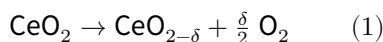


태양광-연료 변환 프로젝트

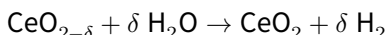
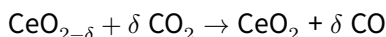
이산화탄소를 합성가스나 고차연료로 변환하기 위해 다양한 접근 방식들에 되어 연구되고 있고, 이러한 변환 방법은 인위적인 탄소 순환을 종료시킬 것이다. ETHZ의 A. Steinfeld 교수가 개발하고 있는 유망한 "태양광-연료 변환" 방법은 세륨 디옥사이드(CeO₂)와 태양 광선을 이용하여 산업 규모로 합성가스(수소, 일산화탄소, 이산화탄소의 혼합물)를 생성할 수 있는 방법이다. 생성된 합성가스 중, 이산화탄소는 직접 공기 포집(DAC) 방식을 통하여 얻을 수 있다. A. Steinfeld 교수의 방법은 전체적으로 세 가지 필수 유닛으로 구성되어 있는데, DAC, 비화학양론적 CeO₂를 이용하는 태양광 산화환원 유닛, 합성가스 구성에 따라 메탄올이나 등유를 생성하는 기체-액체 변환 유닛(GTL)이 그 세 가지이다.

태양광 산화환원 유닛은 두 단계의 촉매순환과정에 의존한다. 첫 번째 단계는 CeO₂가 태양광 에너지를 이용하여 비화학양론적으로 산소를 잃어 환원되는 과정이다. 두 번째 단계는 환원된 CeO₂가 CO₂에 의해 다시 산화되어 CO를 생성하거나, H₂O에 의해 다시 산화되어 H₂를 생성하는 과정으로 첫 단계인 환원 과정보다 훨씬 낮은 온도에서 일어난다. 환원 과정에서의 비화학양론 지수를 δ 로 표시하고, 이는 CeO₂의 산소 교환 능력에 기여한다.

CeO₂의 비화학양론적인 환원과 CO₂ 또는 H₂O에 의한 재산화 과정으로 시작되는 이 과정은 다음과 같은 화학반응식으로 나타낼 수 있다:



다음과 같은 CO₂ 또는 H₂O에 의한 재산화 과정이 위의 (1)번 반응 후에 일어난다:



초기 실험에서는 CO₂와 H₂O 주입 후, 방출된 O₂와 생성된 합성가스를 측정하였는데, 아래 자료가 측정한 데이터이다. (오차 범위는 약 15%이다)

전체 O ₂ 방출량	1.52 mL g _{CeO₂} ⁻¹
전체 합성 가스 생성량	3.15 mL g _{CeO₂} ⁻¹
전체 H ₂ 생성량	2.21 mL g _{CeO₂} ⁻¹
전체 CO 생성량	0.94 mL g _{CeO₂} ⁻¹

1.1 화학반응식 (1)에서 세륨 산화물 1몰당 δ 를 계산하여라. (전체 문제에서 기체 1몰의 부피가 22.4 L로 가정할 수 있다.)

이후, 위의 촉매순환과정에서 완전한 재산화가 일어나지 않을 것이 명확하기 때문에, 환원 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다:



위 화학반응식에서 δ_{red} 는 환원 반응 후의 비화학양론 지수이고, δ_{ox} 는 재산화 반응 후의 비화학양론 지수이다.

α 는 CeO₂의 산소 교환 능력이자 한 번의 촉매순환 당 얻게 되는 연료의 수율을 의미한다.

1.2 i) CeO_{2- δ_{ox}} 가 CeO_{2- δ_{red}} 로 환원되면서 1몰의 O 원자가 생성되는 반응 및 CeO_{2- δ_{red}} 가 ii) CO₂와 iii) H₂O에 의해 각각 재산화되면서 CeO_{2- δ_{ox}} 가 생성되는 반응의 균형 화학반응식을 제시하여라.

α 는 O₂의 부분압력(분압)과 온도에 의존하고, 환원 반응의 $\Delta_R H$ 는 방출된 O₂ 1몰당 950 kJ이다.

Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q1-2

KOR (Republic of Korea)

1.3 환원 과정에 가장 적합한 반응 조건을 고르시오.

- 낮은 O₂ 분압과 낮은 온도
- 낮은 O₂ 분압과 높은 온도
- 높은 O₂ 분압과 낮은 온도
- 높은 O₂ 분압과 높은 온도

열역학 데이터를 이용하면, 다른 온도에서의 α 는 아래의 식과 같이 O₂의 부분 압력의 함수로 계산될 수 있다.

$$\log 2\alpha_{1673K} = -(0.2105 \log p(\text{O}_2)/\text{bar} + 2.613)$$

$$\log 2\alpha_{1723K} = -(0.2168 \log p(\text{O}_2)/\text{bar} + 2.4585)$$

$$\log 2\alpha_{1773K} = -(0.2231 \log p(\text{O}_2)/\text{bar} + 2.3040)$$

1.4 온도가 1500 °C이고 산소의 부분 압력 $p_{\text{O}_2} = 0.1$ mbar인 계에서의 α 를 계산하고, 이 계의 산소 교환 능력이 1번 질문에서보다 크다는 것을 보여라.

1.5 환원 과정이 1500 °C가 아니라 1400 °C에서 일어났을 때 α 가 몇 퍼센트 떨어지는지 결정하여라. 두 온도 모두에서 산소의 부분 압력 $p_{\text{O}_2} = 0.1$ mbar 라고 가정하여라.

태양광 산화환원 유닛의 재산화 과정에서 H₂O와 CO₂를 동시에 사용하는 일반적인 경우, 다음의 데이터는 위와 같은 실험 조건(1500°C와 $p(\text{O}_2) = 0.1$ mbar)에서 20분과 8분 동안 작동했을 때 얻어진 결과이다:

작동 시간	20.0 min	8.0 min
수집된 기체	18.5 L	9.4 L
기체 조성	40.7% H ₂ , 4.3% CO, 22.4% CO ₂ , 32.6% Ar	59.9% H ₂ , 6.0% CO, 17.2% CO ₂ , 16.9% Ar

아르곤(Ar)은 태양광 산화환원 유닛을 1bar로 재가압하기 위해 사용되었다.

1.6 20분간의 장치 작동 후, H₂ : CO_x의 몰비를 구하여라. 여기에서 CO_x = CO + CO₂이다.

1.7 20분간의 장치 작동 후, CO₂에서 CO로의 변환 수율을 계산하여라.

1.8 작동 시간에 따라 다른 기체 조성이 얻어졌다. 8분간 작동했을 경우, 문제 6과 7을 다시 계산하여라.

“태양광-연료 변환” 과정의 마지막 단계인 기체-액체 변환 (GTL) 유닛은 메탄올을 합성하거나 Fischer-Tropsch 공정 (FT법)을 통해 액체 알케인을 합성하는 것이다. FT 합성법은 CO와 H₂로부터 액체 탄화수소를 합성하는데 비해, 메탄올 합성은 CO₂도 이용할 수 있다.

1.9 합성가스로부터 알케인과 알켄을 생성하는 일반적인 화학반응식을 제시하여라.

메탄올을 생성하는 과정은 H₂ + CO 와 H₂ + CO₂ 의 두 가지 모두 가능하다.

1.10 위의 두 가지 반응물로부터 메탄올이 생성되는 화학반응식을 각각 제시하여라.

Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q1-3

KOR (Republic of Korea)

- 1.11** 20분과 8분간 작동했을 때의 기체 조성 데이터를 비교하여, 어떤 경우가 메탄올 합성에 더 적합하고, 어떤 경우가 FT 합성 과정에 더 적합한지 결정하여야.

태양광 산화환원 유닛을 일반적으로 길게 작동하였을 때, 96.2 L의 합성 가스가 수집되었다. 그 조성은 59.5% H₂와 4.6% CO이고, 나머지는 CO₂와 Ar이었다. 이때 H₂와 CO_x의 비(H₂/CO_x)는 2.69였다. 태양광-연료 변환 과정의 마지막 단계에서 메탄올은 위에서 언급한 과정으로 합성될 수 있다.

- 1.12** 메탄올의 생산 수율이 85%였다고 할 때 메탄올 몇 g이 생성되었는지 계산하여야.

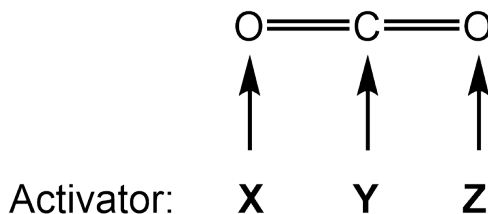
탄소 산화물의 다양한 측면

현대사회에서 CO₂ 포획과 변환은 중요한 과제 중 하나가 되었다. 자연은 태양 에너지를 이용하여 캘빈 사이클(Calvin cycle)을 통해 CO₂를 탄수화물로 극적으로 변환하는 반면, 산업계에서는 사바티에 반응(Sabatier reaction)으로 CO₂를 메테인으로 변환한다. 이 경로를 통해 포름 산(formic acid)과 같은 부분적으로 환원된 생성물이 중요한 중간체로 검출된다. CO₂를 변환하려면 활성화가 필요하며, 이러한 반응을 위해 균일 또는 불균일 촉매에 대한 현대적 연구가 꾸준히 증가하고 있다. 본질적으로 CO₂의 모든 변환 과정에 H₂가 반응물로 반드시 사용되어야 한다. 따라서 CO₂를 활성화시키기 위해서는 동시에 H₂ 또한 활성화시켜야 한다. 이러한 연구는 촉매의 설계, 반응 메커니즘 연구 및 생체 모방 화학을 포함한 매우 흥미로운 화학 연구로 이어진다.

- 2.1 각 단계에서 H⁺와 2e⁻ 및 최종 부산물을 사용하여 다음 반응 순서에 따라 식을 **완성하라**. A와 B의 구조를 **그려라**.



- 2.2 CO₂가 활성화되려면 비공유 상호작용을 통해 극성화되어야 한다. 다음 그림에 나타난 잠재적 활성체의 극성과 관련된 화학적 특성을 **설명하라**.



CO₂와 암모니아(NH₃)는 반응하여 농업에서 널리 사용되는 비료인 요소(CO(NH₂)₂, urea)를 생성한다. 대량으로 NH₃를 생산하기 이전에는 CaCO₃와 탄소를 반응시켜 탄화 칼슘(아세틸라이드(acetylide), CaC₂)를 얻었다. CaC₂는 고온에서 N₂와 반응하여 CaCN₂를 생성한다. CaCN₂는 토양의 물과 반응하여 요소를 형성하기 때문에 비료로 사용되었다.

- 2.3 CaCO₃로부터 요소가 생성되는 전체 반응 과정을 **단계별로 나타내라**.

- 2.4 시안아미드(Cyanamid, H₂CN₂)는 두가지의 토토머 형태(tautomeric form)가 존재한다. 두 형태의 루이스 구조를 **그려라**.

- 2.5 대기 중의 CO₂ 격리는 다양한 포집제를 사용하여 상업적으로 수행된다. CO₂를 다음 화합물과 반응시켜 얻을 수 있는 생성물을 각각 **그려라**.
- 1차 아민(R-NH₂)
 - 1,2-다이아민(1,2-diamines)
 - 글리세롤(glycerol)
 - 촉매로 활성화된 뷰타다이엔(butadiene (catalyzed))

식물은 CO₂를 사용하여 최종적으로 설탕을 형성한다. CO₂ 고정 과정의 첫 번째 단계는 다음과 같다.

ribulose 1,5-bisphosphate RuBP(화합물 C)에서 시작하여 루비스코(rubisco) 효소의 작용에 의해 RuBP의 C3에

Preparatory Problems (Theory)

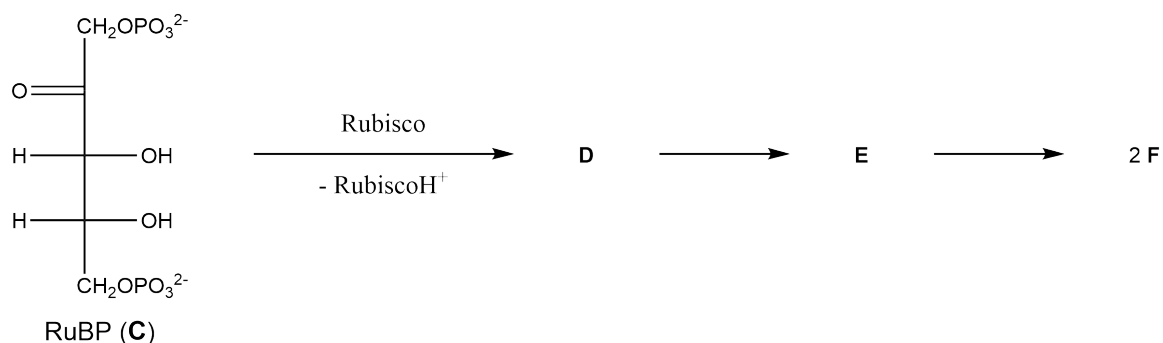


55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q2-2

KOR (Republic of Korea)

있는 양성자가 분리되어 엔다이올레이트(endiolate) **D**를 형성하고 친핵성(nucleophilic) 공격으로 CO_2 에 결합한다. 생성된 β -케토산(β -ketoacid) **E**는 불안정한 부가 생성물로 C3에서 물 분자에 의해 바로 공격을 받아 두 분자의 3-포스포글리세르산(3-phosphoglycerate) **F**로 분리되는 불안정한 부가 생성물을 형성합니다.



2.6 위 반응의 순서에 따라 **D**, **E** 및 **F**의 구조를 그려라.

CO_2 이외에도 CO_3 , C_3O_2 및 C_{12}O_9 과 같은 탄소의 다른 중성 이성분(binary) 산화물들이 존재한다. 후자는 헥사탄산(hexacarboxic acid)의 무수물 형태이다.

2.7 이러한 이성분 탄소 산화물들의 구조를 그려라.

1. CO_3
2. C_3O_2
3. C_{12}O_9

일산화 탄소(CO)는 원자가가 낮은 전이 금속과 매우 잘 결합한다. 이러한 착화합물은 사용 가능한 모든 오비탈이 채워질 때 가장 높은 안정성을 나타낸다.

2.8 Ni^0 와 CO만으로 이루어진 착화합물을 그려라. VSEPR에 따라 그 구조를 그려라.

2.9 Ni^0 대신 Fe^0 를 사용하여 형성된 착화합물을 그려라. VSEPR에 따라 그 구조를 그려라.

스쿠아릭 산(Squaric acid)은 2-전자 산화 반응 후 4당량의 CO를 방출하는 흔치 않은 산이다.

2.10 스쿠아릭 산의 구조를 그려라.

2.11 스쿠아릭 산은 다소 강한 유기산이다($\text{pK}_{a1} = 1.5$, $\text{pK}_{a2} = 3.4$). 그 이유를 설명하라.

2.12 산화 시 5당량의 CO를 방출할 수 있는 다른 산의 구조를 제안하라.

CO₂로 무엇을 할 것인가

CO₂의 전기화학적 환원(이하 CO₂RR)은 인위적인 탄소 순환을 마칠 수 있는데 크게 기여할 수 있는 잠재력을 가지고 있다.

CO₂RR을 특히 매력적으로 만드는 것은 태양광, 수력 및 풍력 원천에서 유래한 잉여 신재생 전력을 이용하여 고에너지 밀도 연료 (예:메탄올, 에탄올 및 n-프로판올) 또는 화학연료 (예 : formic acid, ethylene, 합성 기체 (CO/H₂))와 같은 가치있는 제품을 생산할 수 있다는 점이다. 전해질 셀의 양극 (anode) 측에서 일어나는 CO₂RR의 상대 반응은 상대 반응은 산화적 산소 발생 반응(OER)이다.

CO₂RR 과정의 핵심은 전반적인CO₂RR 속도와 생성물의 분포를 조절하기 위한 특정 촉매 물질을 사용하는 것이다. 전해질 반응에서의 생성물 분포는 일반적으로

Faradaic 효율 ($FE_{product}$, %)로 표현된다. 이 효율은 전해질 생성물($Q_{product}$)을 생산하기 위해 소비된 전하량과 전해질 반응 중 전극 표면에서 이동한 총 전하량($Q_{product}$)의 비율을 이용하여 계산할 수 있다.

$$FE_{product} = \frac{Q_{product}}{Q_{tot}} \cdot 100\%$$

모든 생성물의 **Faradaic 효율** ($FE_{product}$, %) 합은 100%이다.

은 (Ag)은 일산화탄소 (CO) 생산에 가장 효율적인 CO₂RR 촉매 중 하나이다. 최근에 높은 표면적을 가지는 촉매를 개발하기 위해 수소(H₂)를 방출할 때 음극(cathode) 표면에 금속이 전기증착되는 방법을 이용하여 다공성 금속을 생성한다. **그림 1a-d**은 이와 같은 방법으로 합성한 다공성 은 촉매를 다양한 배율로 보여주고 있다.

Novel Ag foam catalyst

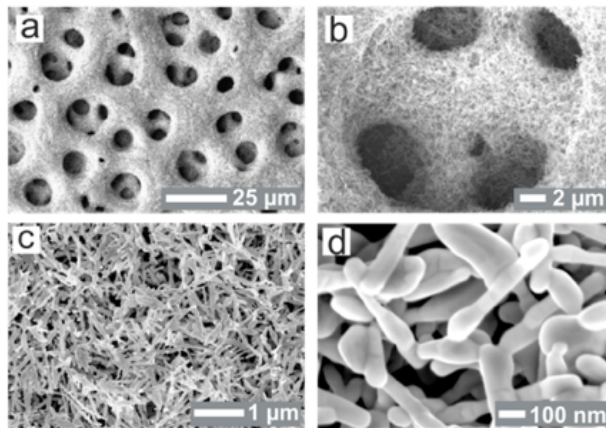


Figure 1: a-d) 다공성 은(Ag foam) 촉매의 전자현미경 사진.

다공성 물질의 유효 표면적 (effective surface area)은 전기화학적 방법으로 계산할 수 있다. 전압 스캔 속도(v , V/s)에 따른 최대 전류 (i_p , mA)를 측정한다. 최대 전류 (i_p)은 표면적 (A)와 전압 스윙 속도 (v , V/s)에 비례한다.

이 관계는 상온에서 가역적인 반응에서 유효한 Randles-Sevcik 으로 나타낼 수 있다.

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A c D^{1/2} \cdot v^{1/2}$$

with:

n = 전달된 전자 수

Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q3-2

KOR (Republic of Korea)

A = 반응 표면적

c = 농도

D = 확산계수

v = 전압 스캔속도

상수 값은 다음과 같다

$$c = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 ; D = 5.50 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} ; n = 1$$

상수 값들을 위 식에 대입하면 식은 $i_p = kA\sqrt{v}$ 로 단순화할 수 있다.

3.1 k 를 계산하시오.

20초 동안 다공성 은을 이용한 실험에서 다음 결과를 얻었다.

스캔 속도 (V/s)	최대 전류 (mA)
0.005	0.45
0.01	0.84
0.025	1.53
0.05	2.34
0.1	4.21

3.2 그래프를 만들고 적합한 직선을 그려라. 기울기와 표면적 $A(\text{cm}^2)$ 를 구하시오.

힌트: 이 계산에는 $\text{mA}/\sqrt{V/\text{s}}$ 대신에 $A/\sqrt{V/\text{s}}$ 에 대한 기울기가 필요하다.

정전위법 (일정한 전기분해 전위) CO_2 -포화된 0.5 M KHCO_3 수용액 전해질에서 다공성 은(Ag)과 평면 은(Ag) 호일에서 CO_2 전기분해 반응을 수행하였다. 그림 2a-b는 음극(Cathode)에 걸어준 전기분해 전위(전위 값은 가역적 수소 전극(RHE)에 대해 표시함)에 따른 Faradaic 효율(FEs)를 나타내고 있다. 그림 2a와 2b를 비교해 보면 CO_2 RR 생성물의 분포가 촉매 물질 (예 : Ag)의 화학적 특성 뿐만 아니라 형태에도 의존한다는 것을 명확하게 보여준다.

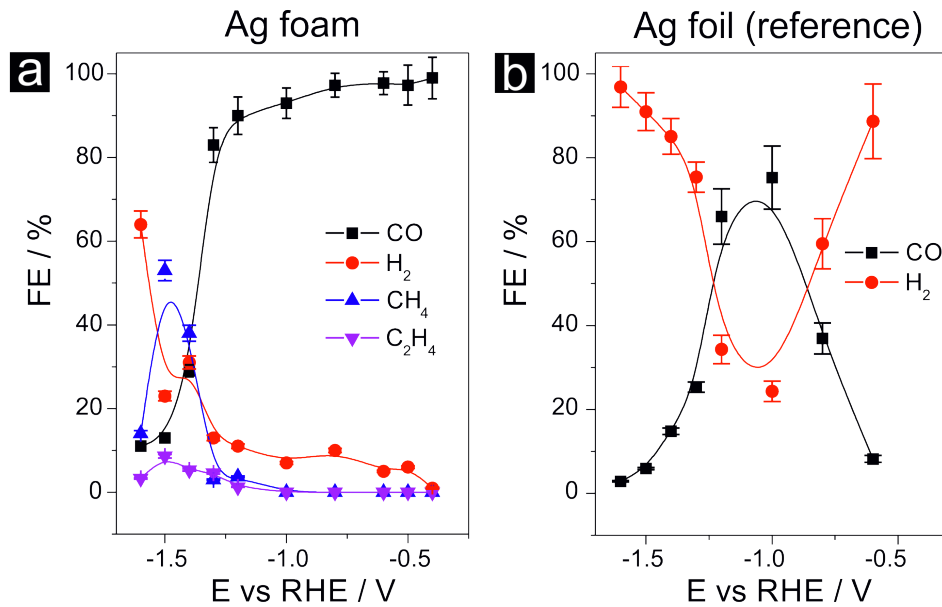


그림 2: a) 다공성은 촉매에 걸여준 전위에 따른 CO₂RR 생성물의 분포. b) 은 호일 촉매에 걸여준 전위에 따른 CO₂RR 생성물의 분포 (비교실험).

분리된 전기분해 셀(양극액과 음극액이 막에 의해 서로 분리됨)에서 물과 CO₂가 동시에 전기분해된다. 이 중 CO₂RR이 발생하는 음극에서의 전기분해 셀에 대해서 살펴보자. 전해질로 CO₂-포화된 0.5 M KHCO₃ 수용액을 사용한다. 음극에 걸여준 전기분해 전위는 -1.0 V vs. RHE이고 촉매는 은 호일 ($A = 10 \text{ cm}^2$)이다. (그림 1a 참고) 전기분해 결과는 은 호일 촉매 CO ($FE_{CO} = 76\%$)와 수소 ($FE_{H_2} = 24\%$)만 발생하였다.

3.3 CO₂로부터 CO가 발생하는 반응 (CO₂RR)과 물 분해에 의한 수소 발생 반응(HER)에 대한 균형 방정식을 쓰시오. CO₂RR에서 물은 양성자를 제공한다는 점을 고려하시오.

3.4 전기분해 후 10시간 이내에 5mmol의 일산화탄소(CO)가 발생할 때 총 전류밀도(j_{tot} ; 표면면적에 대해 표준화한 전류)를 계산하시오.

3.5 전해전류밀도가 일정하다고 가정하자. 수소발생 반응에 대한 부분 전류밀도 (j_{H_2})를 계산하시오.

다공성은 전기촉매 위에서 진행되는 CO₂ 환원 반응에 대해 살펴보자. 생성물 분포를 분석한 결과 -1.5 V vs RHE 전위에서 전기분해 반응의 총 전류밀도는 메테인 생성 ($j_{CH_4} = -18.8 \text{ mA cm}^{-2}$), 에테인 생성 ($j_{C_2H_6} = -1.8 \text{ mA cm}^{-2}$), CO 생성 ($j_{CO} = -4.8 \text{ mA cm}^{-2}$), 수소 발생 ($j_{H_2} = -8.5 \text{ mA cm}^{-2}$) 부분전류밀도로 구성된다.

3.6 위 반응에 대한 효율 (FEs)을 계산하시오. 관례적으로 음극 전류는 - 부호를 가지는 점을 유의하시오.

수소 생성 및 촉매

수소화물과 착물

일반적으로 H^+ 로부터 수소가 생성되는 반응은 다음 2가지가 있다.

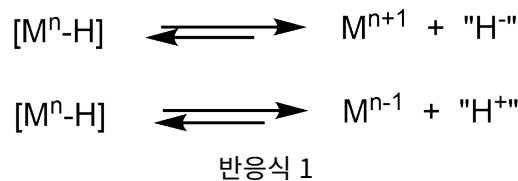
- $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 H_2$ 와
- $H^+ + H^- \rightarrow H_2$

이 문제에서 수소화물을 사용하는 두번째 반응에 대해 살펴보자.

제 2차 세계대전 당시 그린란드에 주둔했던 미군들은 물/얼음과 결합하여 수소 기체를 발생시킬 수 있는 태블릿 형태의 리튬수소화물(LiH)을 서바이벌 키트로 휴대하고 있었다.

4.1 위와 관련된 반응 (산-염기, 산화환원 등)에 대해 모두 쓰시오.

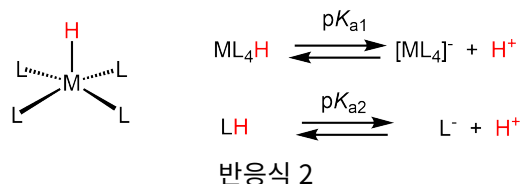
오늘날 수소화물 착물은 물분해를 통한 수소 생성반응에서 전구체로 사용된다. 수소화물 착물은 다음 2 가지 반응식처럼 양성자를 제공 (산)하거나 수소화물을 제공할 수 있다.



4.2 $2[M-H] \rightarrow 2[M^\circ] + H_2$ 이 가능하도록 하기 위해 필요한 $2 M^\circ \rightarrow M^+ + M^-$ 불균등화 반응의 전위를 계산하시오. M-H의 결합에너지는 180 kJ/mol이고 H_2 의 결합에너지는 432 kJ/mol이다.

4.3 위 반응식 1에 제시된 바와 같이, H_2 생성 메커니즘으로 두 개의 Co-H 착물 사이의 이분자 반응이 제안되었다. 이 반응에서 가장 적당한 최종 코발트의 산화 상태를 쓰시오. (코발트의 일반적인 산화 상태를 고려하시오.)

다음은 사각뿔 수소화물 착물의 구조를 보여주고 있다.

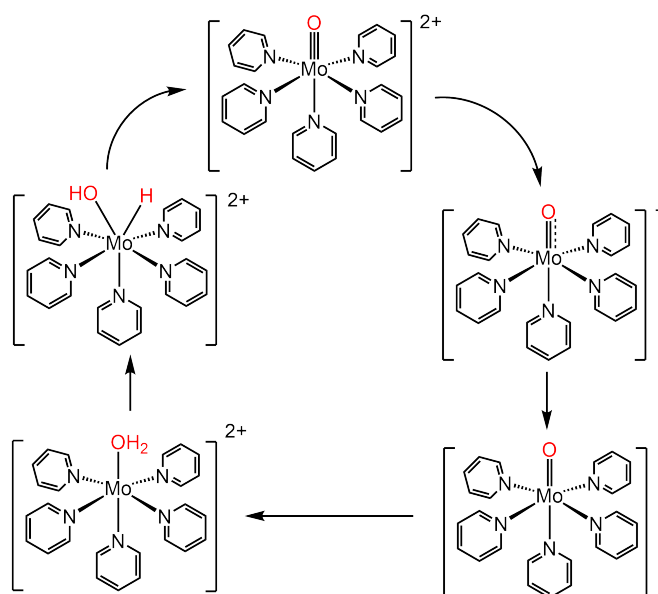


4.4 위 반응식에서 리간드 LH의 pK_{a2} 와 ML_4H 의 pK_{a1} 의 상관 관계를 바르게 설명한 것을 고르시오.

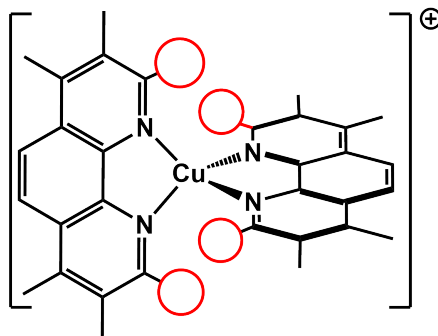
- pK_{a1} 이 증가하면, pK_{a2} 는 감소한다
- pK_{a1} 이 증가하면, pK_{a2} 도 증가한다
- pK_{a1} 와 pK_{a2} 는 상관관계가 없다

촉매

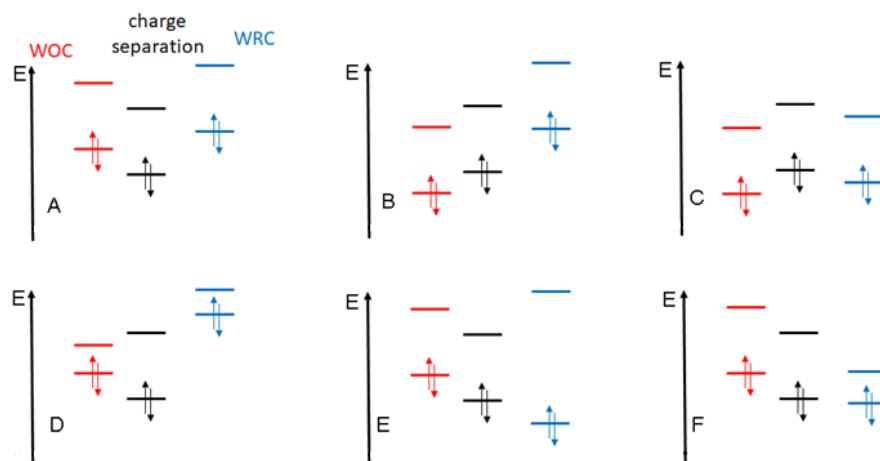
- 4.7 시약 (전자, 양성자)과 중심 몰리브덴 금속의 각 산화 상태 등을 이용하여 다음 촉매 사이클을 완성하시오.



