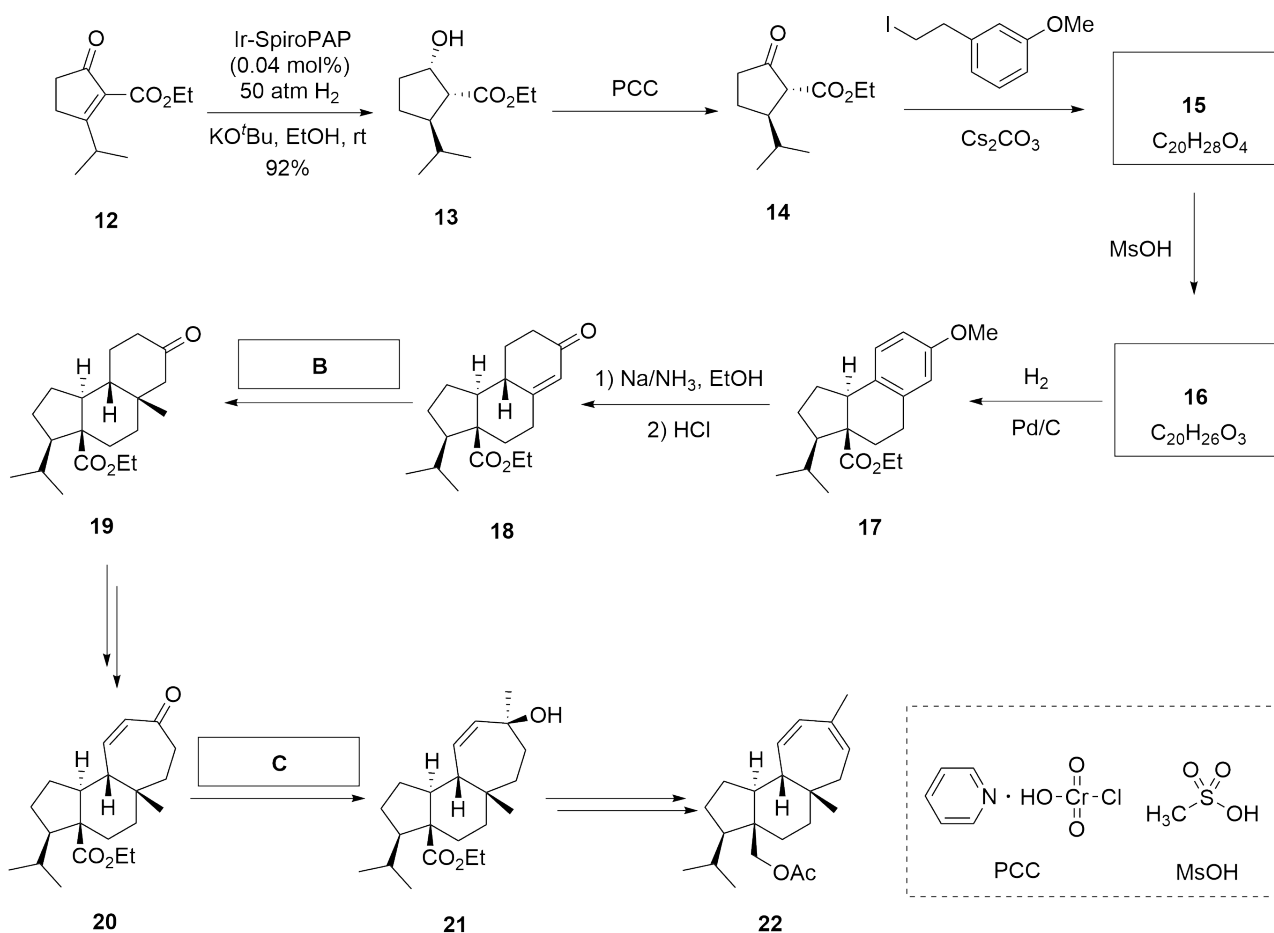
8.4 촉매 Ir-SpiroPAP에서 Ir의 산화수를 구하라.

2.0 pt

8.5 Ir-SpiroPAP에서 Ir의 d 오비탈 전자 개수를 구하라.

2.0 pt

카이랄 스파이로 촉매 Ir-SpiroPAP는 아래와 같이 물리네인-형(Mulinane-type) 다이터펜 **22**의 비대칭 전합성에 사용되었다.