- 4.8 산화 상태가 +II인 구리 착물은 사면체인 반면, 산화 상태가 +III인 구리 착물은 평면사각형 구조이다. 만일 사면체-평면사각형 전이가 리간드에 치환기 때문에 방해받을 때, 표준환원전이의 변화에 대해 설명하시오.



- 4.9 다음 중 완전한 물 분해가 가능한 열역학적 도식도(A-F)에 대해 **설명하시오.**
WOC=물 산화 촉매, WRC=물 환원 촉매, black= 감광제 (photosensitizer)



- 4.10 빛에 의해 들뜬 상태가 된 뒤 전자 이동 과정과 동반 반응을 **그리시오.** (H_2O 의 HOMO 레벨을 왼쪽에, LUMO 레벨을 오른쪽에 그려 구조도를 완성하시오.)

- 4.11 물분해 반응의 표준 전위, $\Delta E^\circ = +1.23 \text{ V}$ 이다. 반응에 필요한 빛의 파장을 **계산하시오.** ($1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$)

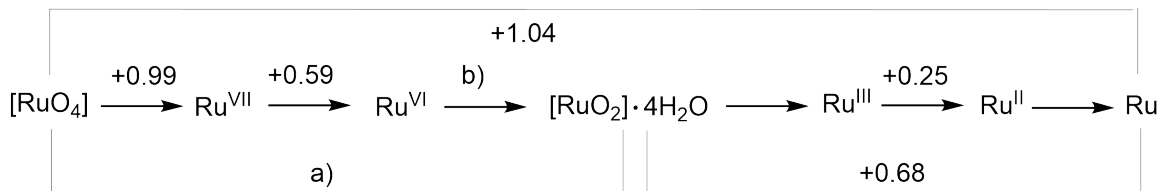
- 4.12 위 반응에 대해 500 nm의 빛을 조사한 뒤 초과된 에너지가 열로 변환되지 않고 광자로 변환된다고 가정하자. 입사파장, λ_{inc} 에 따른 "초과에너지 광자"의 파장, λ_{ex} 을 계산하기 위한 일반식을 **쓰시오.** 500 nm 광자에 대한 "초과에너지 광자"의 파장, λ_{ex} 을 계산하시오.

산화 상태가 다양한 두 가지 전이 금속

핵분열 과정 중에 생성되는 루테늄(Ru)의 동위원소 중에는 상대적으로 수명이 긴 2개의 동위원소 ^{103}Ru 와 ^{106}Ru 가 있으며, 이들 모두 사용 후 핵연료 재처리 과정에서 고준위(Highly Active (HA)) 폐기물 라피네이트(raffinate)의 일부를 형성한다. 특히 휘발성 $[\text{RuO}_4]$ 는 심각한 문제를 일으킨다. 천연에서 이 금속의 가능한 이동성을 조사하기 위해 산화환원 특성에 대해 집중적으로 연구되고 있다. 아래 그림에 산성 조건에서 루테늄의 라티머 다이어그램을 나타내었다.

Latimer diagram of ruthenium for acidic conditions (pH 0) vs SHE.

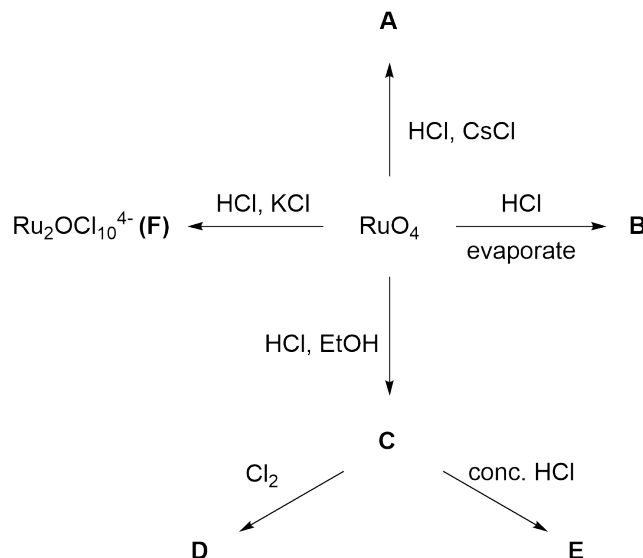
oxidation states



SHE(표준 수소 전극) 대비 산성 조건(pH=0)에서의 루테늄의 라티머 다이어그램.

5.1 빠져있는 전위 a)와 b)를 계산하라.

Ru는 잘 알려진 다양한 클로로-착화합물을 형성한다. 아래 그림 2는 $[\text{RuO}_4]$ 를 시작으로 이러한 클로로-착화합물 중 일부를 생성하는 반응을 나타낸다.



A에서 E까지의 모든 화합물들은 Cl, H₂O, 또는 O, 혹은 이들의 조합인 6개의 리간드를 가지고 있다. 또한 다양한 종들에 대한 다음 정보가 제공된다.

Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q5-2

KOR (Republic of Korea)

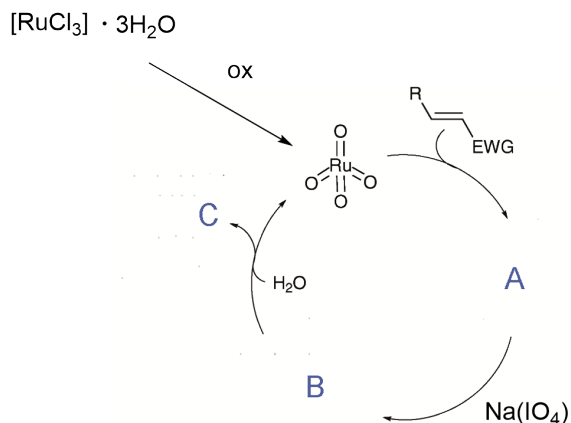
화학종	Ru의 산화 상태	착화합물의 전하	분자량(g/mol)
A	+VI	-2	540.69
B	+III		262.05
C	+III	-2	MM > 260
D	+IV	-2	
E	+III	-3	

5.2 화합물의 화학식을 써라.

5.3 F는 Ru-O-Ru 단위를 포함한다. F의 구조를 그려라.

5.4 $[\text{RuO}_4]$ 로부터 화합물 A를 형성하는 반응식을 써라.

핵 폐기물 관리 문제 이외에도 오늘날 루테늄은 촉매와 생무기 화학 분야에 매우 중요한 역할을 한다. 흥미로운 예 중 하나는 “섬광 다이하이드록시화 (flash dihydroxylation, 반응 시간이 매우 짧기 때문에)”라는 촉매 반응에 $[\text{RuCl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 적용한 예이다. 반응 메커니즘상으로 이 반응은 $[\text{OsO}_4]$ 를 사용한 매우 유명한 Sharpless 다이하이드록시화 반응과 유사하다. $[\text{RuCl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Na}(\text{IO}_4)$ 를 (재)산화제로 사용하여 다양한 알켄의 syn-다이하이드록실화 반응에 적용하였다. 이 반응의 일반적인 촉매 사이클을 아래 반응식으로 묘사하였다.

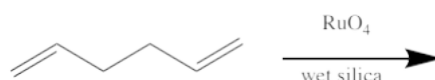


EWG = electron withdrawing group

5.5 촉매 사이클에 빠져있는 A, B 및 C의 루이스 구조를 그려라.

5.6 모든 금속 중심의 형식적인 산화 상태를 결정하라.

- 5.7 1,5 다이엔(1,5 diene)을 시작물질로 하여 설파트 비스하이드록실화(flash bishydroxylation) 반응을 통해 형성되는 생성물을 예측하라. 반응 중에 1 당량의 물이 방출된다는 사실에 주목하라.



- 5.8 동일한 합성조건에서 1,6 디엔(1,6 diene)을 대신 사용하는 경우 어떤 생성물이 생성되는가?

알켄의 염기성 수용액에 $K[MnO_4]$ 를 첨가하면 유사한 반응성(촉매가 아님)이 관찰될 수 있다. 그러나, 과망간산염은 높은 산화 전위를 가지며 과산화(over-oxidation) 및 산화 분해(oxidative cleavage) 반응이 일어날 수 있다. 표 1과 2에 pH 0과 pH 14인 수용액에서 Mn의 반쪽 반응을 나타내었다.

pH 0에서의 산화환원 반응	E_0 / V
$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1.18
$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	1.51
$MnO_2 + 4 H_3O^+ + e^- \rightarrow Mn^{3+} + 6 H_2O$	0.95
$H_3MnO_4 + H_3O^+ + e^- \rightarrow MnO_2 + 3H_2O$	2.90
$H_2MnO_4 + H_3O^+ + e^- \rightarrow H_3MnO_4 + H_2O$	1.28
$MnO_4^- + 2H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2MnO_4 + 3H_2O$	0.92

표 1

pH 14에서의 산화환원 반응	E_0 / V
$Mn(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Mn + 2OH^-$	-1.56
$Mn_2O_3 + 3H_2O + 2e^- \rightarrow 2Mn(OH)_2 + 2OH^-$	-0.25
$2MnO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3 + 2OH^-$	0.15
$MnO_4^{3-} + 2H_2O + e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0.97
$MnO_4^{2-} + e^- \rightarrow MnO_4^{3-}$	0.27
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{3-}$	0.56

표 2

- 5.9 표 1과 2의 자료를 기반으로 pH 0과 pH 14인 수용액(H_2O)에서의 망가니즈에 대한 프로스트 도표 (Frost diagram)를 그려라.

- 5.10 pH 0 또는 pH 14 중 어떤 pH에서 $[MnO_4]^-$ 가 더 낮은 환원 전위를 가지는가?

Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

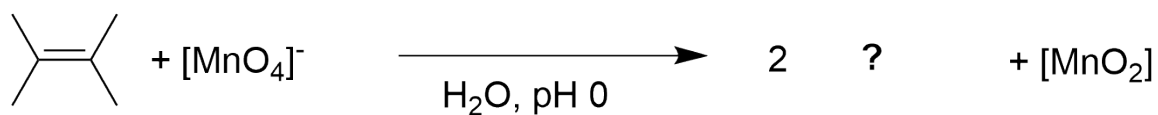
Q5-4

KOR (Republic of Korea)

5.11 Frost 도표에 근거하면 아래 제시된 종들이 안정적인가? 그렇지 않다면 pH 0 수용액(H₂O)에서의 예상되는 반응을 제시하라.

- a) H₃MnO₄
- b) Mn³⁺

알켄의 과산화(over-oxidation) 반응에 의해 케톤이 형성된다(아래의 예 참조).

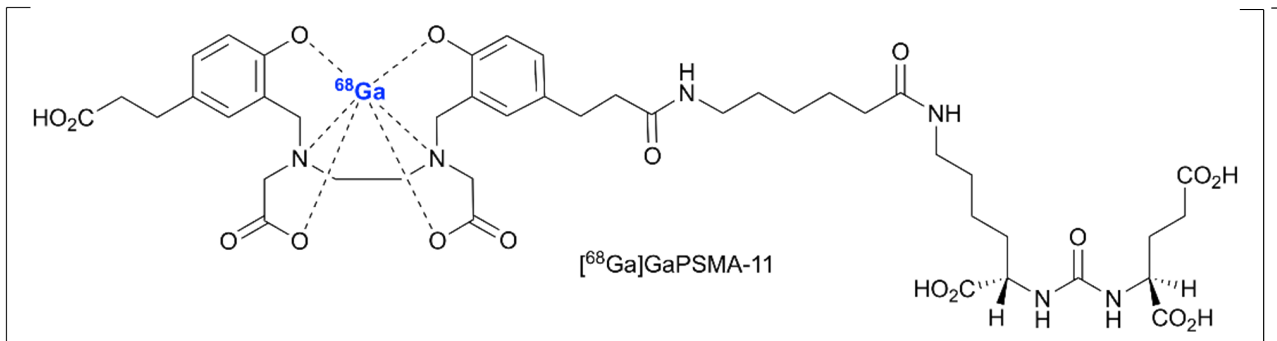


5.12 빠져있는 생성물의 루이스 구조를 그려라.

5.13 위 예에 대한 전체 산화환원 반응식을 나타내라.

방사능의 유용성

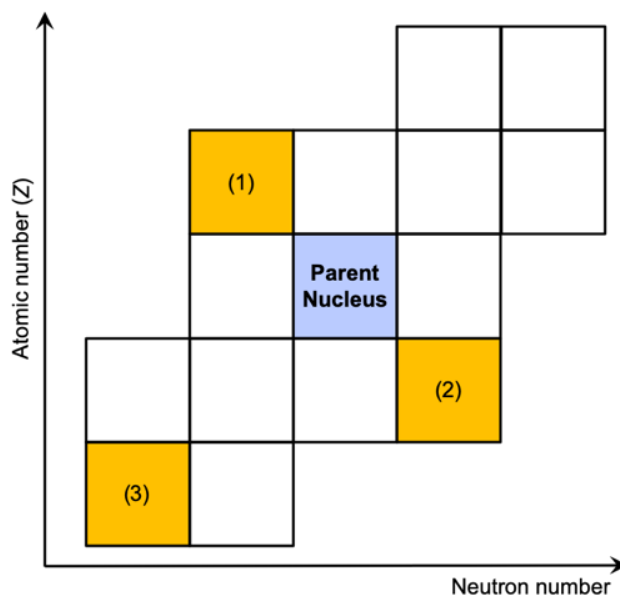
[⁶⁸Ga]GaPSMA-11은 전립선 암의 PET (PET = Positron Emission Tomography (양전자 단층촬영)) 이미징에 사용되는 방사성 표지 화합물이다 ($t_{1/2}({}^{68}\text{Ga}) = 67.7\text{분}$).



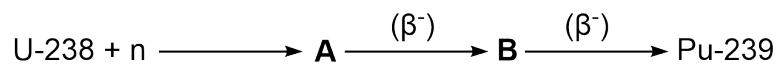
6.1 [⁶⁸Ga]GaPSMA-11을 포함하는 시료가 오전 10시에 100 MBq의 방사능이 측정되었다.

- a) 12:00에서의 방사능을 **계산하라**.
- b) 17:30에서의 방사능을 **계산하라**.
- c) 투여 후 환자의 PET 영상을 측정하는 데 필요한 최소 방사능이 15 MBq인 경우 방사성 의약품을 주입할 수 있는 최대 시간을 **계산하라**.
- d) ⁶⁸Ga의 비방사능(specific activity, GBq/g)을 **계산하라**.

6.2 아래 그림은 핵종을 나타낸 도표이다. 모 핵종(parent nucleus)으로부터 유래된 노란색 사각형 (1), (2) 및 (3)에 표시된 딸 핵종(daughter nuclides)을 형성하는 붕괴 모드(decay mode)를 각각 **밝혀라**.



원자력 발전소에서 핵연료는 터빈에 동력을 공급하기 위한 열을 생산하는 데 사용된다. 대부분의 핵연료에는 핵분열 반응과 연쇄 반응을 지속할 수 있는 무거운 핵분열성 악티늄족(actinide) 원소를 포함한다. 이와 관련된 세 가지 핵분열성 동위원소에는 우라늄-233, 우라늄-235 및 플루토늄-239이 있다. 플루토늄 동위원소 239는 ^{238}U 가 풍부한 동위원소 혼합물을 핵연료로 사용하는 발전소에서 중성자 포획 과정으로 필연적으로 생성된다.



6.3 동위 원소 A와 B가 각각 무엇인지 써라.

U-235 기반 핵연료는 복잡한 농축 과정이 필요하다. 반면에 U-238은 천연에 존재하는 안정한 원소를 원자로에서 중성자 포획 반응시켜 생산할 수 있다. 생산은 Pu-239 생산과 유사한 반응 경로를 따른다.

6.4 U-238을 생산하기 위해 원자로에 어떤 천연의 안정한 원소가 첨가되어야 하는지 서술하라. U-238 생산의 일부인 모든 핵 반응과 붕괴 과정을 나타내라.

지질연대측정(Geochronology)은 암석 차체의 특징을 이용하여 암석, 화석, 퇴적물의 연대를 측정하는 과학이다. Rb-Sr 및 Sm-Nd 계와 같은 방사성 동위원소를 이용하여 절대 지질연대측정(absolute geochronology)이 가능하다. 이와 같은 “시각측정(chronometer)” 계에서 딸 핵종의 양은 모 핵종의 양과 시간의 함수로 다음과 같이 주어진다.

$$N_D = N_M \cdot (e^{\lambda t} - 1) \quad (1)$$

또한 방사성 붕괴 법칙(law of radioactive decay)에서도 유도할 수 있다.

6.5 위로부터 식 (1)을 유도하라.

흥미로운 시각측정 계 중 하나는 K-40 붕괴 과정을 기반으로 한다. 또한 K-40(천연 부존량 0.012%)은 방사성 연대 측정 에 유리한 반감기(1.25×10^9 년)를 가지며, 이는 지구 나이의 1/4에 해당한다. K-40은 양성자와 중성자 수가 모두 홀수인 핵종으로 특별한 붕괴 특성을 보인다. K-40은 β^- 붕괴(89.14%, $\lambda_\beta = 4.962 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ (=연간))에 의해 Ca-40(붕괴 에너지 1.32 MeV)으로 붕괴하고 전자 포획(0.2%)에 의해 Ar-40(바닥 상태, 붕괴 에너지 1.51 MeV)으로 붕괴한다. 또한, 전자 포획은 들뜬 상태(10.66%, 붕괴 에너지 0.05 MeV)의 Ar-40을 형성한다. γ -방출(γ -에너지 1.461 MeV) 과정에 의해 들뜬 상태의 Ar-40이 바닥 상태로 안정화된다. 전체 전자 포획 과정의 붕괴 상수는 $\lambda_e = 0.581 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ 로 측정되었다.

6.6 K-40의 일반적인 붕괴 과정을 그려라.

암석에서 Ar의 동위원소 조성은 일정하지 않고 K 함량, 암석의 연령 및 열 이력(thermal history)의 함수로 나타난다. 시간 $t = 0$ (마그마(magmatic) 또는 변성 시대(metamorphic age))인 시료에 Ar-40이 포함되어 있지 않고, $t = 0$ 에서 현재까지 시료는 외부에서 K와 Ar이 첨가되지 않은 폐쇄 시스템이었으며, K-40/Ar-40으로부터 암석의 나이를 나타낼 수 있다.

1 kg의 화산암을 분석한 결과 총 포타슘 함량은 0.14 kg이었다. Ar-40의 양은 7.638×10^{-4} mg으로 측정되었다.

6.7 K-40의 일반적인 붕괴 방식을 기반으로 이 시료의 연대를 추정하라.

중금속의 해독

2,3-다이머캡토숙신 산(2,3-dimercaptosuccinic acid, DMSA)은 납(Pb), 수은(Hg) 및 비소(As)와 같은 금속에 중독 되었을 때 사용하는 약물이며 화학식은 HO₂CCH(SH)CH(SH)CO₂H이다. 약물의 작용 기전은 킬레이트제로도 알려진 이 약물이 금속 이온과 강력하게 결합하여 수용성의 1:1 착화합물을 형성한 후 비뇨기계를 통해 배출되는 킬레이트화 반응을 기반으로 한다.

다이카르복실아세틸렌(Dicarboxylicacetylene) **A**는 티오아세트 산(thioacetic acid)과 반응하여 화합물 **B**를 거쳐 생성물 DMSA를 생성한다.



7.1 모든 화합물의 구조와 시약 **X**를 사용하여 반응 순서에 따라 정확히 **제시하라**.

7.2 DMSA는 몇 가지 입체이성질체를 가지고 있다. 이것들을 모두 **그리고**, 각각에 숫자를 부여하여 구분하고, 각각의 카이랄 중심의 절대 배열(absolute configuration)을 **나타내라**. 가능한 이성질체 중에 거울상 이성질체가 존재하는가? 존재한다면 **표시하라**.

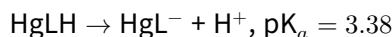
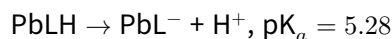
7.3 약물로 활성을 나타내는 물질은 단 하나의 이성질체이다. 이 이성질체는 편광계 측정 결과 0의 회전각을 나타낸다. 의약품으로 활성을 나타내는 이성질체를 **제시하라**.

7.4 DMSA는 4양성자 산(tetraprotic acid)이다. 산 해리 상수는 다음과 같습니다.

- pK_{a_1} : 2.71
- pK_{a_2} : 3.48
- $pK_{a,SH1}$: 9.65
- $pK_{a_1,SH2}$: 12.05

배위하지 않은 0.1 mol/L DMSA 용액의 pH를 **계산하라** (물의 자체 양성자 이전 반응(autoprotolysis)은 무시할 수 있다).

Pb²⁺와 Hg²⁺에 결합된 모노-O-메틸(mono-O-methyl) DMSA 킬레이트의 비배위 기(uncoordinated group)의 산 해리 상수는 다음과 같다.



HgLH의 IR 스펙트럼은 양성자화된 카복실산기(carboxylic group) 형태를 나타내었고, PbLH의 IR 스펙트럼은 양성자가 해리된 카복실산염기(carboxylate group)가 존재함을 나타내었다.

7.5 Pb와 Hg 착화합물의 구조를 각각 **그려라**.

7.6 pK_a 값이 다른 이유를 **설명하라**.

어떤 사람이 혈액 검사에서 85 $\mu\text{g}/\text{dL}$ 의 혈중 납 수치(blood lead level, BLL)가 측정되었을 때 납 중독으로 진단되었다.

Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q7-2

KOR (Republic of Korea)

이 환자는 정맥 투여로 DMSA 치료를 받았고 투여된 용량은 5 mg/kg에 해당하였다. 환자의 평균 체중은 75 kg이고 총 혈액량은 5 L라고 가정하라.

7.7 DMSA의 평형 농도가 투여된 용량의 99.5%라고 가정하고 평형에 도달한 후 유리 Pb 농도(free Pb concentration)를 결정하라 ($t = 0$).

이어서 환자의 몸속에서 Pb(DMSA) 착화합물이 줄어드는 것을 6시간에 걸쳐 모니터링하였다. 결과는 아래 표에 나와 있습니다.

t / min	0	60	120	180	240	300	360
c / $\mu\text{mol/L}$	task 7에서 얻은 c	1.66	1.34	1.08	0.87	0.70	0.56

(값들을 간단히 표시하였다)

7.8 $t_{1/2}$ 와 k 를 계산하라.

7.9 한계값 90 $\mu\text{g/L}$ 에 도달할 때까지 걸리는 시간을 계산하라.

DMSA 착화합물과 이 리간드에 결합한 또 다른 독성 금속 이온인 Cd^{2+} 의 상호 작용을 연구하기 위해 다음 실험을 수행하였다.

0.1 mmol DMSA-Pb가 용해된 중성인 1 L 물에 0.05 mmol의 Cd(II) 염을 첨가하였다. 부피가 변하지 않고 산/염기 반응이 일어나지 않는다고 가정하라.

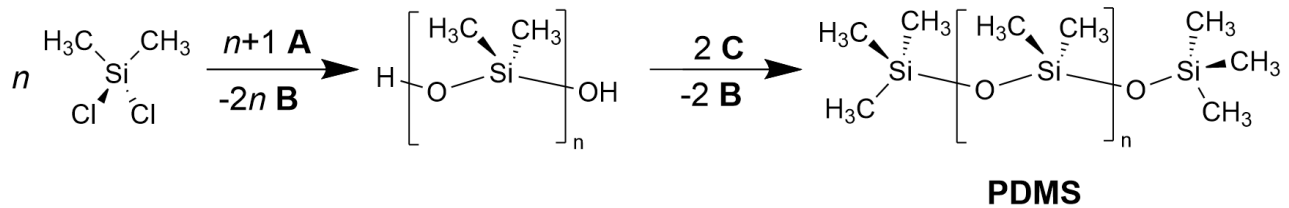
7.10 반응식을 쓰고 평형을 식으로 나타내라.

7.11 평형 상수를 계산하라. 이때, DMSA-Pb의 안정도 상수(stability constant)는 $K_1 = 10^{17.6} \text{ M}^{-1}$ 이고, DMSA-Cd는 $K_2 = 10^{16.5} \text{ M}^{-1}$ 이다.

7.12 네 가지 화학종 각각의 평형 농도를 계산하라.

진공 자외선을 이용한 PDMS 개조

PDMS (Poly(dimethylsiloxane)) 내열 타일로도 사용되는 투명 고분자이다. 산업적으로 dichlorodimethylsilane을 시작물질로 사용하여 PDMS를 합성한다. 산소 존재하에서 진공자외선 (vacuum-UV, VUV)를 쬐어주면 PDMS 코팅은 실리콘처럼 단단하면서 투명한 코팅이 된다. 전구체 고분자는 반응성 실라놀(silanol) 말단기를 가지고 있다.



8.1 A-C의 구조를 그려라.

8.2 다음 과정을 낮은 에너지부터 높은 에너지 순으로 번호(1부터 5까지) 매김하시오.

과정	번호
x-선 빛 흡수	
γ -선 흡수	
적외선 흡수	
분자 사이의 전자 전달	
분자의 이온화	

실리콘 유사 코팅으로 개조하기 위해, For modification to a SiO₂-like layer, PDMS에 172 nm의 자외선을 쬐어 주었다. 결합에너지는 444 kJ/mol이다.

8.3 위의 자외선 광자 1개는 Si-O 결합 1개를 끊는데 충분한지 계산하시오.

마이크론 두께의 PDMS에 대한 진공자외선(VUV)에 대한 흡광도를 평가하였다. 1 μm 두께의 PDMS에 대한 172 nm VUV의 흡광도는 3.5이다.

8.4 흡광도 $A = \ln(I_0/I_s)$ 를 이용하여, 172 nm VUV에 대해 99%의 빛이 흡수되는 PDMS 박막의 두께를 계산하시오.

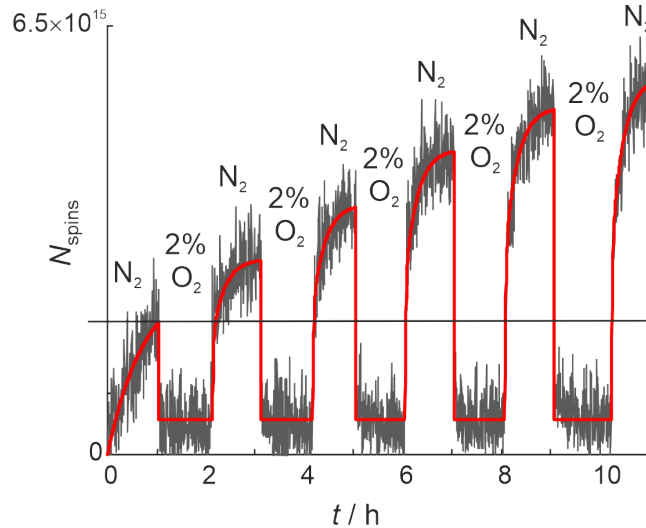


그림 1: PDMS에 VUV를 조사할 때, 시간에 따른 발생한 전자 스핀 수, N_{spins} 의 변화. 흘러 보내준 기체의 조성은 주기적으로 순수 질소와 2% 산소가 포함된 질소로 교체되었다. 빨간색 선은 라디칼이 생성 및 소멸 동역학을 보여주고 있다.

전자 상자성 분광학 (electron paramagnetic resonance, EPR)을 이용하여 산소가 없는 조건에서 2mm 두께에 VUV를 조사해 주면 $\cdot\text{CH}_2\text{Si}\equiv$ 와 $\cdot\text{Si}\equiv$ 형태의 라디칼이 8:1 비로 생성됨을 알 수 있다. 각 라디칼은 1개의 전자 스핀을 가지고 있다. **그림 1**은 VUV를 쬐어주면서 EPR 실험을 통해 발생한 스핀 수를 측정한 결과이다. 주기적으로 기체 조성을 순수한 질소와 2% 산소를 포함한 질소로 바꿔주면서 흘러주었다.

- 8.5** 298K에서 두 종류 라디칼 사이에 평형이 존재한다고 가정하자. Gibbs 자유에너지 차이, $\Delta G = G(\cdot\text{Si}\equiv) - G(\cdot\text{CH}_2\text{Si}\equiv)$ 를 계산하시오.

NMR과 같은 규칙에 따라 EPR 스펙트럼은 핵스핀에 의해 초미세 다중선(hyperfine multiplets)으로 분리된다.

- 8.6** $\cdot\text{CH}_2\text{Si}\equiv$ 라디칼의 초미세 다중선(hyperfine multiplets)의 라인 수를 구하시오.

- 8.7** **그림 1**에 나타난 현상을 설명하기 위한 것으로 옳은 것을 모두 고르시오.
- 산화 반응은 흡광계수를 감소시킨다. 따라서, 순수한 질소가 있을 때 더 많은 빛이 시료를 통과하고 더 많은 라디칼이 생성된다.
 - 전체 실험 동안 라디칼은 같은 속도로 생성되지만, 산소가 존재할 때는 신호를 관찰할 수 없다.
 - 산화 반응은 라디칼을 형성하는데 취약한 변형된 고분자 부위를 만든다.
 - 2% 산소하에서 생성된 라디칼 일부는 안정적이다.

이 실험에서 빛의 평균 침투 깊이가 $0.26 \mu\text{m}$ 이고 빛이 조사된 면적이 1.5 cm^2 이다. PDMS의 밀도는 0.95 g/cm^3 이다. 처음 1시간 동안 빛을 조사한 단계에서 생성된 라디칼의 수는 2×10^{15} 이다.

- 8.8** 말단기 효과를 무시하고 $\cdot\text{CH}_2\text{Si}\equiv$ 라디칼로 변환된 PDMS 단위체의 비율을 계산하시오.

순수한 질소 하에서 1시간 동안 빛을 조사할 때, EPR 신호 증가 동역학의 1차속도 상수는 0.48 h^{-1} 이다.

- 8.9** 순수한 질소 하에서 매우 긴 시간 동안 빛을 조사할 때 발생한 라디칼의 수를 계산하시오.

Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q8-3

KOR (Republic of Korea)

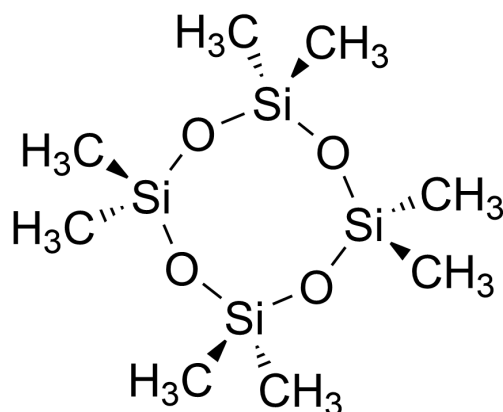
다음 단계로 순수한 질소하에서 1시간 동안 50%의 스피는 A 위치에서 48 h^{-1} 의 1차 속도상수로 생성되었고, 50%의 스피는 B 위치에서 4 h^{-1} 의 1차 속도상수로 생성되었다.

8.10 VUV는 지속적으로 조사하면서 2%의 산소가 포함된 질소를 흘려주다가 15분 동안 순수한 질소를 바꿔 흘려준 뒤, A-위치와 B-위치의 라디칼 비를 계산하시오.

이 연구에서 화합물을 원소분석과 NMR 스펙트럼을 분석하였다. 원소분석 결과 40.6% C, 35.6% Si, 10.2% H, 나머지는 O이다. ^1H 스펙트럼은 2개의 singlets이 각각 0.087과 0.022 ppm에서 관찰되었고 면적비는 1000:334이다. ^{13}C NMR과 ^{27}Si NMR 스펙트럼에서 모두 2개의 singlets이 관찰되었다.

8.11 이 화합물의 구조를 그리시오.

대칭인 고리형 실록세인 올리고머 (siloxane oligomers)가 있다. $n = 4$ 인 올리고머의 구조는 다음 그림과 같다. $n = 4-8$ 인 올리고머를 분석하고자 한다.

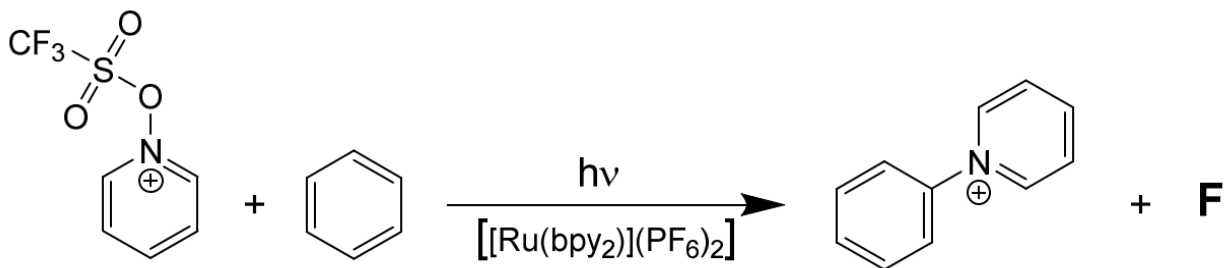


8.12 개별 올리고머의 스펙트럼을 미리 알 수 없을 때, n 이 다른 올리고머를 구별하기 위해 사용할 수 있는 분석법을 고르시오.

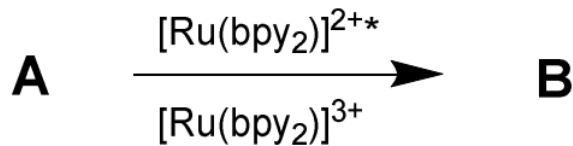
- IR
- ^1H NMR
- ^{27}Si NMR
- 분자량 결정
- 원소 분석

들뜬 아렌 (Arenes)

가시광선으로 들뜬 상태로 된 후, Ru(II) 착물에서 전자받개(acceptor)로 전자가 전달되게 된다. 그 결과 전자받개에 의해 라디칼이 생성되고 Ru(III) 착물로 산화된다. 이 후 Ru(III) 착물이 환원되면서 촉매 사이클을 끝나게 된다. 이 광촉매와 N-기능화된 피리디늄(pyridinium)을 전자받개로 사용하여 아렌의 피리딘화 반응을 시킬 수 있다.



초기 단계에서 전자는 유도체 분자 중 하나로 전달된다. In the initial step, an electron is transferred to one of the educt molecules.



9.1 A와 B의 구조를 그리시오.

두 번째 단계에서 B 결합이 깨지면서, 양이온 라디칼 C와 중간 생성물 D가 생성된다.

9.2 C와 D의 구조를 그리시오.

세 번째 단계에서 양이온 라디칼 C는 아렌(arene)을 공격하면서 E가 생성된다.

9.3 E의 구조를 그리시오.

중간 생성물 D와 E는 Ru(III) 착물을 환원시킨다. 이 단계에서 화합물 F가 생성된다.

9.4 F의 구조를 그리시오.

Preparatory Problems (Theory)

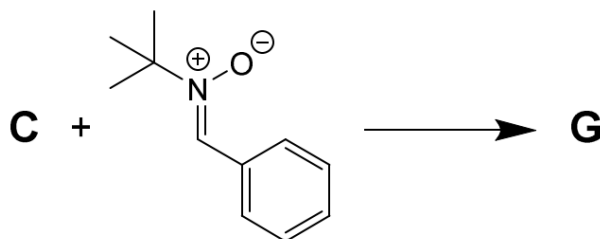


55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q9-2

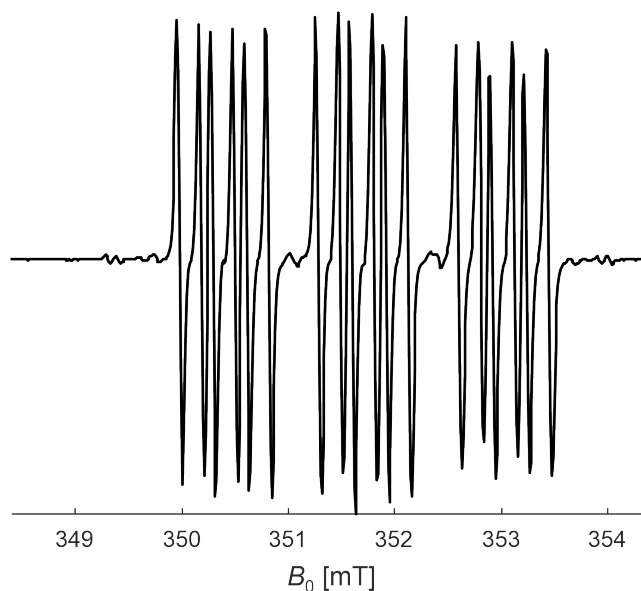
KOR (Republic of Korea)

이 메카니즘은 페닐 N-t-부틸 나이트론 (phenyl N-t-butyl nitron)을 이용하여 탄소의 스핀을 트랩핑한 뒤, 트랩된 양이온 라디칼 G를 EPR (electron paramagnetic resonance) 분광법을 이용하여 규명되었다.



9.5 G의 구조를 그리시오.

EPR 스펙트럼은 NMR 스펙트럼과 동일한 규칙에 따라 핵 스핀에 의해 초미세 다중선으로 분할된다. G에서 ^1H (스핀 $\frac{1}{2}$ 은 다중선 2 또는 d에 해당)외에 ^{14}N (스핀 1은 다중선 3 또는 t에 해당)은 높은 높은 동위원소비를 가지는 유일한 자기 핵이다. 그림 1은 자기장 세기 B_0 의 함수로 EPR 스펙트럼을 보여주고 있다. EPR 선은 흡수선의 미분형으로 각 선은 양과 음의 피크를 나타낸다.



9.6 분해된 초미세 구조에 기여하는 ^1H 와 ^{14}N 원자핵의 수를 계산하시오.

Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q9-3

KOR (Republic of Korea)

완전한 촉매 주기를 완성하기 위해 결합에너지가 469 kJ/mol인 벤젠의 C-H 결합을 끊을 수 있어야 한다. 광촉매는 439 nm 파장을 이용하여 들뜬 상태가 된다.

9.7 설명이 옳은 문장을 모두 고르시오.

- 광자에너지 만으로도 C-H 결합을 끊기에 충분하다.
- C-H 결합을 끊기 위한 에너지는 촉매로부터 공급된다.
- 동일 반응 단계에서 C-H 결합을 끊기 위한 에너지는 결합 생성과 별도로 논의될 수 없다.
- C-H 결합을 끊기 위한 에너지는 용매를 가열하여 공급되어야 한다.

가시광선은 전자기파의 일종이다.

9.8 다음 전자기파를 파장이 증가하는 순으로 분류하시오.

Microwave, green light, IR, red light, UV

들뜬 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 착물은 $\text{Fe}^{0/+}$ 대비 -1.2 V의 환원전위를 갖는 반면에 pyridinium 시약은 $\text{Fe}^{0/+}$ 대비 -0.3 V의 환원전위를 갖는다.

9.9 298 K에서 전자 이동에 대한 평형상수를 계산하시오.

pyridinium 시약이 없을 경우, 인광을 방출하면서 바닥 상태로 내려오기 전 들뜬 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 착물의 수명은 8.55×10^{-7} s 이다. 시약의 농도가 5 mM일 때, 인광의 세기는 시약이 없을 때 대비 반으로 줄어든다.

9.10 시약에 의한 들뜬상태의 산화적 소광(quenching) 반응의 속도 상수를 구하시오.

이 같은 맥락에서 화합물 **H**을 합성하고 분석하였다. 분자량은 161.2 g/mol이고 원소분석 결과 함량은 81.9% C, 8.7% N, 그리고 나머지는 H이다. ^1H NMR 스펙트럼 분석 결과는 다음과 같다.

7.43-7.19 ppm (m, 2H, 신호 a), 6.97 ppm (tt, 2H, 신호 b), 6.90-6.71 ppm (m, 1H, 신호 c), 3.74-2.91 ppm (m, 4H, 신호 d), 1.87-1.67 ppm (m, 4H, 신호 e), 1.66-1.44 ppm (m, 2H, 신호 f).

9.11 화합물 H의 구조를 그리고 각 양성자를 NMR 신호 결과에 할당하시오.

전자 전달 촉매를 이용하여 양이온 이성질체 **I**, **J**, **K**를 합성, 분리, 분석하였다. 세 가지 화합물 모두 C, H, N만 포함하고 있으며, ESI-MS 분석 결과 $m/z=212.1434$ 이다. 분리한 화합물의 유기 상대이온을 포함한 원소분석 결과 분자식은 $\text{C}_a\text{H}_b\text{F}_c\text{N}_d\text{O}_e\text{S}_f$ 이고, 원소 함량은 C (53.18%), H (5.02%), F (15.77%), N (3.88%)이다.

9.12 분석 결과를 이용하여 상대 이온의 화학식을 쓰시오.

Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q9-4

KOR (Republic of Korea)

다음은 양이온 I-J 를 포함한 다양한 염의 NMR 신호를 보여주고 있다.

I: ¹³C NMR δ 155.4, 147.6, 145.7, 143.9, 131.1, 129.6, 129.3, 122.8, 122.5 (counter ion), 118.3, 36.0, 31.3.

δ	다중성	적분
9.00 – 8.94	m	2H
8.69	tt, J = 7.9, 1.3 Hz	1H
8.24 – 8.16	m	2H
7.79	ddd, J = 8.0, 1.8, 1.0 Hz	1H
7.73	t, J = 2.1 Hz	1H
7.64	t, J = 8.0 Hz	1H
7.53	ddd, J = 8.1, 2.4, 1.0 Hz	1H
1.39	s	9H

J: ¹³C NMR δ 148.7, 147.9, 145.0, 141.9, 132.8, 130.9, 129.2, 129.2, 129.0, 128.6 (counter ion), 36.9, 32.0.

δ	다중성	적분
8.95 – 8.86	m	2H
8.74	tt, J = 7.9, 1.4 Hz	1H
8.24 – 8.15	m	2H
7.83	dd, J = 8.3, 1.4 Hz	1H
7.67	ddd, J = 8.2, 7.3, 1.5 Hz	1H
7.47	ddd, J = 7.9, 7.3, 1.4 Hz	1H
7.31	dd, J = 7.9, 1.5 Hz	1H
1.12	s	9H

K: ¹³C NMR δ 156.2, 147.5, 145.5, 141.5, 129.4, 128.5, 124.9, 122.1 (counter ion: d, J = 320.9 Hz), 35.8, 31.3.

δ	다중성	적분
8.99 – 8.89	m	2H
8.68	tt, J = 7.9, 1.3 Hz	1H
8.20	dd, J = 7.9, 6.6 Hz	2H
7.80 – 7.74	m	2H
7.71 – 7.62	m	2H
1.39	s	9H

9.13 I, J, K의 구조를 그리시오.

Preparatory Problems (Theory)



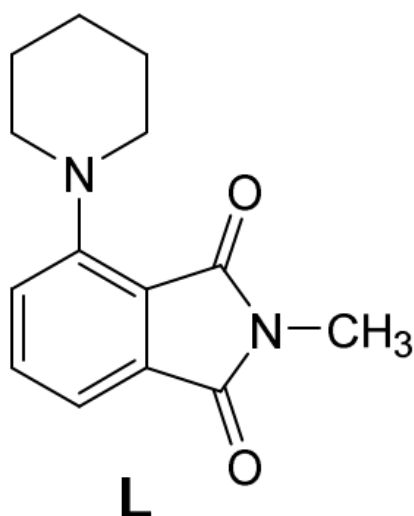
55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q9-5

KOR (Republic of Korea)

9.14 화합물 I에서 분리된 스핀 시스템의 수를 쓰시오.

화합물 L은 피리딘화 아렌의 수소화 반응을 통해 얻을 수 있다.



9.15 화합물 L의 ^1H 와 ^{13}C NMR 스펙트럼에서 신호의 수와 다중성을 쓰시오.

플루오르화 주족 화합물

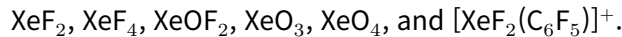
셀레늄은 인간에게 필수적인 원소이다. 화학적 성질은 황이나 텔루륨과 유사하며, 비소와도 일부 유사하다. 원소 조성이 CFNOSe인 화합물 **A**를 상상해 보라.

- 10.1** 다음을 고려하여 **A**에 대한 완전한 루이스 구조를 그려라. a) 셀레늄 원자가 나머지 4개 원자 중 3개와 결합되어 있고, b) 이 화합물에서 N과 O가 가능한 가장 낮은 산화수를 나타내며, c) 이 화합물에는 단 두개의 다중 결합이 존재하고 d) 형식 전하는 없다.

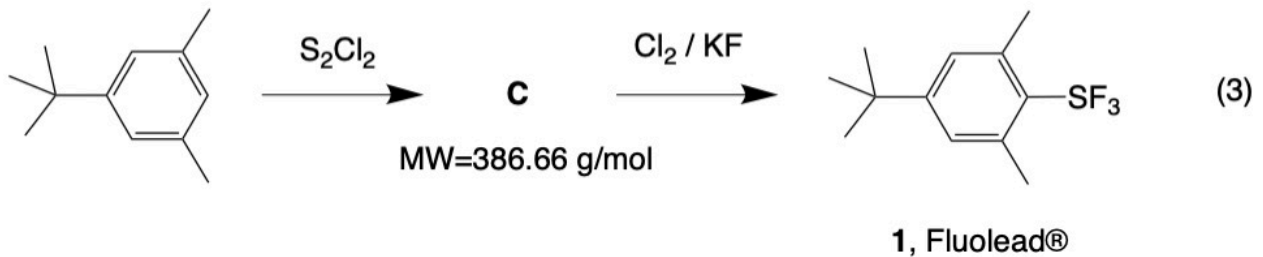
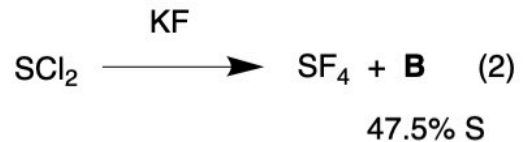
- 10.2** 이 분자에서 가장 작은 원자간 각도 $\alpha(X-Se-Y)$ 를 선택하라.

1962년 N. Bartlett이 $Xe[PtF_6]$ 를 최초로 발견한 이후 오늘날까지 다양한 비활성 기체 화합물들이 알려졌다 따라서 Xe는 전기음성도가 큰 원소인 F나 O뿐만 아니라 C와 같이 전기음성도가 낮은 원소와도 결합을 형성할 수 있다.

- 10.3** 아래 Xe 화학종들의 루이스 구조를 그리고 기하구조를 밝혀라.



친핵성(nucleophilic) 플루오르화제 몇 가지가 알려져 있다. SF_4 는 KF의 존재 하에 SCl_2 가 Cl_2 와 반응하여 제조될 수 있는 반응성이 매우 높은 독성 기체 화합물이다 (아래 반응(1) 참조). 그러나 Cl_2 가 없는 상태에서 SCl_2 가 KF와 반응할 때도 형성되며, 이 경우 화합물 **B**가 부산물로 형성된다 (반응(2) 참조). 결정성 물질인 Fluolead (**1**)는 반응성이 매우 높은 SF_4 의 순화된 형태이며 반응(3)에서와 같이 2단계 반응을 거쳐 합성할 수 있다.



- 10.4** **B**의 황 함량이 47.5%이고 **C**의 분자량이 386.66 g/mol이라는 사실을 바탕으로 반응 (1)-(3)에 대한 균형잡힌 반응식과 중간체 **B**와 **C**의 구조를 나타내라.

- 10.5** 반응(2)에 대해 가장 적절히 설명한 것을 선택하라.
- SCl_2 의 산화
 - 친핵성 치환 반응(Nucleophilic substitution reaction)
 - 불균등화 반응(Disproportionation)
 - 염소의 환원

Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q10-2

KOR (Republic of Korea)

10.6 화합물 **B**의 두 가지 가능한 루이스 구조를 그려라.

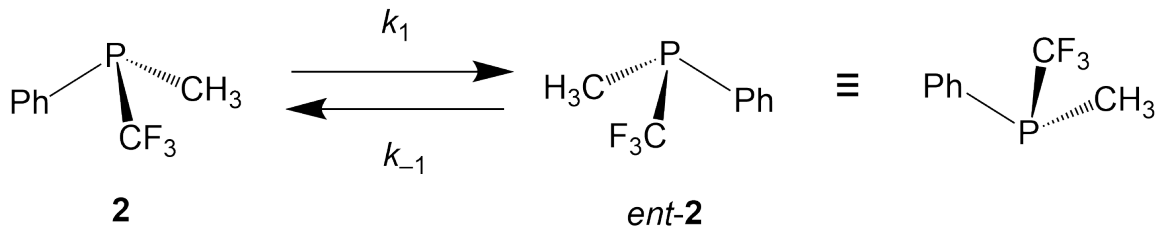
10.7 SF_4 와 Fluolead **1**의 구조를 그려라. 아릴 치환체를 약어로 Ar로 표현하라. 원자가-껍질 전자-쌍 도메인의 배열을 고려하여 이들의 기하구조를 밝혀라.

Fluolead는 알코올, 케톤 또는 카르복실 산과 같은 산소가 포함된 다양한 작용기와 반응하여 산소 원자를 불소 원자로 대체한다. 따라서, 벤질 알코올($PhCH_2OH$)의 반응은 데옥시플루오르화(deoxyfluorination) 반응에서의 일차 알킬 플루오르화물에 상응하는 생성물을 생성한다.

10.8 $PhCH_2OH$ 의 SF_4 및 Fluolead(**1**)의 두 반응을 각각 화학식으로 나타내라. 이러한 반응은 HF가 유리하고 반응하기 때문에 일반적으로 유리 초자에서 반응이 수행되지 않는다. $PhCH_2OH$ 와 SF_4 는 1:1 화학양론으로 반응한다. 두 반응에서 황을 포함한 생성물의 구조를 각각 그려라.

역동적인 인 및 비소 화합물

PhP(CH₃)CF₃ (**2**)와 같은 화합물은 카이랄성이다. 하나의 거울상 이성질체에서 다른 거울상 이성질체로 바뀌는 과정의 활성화 에너지 장벽을 반전 장벽(inversion barrier) 또는 거울상 이성질화 장벽(enantiomerization barrier)이라고 부르고, ΔG_{en}^\ddagger 로 표시한다. 기체 상태에서 이 화합물의 $\Delta G_{en}^\ddagger = 37.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이다.



k_1 과 k_{-1} 는 1차 반응 속도론을 따르는 속도 상수이고, 다음과 같이 정의된다:

$$k_1 = k_{-1} = k_{en}$$

라셈화(racemization) 반응 속도 상수 k_{rac} 는 다음과 같다:

$$k_{rac} = k_1 + k_{-1} = 2k_{en}$$

11.1 화합물 **2**와 그 거울상 이성질체인 ent-**2**의 절대 배열을 결정하여라.

11.2 아이링(Eyring) 방정식을 이용하여 $T = 100^\circ\text{C}$ 에서 k_{en} 을 계산하여라.

$$\Delta G_{en}^\ddagger = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{k_B \cdot T}{k_{en} \cdot h} \right)$$

여기서 k_B 는 볼츠만 상수이다.

11.3 100°C 에서 화합물 **2**의 라셈화 과정의 반감기($t_{1/2}$)를 구하여라.

11.4 거울상 이성질체적으로 순수한 화합물 **2**가 있다고 가정하자. 이 샘플이 100°C 에서 기체 상태로 보관되었을 때, 90%ee의 거울상 이성질체 과량을 가질때까지 얼마나 걸릴지 계산하여라. 적분 속도 법칙의 일반적인 식을 사용하여라:

$$\ln \frac{[A]_t - [A]_\infty}{[A]_0 - [A]_\infty} = -2 \cdot k_{en} \cdot t$$

여기서 $[A]$ 는 시각 $t, 0, \infty$ 에서의 두 거울상 이성질체 중 하나의 농도 (**2** 또는 ent-**2**)를 의미하고, 각 시각은 아래첨자로 표시되었다.

친피성(Apicophilicity)는 전기음성 치환체가 보통 삼각 쌍뿔 구조에서 꼭대기 위치를 강하게 선호하는 것을 말한다. 이러한 이성질체 구조가 아닌 이성질체 구조를 반친피성(anti-apicophilic)이라고 부른다.

Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q11-2

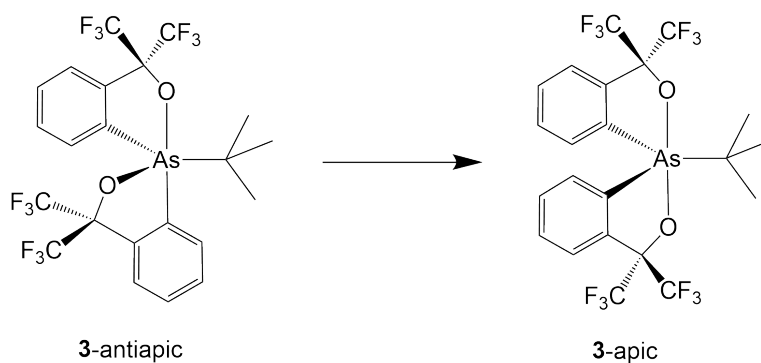
KOR (Republic of Korea)

11.5 HPF_4 의 두 가지 가능한 이성질체 구조를 그리고, 주 이성질체를 표시하여라.

11.6 위 화합물들의 ^{19}F NMR 신호가 몇 개일지 기술하여라.

11.7 주 이성질체로부터 부 이성질체가 생성이 되어 두 가지 이성질체가 평형을 이루는 것을 가정하자. 계산된 ΔG° 는 $4.24 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 이다. 이러한 이성질화 반응에서 표준 조건에서의 평형 상수를 계산하여라.

아래와 같이 arsorane의 반친피성 이성질체 (**3-antiapic**)은 안정하지 않지만 역학적 생성물로 형성된다. stereomutation이라고도 불리는 더 안정한 이성질체(**3-apic**)로 바뀌는 열이성질화 과정의 속도 상수는 333 K와 363 K에서 각각 $1.78 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 와 $5.47 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 로 측정되었다.



11.8 이 과정의 활성화 에너지 E_a 를 구하여라. (아레니우스 식을 사용하여라).

11.9 다음의 선택지 중 화합물 **3-antiapic**과 **3-apic** 사이의 입체 화학적 관계를 가장 잘 표현 한 것을 선택하여라.

- 거울상 이성질체
- 회전 이성질체
- 부분 입체 이성질체
- 시스-트랜스 이성질체
- 형태 이성질체

곡선에서 직선으로

1847년에 스위스에서 첫 기차가 취리히(Zurich)에서 바덴(Baden)으로 16km를 운행했다. 처음으로 건설된 철도는 강철의 온도 팽창으로 인한 열 스트레스 때문에 굽을 수 있었다. 그리고 이렇게 변형된 철도를 초기의 선형 형태로 되돌리는 것은 불가능했다. 이 문제를 방지하기 위해 후에 몇 가지 공학적 해결책이 개발되었다.



수학에서는 극도로 곡선인 그래프도 때로는 선형 형태로 나타낼 수 있기 때문에 이는 문제가 되지 않는다. 선형 그래프는 두 점만으로도 유일하게 정의될 수 있기 때문에, 수학적 선형화는 STEM 분야에서 대규모 데이터를 분석하는 데 유용하다. 선형화를 통해 복잡한 방정식에서도 간단한 관계를 찾을 수 있다.

A. 이상 기체 법칙

12.1 압력 (P) 과 부피 (V) 함수로 이루어진 변수를 이용하여, 일정 온도에서 이상 기체 법칙을 선형화된 방정식으로 나타내어라.

12.2 이 경우, 기울기와 x - 및 y -절편을 구하여라. 온도가 오르면 이 그래프가 어느 방향으로 이동할지 서술하여라.

12.3 높은 압력에서 실험 결과가 선형 그래프에서 벗어나는 이유를 설명하여라.

B. 평형 상수

12.4 평형 상수의 온도에 대한 함수 $K = f(T)$ 를 선형 그래프로 얻기 위해서 어떤 축을 사용해야 하는지 서술하여라.

12.5 선형 그래프에 대해 유사한 축 집합을 사용하는 방정식을 선택하여라. 그리고, 선택한 모든 방정식에 대해 기울기를 계산하는 식을 제시하여라:

- 1차 반응 속도식;
- 0차 반응 속도식;
- 액체-기체 상평형에 대한 Clausius–Clapeyron 식;
- 고체-액체 상평형에 대한 Clapeyron 식;
- 네른스트(Nernst) 방정식 (농도 중 하나에 대한 함수로서의 전극전위);
- 아레니우스(Arrhenius) 방정식.

Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q12-2

KOR (Republic of Korea)

12.6 평형 상수의 압력에 대한 함수, $K = f(P)$ 가 선형 그래프 되기 위해서 어떤 축을 사용해야 하는지 정의하여라. 이 경우 기울기가 무엇인지 기술하여라.

C. 수학적 함수의 예

또 다른 흥미로운 함수 $y = \frac{a \cdot x}{b+x}$ 를 살펴 보자. 이 함수에는 세 가지 서로 다른 선형화 기법을 적용할 수 있다. 첫 번째 선형화 기법을 통해 기울기가 $1/a$ 이 되고, 두 번째 선형화 기법을 통해 수평 절편이 $-1/b$ 이 되며, 세 번째 선형화 기법을 통해 수직 절편이 a 가 된다. (아래 테이블 참조).