8.6 입체화학을 고려하면서 **15**와 **16**의 구조를 그려라.

8.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

KOR-1 T-8 Q-5

Q8-5

Korea (Korea (Republic of Korea))

- 8.7** 다음 중에서 **B**에 가장 적합한 반응 시약을 골라라. 2.0 pt
- (a) MeLi/CeCl₃
 - (b) MeLi/CuI
 - (c) MePh₃P⁺I⁻, ⁿBuLi
 - (d) Me₃S⁺I⁻, NaH

- 8.8** 다음 중에서 **C**에 가장 적합한 반응 시약을 골라라. 2.0 pt
- (a) MeLi/CeCl₃
 - (b) MeLi/CuI
 - (c) MePh₃P⁺I⁻, ⁿBuLi
 - (d) Me₃S⁺I⁻, NaH



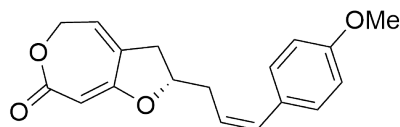
카피튜락톤(Capitulactone)의 전합성

총점의 9%					
문제	9.1	9.2	9.3	9.4	합계
배점	24	2	16	2	44
점수					

커쿨리고 카피톨라타(*Curculigo capitulata*)는 중국 남부에서 자라는 식물인데, 오랫동안 전통 중의학에서 많은 병을 치료하는데 쓰였다. 카피튜락톤(Capitulactone **1**)은 커쿨리고 카피톨라타(*Curculigo capitulata*)의 뿌리에서 추출된다. 그 구조와 절대 입체배열은 분광법과 전합성을 통해 확실하게 결정되었다.



Curculigo capitulata



Capitulactone (**1**)

1의 전합성은 아래 반응식에서와 같이 상업적으로 얻을 수 있는 4-브로모베라트를 **2**의 아이오딘화 반응에서 시작하여 중요 중간체 **12**를 거쳐 완성되었다.