No.	선형 방정식	기울기	수평 절편 (x 절편)	수직 절편 (y 절편)
1		$1/a$		
2			$-1/b$	
3				a

12.7 이 표를 완성하여라.

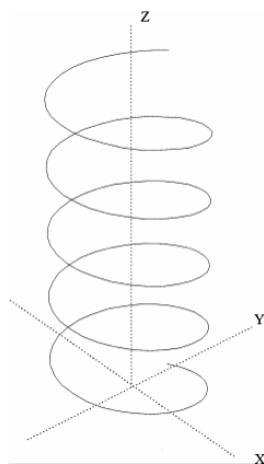
D. 나선 함수

1908년, 스위스 Graubunden 주에 Brusio 나선형 철도 교각이라는 놀라운 나선형 철도가 건설되었다. 이 교각은 2008년 유네스코 세계문화유산으로 등재되었다.



이와 유사한 나선형 구조를 가진 잘 알려진 분자는 이중 나선 형태를 갖는 DNA다.

DNA에서 각 나선을 기술하는 수학적인 3차원 함수는 일정한 값을 가진 반경 r 과 경사도 p (나선이 완전히 한 번의 회전을 할 때 나선의 높이)로 구성된 원형 나선 함수로 알려져 있다.



나선의 초기점이 $(x = 0, y = r, z = 0)$ 이고, 나선의 중심에 위치한 z -축을 중심으로 회전하는 나선 함수를 생각해 보자 (그림 참조). 각도 α 는 수평면인 XY -평면에 대한 기울기로, 나선 각도로 알려져 있다. 각도 β 는 나선의 회전 각도인데, 예를 들어, $\beta = 720^\circ$ 는 나선이 2번 완전한 회전을 한 것을 의미한다. x -와 y -좌표는 β 의 함수로 나타낼 수 있는데, $x = r \cdot \sin\beta$ 이고, $y = r \cdot \cos\beta$ 이다.

12.8 전체 나선 높이가 각도 α 와 β 에 따라 어떻게 달라지는 지에 대한 식을 유도하여라.

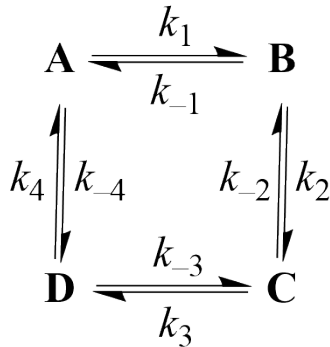
12.9 어떤 조건에서 전체 높이를 $\alpha \cdot \beta$ 의 선형 함수로 나타낼 수 있는지 서술하여라.

12.10 α 가 일정한 경우, β 대신 x 또는 y 의 함수로서 z 를 선형화할 수 있는지 여부를 추론하여라.

12.11 나선 기울기 $\alpha = 20^\circ$ 이고, 반지름 $r = 20 \text{ \AA}$ 이며, 2023번의 회전을 갖는 DNA 분자 사슬의 전체 길이(mm)를 계산하여라.

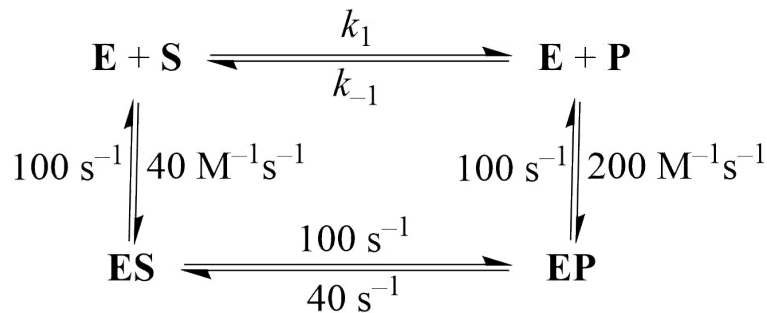
달콤한 미카엘리스-멘텐(Michaelis-Menten) 반응속도론

평형 상태에서의 일련의 반응들은 계의 정반응들과 역반응들의 흐름이 평형을 이루는 섬세한 균형에 의해 결정되어질 수 있다. 다음의 간단한 반응 기작으로 시작해보자:



13.1 정반응 속도 상수 (k_i)와 역반응 속도 상수 (k_{-i}) 간의 관계를 구하여라.

효소 촉매 반응은 다음과 같이 형식으로 정리할 수 있으며, 여기에서 **E** 는 효소를 나타낸다:

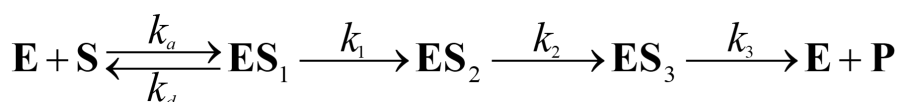


효소와 결합하지 않은 생성물 **P**와 반응 기질 **S**의 농도비는 $\frac{[P]}{[S]} = 10$ 이고, 이 때 평형 상태가 아니다.

13.2 이 반응의 흐름 방향을 선택하여라.

- S** → **P**
- P** → **S**
- 순 흐름은 없다.

흐름의 개념은 효소 반응의 속도를 도출하는 데 사용될 수 있다. 절대 흐름 J_i 는 각 단계에서 정방향과 역방향 속도의 차이로 정의된다. 즉, $J_i = v_i - v_{-i}$ 이다. 효소 반응에서 상대 흐름 j 는 반응 속도를 $[E]_0$ 로 나눈 것이다. 즉, $j = \frac{v}{[E]_0}$ 이다. 정류 상태에서 아래의 기작에 따라 반응 **S** → **P**를 촉매하는 효소 **E**에 대해 생각해 보자.



Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q13-2

KOR (Republic of Korea)

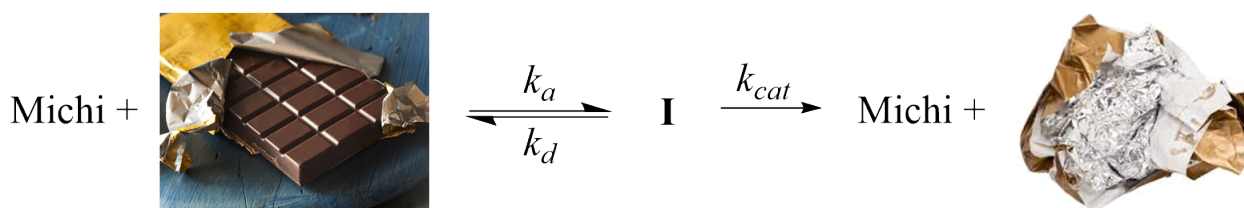
13.3 미카엘리스-멘텐 방정식의 일반적인 형태를 고려하고, 위의 흐름 개념을 이용하여 위 전체 반응에 대한 k_{cat} 의 식을 결정하여라.

힌트: 고전적인 미카엘리스-멘텐 메커니즘에서는 k_{cat} 에 대해 다음의 식이 성립한다: $j = k_{cat} \frac{[S]}{K_M + [S]}$.

스위스는 고품질의 초콜릿 생산에 있어서 매우 뛰어나므로, 스위스 아이들은 동일하게 좋은 초콜릿의 종류를 구별할 수 있어야 한다.

Michi는 초콜릿을 사랑하는 스위스 아이이다. 그가 가장 좋아하는 브랜드는 X 초콜릿이다. 그러나 X 초콜릿의 경쟁자인 Y 초콜릿 브랜드는 자신의 초콜릿이 더 맛있다고 Michi를 설득하고자 한다.

Michi는 자라서 X 초콜릿과 Y 초콜릿을 아주 잘 구별하게 되었다. 미카엘리스-멘텐 반응속도론에서 Michi를 효소로, 초콜릿을 기질로 생각해보자. Michi는 초콜릿을 가지거나(속도 상수 k_a , 상태 I), 거절하거나(속도 상수 k_d), 아니면 먹을 수 있다(속도 상수 k_{cat}).



13.4 미카엘리스 상수 $K_M \gg [chocolate]$ 일때 상대적 반응 흐름 j 가 기질의 농도에 비례하고, $K_M \ll [chocolate]$ 일때, j 가 상수임을 보여라.

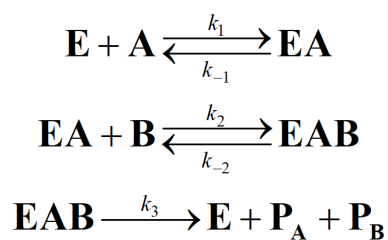
Michi는 그의 생일 선물로 비교적 많고 같은 수의 X와 Y 초콜릿이 든 매직 박스를 받았다. 1년 후(약 52.5주), Michi는 X 초콜릿 종이를 Y 보다 n (2자리 정수) 배만큼 더 많이 만들었다. 이때 매직 박스에 남아 있는 초콜릿의 비율은 1.150이 되었다. Michi의 X와 Y 초콜릿에 대한 k_{cat} 의 합은 2 week^{-1} 이다. 초콜릿의 개수는 정수만이 가능하다는 것을 고려하자.

13.5 처음 매직 박스에 초콜릿이 몇 개나 있었는지와 Michi가 X 초콜릿과 Y 초콜릿을 얼마나 소비했는지에 대한 상대적 흐름의 비율을 구하여라.

모든 것을 "순서대로"하는 효소

스위스는 세계적으로 유명한 초콜릿과 치즈 생산국이다. 화학적 관점에서 초콜릿과 치즈의 가공과정에서의 공통점은 무엇일까? 그 답은 바로 발효이다. 발효는 효소 반응에 의해 화학적 구성을 변화시키는 과정이다.

미카엘리스-멘텐 모델은 효소 반응속도를 설명하는데 주로 사용되고, 원래 단일 기질 반응에 대해 유도되었다. 하지만, 알려진 효소 반응의 대략 60%는 사실 두 가지의 기질을 갖는다. 다음은 효소 **E**가 촉매 반응으로 기질 **A**와 **B**와의 순차 반응을 통해, 생성물 **P_A**와 **P_B**를 만드는 반응의 가능한 메커니즘 중 하나이다:



- 14.1** a) 복합체 **EA**에 대한 빠른 평형과 복합체 **EAB**에 대한 정류 상태 근사를 가정하여, $[E]$ 와 $[EA]$ 를 **EAB**, **A**, **B**의 농도로 나타내도록 유도하여라. 다음의 해리 상수식을 이용하여라:

$$K_1 = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[E] \cdot [A]}{[EA]}$$

- b) 효소 반응이 진행되어도 효소의 전체 농도는 효소의 초기 농도인 $[E]_0$ 와 같다는 것(mass balance)을 이용하여, **EAB**의 몰분율(α_{EAB})을 구하여라.
c) **P_A**와 **P_B**의 초기 생성 속도식을 유도하여라.

기질 **A** 또는 **B**의 농도가 일정하게 유지될 때, 초기 반응 속도식은 미카엘리스-멘텐 형태를 취한다.

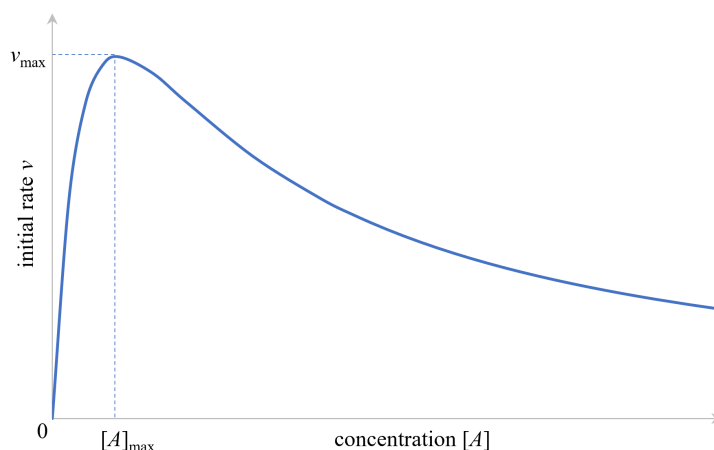
- 14.2** 다음 문장의 빈칸을 채워라:

- a) **A**의 농도가 일정하게 유지되면($c_{A,0}$), 초기 속도는 $[B]$ 가 증가함에 따라 _____ (증가하고/감소하고), 최솟값 $v_{\min} =$ _____ 과 $c_{A,0}$ 에 _____ (의존하는/의존하지 않는) 최댓값 (v_{\max})를 갖는다.
b) **B**의 농도가 일정하게 유지되면($c_{B,0}$), 초기 속도는 $[A]$ 가 증가함에 따라 _____ (증가하고/감소하고), 최솟값 $v_{\min} =$ _____ 과 $c_{B,0}$ 에 _____ (의존하는/의존하지 않는) 최댓값 (v_{\max})를 갖는다.

- 14.3** 문제 2a)와 2b)의 답을 확인하기 위해 문제 2a)와 2b)에서 언급된 조건에서 v_{\max} 의 식을 도출하여라.

- 14.4** 문제 2a)와 2b)의 두 경우 모두에 대해 고전적인 미카엘리스-멘텐 방정식의 미카엘리스 상수 K_M 을 구하여라.

어떤 경우에는 효소 반응이 미카엘리스-멘텐 반응속도론을 따르지 않고, 더 복잡한 메커니즘이 작동할 수 있다. 효소 **E**로 실험을 수행했을 때, **A**의 농도가 일정한 경우에만 반응 속도론을 미카엘리스-멘텐 메커니즘으로 설명할 수 있다. **B**의 농도가 일정하고($[B]_0$), **A**의 농도가 변화할 때, 아래의 그래프를 얻었다:



- 14.5** 문제의 시작 부분에 제시된 효소 반응 메커니즘에, **A**의 농도가 높을 때 효소 반응을 저해하는 반응 단계 한 단계를 더 추가하여 **완성하여라**. 효소 **E** 한 분자에 기질은 2 분자까지만 결합할 수 있다.

그래프에 표시된 초기 속도의 최대값은 다음과 같이 표현할 수 있다:

$$v_{\max} = \frac{k_3 \cdot [E]_0}{\frac{\alpha}{[B]_0} \cdot (1 + 2\beta) + 1} \quad (1)$$

여기서 α 와 β 는 속도(또는 평형) 상수에서 파생된 상수이다.

- 14.6** 문제 1과 동일한 과정으로 α 와 β 를 **도출하고**, 반응 속도가 최대일 때(v_{\max})의 **A**의 농도 $[A]_{\max}$ 를 구하여라.
힌트: 함수 $ax + \frac{b}{x}$ 는 ax and $\frac{b}{x}$ 의 교점의 x 값에서 극값을 갖는다.

$^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ 동위원소 교환

1943년 노벨화학상은 “화학 반응 연구에서의 추적 용도로서 동위원소를 사용하는 것에 대한 연구”로 George de Hevesy가 수상하였다. 현재 동위원소 교환 반응은 유기, 무기, 물리, 생 그리고 제약화학에 이르기까지 반응 메커니즘을 연구하기 위해 여러 분야에서 폭넓게 사용되고 있다. 이러한 동위원소 교환 반응에서는 동위원소적으로 다른 원자나 원자단에 대한 차이가 일어나기 때문에 결국 동위원소 분포는 (몰분율로 표현되는) 평형 상태에 도달하게 된다.

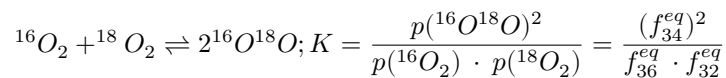
동위원소 교환 반응의 예시로는 산소 분자에서 일어나는 $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ 동위원소 교환 반응이 있다. 동위원소의 구성만 다른 산소 분자들을 동위원소체(isotopologue)라고 부르고, ^{18}O 와 ^{16}O 의 동위 원소가 존재하는 계에는 세 가지의 다른 이산소 동위원소체가 존재한다: $^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

다른 O_2 동위원소체(반드시 평형 농도일 필요는 없다)를 가지는 계의 동위원소 조성은 동위원소체의 몰분율로 표현될 수 있다: f_{32} , f_{34} , f_{36} 는 각각 $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}_2$ 의 분율에 해당한다. 모든 분율의 합은 1이므로, 두 개의 독립적인 매개변수로만으로도 해당 동위원소 조성을 완벽하게 표현할 수 있게 된다. 일반적으로 두 변수 중 하나는 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 동위원소체의 분율이고, 다른 하나는 계에 존재하는 ^{18}O 원자의 분율인 α 이다.

15.1 α 를 산소 동위원소체의 분율로 나타내어라.

15.2 f_{32} 와 f_{36} 을 f_{34} 와 α 로 나타내어라.

기체 상태에서의 균일 동위원소 교환은 다음과 같은 반응으로 표현할 수 있다:



여기서 $p(^x\text{O}^y\text{O})$, $x, y = 16, 18$ 는 평형 상태에서 다른 산소 동위원소체의 부분 압력을 뜻하고, f_i^{eq} , $i = 32, 34, 36$ 는 평형 상태에서 다른 동위원소체의 몰분율이며, K 는 열역학적 평형 상수이다.

계의 엔트로피 S 는 계에 존재할 수 있는 미시 상태의 개수 W 의 자연 로그에 비례한다.

$$S = k_b \cdot \ln W$$

여기서 k_b 는 볼츠만 상수이다.

위의 반응에서, $^{16}\text{O}_2$ 과 $^{18}\text{O}_2$ 동위원소체에서 존재할 수 있는 미시상태의 개수는 1이다. 그에 비해, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 분자에서는 산소 원자들을 구분할 수 있기 때문에 $W = 2$ 가 된다. 일반적으로, 임의의 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 동위원소체에 총 n 개의 산소 원자가 존재하고, 이중 m 개가 ^{18}O 원자라면, W 는 다음과 같은 식으로 계산될 수 있다.

$$W = C_m^n = \frac{n!}{m!(n-m)!}, \text{ where } n! = 1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot n; 0! = 1$$

이에 기반하여, 위 화학반응에 대한 표준 엔트로피 변화 ($\Delta_r S^0$)

는 아래와 같이 계산될 수 있다:

$$\Delta_r S^0 = 2 * k_b \cdot \ln 2 - k_b \cdot \ln 1 - k_b \cdot \ln 1 = 1.87 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (} 11.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$



- 15.3** 위에서 기술한 균일 동위원소 교환 반응에 대해, 298 K에서 표준 깃스 자유 에너지 변화($\Delta_r G_{298K}^0$)와 열역학적 평형 상수를 **계산하여라**. 그리고, 열역학적 평형 상수가 온도에 어떻게 의존하는지 **선택하여라**.
- 온도가 증가할 때 평형 상수는 증가한다.
 - 온도가 증가할 때 평형 상수는 감소한다.
 - 온도는 평형 상수에 영향을 끼치지 않는다.

- 15.4** 초기 상태에 0.5 mol의 $^{16}\text{O}_2$ 와 0.5 mol의 $^{18}\text{O}_2$ 가 존재하는 닫힌 계에서, 모든 동위원소체의 평형 상태에서의 몰분율과 α 의 값을 **계산하여라**.

닫힌 계에서 f_{34} 의 시간 변화는 다음과 같은 식을 따른다:

$$f_{34}(t) = f_{34}^{eq} - (f_{34}^{eq} - f_{34}(0))e^{-k \cdot t}$$

- 15.5** α [if gte msEquation 12]>[endif][if gte vml 1] [endif]와 모든 동위원소체의 몰분율이 시간에 따라 어떻게 변화해서 평형 상태의 동위원소 분포에 도달하는지 **강력** 그러라. 만약 평형 상태의 동위원소 분포를 계산할 수 없다면, $f_{36}^{eq} = f_{34}^{eq} = f_{32}^{eq} = \frac{1}{3}$ 를 가정하여라.

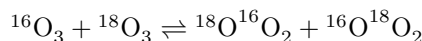
기체 상태에서의 산소의 다른 형태인 오존 O_3 의 가능한 동위원소체로는 $^{16}\text{O}_3$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}_3$ 이 있다. 몇몇 오존 동위원소체 중에는 같은 개수의 동위원소 원자를 가지지만 분자 내의 위치는 서로 다른 이성질체가 존재한다. 그러한 이성질체를 동위원소 이성질체라고 부른다.

- 15.6** 오존의 각 동위원소체에 대해 동위원소 이성질체의 개수를 **선택하여라**. 오존 분자는 굽은 형태(V 모양)의 기하학적 구조를 가진다.

동위원소체	동위원소 이성질체 개수		
	1	2	3
$^{16}\text{O}_3$			
$^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$			
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}_2$			
$^{18}\text{O}_3$			

- 15.7** 모든 오존 동위원소체에 대해 가능한 미시 상태의 개수 W 를 **계산하여라**.

- 15.8** 기체 상태에서의 오존 분자 간 동위원소 교환반응이 아래와 같을 때,



표준 엔트로피 변화 ($\Delta_r S^0$), 298 K에서의 표준 깃스 에너지 변화 ($\Delta_r G_{298K}^0$), 열역학적 평형 상수를 **계산하여라**. 만약 오존 동위원소체의 가능한 미시상태의 개수를 계산할 수 없다면, $^{16}\text{O}_3$ 와 $^{18}\text{O}_3$ 에 대해 $W = 1$, 다른 동위원소체들에 대해서는 $W = 4$ 라고 가정하여라.

산소 동위원소의 확산

페로브스카이트는 산화물의 일종으로 오랫동안 고체 산화물 연료 전지의 환원전극으로 제안이 되어왔다. 그 일반적인 화학식은 ABO_3 로 쓸 수 있는데, 여기에서 A와 B는 금속 원소를 의미한다. 고체 상태 동위원소 교환 실험을 통해 페로브스카이트에 대한 연구를 할 수 있는데, 페로브스카이트를 동위원소로 표지된 산소와 특정 온도에서 일정 기간 동안 접촉하게 함으로써 고체 상태 동위원소 교환이 이뤄진다. 이후에, 기체 상의 동위원소 조성을 측정하게 된다.

특정 실험에서, 1.500 L의 반응 용기에 밀도가 $8.06 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 인 0.4860 g의 SmCoO_3 를 $^{18}\text{O}_2$ 를 넣고, 528.56 mba의 압력과 298.0 K의 일정한 온도에서 두 시간 동안 반응시켰다. 반응 후, 기체 혼합물은 세 종류의 화합물로 이루어졌는데, 각 화합물의 부분 압력 및 질량은 다음과 같다: $p(^{18}\text{O}_2) = 512.70 \text{ mbar}$, $p(^{16}\text{O}_2) = 2.640 \text{ mbar}$, $m(^{18}\text{O}^{16}\text{O}) = 27.21 \text{ mg}$.

16.1 반응 중 교환된 산소 원자의 개수를 **계산하고**, 동위원소로 교환된 페로브스카이트의 화학식을 화학양론을 고려하여 $\text{SmCo}^{16}\text{O}_x^{18}\text{O}_y$ (x, y 는 정수일 필요가 없다)의 형태로 제시하여야. 초기의 페로브스카이트에는 ^{16}O 산소 원자만 존재한다고 가정하고, 고체의 무피는 무시하여야.

고체와 기체 상에서의 동위원소 교환 반응은 페로브스카이트의 표면에서 일어난다. 동위원소 교환 반응의 첫 번째 단계에서, ^{18}O 동위원소를 갖는 분자들은 ^{18}O 동위원소의 분율이 높은 곳에서 페로브스카이트와 지속적인 동위원소 교환을 하여 ^{18}O 동위원소의 분율이 낮아지게 되는 곳으로 이동 또는 확산하게 된다.

확산 속도는 확산 계수 $D(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ 를 사용하여 나타낼 수 있다. 기체 상의 분자가 확산에 의해 이동하는 거리를 L 이라고 할 때, 확산 시간은 $t = \frac{L^2}{D}$ 와 같이 D 로 나타낼 수 있고, 산소 기체의 확산 계수는 다음과 같이 계산할 수 있다: $D = A \cdot \frac{1}{\sqrt{M}} \cdot \frac{T^{3/2}}{p}$, 여기서 $A = 2.23 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ K}^{-3/2} \text{ Pa}$ 이고, M, T, p 는 각각 몰 질량($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), 절대 온도(K), 전체 압력(Pa)이다.

16.2 서로 다른 이산소 동위원소체들의 확산 계수 간의 관계가 올바른 것을 **선택하여야**.

- $D(^{16}\text{O}_2) > D(^{16}\text{O}^{18}\text{O}) > D(^{18}\text{O}_2)$
- $D(^{18}\text{O}_2) > D(^{16}\text{O}^{18}\text{O}) > D(^{16}\text{O}_2)$
- $D(^{16}\text{O}_2) = D(^{16}\text{O}^{18}\text{O}) = D(^{18}\text{O}_2)$

16.3 문제 1에서 설명된 실험에서 $^{18}\text{O}_2$ 분자가 반응 용기 중심에서 벽까지 이동하는 데 필요한 평균 시간을 **계산하여야**. 반응 용기는 구형이라고 가정하고 페로브스카이트의 무피는 무시하여야.

산소가 고체 표면 근처에 오게 되면, 동위원소 교환반응이 일어나기 전에 먼저 표면에 흡착되어야 한다. 이 흡착은 적외선 진동 분광학을 통해 관측될 수 있다.

$^{16}\text{O}_2$ 가 페로브스카이트와 접촉하면, 적외선 스펙트럼에서 종종 2237 cm^{-1} 에서의 피크를 관찰할 수 있으며, 이는 금속 표면에 초산화물 음이온 O_2^- 가 형성되었음을 의미한다.

16.4 $^{18}\text{O}_2$ 가 금속 산화물과 접촉하면, 화학적으로 유사한 초산화물이 생성된다. 서로 다른 동위원소체에 대해 동일한 진동 힘 상수를 가정할 때, $^{18}\text{O}_2^-$ 초산화물 음이온에 대해 위에서 기술한 진동 모드의 파수를 **계산하여야**. ^{16}O 동위원소의 질량은 16 Da이고, ^{18}O 동위원소의 질량은 18 Da이다. 각 진동수는 $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ 로 계산될 수 있는데, 여기에서 k 는 진동 힘 상수 (동위원소 조성에 무관)이고, μ 는 분자의 환산 질량이다. 질량이 m_1 과 m_2 인 원자로 구성된 이원자분자의 환산 질량은 $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ 이다.

고체에서, 표지된 원자들의 확산은 표면에서 고체 내부로 일어난다. 고체 내 산소 확산의 주요 기작은 결정 내 산소 빈자리의 이동을 포함한다. 빈자리는 결정의 결손으로, 원자가 있어야 할 위치에 원자가 없는 상태를 말한다. 산소 빈자리는 확산 기작으로 활성화되므로, 그 농도는 확산 속도에 영향을 미친다.

빈자리와 전체 원자 자리의 비율은 $\frac{N_V}{N} = \exp(-\frac{Q_V}{RT})$ 로 계산될 수 있는데, 여기에서 N_V 는 빈 자리 개수, N 은 특정 원자의 격자 자리 수, Q_V 는 빈자리 생성 에너지, R 은 이상 기체 상수, T 는 절대 온도(K)이다.

Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q16-2

KOR (Republic of Korea)

16.5 주어진 화합물 0.4860 g의 SmCoO_3 에 대해, 빈 자리 생성 에너지가 $1.006 \text{ eV mol}^{-1}$ 일 때, 298.0 K에서 산소 빈자리의 개수를 계산하여라.

산소 빈자리를 통해 확산이 일어나는 경우, 빈자리의 수는 확산 속도에 영향을 미치며, 이는 확산 계수의 변화로 나타난다. 확산 계수는 여러 다른 빈자리 농도에 대해서 측정되었으며, 그 결과는 아래의 표에 나타냈다.

확산 계수가 $D = k \left(\frac{N_V}{N} \right)^x$ 형태의 다항식 형태를 취한다고 가정하자. 여기에서 D 는 확산 계수, k 는 비례 상수, $\frac{N_V}{N}$ 는 전체 원자 자리에 대한 빈 자리의 비, x 는 차수이다.

16.6 이 표로부터, 산소 빈자리의 농도가 확산 계수에 미치는 영향을 보여주는 x 와 k 를 구하여라.

N_V/N	확산 계수 $D / (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$
1.225×10^{-17}	3.80×10^{-10}
2.204×10^{-17}	6.96×10^{-10}
9.062×10^{-17}	2.79×10^{-9}
1.46×10^{-16}	4.33×10^{-9}

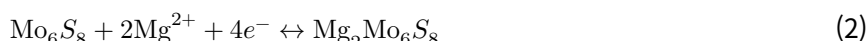
확산 계수가 여러 다른 온도에서 측정될 때, 그 온도 의존성은 아레니우스 형태의 방정식으로 근사될 수 있으며, 따라서 확산 과정의 활성화 에너지를 구할 수 있다. 우리의 관심 물질의 경우, 다양한 온도에서의 확산도는 아래와 같이 주어졌다.

온도 / °C	확산 계수 $D / (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$
640	1.31×10^{-8}
703	3.38×10^{-8}
740	6.46×10^{-8}
799	1.71×10^{-7}
842	3.39×10^{-7}

16.7 주어진 데이터를 바탕으로, 아레니우스 형태의 방정식을 따른다고 가정하여 확산 과정의 활성화 에너지를 계산하여라.

보다 더 저렴한 전지

현재 마그네슘 이온 전지는 보다 독성이 적고 경제적이어서 리튬 이온 전지의 대안 중 하나로 주목받고 있다. Mg 이온 전지에서 Mg 포일(foil)은 Chevrel 상(Mo_6S_8) 양극(cathode)과 함께 음극(anode)으로 사용할 수 있다. 전지의 양극과 음극 쪽에서 일어나는 반쪽 반응은 다음과 같다.



17.1 전지의 전체 반응식을 쓰고, 전지의 표준 기전력(전압)과 반응의 표준 깃스 에너지 값을 계산하라. 음극과 양극에서 일어나는 반쪽 반응의 표준 환원 전위는 각각 -1.3 V와 -2.4 V이다.

파워월(Powerwall)은 원할 때 언제든지 사용할 수 있도록 에너지를 저장할 수 있게 설계된 가정용 전지이다. 지하실에 있는 파워월 리튬 이온 전지를 동일한 양의 에너지를 저장할 수 있는 상업용 Mg 이온 전지로 교체한다고 가정하자. 이때 다음을 가정하라.

1. 파워월 리튬 이온 전지의 비에너지 밀도(specific energy density)는 $200 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 이다.
2. Mg 포일과 Mo_6S_8 을 합한 질량은 전지 전체 질량의 50%이다.
3. 전지의 전체 반응식에 따라 Mg 포일과 Mo_6S_8 은 적절한 화학양론적 양이 존재한다.

전지의 비에너지 밀도($\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 단위)는 전지의 총 질량(kg 단위) 대비 방전 중 전지가 전달할 수 있는 에너지의 양(Wh 단위)을 의미한다.

17.2 상업용 Mg-이온 전지가 리튬-이온 전지와 비교해 얼마나 더 무거울지 계산하라.

Mg 이온 전지가 $10 \mu\text{m}$ 두께의 Mg 포일을 기반으로 Mg 음극을 구성하고 2.5 g의 Mo_6S_8 로 Chevrel 양극을 구성한다고 가정하자. 이때, 두 전극의 표면적은 100 cm^2 이다.

17.3 전지가 완전히 방전된 후 Mg 포일의 두께를 계산하라. 이때, 마그네슘의 밀도는 $\rho(\text{Mg}) = 1.738 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 이다.

17.4 비용량(specific capacity)이란 물질의 주어진 질량당 수용 혹은 방출할 수 있는 전자의 전하량을 의미한다. 주어진 반쪽 반응에 따라 Mo_6S_8 와 Mg의 중량 비용량(gravimetric specific capacity, $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)을 각각 계산하라.

상용 Mg-이온 전지의 총 용량이 500 mAh라고 가정하라.

17.5 아래와 같이 가정하여 이 전지의 총 질량을 계산하라.

1. 전지는 Mo_6S_8 양극과 전하 균형을 맞추기 위해 필요한 양보다 10wt.% 과량의 Mg 포일을 사용하여 조립하였다.
2. Mg 포일과 Mo_6S_8 의 질량은 전지 전체 질량의 50%이다.

문제 17.5에서 논의한 Mg-이온 전지의 Mg 음극이 아래의 반쪽 반응식에 따라 Mo_6S_8 양극과 전하 균형을 이루는 Mg_3Bi_2 로 대체되었다고 가정하라.



Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q17-2

KOR (Republic of Korea)

문제 17.5와 달리 Mg_3Bi_2 양극의 전하 균형을 맞추는 데 필요한 양을 초과하는 Mg 포일은 존재하지 않는다.

17.6 Mg_3Bi_2 와 Mo_6S_8 의 질량이 전지 전체 질량의 50%라고 가정하고, 이러한 전극 교체로 인해 Mg-이온 전지의 증가된 질량을 계산하라.

나노크기로 가는 자석

소위 "나노자석"로 불리는 자성 나노입자는 독특한 물질이다. 환원성 불꽃에서 열분해하여 자성나노물질을 제작하는 경우 흑연과 같은 탄소물질이 자성물질 위를 덮어 코어/셸 구조를 가지게 된다. 탄소 코팅을 이용하여 촉매나 약물 등을 공유결합으로 고정시킬 수 있다. 이와 같은 기능화된 나노자석은 분리가 용이하기 때문에 다양한 응용분야에 유용하게 사용할 수 있다.

철과 철탄화물 합성을 위해 환원성 불꽃 분무 열분해 반응의 전구체로 $\text{Fe}(\text{2-EHA})_3$ (2-EHA = 2-ethylhexanoate)를 안정적인 전구체로 사용한다. 전구체 용액은 노즐에서 산소에 의해 분산되고 분무된 용액은 화학양론적으로 혼합된 메테인과 산소 2차 불꽃에 의해 점화된다. 환원 조건을 조절하기 위해 연소는 질소 분위기에서 진행된다. 그림 1은 과정을 도식화하여 보여주고 있다.

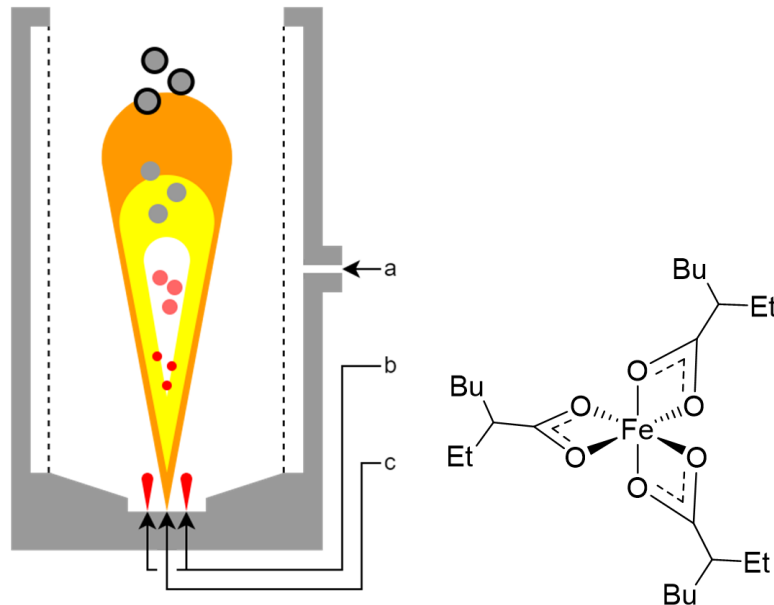


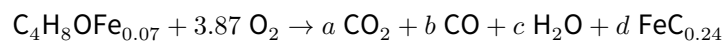
그림 1: 왼쪽: 환원성 불꽃 분무 열분해 도식도. a: N_2 . b: $\text{CH}_4 + \text{O}_2$. c: 2.7 g/min $\text{Fe}(\text{2-EHA})_3 + 1.8$ g/min THF + O_2 . 오른쪽: $\text{Fe}(\text{2-EHA})_3$ 단량체의 구조식, 여기서 Bu = butyl = C_4H_9 이고 Et = ethyl = C_2H_5 이다.

18.1 다음 연소 반응에 대한 균형 반응식을 작성하시오.

- $\text{Fe}(\text{2-ethylhexanoate})_3$ 에서 CO_2 , H_2O , $\text{Fe}(0)$ 생성
- tetrahydrofuran ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) 에서 CO_2 , H_2O 생성

18.2 이 두 반응을 화학양론적으로 수행하는데 필요한 O_2 의 양 (L/min)을 계산하시오. 만일 문제 1을 풀 수 없으면 $\text{Fe}(\text{2-EHA})_3$ 와 THF 연소 반응에 산소가 각각 30 당량과 6당량이 필요하다고 가정하시오.

실제로, 공정은 환원 조건을 이루기 위해 화학양론적으로 필요한 O_2 양보다 적은 상태에서 진행된다. 다음 반응식은 전체 연소 과정을 요약한 것이다.



18.3 배기 가스에서 예상되는 CO_2 대 CO 의 비, a/b 를 계산하시오.

Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q18-2

KOR (Republic of Korea)

이원소화합물 철 탄화물에서 탄소의 질량 비율은 $wt\%_C = 6.67\%$ 이다. 낮은 탄소 함량을 가지는 입자는 γ -철과 철 탄화물로 구성되어 있는 반면에 높은 탄소 함량을 가지는 입자는 철 탄화물과 원소 탄소로 구성되어 있다.

18.4 문제 3에서 생성된 입자에 대한 설명으로 옳은 것을 고르시오.

- 입자는 γ -철과 철 탄화물로 구성되어 있다.
- 입자는 철 탄화물로만 구성되어 있다.
- 입자는 철 탄화물과 원소 탄소로 구성되어 있다.

그림 1의 공급 조건 외에 아세틸렌 (C_2H_2)을 같이 흘려주어 더 좋은 환원 조건을 만들어 주어 평균 탄소 질량비는 $wt\%_C = 9.4\%$ 인 나노자석을 제조하였다. 제조된 철 탄화물의 입자 반지름은 30.0 nm 이다. 철 탄화물과 흑연의 밀도는 각각 7.69 g cm^{-3} , 2.26 g cm^{-3} 이다. 벌크 흑연에서 두 그래핀 사이의 거리는 0.335 nm 이다.

18.5 입자의 총 부피, $V_{particle}$ (nm^3), 를 구하시오.

18.6 입자의 탄소 셸의 평균 두께, d_{shell} , 을 계산하시오. 문제 5를 풀지 못한 경우, 입자의 부피는 $V_{particle} = 137300\text{ nm}^3$ 를 사용하시오.

18.7 나노입자에 증착된 평균 그래핀 층 수를 계산하시오. 문제 6을 풀지 못한 경우 $d_{shell} = 2.0\text{ nm}$ 를 사용하시오.

나노입자의 표면을 아민 작용기로 개질하였다. 아민 작용기로 개질된 나노입자를 표면 반응성을 나타내기 위해 스테아로일 염소와 추가 반응시켰다. 원소 조성은 다음과 같다.

원소 i	$wt\%_{i,before}$	$wt\%_{i,after}$
C	9.38	11.05
H	0.02	0.31
N	0.16	0.16

18.8 입자의 아민 작용기와 스테아로일 염소의 균형 반응식을 쓰시오. 입자 표면의 아민 작용기는 $R-NH_2$ 로 사용하시오.

18.9 반응 수율을 계산하시오. 반응에 의한 입자의 질량 증가는 무시한다.

18.10 반응 전 아민 그룹의 평균 커버리지 (nm^2)를 계산하시오.

지수 예측

기체 크로마토그래피는 휘발성 혼합물을 분석할 때 사용한다. 혼합물은 길고 얇으면서 뜨거운 컬럼 입구에 주입된다. 컬럼 내부는 비휘발성 물질인 고정상 (레진, 오일 등)으로 덮여있다. 이동상 기체는 주입된 공기와 물질을 컬럼을 통해 이동시킨다. 물질은 컬럼을 통과하면서 서로 분리된다. 좀 더 휘발성이 있는 물질은 컬럼을 좀 더 빠르게 통과한다. 컬럼 끝에 있는 검출기를 통해 시간 경과에 따라 이동하는 물질을 검출한 신호를 크로마토그램이라 한다. 기체 검출 시간 (데드 타임)과 물질의 검출시간 간격을 머무름 시간이라 한다.

1955년부터 1967년까지 ETH Zurich에서 근무한 E. Kovats 교수는 일정한 온도에서 노말-알케인 시리즈의 동족체에서 연속적인 머무름 시간 사이의 기하학적 수열식에 대한 인자는 $f = 1.6$ (예. 20.0 초, 32.0 초, 51.2 초, 81.9 초, 131.1 초, ...)임을 관찰하였다. 주어진 온도와 컬럼에서, n-hexane의 머무름 시간 $t_6 = 100$ 초이다.

19.1 n-hexane부터 $C_{10}H_{22}$ 까지 동족체의 머무름 시간을 모두 **계산하십시오**. 이 결과를 이용하여 탄소 원자 수 n 에 따른 머무름 시간 t_n 사이의 선형 관계식을 **구하십시오**.

19.2 선형 관계식을 이용하여, t_n 와 t_{n+1} 의 관계식을 **구하십시오**.

일련의 노말-알케인 여러 화합물과 미지시료 X 의 혼합물을 주입하는 경우, 화합물 X 의 머무름 시간, t_X 은 2종의 노말-알케인 머무름 시간 사잇 값을 가진다.

이 경우, Kovats 교수는 머무름 지수 R_X 를 다음과 같이 정의하였다.

$$R_X = 100n + 100 \frac{\log(t_X/t_n)}{\log(t_{n+1}/t_n)}$$

이 정의로부터 노말-알케인의 머무름 지수는 $100n$ 이다. 실험에 따르면 다른 동족체 시리즈들에 대해서도 동일하게 적용할 수 있다. 따라서 노말-알코올, 노말-알데하이드 등도 100만큼 차이가 나는 연속 머무름 지수를 가진다.
 $R_{X,n+1} = R_{X,n} + 100$.

19.3 만일 X 가 노말-알코올이고 위와 같은 조건의 실험에서 머무름 시간이 = 200 초인 경우, 머무름 지수 R_X 를 구하십시오.

Kovats 머무름 지수는 컬럼의 온도를 조절하여 얻을 수도 있다. 만일 컬럼의 온도를 일정 속도로 (수 °C/min)로 가열하는 경우, 이 속도는 노말-알케인이 컬럼을 통과하는 시간은 다시 탄소 원자의 갯수, n 에 비례하게 된다.

새로운 머무름 지수 또 다른 Kovats' 식으로 나타낼 수 있다.

$$R'_X = 100n + 100 \frac{t'_X - t'_n}{t'_{n+1} - t'_n}$$

여기서 t'_n 은 n 개의 탄소 원자를 가지는 노말-알케인의 머무름 시간이다. 머무름 지수는 등온 조건 방법과 온도 조절 조건 실험에 대해 동일하게 적용할 수 있다. 이와 같이 Kovats 지수는 시스템에 독립적이며 분자량이나 상압에서의 끓는점과 유사하게 원천적인 특성이라 간주된다.

주어진 가열 속도에서 노말-hexane의 머무름 시간 $t = 160$ 초이다. 이 경우 노말-heptane는 180초, 노말-octane은 200초, 노말-nonane은 220초, 노말-decane은 240초이다.

19.4 이 가열 속도 조건에서 노말-알코올 X 의 예상 머무름 시간을 **계산하십시오**. 만일 문제 3을 풀지 못한 경우 = 720으로 가정하십시오.

Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q19-2

KOR (Republic of Korea)

E. Kovats 교수는 실험 결과 다음 규칙을 가정할 수 있었다.

1. n 개의 탄소를 가지는 노말-알코올은 같은 개수의 탄소를 가지는 노말-알케인과 비교해 머무름 지수가 280 크다. 예를 들어 에탄올의 R' 은 480이다.
2. 에틸 노말-카복실레이트는 노말-알케인과 비교해 179 큰 머무름 지수를 가진다. (에스터에서 모든 탄소 수 고려). 예를 들어 에틸 스테아레이트 ($C_{17}H_{35}CO_2C_2H_5$)의 머무름 지수는 2179이다.
3. 두개의 연속된 탄소 원자 사이의 이중 결합을 도입하는 경우 머무름 지수는 30 감소하게 된다.

식물성 기름의 지방산 함량을 분석하기 위해 분석하였다. 자연적으로 생성되는 지방산의 트라이글리세라이드 (글리세롤, $C_3H_8O_3$, 에 지방산 3개가 에스터 결합)은 기체크로마토그래피를 사용하기에 적합하지 않기에 먼저 휘발성 에스터로 변환시켜야 한다. 오일은 최소량의 NaOH을 가진 에탄올 용액에서 가열하여 에스터화시킨다.

19.5 palmitate esters ($C_{15}H_{31}CO_2R$)만을 함유한 지방과 에탄올 (C_2H_5OH)의 균형 에스터화 반응식을 쓰시오.

$n = 18$ 부터 22의 탄소 원자를 가진 5 종류의 알케인을 혼합물에 첨가한 뒤, 새로운 일정한 가열 속도에서 온도 조절 기체 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 분석 결과 다음 머무름 시간 (분)에서 피크가 나타났다.

16.43, 17.38, 18.13, 18.33, 19.28, 19.75, 19.99, 20.23

19.6 혼합물에 있는 모든 물질을 **결정하고** 검출된 피크에 **할당하시오**. 글리세롤은 검출되지 않는다.

알케인의 분해

1960년대 스위스 티노 가우만(Tino Gäumann) 교수는 고밀도 감마선을 통해 알케인이 어떤 식으로 분해되는가를 연구하였다.

전리 방사선에 노출된 알케인은 분자 내 공유 결합이 무작위로 끊어져 라디칼 조각들로 분해된다. 이 때 하나의 알케인 화합물 내 두 개 이상의 공유 결합이 끊어지는 경우는 무시한다. 예를 들어, 방사된 메탄(CH_4)은 수소 원자와 메틸 라디칼로 분해된다. 이러한 수소 원자와 메틸 라디칼은 재결합 반응으로 수소 분자(H_2), 메탄(CH_4), 에탄(C_2H_6)이 생성된다.

메탄보다 탄소가 많은 알케인의 경우, 분자 내 탄소-수소 결합과 탄소-탄소 결합의 끊어짐이 가능하며 각 결합의 끊어짐은 동일한 확률로 무작위로 발생한다고 가정한다.

우선 에탄(C_2H_6)의 방사선 분해를 생각해보자. 에탄 분자 내 무작위 결합 끊어짐으로 수소 원자, 메틸 라디칼(CH_3^\bullet), 에틸 라디칼($\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$)이 생성된다.

20.1 에탄의 방사선 분해에서 가능한 모든 재결합 화합물을 나타내시오.

20.2 에탄의 방사선 분해 과정 중 생성되는 각 라디칼을 얻을 확률을 계산하시오.

두 라디칼 A와 B가 결합하여 화합물 AB 형성 시, 재결합 반응을 통한 AB 화합물의 생성 확률은 $2 \cdot p(A) \cdot p(B)$ 와 같다. 만약 A, B가 동일하다면 A_2 분자의 생성 확률은 $p^2(A)$ 이다. 메탄의 방사선 분해에서 재결합 반응 생성물인 수소 분자(H_2), 메탄(CH_4), 에탄(C_2H_6)의 비율은 1:2:1이다.

20.3 에탄의 방사선 분해로 생성된 모든 생성물들에 대한 비율을 나타내시오. 문항 20.2를 풀지 못했다면, H^\bullet , CH_3^\bullet , $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ 의 확률을 각각 1/4, 2/4, 1/4로 가정하시오.

방사선 분해 과정을 통해 단순한 구조의 알케인 화합물로부터 생성되는 화합물들의 수와 그 비율은 알케인 사슬이 길어지거나 곁가지 구조를 가지면서 급격히 복잡해진다. 에탄에서 프로판으로 넘어가면서 이러한 내용을 알 수 있다. 프로판 분자 내 무작위 결합 끊어짐으로 수소 원자, 메틸 라디칼(CH_3^\bullet), 에틸 라디칼 ($\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$), 그리고 두 종류의 프로필 라디칼($\text{C}_3\text{H}_7^\bullet$)이 생성된다.

20.4 프로판 방사선 분해에서 가능한 모든 재결합 화합물을 그리시오.

20.5 이 때 가장 많은 양이 생성, 그리고 가장 적은 양이 생성될 것으로 예측되는 화합물을 각각 결정하시오.

20.6 이 때 얻어진 모든 n -알케인의 비율을 나타내시오.

Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q21-1

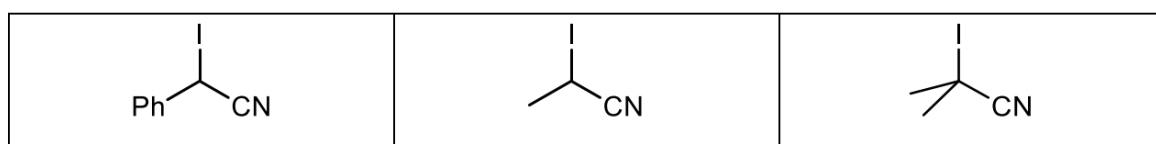
KOR (Republic of Korea)

전적으로 라디칼

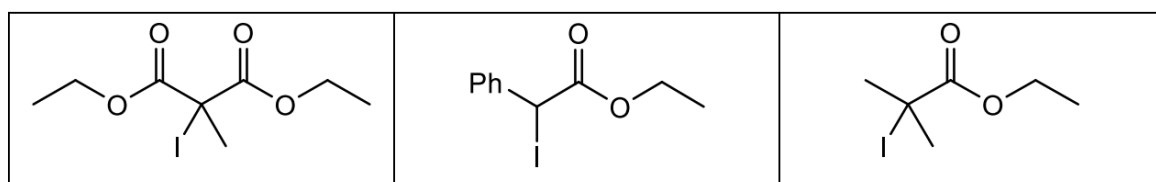
아래 화합물들 내 탄소-아이오딘의 균일 분해 반응은 아이오딘 원자와 탄소 라디칼을 생성한다.

21.1 주어진 화합물들을 라디칼 생성 속도(느린 것에서 빠른 것의 순서)에 따라 순위를 매기시오.

a)

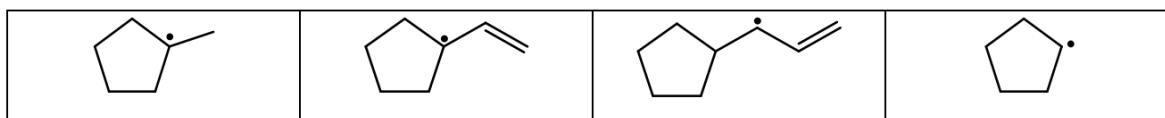


b)

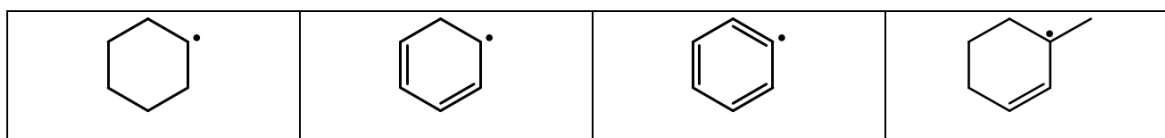


21.2 주어진 라디칼들을 열역학적 안정성 순서(불안정한 것에서 안정한 순)로 순위를 매기시오.

a)



b)



2-메틸뷰테인(2-methylbutane)은 1 당량의 Cl₂와 반응을 통해 분자 내 하나의 Cl 원자가 들어간 4개의 이성질체가 생성된다.

21.3 생성된 각 이성질체의 백분율을 계산하시오. 탄소-수소 결합의 반응성은 3차:2차:1차 탄소-수소 = 5:4:1이다.

다이-*tert*-부틸퍼옥사이드(Di-*tert*-butylperoxide, (CH₃)₃CO-OC(CH₃)₃)는 상온에서 안정한 액체 혼합물이지만 가열을 통해 자유 라디칼로 분해된다. 2-메틸프로판과 사염화탄소의 혼합물은 130-140°C에서 꽤 안정하다. 여기에 소량의 다이-*tert*-부틸퍼옥사이드가 첨가되면 반응을 통해 *tert*-부틸클로라이드와 클로로포름이 주로 생성된다. *Tert*-부탄올 또한 생성되며 사용한 다이-*tert*-부틸퍼옥사이드 양의 두 배만큼 생성된다.

Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

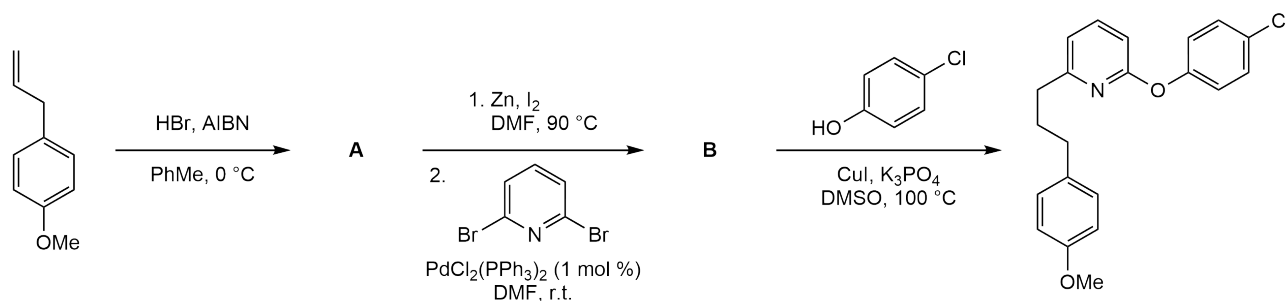
Q21-2

KOR (Republic of Korea)

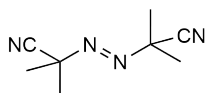
21.4 위 라디칼 연쇄 반응에 대한 개시 단계 및 두 전개 단계를 나타내시오.

라디칼 반응은 일반적으로 반응 개시를 위해 개시제가 필요하다. 이중 하나가 AIBN(아조-이-아이소부티로나이트릴, azo-bis-isobutyronitrile)이다. 개시 이후 반응은 자체적으로 진행된다.

21.5 아래 반응에서 화합물 **A**, **B**의 구조를 나타내시오.

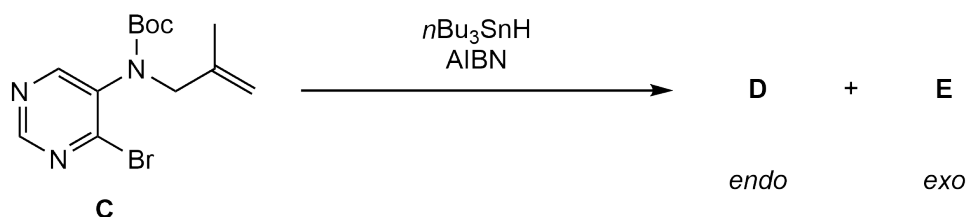


AIBN =



아릴 브로마이드 화합물 **C**는 라디칼 고리화반응을 통해 엔도(**D**), 엑소 생성물 **E**로 전환되며 이 중 하나가 더 우세하게 생성된다.

21.6 생성물 **D**와 **E**의 구조를 나타내시오.



o-자일렌의 브롬화반응은 빛을 쬐여주거나 혹은 암실에서 진행할 수 있다. 화합물 **F**의 핵자기공명 스펙트럼에서 sp^3 C-H 영역에 4.56 ppm에서 하나의 단일선 봉우리가 발견된 반면, 화합물 **G**는 4.56 ppm에서 단일선, 2.29 ppm에서 단일선 봉우리가 확인되었다. 질량분석법을 통해 화합물 **F**의 분자량이 **G**보다 큼을 확인하였다.

21.7 아래 두 반응에서 두 주생성물들(**F/G**와 **H/I**)의 구조를 나타내시오.

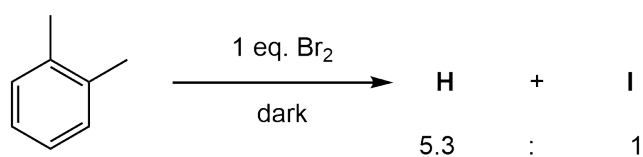
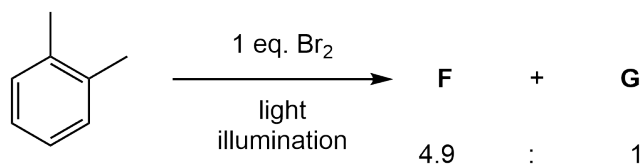
Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

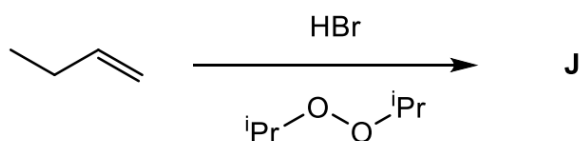
Q21-3

KOR (Republic of Korea)



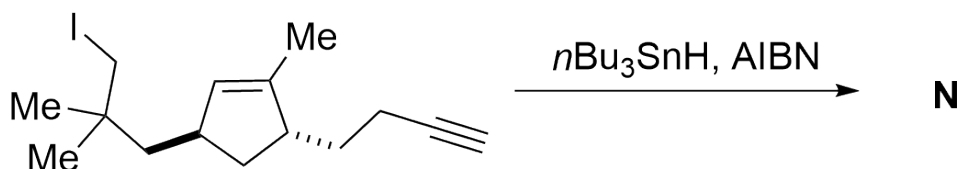
라디칼 반응은 두 라디칼의 재결합 반응을 통해 종결된다.

21.8 아래 라디칼 반응에서 주생성물 **J**와 이 과정에서 가능한 종결 생성물 3개(**K-M**)를 나타내시오.



1985년 D.P. 커란 연구팀은 히루스틴(Hirsutene, **N**) 라세미 혼합물의 전합성을 보고하였다. 아래에 주어진 전구체로부터 라디칼 연쇄 반응을 통해 두 개의 새로운 5각형 고리가 분자 내 반응을 통해 생성되는 것이 특징이다.