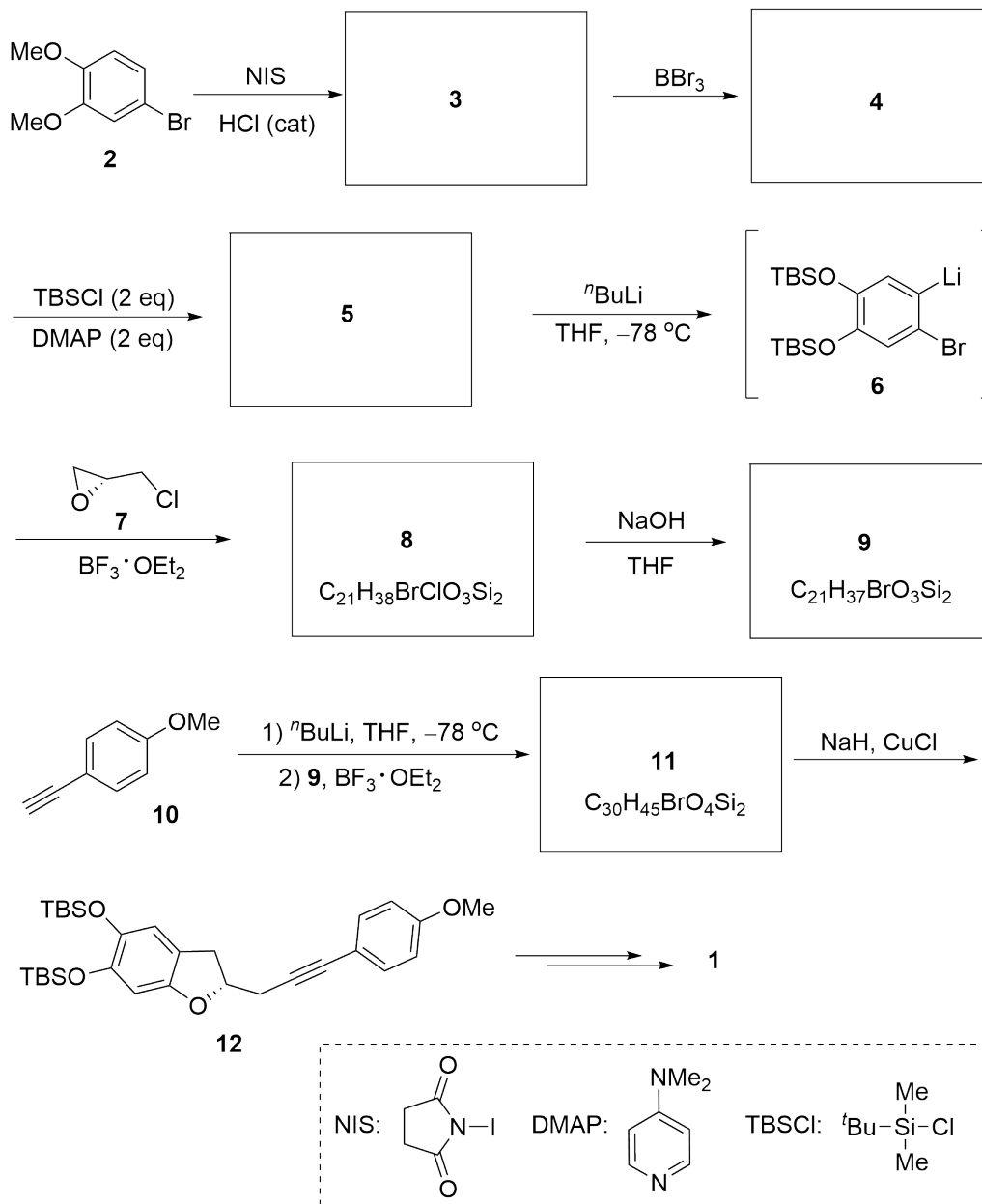
Theory



KOR-1 T-9 Q-2

Q9-2

Korea (Korea (Republic of Korea))



주: cat = catalyst(촉매)

eq = equivalent(당량)

9.1 입체화학을 고려하면서 화합물 3-5, 8, 9, 11의 구조를 그려라.

24.0 pt

Theory



KOR-1 T-9 Q-4

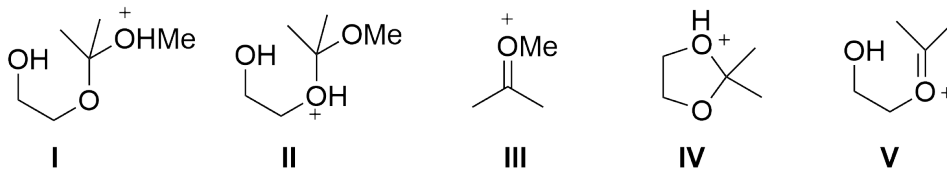
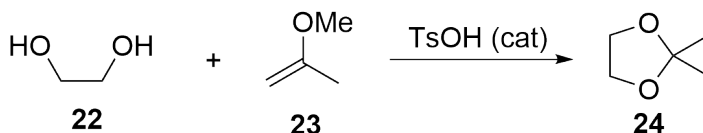
Q9-4

Korea (Korea (Republic of Korea))

- 9.2** 아래 조건에서 A에 가장 적합한 조건을 골라라. 2.0 pt
- (a) Pyridine
 - (b) 5% KOH/H₂O
 - (c) 1% HCl/H₂O
 - (d) Anhydrous ZnCl₂

- 9.3** 입체화학을 표시하면서 중간 생성물 **15**, **16**, **18**, **19**의 구조를 그려라. 16.0 pt

다이케탈 **14**는 (+)-만니톨(**13**)을 무수 톨루엔에서 촉매량의 톨루엔설포산(TsOH) 존재 하에 2-메톡시프로펜(**23**)과 반응시켜서도 얻을 수 있다. 그 모델 반응은 아래와 같다.



- 9.4** 이 반응의 메커니즘은 위의 그림에서와 같이 주요 중간체들(I-V)을 거친다. 아래 보기들 중에서 이 반응 경로에서 생성되는 주요 중간체들을 순서대로 올바르게 나열한 것을 골라라. 2.0 pt
- (a) I, II, III, IV, V
 - (b) III, II, I, V, IV
 - (c) III, I, II, IV, V
 - (d) III, I, II, V, IV