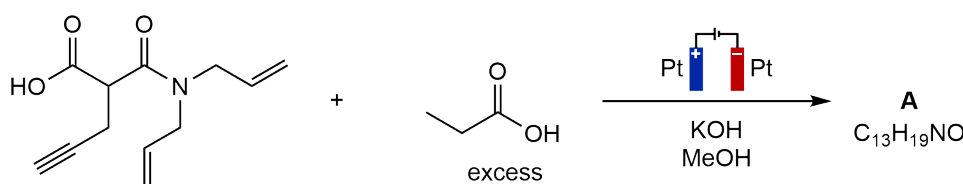
21.9 히루스틴 (**N**)의 구조를 나타내시오(입체화학은 무시).



화학 반응을 보내는 전기

전기화학을 이용한 화학반응을 통해 일반적인 방법으로 합성하기 어려운 화합물을 합성할 수 있다. 전기화학 반응에서 산화/환원된 중간물질은 친핵체/친전자체와 빠르게 반응한다. 양극 산화 반응의 경우, 종종 용매가 반응에 참여한다.

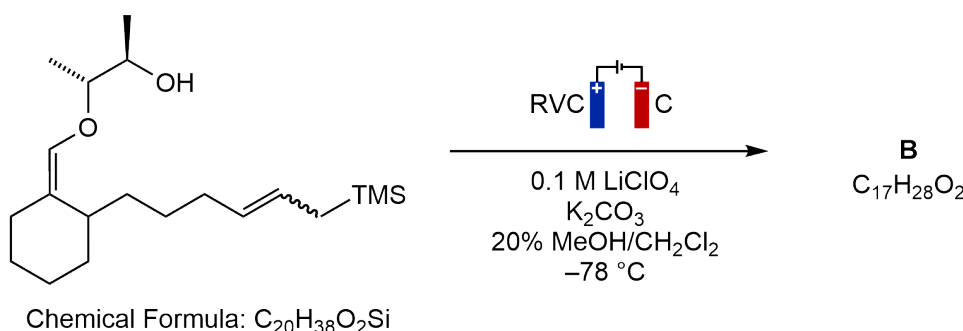
비교적 높은 전류를 통한 카복실산의 전기분해를 통해 매우 반응성이 큰 카복실 라디칼이 생성되고, 곧 카복실기 제거 반응이 수반된다.



22.1 생성물 **A**의 구조식을 나타내시오. 힌트: 촉매를 통한 화합물 **A**의 수소화반응에 3 당량의 수소 분자(H_2)가 소모된다.

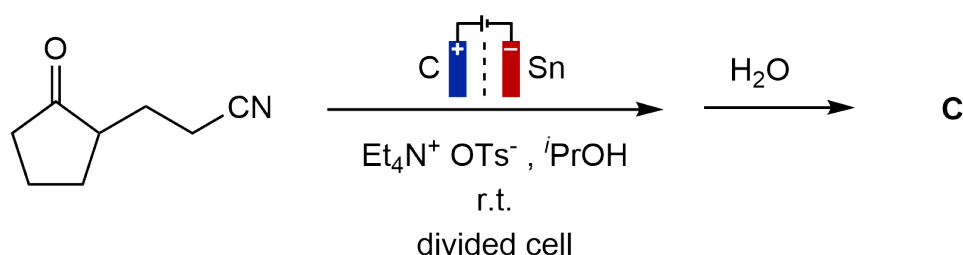
22.2 위 반응에서 생성물 **A**는 64%의 수율과 29% 패러데이 효율을 갖는다. 2.8 mmol의 화합물 **A** 합성에 필요한 총 전하를 쿨롱 단위로 계산하시오.

아래 사용된 RVC(그물 모양의 유리질 탄소) 양극은 높은 전류를 제공할 수 있는 유리상 탄소의 발포 물질이다.



22.3 화합물 **B**의 구조를 나타내시오(입체화학은 무시). 본 반응을 통해 두 개의 사이클로헥세인 고리와 아세탈 구조를 갖는다.

음극에서 반응성은 양극과는 꽤 다를 수 있다. 분리 전지를 이용하여 전기화학 반응의 유형을 조절할 수 있다.



Preparatory Problems (Theory)



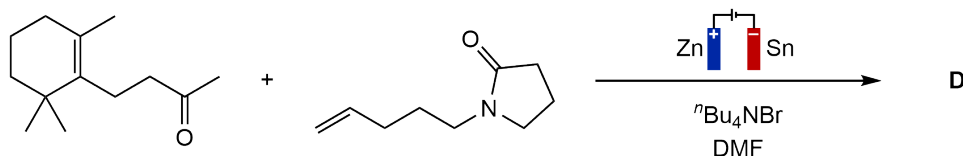
55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q22-2

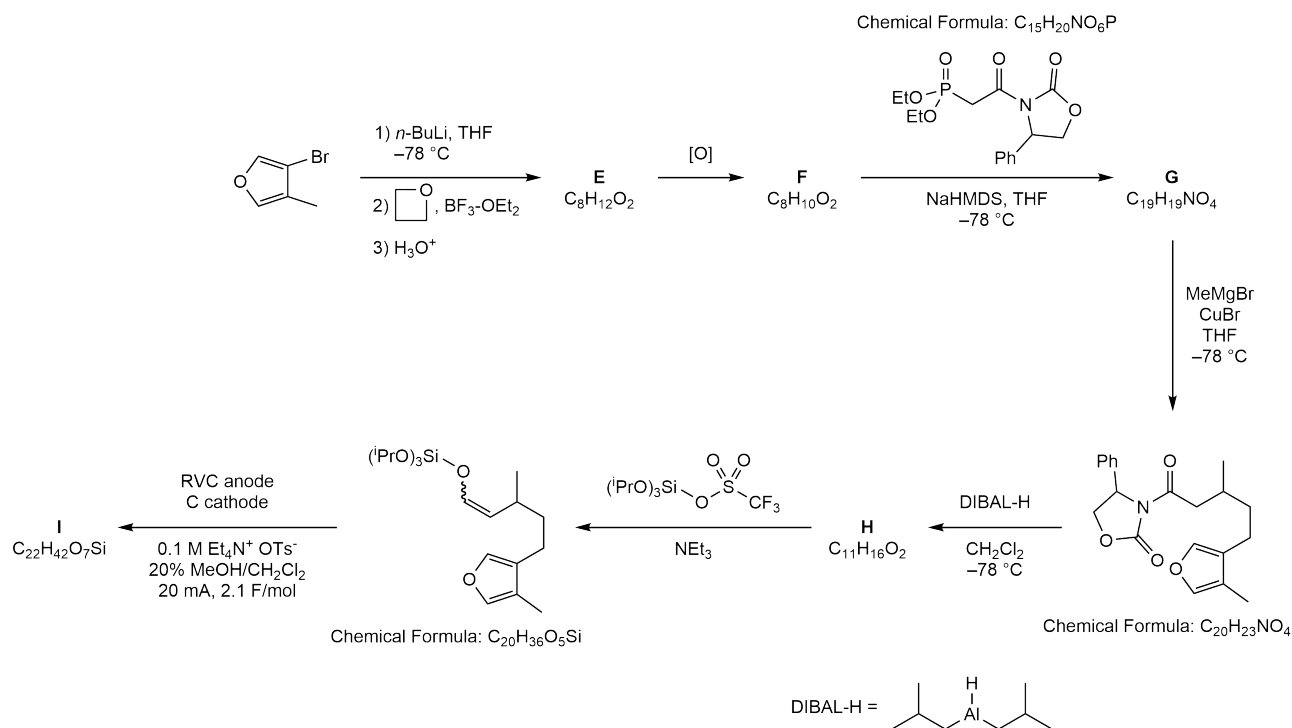
KOR (Republic of Korea)

22.4 음극 환원반응 및 수용액 워크업 과정을 통해 생성된 화합물 **C**의 구조를 나타내시오. 화합물 **C**는 2개의 사이클로펜테인 고리를 갖는다.

알켄-케톤 짝지음 반응 또한 전기환원 반응 조건을 통해 진행할 수 있다.



22.5 생성물 **D**의 구조를 나타내시오.



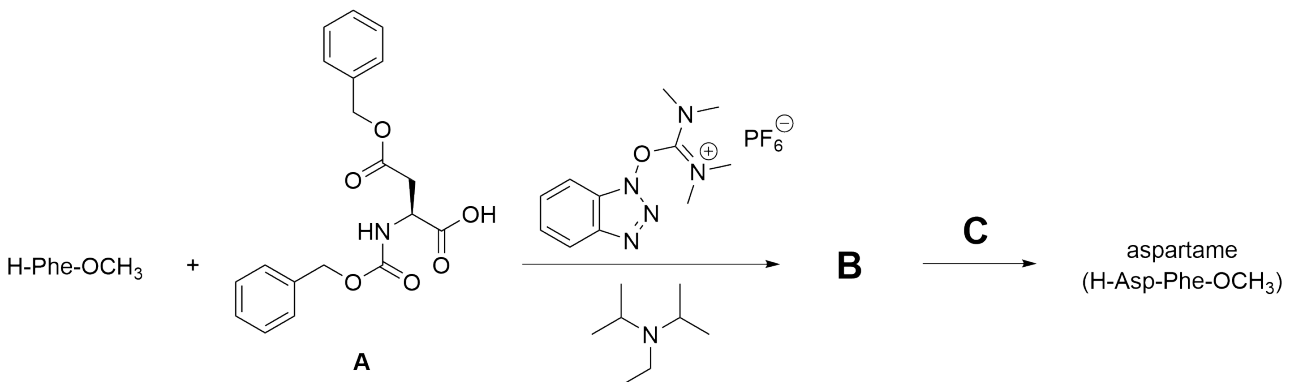
22.6 화합물 **E-I**의 구조를 나타내시오(입체화학은 무시).
힌트: 최종 단계에서 6각형 고리가 생성된다.

펩타이드에 감미로움 도입

펩타이드는 다양한 생물학적 특성 및 산업적 응용성을 가지며 어디서나 존재하는 화합물이다. 자연에서 펩타이드는 옥시토신(oxytocin) 같은 호르몬, 엔케팔린(enkephalins) 등의 신경전달물질, 또는 mammary에서 생성되는 덴드로톡신(dendrotoxins)과 같은 방어 기제 역할을 수행한다. 많은 펩타이드가 의료 목적으로 kg에서 톤 단위로 산업체에서 생산된다. 스위스는 펩타이드 대기업 Bachem 등의 회사를 주축으로 펩타이드 화학에 관한 세계 중심 중 하나이다. 펩타이드 화학으로 입문을 위해, 우선 널리 알려진 합성 펩타이드 중 하나인 인공 조미료 아스파탐(aspartame)에 대해 살펴보자.

23.1 아스파탐(H-Asp-Phe-OCH₃)의 구조를 그리시오.

아스파탐은 H-Phe-OCH₃와 보호기를 갖는 아미노산 **A**의 아마이드 결합 형성 반응, 연이은 보호기 제거 반응으로 합성할 수 있다.



23.2 위 합성 과정을 완성하시오: H-Phe-OCH₃와 화합물 **B**의 구조를 그리시오. 아래 보기에서 아미노산 3문자 표기법에 따라 보호기를 갖는 **A**를 올바르게 표기한 것을 고르시오. 또한 아래 보기에서 적절한 화합물 **C**를 고르시오.

화합물 **A**의 삼문자 코드:

- Boc-Asp(^tBu)-CO₂H
- Boc-Asp(^tBu)-OH
- Boc-Asp(^tBu)-H
- Cbz-Asp(Bn)-CO₂H
- Cbz-Asp(Bn)-OH
- Cbz-Asp(Bn)-H

화합물 **C**:

- 1% CF₃CO₂H in CH₂Cl₂
- H₂(g), Pd/C
- 4M HCl 수용액
- LiOH in THF
- 20% piperidine in DMF

아스파탐과 같은 다이펩타이드(dipeptide)는 용액상 합성으로 쉽게 만들 수 있다. 하지만 펩타이드 사슬이 길어질수록 매 단계 워크업 및 정제 과정이 수반되는 용액상 반응의 연속적 수행을 통한 합성은 실용적이지 못하다. 고체-상 펩타이드 합성(SPPS)은 용액상 합성을 대체하는 편리한 합성법이다. SPPS는 고체 지지체 표면에 성장하는 펩타이드를 고정하여, 짝지음, 세척, 보호기 제거의 반복되는 과정을 간소화한다. 반응을 능률적으로 수행한다. SPPS에 이용되는 고체 지지체는 아미노산과 반응하는 부분을 갖는 공성 유기 고분자이다. SPPS 개발자인 로버트 브루스 메리필드에 의해 개발된 소위 "메리필드 수지(resin)"로 알려진 지지체는 아미노산과 반응할 작용기가 들어간 폴리스타이렌이다.

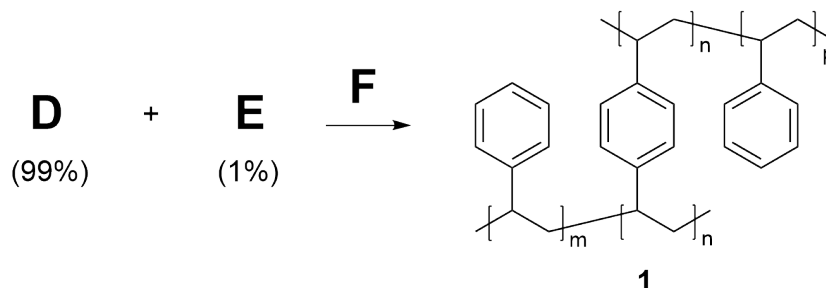
Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q23-2

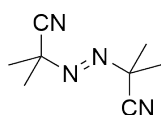
KOR (Republic of Korea)



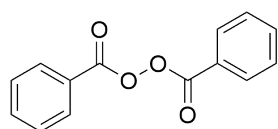
23.3 위의 폴리스타이렌 (**1**) 합성에서 단량체 (**D**)와 가교제 (**E**)의 구조를 그리시오. 아래 보기에서 적절한 개시제 **F**를 고르시오.

개시제 **F**:

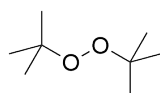
- azobis(isobutyronitrile) (AIBN)
- benzoyl peroxide (BzO)₂
- tert*-butyl peroxide (*t*BuO)₂
- N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC)
- diisopropylethylamine (DIPEA)



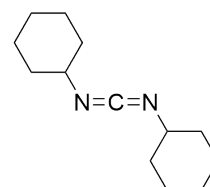
AIBN



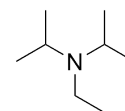
(BzO)₂



(*t*BuO)₂

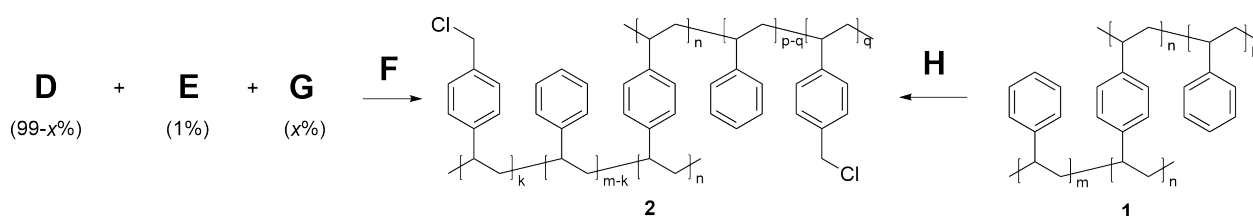


DCC



DIPEA

메리필드 수지 (**2**)는 아미노산 결합부로 클로로메틸 치환기를 갖는다. 해당 치환기는 적절한 단량체와 공중합 (copolymerization) 또는 폴리스타이렌 수지를 클로로메틸화 반응을 할 수 있는 화합물로 처리하여 도입할 수 있다.



23.4 단량체 **G**의 구조를 그리시오. 아래 보기에서 클로로메틸화 반응을 위해 적절한 반응물들 **H**를 고르시오.

반응물 **H**:

- $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$, H_2SO_4
- CH_2Cl_2 , KOH
- CHCl_3 , (*t*BuO)₂
- Cl_2 , $h\nu$
- 포름알데하이드, HCl, ZnCl_2

Preparatory Problems (Theory)

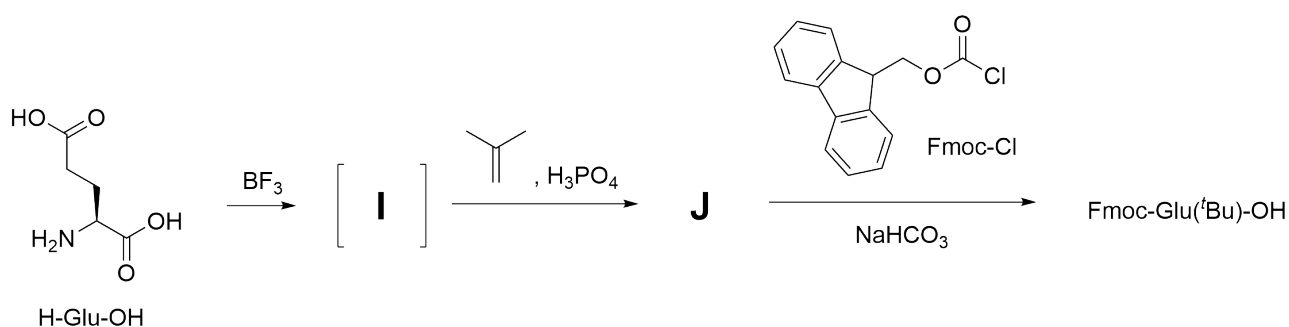


55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q23-3

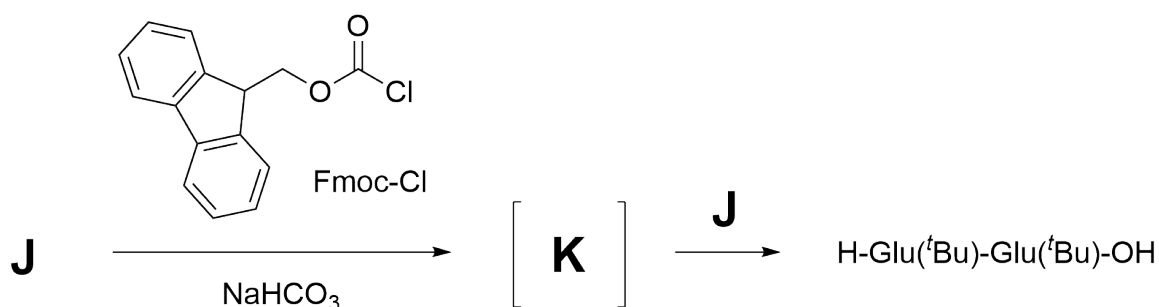
KOR (Republic of Korea)

고체-상 펩타이드 합성은 짝지음 반응, 세척, 보호기 제거 반응의 연속적인 과정으로 진행된다. 오늘날 가장 흔한 합성 전략은 이른바 Fmoc/*t*Bu 전략으로 Fmoc-보호기를 갖춘 α -아미노기, 보호기없는 α -카복실기, 산성 조건에 약한 보호기 (*t*Bu or Boc)로 보호된 반응성이 큰 결사슬을 갖는 아미노산 빌딩 블록이 사용된다. 특정 아미노산 빌딩 블록의 합성은 간단하지 않다. 예를 들어, Fmoc-Glu(*t*Bu)-OH 합성은 α -카복실기 존재 하에 결사슬 내 카복실기에 *t*Bu 보호기를 선택적으로 도입하는 것을 요구한다. 이 문제는 α -아민과 α -카복실레이트의 루이스산으로 두자리 배위를 통한 효과적인 두 작용기 차단으로 해결할 수 있다.



23.5 화합물 I, J, 생성물 Fmoc-Glu(*t*Bu)-OH의 구조를 그리시오.

Fmoc-Cl을 이용한 Fmoc-보호기 도입 과정에서 흔히 생성되는 부산물은 아미노산 이합체 - 다이펩타이드이다.



23.6 화합물 K와 이합체 생성물 H-Glu(*t*Bu)-Glu(*t*Bu)-OH의 구조를 그리시오.

SPPS를 통한 구체적인 합성 ("스위스-치즈의 나라" 문제)을 살펴보기 전에 SPPS에 관한 마지막 내용은 수지에서 진행되는 반응을 모니터링하는 방법이다. 용액-상 반응과 달리 고체 지지체에서 펩타이드를 제거하지 않고서는 수지에서의 화학적 변화를 NMR 분광법 또는 크로마토그래피 등의 방법으로 분석할 수 없다. 하지만 수지 내 작용기를 시각화하는 비색법을 이용하면 된다. 닐하이드린 (**3**)은 짝지음 단계의 완결을 확인하기 위해 가장 흔하게 사용되는 물질로 보호화되지 않은 아미노기와 반응하여 루만 자색(Ruhemann's Purple, **4**)이라 불리는 색상을 갖는 화합물이 생성된다. 수지가 보라색을 띤다면 펩타이드 짝지음 반응이 미완료되었음을 가리킨다.

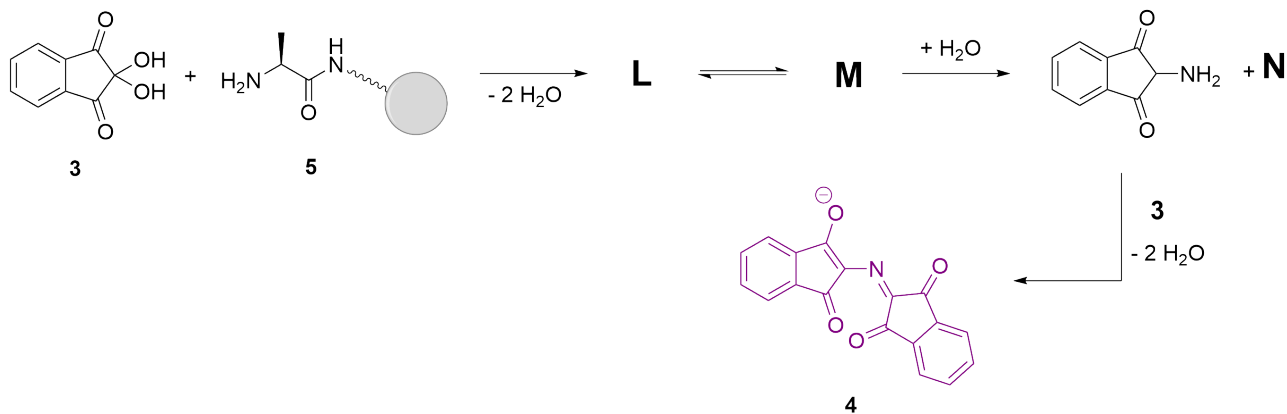
Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q23-4

KOR (Republic of Korea)



23.7 보호기가 없는 아미노기를 갖는 알라닌 (5)이 수지에 결합된 상황에서 닐하이드린 (3)을 처리하여 루만 자색 (4)이 생성되는 위 합성 과정에서 화합물 L-N의 구조를 그리시오.

23.8 위 합성 과정으로 루만 자색을 생성할 수 없는 표준 아미노산의 이름을 나타내시오.



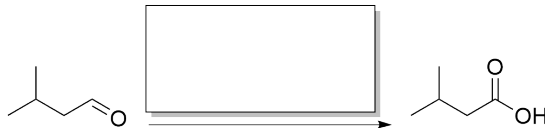
스위스 - 치즈의 나라

서문:

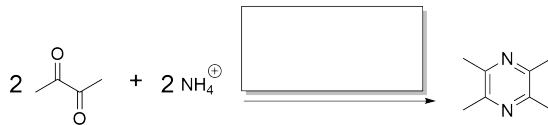
수천년동안 우유는 전세계 여러 사람들에게 여러 영양소의 핵심 공급원이었다. 우유의 부패 가능성은 이 중요한 식료품인 우유를 수명이 더 긴 식품으로 변환하는 방법에 대해 광범위한 조사를 촉발하였다. 버터와 쿼크(quark, 유제품 일종) 다음으로 치즈는 이러한 점에서 개발된 주요 유제품 중 하나이다. 현 스위스의 몇몇 지역은 치즈 생산 및 수출 관련하여 선도적이었다. 이미 1세기 로마의 역사학자 플리니우스(Gaius Plinius Secundus)는 그의 저서에 라틴어로 스위스 치즈를 의미하는 caseus helveticus를 언급하였다. 에멘탈러(Emmentaler, 베른주 에멘탈 계곡에서 나는) 또는 그뤼에르(Gruyere, canton 프리부르주 그뤼에르 지역에서 나는)와 같이 세계적으로 유명한 여러 스위스 치즈들은 스위스 연방 초기인 중세 시대로 거슬러 올라간다. 이 기간동안 치즈는 스위스 알프스 지역에서 매우 중요하여 동전과 함께 대체 지불 수단으로 사용되었다. 오늘날, 스위스는 최상의 치즈를 생산하며 스위스인들은 전 세계에서 1인당 치즈 소비량이 상위 10위에 들 정도로 유제품의 열렬한 소비자들이다.

치즈의 향과 맛은 물과 지질, 양쪽에 녹는 다양한 유기 대사산물에 기인한다. 우리는 대부분의 휘발성 화합물을 코로 인지할 수 있는 반면 혀는 비휘발성 물질과 휘발성 물질을 함께 인지한다. 이러한 향을 갖는 대사산물 사이 전환에 대한 핵심 반응으로 산화 및 환원 반응들이 있다. 향이 나는 대사 물질 사이 핵심 화학적 변화에는 산화, 환원 반응이 있다. 이러한 반응들은 대개 효소 반응으로 진행되지만, 산소 또는 다른 산화제와 함께 특히 빛에 의해 비효소 산화 반응이 진행될 수도 있다. 곧 치즈 숙성 또는 보관 조건은 치즈의 최종 향에 핵심이다.

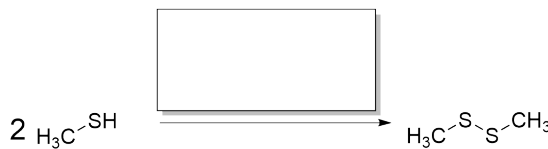
24.1 아래 모든 반응은 치즈 숙성 과정에서 일어나는 화학 반응이다. 각 반응이 산화, 환원, 또는 산화-환원과 관련없는 반응인지를 **결정하시오**. 산화-환원 반응에서 반응 전체에 방출 또는 필요한 전자의 수를 **나타내시오**.



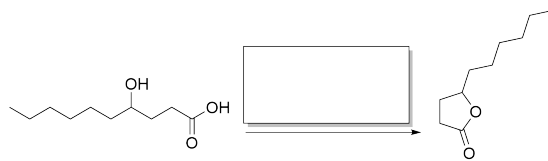
아이소발레르알데하이드 (맥아향) → 아이소발레르산 (치즈향)



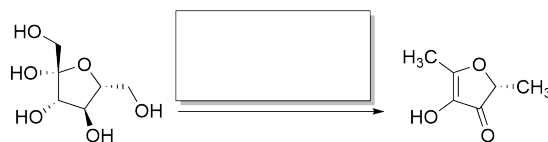
다이아세틸 (버터향) + 암모늄 (감초) → 테트라메틸피라진 (퀴퀴한/발효된 향)



메탄싸이올 (유황/썩은내) → 다이메틸 다이설파이드 (마늘향)



4-하이드록시데칸산 (비누같은) → γ-데카락톤 (복숭아)



과당 (단맛) → 퓨라네올 (딸기)

치즈 맛의 핵심 성분 중 하나는 쓴맛이다. 치즈 쓴 맛의 주요 원인으로 카제인(casein) 계열 단백질의 효소적 가수분해 결과로 생성되는 소수성 펩타이드가 있다. 카제인과 치즈 사이 연관성은 이미 "치즈"를 의미하는 라틴어가 'caseus'라는 점에서 명백하다.

치즈의 균형잡힌 맛을 위해, 치즈 내 적은 양의 쓴 맛 유발 분자들이 필수적이다. 그럼에도, 쓴 맛 펩타이드가 치즈 내 과다하게 생성되면 맛의 균형을 깨어 치즈를 활용한 요리가 망칠 수 있다.

Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q24-3

KOR (Republic of Korea)

β -카세인의 탄소 말단 (β -CN f193-209이라 명명)이 쓴 맛을 내는 펩타이드로 치즈 생산 과정에서 아스파탐산 분해효소 키모신이 β -카세인에 작용하여 생성된다. β -CN f193-209의 아미노산 배열은 아래와 같다.

H-Tyr-Gln-Glu-Pro-Val-Leu-Gly-Pro-Val-Arg-Gly-Pro-Phe-Pro-Ile-Ile-Val-OH

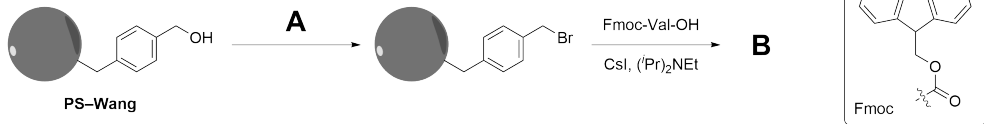
β -CN f193-209

쓴 맛 펩타이드 β -CN f193-209는 질량분석법으로 정량화할 수 있다. 정량분석을 위해 β -CN f193-209에 내부 표준이 필요하다. 펩타이드 표준 물질은 Fmoc/^tBu 전략을 통한 고체-상 펩타이드 합성을 통해 편리하게 합성할 수 있다.

24.2 왕(Wang) 연결기(linker)를 가진 폴리스티렌 수지는 탄소 말단 카복실산을 갖는 펩타이드를 SPPS로 합성하는데 보편적으로 사용한다. 왕 연결기에 "적재" (첫 아미노산을 붙이는 과정)하는 전략 중 하나는 벤질 할라이드 작용기를 만들고 보호기를 갖는 아미노산과 S_N2 치환 반응을 진행하는 것이다. 아래 그림에서 왕 수지에 Fmoc-Val-OH를 적재하는데 적절한 반응물 **A**를 고르고 생성물 **B**의 구조를 그려 합성 과정을 완성하시오.

반응물 **A**:

- AgOH, Br₂
- Br₂, h ν
- CBr₄, PPh₃
- KBr, 아세톤
- LiBr, H₃PO₂

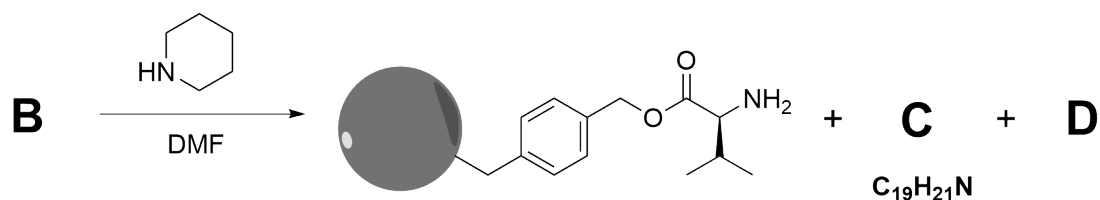


24.3 아래 보기에서 위 적재 과정에서 CsI의 역할을 고르시오.

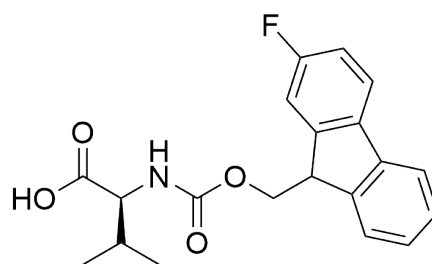
- 촉매-아이오다이드가 카복실레이트보다 더 나은 친핵체이면서 브로마이드보다 더 나은 이탈기이다.
- 이온 결합력 향상-이온화된 물질이 반응에서 생성된 전하를 띄는 중간물질을 안정화시킨다.
- 부가적인 반응 억제제-적절한 산성도의 이온화합물은 (*i*Pr)₂NEt 염기도를 완충하여 Fmoc 보호기의 끊어짐을 억제한다.
- 용해 촉진제-Fmoc-Val-OH의 세습화 이온화합물은 유기 용매에 매우 잘 녹는다.
- 확장제-전하를 띄는 물질들은 레진 사이 $\pi - \pi$ 상호 작용과 경쟁하여 각 연결기 그룹에 대한 접근성을 향상시킨다.

수지 적재 후, SPPS는 반복적인 Fmoc-제거, 아미노산 짝지음 단계들로 진행된다. 이 과정에서 특정 아미노산에는 원하지 않는 부가 반응이 진행되는 걸 막기 위해 Fmoc에 대한 직교(orthogonal) 보호기들이 사용되어야 한다.

- 24.4 Fmoc 제거 반응은 대체로 20% 피페리딘/DMF 용액의 사용으로 진행된다. 보호기 없는 아민 화합물과 함께 생성되는 유기 부생성물 (C)와 기체 상태 부생성물 (D)의 구조를 그리시오.



- 24.5 20% 피페리딘/DMF 용액 처리를 통한 Fmoc 제거와 비교해 2-fluoro-Fmoc의 제거는 더 느리게 진행되는가, 아님 더 빠른가? 아래 보기에서 가장 적절한 설명을 고르시오.



Fmoc(2F)-Val-OH

- 더 느림 - 탄소양이온 중간물질이 반응 도중 생성되어 전기음성도가 큰 F 원자에 의해 불안정해지기 때문이다.
- 더 느림 - 입체 장애를 갖는 F 치환기가 피페리딘의 접근을 방해하기 때문이다.
- 더 빠름 - 탄소음이온 중간물질이 반응 도중 생성되어 전기음성도가 큰 F 원자에 의해 안정해지기 때문이다.
- 더 빠름 - F 원자는 피페리딘에 배위되어 인접한 플루오레닐메틸기(fluorenylmethyl group)와의 반응을 촉진하기 때문이다.

Preparatory Problems (Theory)

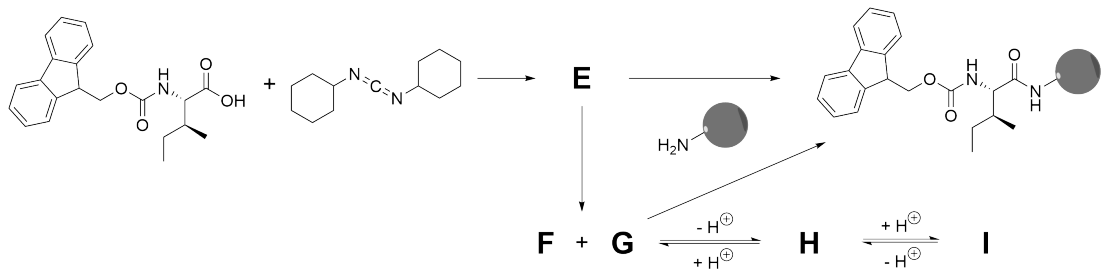


55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

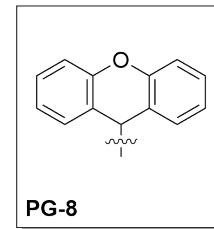
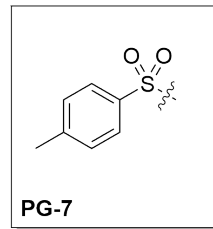
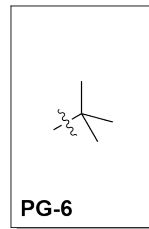
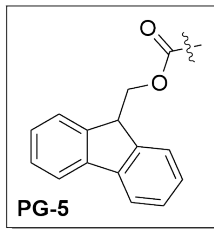
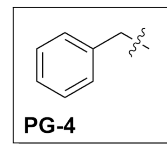
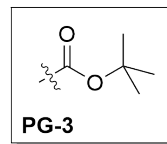
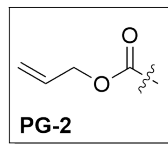
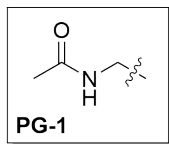
Q24-5

KOR (Republic of Korea)

- 24.6** 다이사이클로헥실카르보다이이미드 (DCC)는 펩타이드 합성에 흔히 사용되는 짝지음 반응물이다. 하지만 짝지음 반응물로서 DCC 사용 시, 가장 흔한 부가 반응이 아미노산 내 α -탄소의 에피머화이다. Fmoc-Ile-OH가 DCC와 반응하여 얻어진 활성화된 에스터 (**E**)의 구조를 그리시오. 활성화된 아이소루신의 에피머화 반응에서 화합물 **F-I**의 구조를 그리시오.
힌트: **F**는 우레아-유도체이며 **G**와 **I**는 모두 고리 형태 물질이고 한 화합물의 부분입체 이성질체이다.



- 24.7** β -CN f193-209 아미노산 배열 내, 반응성의 결사슬 작용기를 가져 SPPS 과정 중 보호기를 갖춰야 할 아미노산을 고르시오. 이러한 아미노산 각각에 대해 가장 적절하면서 산에 취약한(95% $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 처리로 끊어질 수 있는) 보호기를 아래 보기에서 고르시오.



보호기들이 같은 조건에서 반드시 취약할 필요는 없다. ”직교 보호기” 개념을 활용하여, 다른 부분에 보호기가 유지되면서 특정 부분의 보호기를 선택적으로 제거할 수 있다.

- 24.8** 아래 주어진 반응 조건에서 각 아미노산의 결사슬에 붙은 보호기들이 직교인지 결정하시오. 만약 그렇다면 해당 반응을 통해 결합이 끊어지는 보호기에 원을 그리시오.

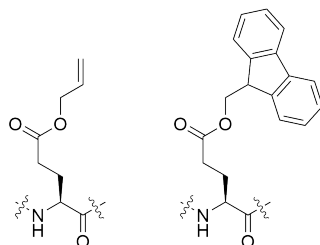
Preparatory Problems (Theory)



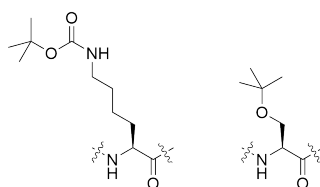
55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q24-6

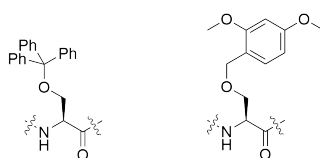
KOR (Republic of Korea)



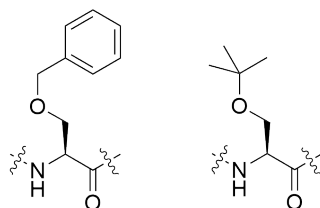
a. 반응 조건: 20% 피페리딘/DMF 용액, 15 분



b. 반응 조건: 95% CF₃CO₂H 수용액, 60 분



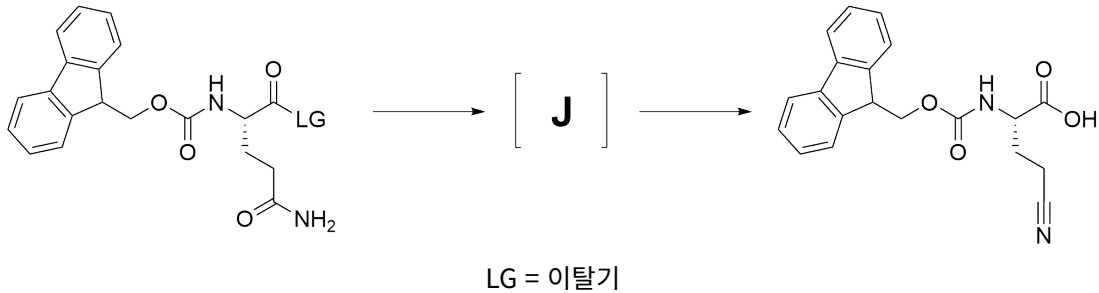
c. 반응 조건: 1% CF₃CO₂H/CH₂Cl₂ 용액, 15 분



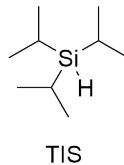
d. 반응 조건: H₂ (g), Pd on charcoal, 60 분

글루타민의 아마이드기는 충분히 반응성이 없어서, 결사슬의 보호화 과정 없이 짝지음 반응을 할 수 있다. 하지만 보호기가 없다면, 짝지음 단계에서 부가 반응으로 아마이드기의 탈수 반응이 발생할 수 있다.

24.9 아래 탈수 반응의 고리형태 중간물질 J의 구조를 그리시오.



수지에 결합된 펩타이드 합성이 원하는 길이까지 완료되면, 다음의 결합 끊어짐 용액을 사용하여 모든 작용기의 제거와 함께 펩타이드를 수지에서 끊어낸다: 95% $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 2.5% H_2O 와 2.5% 트라이아이소프로필실레인(triisopropylsilane, TIS). 적은 양의 물과 TIS는 첨가제로 사용되어 강한 산성의 결합 끊어짐 조건에서 생성되는 반응성이 강한 부생성물이 관여된 부가 반응을 막는다.



질량분석법으로 원하는 펩타이드가 $m/z = 1881$ (수소 부가물 $\text{M} + \text{H}^+$)에서 신호가 감지되었다. 수지에서 펩타이드가 순수한 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{H}_2\text{O}/\text{TIS}$ 혼합물 사용을 대체하여)로 끊어진 경우, 부생성물이 $m/z = 1937$ 에서 신호를 가짐을 관찰하였다.

24.10 부생성물의 생성을 설명하시오. 가능한 부생성물 (적어도 두 화합물)의 구조를 그리시오.

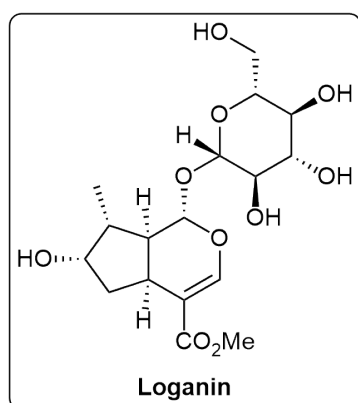
SPPS의 성공은 여러 반응들로 이뤄진 길면서도 반복적인 순서 내 각 단계의 지극히 높은 수율에 의존한다. 하나의 합성 단계가 준수한 정도의 수율은 SPPS에서 그 반응이 여러 차례 반복이 된다면 문제가 될 수도 있다.

24.11 아래 주어진 각 단계의 수율로부터 최종 생성된 $\beta\text{-CN f193-209}$ 펩타이드 백분율 수율을 계산하시오.

- 수지 적재: 90%, Fmoc-제거: 90%, 짝지음 반응: 90%, 수지에서 제거: 90%
- 수지 적재: 90%, Fmoc-제거: 99%, 짝지음 반응: 97%, 수지에서 제거: 90%

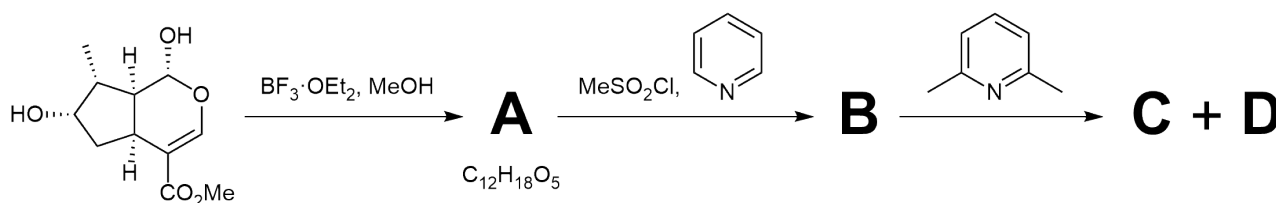
용담(Gentian) 내 화학

용담은 산에서 자라는 화훼 식물로 보라색 또는 선명한 파란색의 트럼펫-모양의 꽃을 갖는다. 용담의 뿌리는 알프스 지역에서 생산되는 용담주갈은 증류주의 독특한 향료로 사용된다. 용담 뿌리는 또한 다양한 천연물의 공급원 역할을 한다. 로가닌(loganin)은 구조적으로 유사성을 갖는 알칼로이드들의 생합성 과정에서 중요한 위치에 있는 모노테르펜 글루코사이드(monoterpene glucoside)로 천연 용담으로부터 분리할 수 있다.



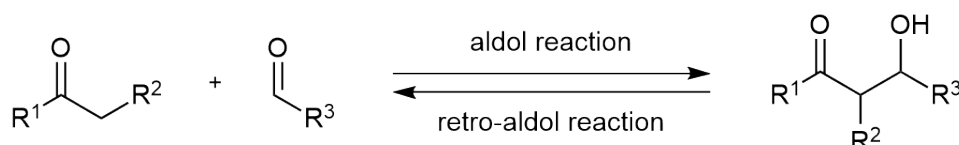
25.1 로가닌의 가능한 입체이성질체의 수를 **계산하십시오**. 만약 당 (sugar) 내 모든 카이랄 중심을 무시한다면, 가능한 입체이성질체의 수는 몇 개인가?

새로운 천연물의 구조, 특히 입체화학을 파악하기 위해 이미 구조가 잘 알려진 화합물의 물성 데이터 (녹는점, 광회전도, IR, ...)와 비교하는 것이 흔한 방법이다. 로가닌 아글리콘 (Loganin aglycone)의 올레핀 화합물 **C**와 **D**로의 분리 과정은 문헌에 알려진 올레핀들과 비교를 통해 로가닌의 구조가 위에 그려진 입체이성질체임을 밝힐 수 있었다.



25.2 화합물 **A** **D**의 구조를 **나타내시오**. 주어진 조건에서 헤미아세탈이 에스터화반응에 매우 반응성이 크다는 점을 고려하십시오.

로가닌의 첫 (형식적) 전합성은 스위스 화학자 뷔히(George Büchi)에 의해 이뤄졌다. 우선 [2+2] 고리첨가반응 후, 5/6각형 접합 이고리가 역-알돌 반응(알돌 반응의 역반응)을 경유하여 형성된다.



Preparatory Problems (Theory)

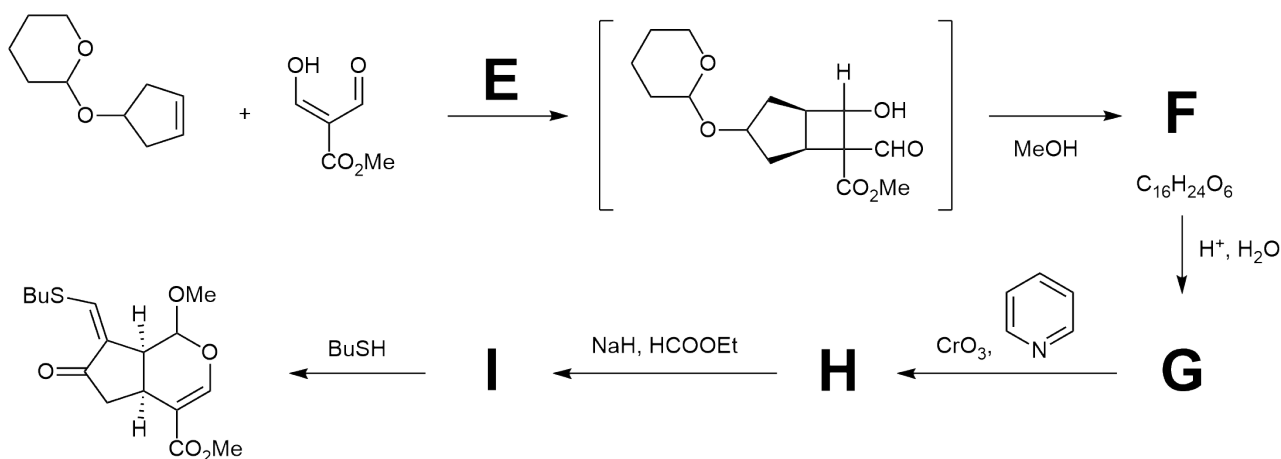


55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q25-2

KOR (Republic of Korea)

25.3 아래 중간물질의 역-알돌 반응으로 생성된 중간물질 **F**의 구조를 나타내시오. 산성 조건에서 THP-ether는 취약하다는 점을 고려하시오.



25.4 위에 그려진 중간물질의 입체화학을 설명하는 두 출발 물질의 밀접한 프론티어 분자오비탈(FMOs)을 유도하시오. FMO 분석에 기반하여 원하는 반응이 진행되도록 적절한 반응 조건 **E**를 제안하시오.

니켈 촉매를 통한 사이오에터(thioether) 부분을 끊어내고, 류히와 공동-연구자들은 아래에 그려진 이고리 케톤 화합물을 얻었다. 로가닌 펜타아세테이트를 합성하기 위해 5개의 합성 단계가 필요하고, 합성된 최종 생성물은 천연 로가닌에서 합성된 것과 동일함이 증명되었다.

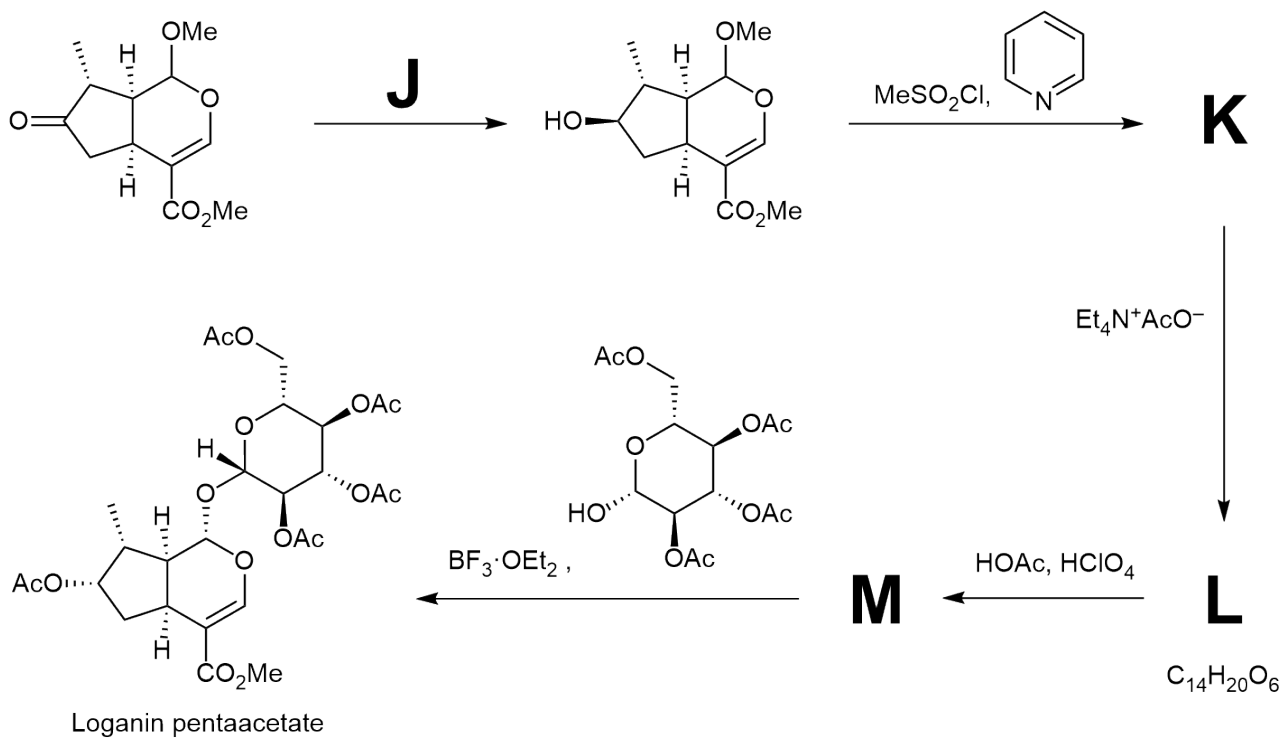
Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q25-3

KOR (Republic of Korea)



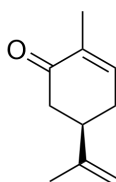
25.5 주어진 반응이 진행되기 위한 적절한 반응 조건 **J**를 제안하시오. 화합물 **K** **M**의 구조를 나타내시오.

향기의 화학

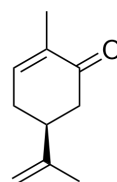
서문:

향료의 사용은 인류의 역사만큼 길다. 선조들은 음식의 풍미를 위해 허브 또는 향신료를 사용했고 의료 및 종교적 절차, 아니면 단순히 기분 전환을 위해 향유 등을 사용했다. 카본(carvone)은 여러 정유(에센셜 오일)에 함유되어 자연에서 생성되는 모노테르펜(monoterpene) 케톤 화합물이다. 카본은 카이랄 화합물로 (-), (+)-카본 모두 자연에서 얻을 수 있다. 1841년, 스위스 화학자 에드워드 슈바이처(Eduard Schweizer, 그의 성은 그가 스위스인임을 추가적으로 제공한다)는 최초로 캐러웨이 종자기름 (Carum carvi, carvone 이름의 기원이 된)에서 (+)-카본을 분리하였다. (-)-카본은 반면 높은 농도로 스피어민트 오일에서 얻어진다.

카본은 두 광학이성질체가 인간의 후각 수용체에 서로 다른 생물학적 반응을 유발한 최초의 화합물이다. (-)-카본은 향기로운 민트 향인 반면 그것의 거울상인 (+)-카본은 캐러웨이 씨앗처럼 매운 향이 난다.



(-)-carvone
(spearmint)



(+)-carvone
(caraway seeds)

26.1 입체화학 기술어인 (+)와 (-)가 의미하는 바를 기술하십시오.

26.2 칸-인골드-프렐로그 (CIP) 우선순위 규칙을 사용하여 카본의 두 입체이성질체 절대 배치를 나타내시오.

26.3 절대 배치와 (+)/(-) 표시 사이 올바른 관계를 고르시오.

- (R)-이성질체는 항상 (-)이다.
- (S)-이성질체는 항상 (-)이다.
- (R)-이성질체는 항상 (+)이다.
- 두 입체이성질체 표기법 사이 상관 관계는 없다.

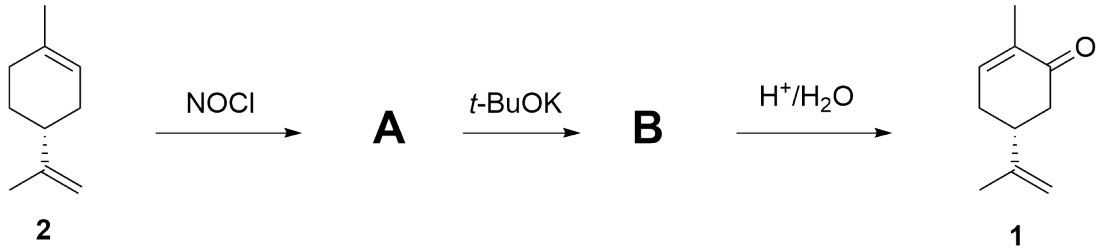
26.4 (+)-카본, (-)-카본이 섞인 병이 있고 구성을 확인하고자 한다. 혼합물의 광회전도를 측정하여 혼합물 원액의 광회전도 값으로 -23도를 관찰했다. 혼합물 내 (+)와 (-) 중 무엇이 우세한지 밝히시오. 아래 식을 활용하여 ee 값을 계산하십시오. (+)-카본 자체의 고유광회전도 값은 +61도이다.

$$ee = \frac{(R - S)}{(R + S)}$$

26.5 카본의 두 입체이성질체 분리를 위해 사용할 수 있는 방법을 아래 보기에서 고르시오.

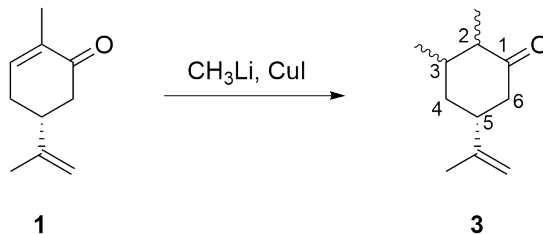
- 증류
- 승화
- 카이랄 컬럼 크로마토그래피
- 실리카겔 컬럼 크로마토그래피

26.6 (+)-리모넨 (2)로부터 (-)-카본 (1)을 합성하는 과정에서 생성물 A, B 구조를 나타내시오. 힌트: NOCl과 알켄의 반응에서 위치선택성은 BrCl의 알켄과 반응에서 위치선택성과 같다.



카본은 음식 및 조미료 산업에서 흥미로운 성질 및 폭넓은 응용성을 가질 뿐만 아니라, 화학을 운택하게 한다. 카본은 카이랄 풀 내 하나의 예로, 복잡한 구조의 천연물 전합성을 위한 흥미로운 출발물질이다.

26.7 (-)-카본은 친핵체와 콘주게이션 첨가 반응이 진행되는데 아래와 같이 lithium dimethylcuprate와 반응하여 생성물 3이 얻어진다. 이 반응에서 생성된 생성물 3의 입체 이성질체 수가 몇 개인지 나타내시오. 가장 안정한 conformation인 (2R,3R,5R) 입체이성질체의 구조를 그리시오.

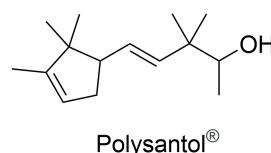
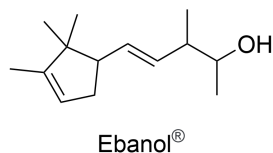


서문:

향료로 사용되는 모든 아로마 화합물이 천연 자원에서 얻어지는 건 아니다. 사실, 샤넬 No.5를 만든 것으로 알려진 조향사 에르네스트 보는 '새롭고 독창적인 기조를 연출하는 아로마 화합물을 찾으려면 화학자에 의존해야한다. 향수 산업의 미래는 일차적으로 화학자의 손에 놓여 있다.' 라고 이야기했다. 실제로, 향신료와 향수 산업은 수십억 달러 규모의 산업으로 스위스에 기반한 세계 선두 기업들이 있다.

합성 향료는 인간의 후각 수용체 뉴런과 상호 작용을 통해 향을 인지하는 전형적으로 작은 지용성 휘발성 분자들이다. 합성된 각 분자의 향은 평가를 통해 다음의 주된 향계열로 분류된다: 과일향, 마린, 그린, 꽃, 매운향, 우디향, 호박과 사향.

우디향의 두 예로 스위스 회사인 지보단과 피르메니히가 각각 생산하는 에바놀과 폴리산톨이 있으며, 이들은 강한 샌들우드 향을 가져 여러 향수에 사용되고 있다.



Preparatory Problems (Theory)

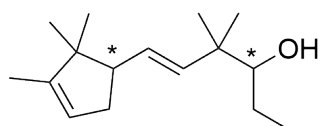


55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q26-3

KOR (Republic of Korea)

좀 더 나은 향의 새로운 향료 개발하고자 화합물 **4**를 합성하여 각 입체이성질체의 후각적 성질에 대해 연구하고자 한다.

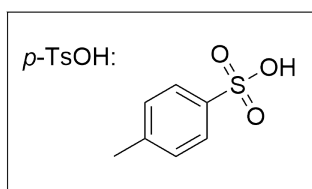
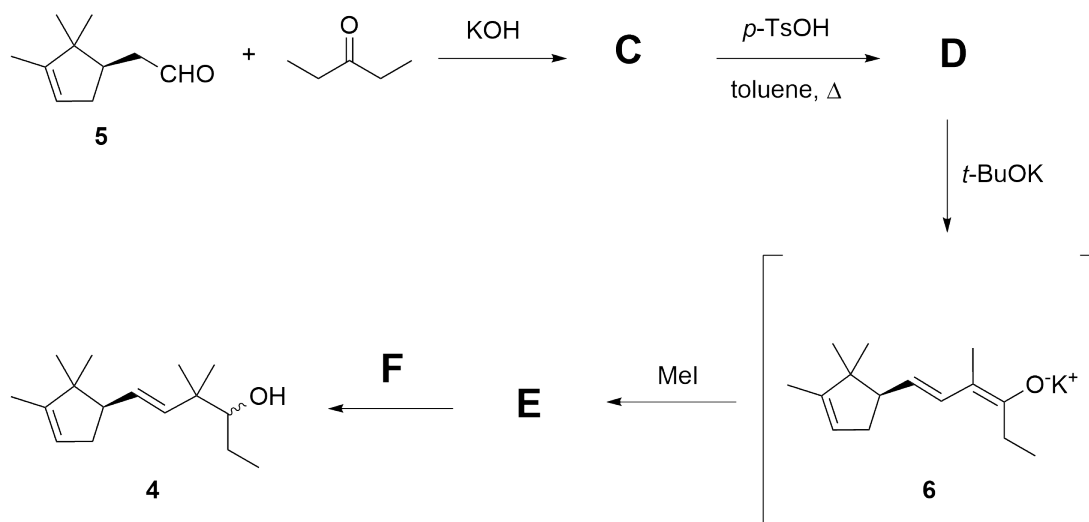


4

26.8 화합물 **4**의 두 입체이성질체의 합성은 (*R*)-campholenic 알데하이드 (**5**)로부터 시작된다. 합성 과정에서 화합물 **C-E**의 구조를 그리시오. 아래 보기에서 반응 조건 **F**로 적절한 것을 고르시오. 입체화학적으로 고려는 필요하지 않다.

반응조건 **F**:

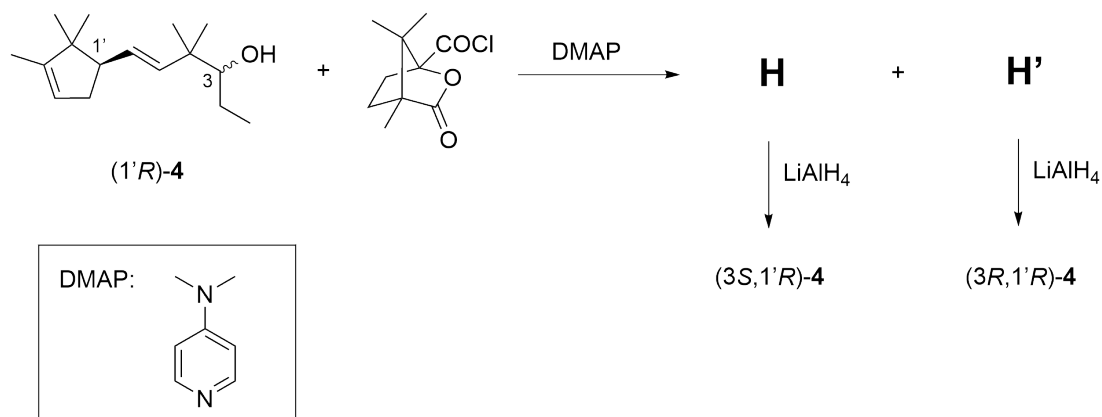
- LiAlH₄
- NaOH
- NaBH₄
- H₂, Pd/C



26.9 화합물 **C**에서 **D**를 합성하는 과정에서 반응 평형을 생성물인 **D**로 가게 하기 위해 딘-스타크 기구가 사용된다. 반응 혼합물에서 물을 제거하는 또 다른 방법을 아래 보기에서 고르시오.

- 3Å 분자체(molecular sieve) 첨가
- 아연 가루 첨가
- 용매로 무수 톨루엔 사용
- 무수 MgSO₄ 첨가

26.10 생성물 (1'*R*)-**4**는 두 부분입체이성질체가 55:45의 비율로 섞인 혼합물이다. 두 이성질체를 분리하고자 화합물 **4**를 camphanoate 에스터 유도체로 전환하여, 이 때의 두 부분입체이성질체 **H**, **H'**를 컬럼 크로마토그래피로 분리한다. 분리된 각 에스터를 환원 반응으로 타겟 화합물인 **4**의 순수한 부분입체이성질체와 거울상이성질체를 얻는다. **H**, **H'**, 그리고 화합물 **4**의 두 이성질체 구조를 입체화학에 주의하여 그리시오.



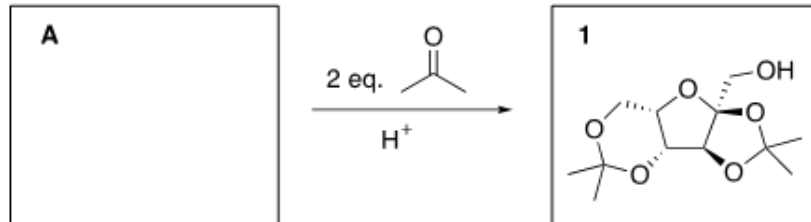
마지막 단계는 합성된 화합물 **4**의 두 부분입체이성질체 향 평가이다. (3*S*,1'*R*)-(**4**)가 가장 강력하고 실질적인 샌들우드 향을 가진 것으로 밝혀졌다.

비타민 C

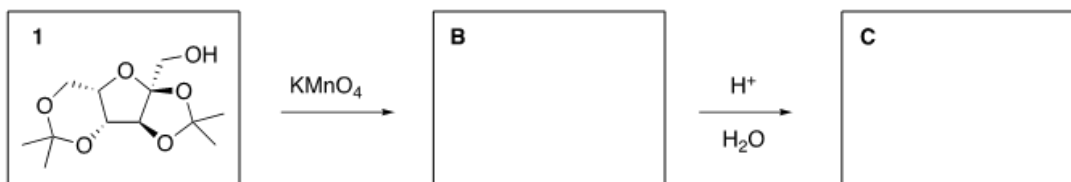
L-아스코르브산으로 알려진 비타민 C는 인간에게 필수 영양소로 체내 합성이 불가능하다. 비타민 C는 체내에서 상처 치료와 항산화제같은 여러 생리학적 역할을 수행한다. 비타민 C 결핍은 불완전한 콜라겐 생성을 초래하여 괴혈병을 유발한다. 괴혈병 치료에 관한 연구로 1912년 비타민 C가 발견되었고 ‘항-괴혈병(anti-scurvy)’이란 의미로 L-아스코르브산으로 명명되었다. 1928년 자연에서 분리되고, 1933년 실험실에서 최초로 합성되었다. 얼마 후, 스위스 화학자 타데우스 라이히슈타인(Tadues Reichstein)은 비타민 C를 대량 생산하는 방법을 개발하였다.

참고: 탄수화물 화학에 관한 상세한 지식을 본 시험에서 기대하는 것은 아니다. 이번 문제들의 목적은 입체화학에 관한 교육이다.

- 27.1 이른바 라이히슈타인 공정에서 중간물질은 α -L-소르보푸라노오스(A)이며 2 당량의 아세톤을 산성 조건에서 처리하면 화합물 1로 전환된다. α -L-소르보푸라노오스(A)의 구조를 그리시오.



- 27.2 합성 다음 단계로 화합물 1이 과망간산칼륨과 반응하여 화합물 B가 합성된다. 이후 산성 수용액에 가열하면 2-케토-L-굴론산(C)가 합성된다. 고리 형태인 화합물 B와 C의 구조를 그리시오.



- 27.3 위의 합성에서 아세톤의 역할로 올바른 것을 고르시오.

- 보호기 (a)
- 가용화기(용해도를 증가시키는 그룹) (b)
- 지향성기 (c)

Preparatory Problems (Theory)

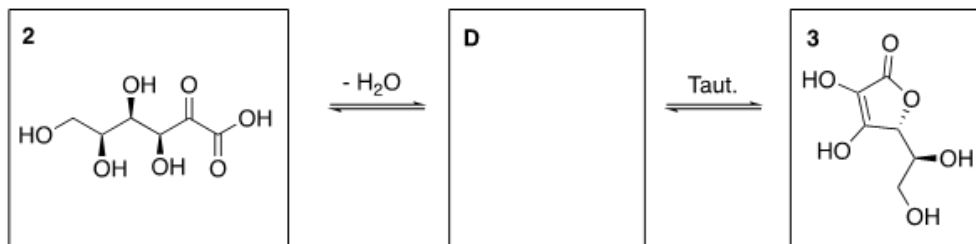


55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q27-2

KOR (Republic of Korea)

- 27.4 마지막 과정으로 사슬 형태의 2-케토-L-굴론산 (2)는 분자 내 에스테르화를 거쳐 락톤 화합물 D가 생성되며, 토포머화반응을 통해 L-아스코르브산 (3)이 합성된다. 화합물 D의 구조를 그리시오.



- 27.5 수용액에서 L-아스코르브산 (3)의 pK_a 값은 4.2이다. 가장 산성인 양성자를 나타내시오. 비슷한 pK_a 값을 갖는 작용기를 그리시오.

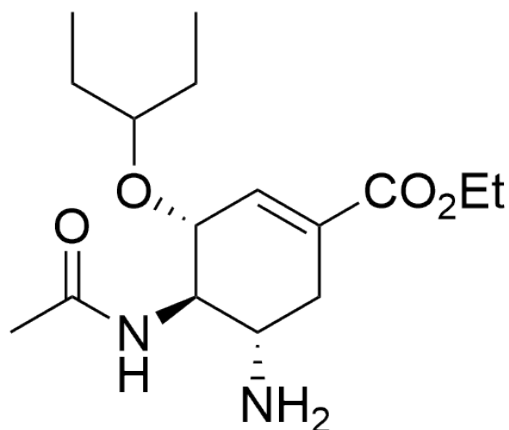
- 27.6 비타민 C는 생물학적 시스템 내에서 매우 중요한 항산화제이며 L-디하이드로아스코르브산 (dehydroascrobic acid, E)로 산화된다. 화합물 E의 구조를 나타내시오.

항바이러스 의약품, 타미플루

서문:

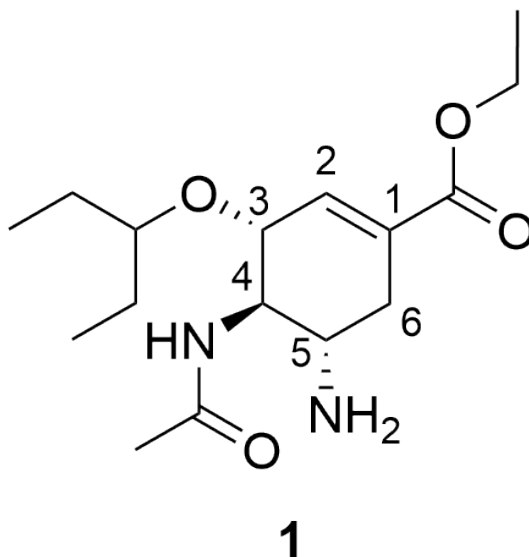
오셀타미비르(Oseltamivir)는 스위스 제약사 로쉐가 타미플루라는 브랜드명으로 판매하는 항바이러스 의약품이다. 해당 의약품은 바이러스 내 뉴라미니다아제(neuraminidase)라는 효소를 억제하여 감염된 인간의 세포에서 새로운 바이러스가 방출되는 것을 억제한다. 타미플루는 독감의 치료 및 예방 목적으로 가장 많이 사용된 의약품 중 하나로 2019년 미국에서 5백만 건 이상의 처방을 기록하였다. 오셀타미비르의 효율적이며 안전하고 큰 스케일로 생산할 수 있는 합성법에 관한 연구가 많은 연구 그룹에 의해 진행되어왔다. 로쉐의 합성법은 12 단계의 합성으로 전체 수율이 대략 35%이다. 해당 합성은 (-)-시킴산(shikimic acid)로부터 시작되며, 시킴산은 원래 중국 팔각에서 추출하였으나 현재는 유전자 조작된 대장균에서 재조합을 통해 생산한다.

2009년, 하야시와 동료들은 오셀타미비르를 더 효율적이며 값싸게 합성할 새로운 합성 경로를 개발하였다. 그들은 3가지 동일 용기 과정을 통해 57%의 전체 수율로 오셀타미비르를 합성하였다.



Oseltamivir (1)

28.1 오셀타미비르 (1) 내 4번 탄소의 절대 배치를 결정하시오.



28.2 3번 탄소와 4번 탄소가 갖는 치환기들의 배치를 올바르게 나타낸 것을 아래 보기에서 고르시오.

- cis*
- trans*
- syn*
- anti*

Preparatory Problems (Theory)

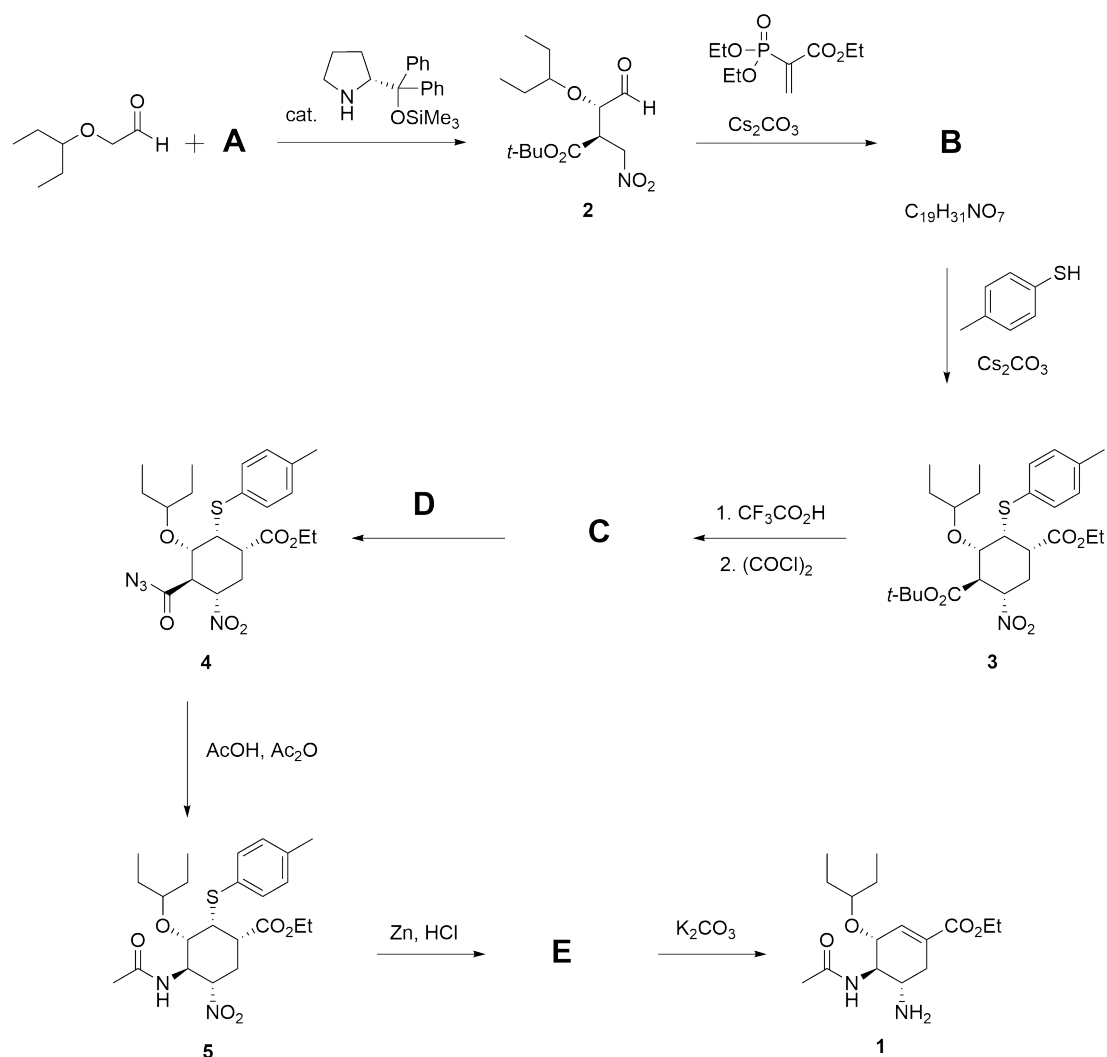


55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

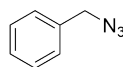
Q28-3

KOR (Republic of Korea)

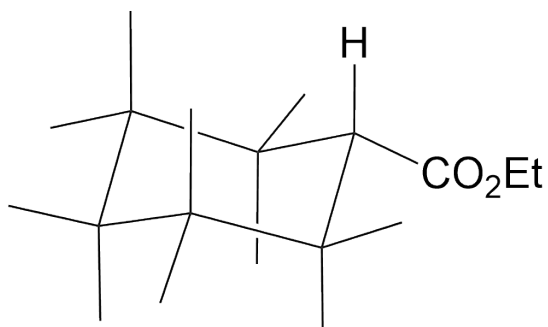
28.3 오셀타미비르 (**1**)의 합성에서 화합물 **A-C**, **E**의 구조를 **그리시오**. 적절한 반응물 **D**를 **선택하시오**. 모든 화합물은 입체화학에 주의해서 **그리시오**. 참고: 화학적 변화에 관한 입체화학 모델 지식은 필요하지 않다. 입체화학은 주어진 화합물 **1-5**에서 유추할 수 있다.



options for reagent **D**

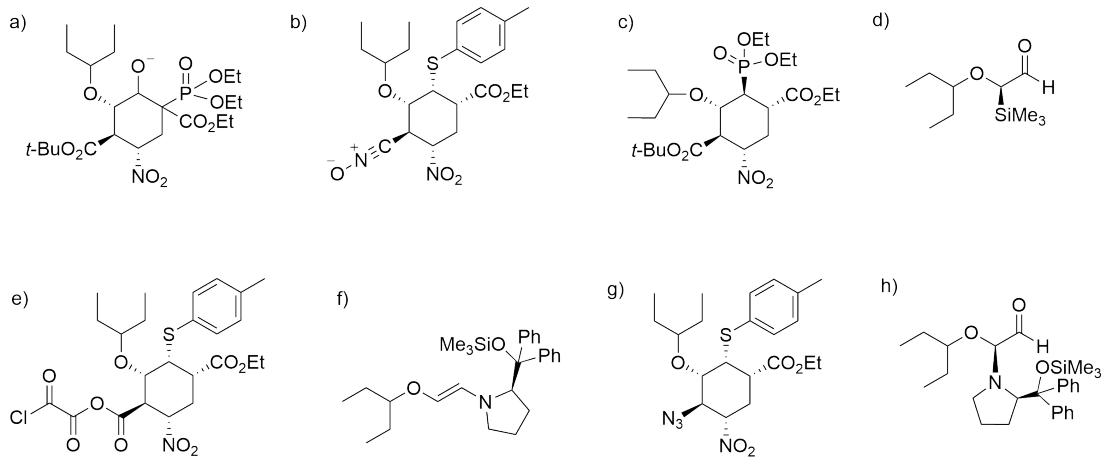


28.4 아래 템플레이트를 활용하여 화합물 3의 의자 형태를 그리시오.



3

28.5 오셀타미비르 (1) 합성에서 생성되는 중간물질들을 아래 보기에서 모두 고르시오.

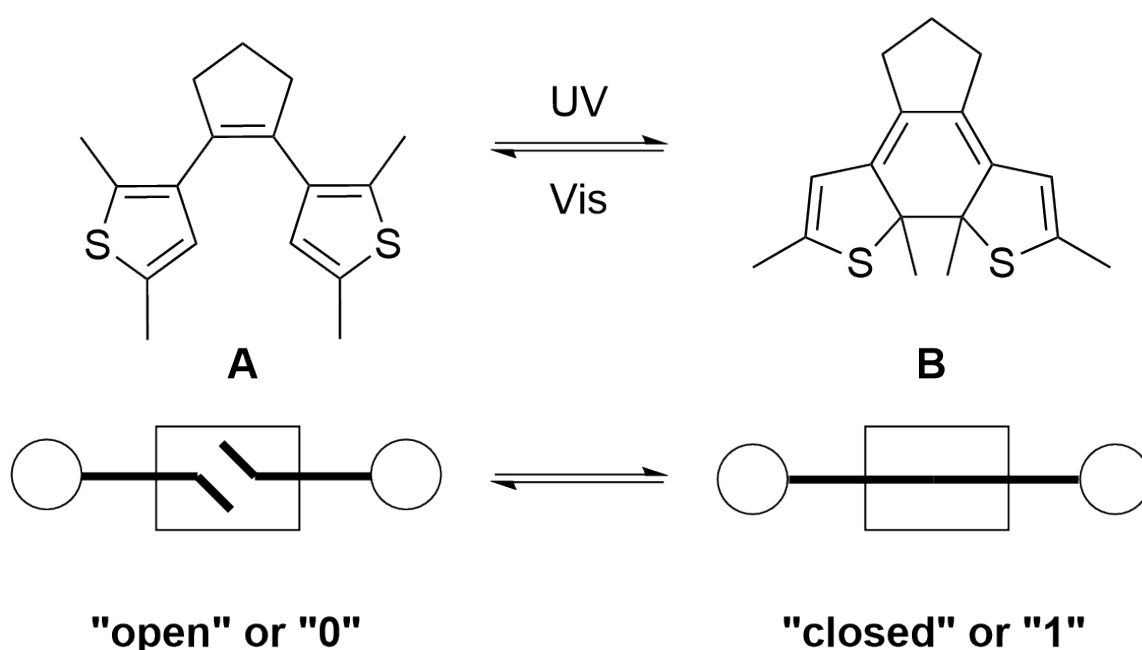


28.6 타미플루는 복용 후 간에서 에스테라아제(esterase)에 의해 활성화된 형태인 오셀타미비르 카복실레이트 F가 된다. F의 구조를 그리시오.

디아릴에텐 광스위치

스위스는 고성능 시계(chronometers)로 유명하다. 매우 복잡하고 정교하며 최고 수준의 공학기술이 적용된 이 작은 시계는 매우 작은 기어와 접촉기를 필요로 한다. 그러나 이와 같은 거시적 구성요소는 크기에 있어 내재적 한계가 존재한다. 화학자들은 공학자들보다 논리회로나 스마트 약물 분자에 구현할 수 있는 더 작은 스위치를 발견하였다.

분자 스위치로 많이 사용하는 물질은 A 형태의 디아릴에텐 분자이다. A 형태의 디아릴에텐 분자는 자외선(UV)에 의해 전자고리화 반응에 의해 닫힌 형태의 B가 된다. 논리적 관점에서 이를 이진법에서 표현하면 열린 상태인 A는 0이 되고 닫힌 형태인 B는 1이 된다. B에 가시광선을 조사하면 고리 열림 반응이 일어나면서 A가 생성된다.



A와 B의 상호 변환 광화학 반응은 1960년 대에 Robert Burns Woodward와 Roald Hoffmann이 제안한 화학반응 규칙을 따른다. 전자고리화 반응에서 오비탈 대칭(orbital symmetry)성을 고려한 간단한 규칙을 이용하여 열 또는 광화학 조건에서 반응이 일어날 가능성과 입체 화학적 결과를 예측할 수 있다.

단순화된 Woodward-Hoffmann 규칙을 적용하기 위해 먼저 반응에 직접적으로 참여하는 전자 수 (N_e)를 결정해야 한다. 한 개의 결합은 2개의 전자로 구성되기 때문에 전자 수는 반응물에서 결합이 끊어지는 결합 수 또는 생성물에서 새로 생기는 결합 수(σ - and π -type bonds)의 2배가 된다. 이를 적용하여 아래 표와 그림에 제시된 바와 같이 반응 조건에 따라 광고리화 반응과 광열림 반응에서 탄소의 회전을 결정하게 된다.

π -전자	조건	회전 방향
$N_e = 4n, n \in \mathbb{N}$	열 반응(Δ)	동일 방향 회전, conrotatory
$N_e = 4n, n \in \mathbb{N}$	광화학 반응 ($h\nu$)	반대 방향 회전, disrotatory
$N_e = 4n + 2, n \in \mathbb{N}_0$	열 반응 (Δ)	반대 방향 회전
$N_e = 4n + 2, n \in \mathbb{N}_0$	광화학 반응 ($h\nu$)	같은 방향 회전

전자고리화 반응에 대한 Woodward-Hoffmann 규칙.

반대 방향으로 고리가 생길 때, C-C 결합을 생성하는 원자에 있는 치환기는 서로 반대 방향으로 회전한다. (즉, 하나는

Preparatory Problems (Theory)

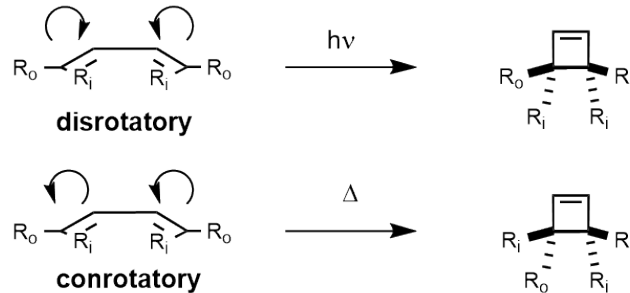


55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q29-2

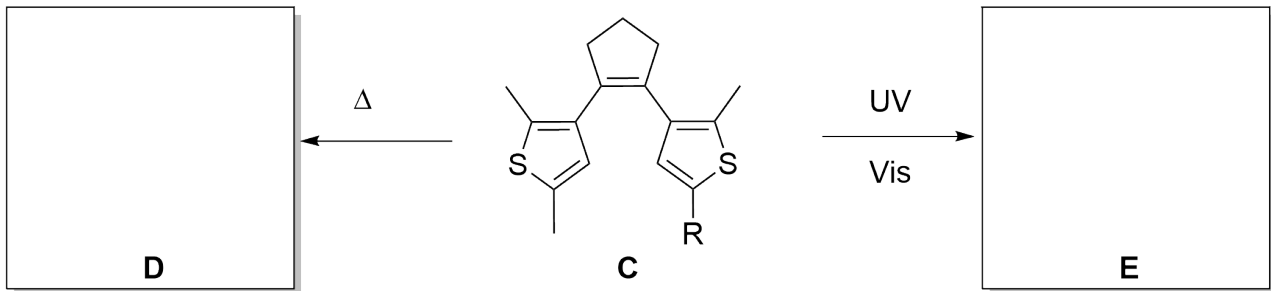
KOR (Republic of Korea)

시계방향으로 다른 하나는 시계 반대방향으로 회전한다) 같은 방향으로 회전할 때, 치환기는 같은 방향으로 (둘 다 시계 방향 또는 시계 반대 방향) 회전한다. 고리가 열릴 때도 동일한 규칙이 적용된다. 시계방향 또는 반시계 방향의 운동만을 구별할 수는 없으며, 두 입체이성질체 생성물은 일반적으로 동일한 양이 생성된다.



29.1 다이아릴에텐 **A**가 **B**로 광반응에 의해 고리화가 될 때 몇 개의 전자 (N_e)가 직접적으로 관여하는가?

29.2 Woodward-Hoffmann 규칙에 따르면 B가 생성될 때 다이아릴에텐의 메틸기는 어떤 방향 (disrotatory 또는 conrotatory)으로 움직여야 하는가?



29.3 화합물 C가 열과 광화학적으로 고리화 반응이 허용될 때 생성되는 생성물 **D**와 **E**의 정확한 상대 배열 고려하여 구조를 그리시오.

29.4 생성물 **D**와 **E** ($R = \text{Me}$) 간의 입체화학적 관계를 고르시오.

- 부분입체이성질체 (diastereomers)
- 거울상 이성질체 (enantiomers)
- 에피머 (epimers)
- 구성 이성질체 (constitutional isomers)
- 회전 배열 이성질체 (conformational isomers)

29.5 $R = \text{Et}$ 인 경우, 열 반응 및 광화학 반응 조건에 얼마나 많은 생성물이 생성되는지 기술하시오.

Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

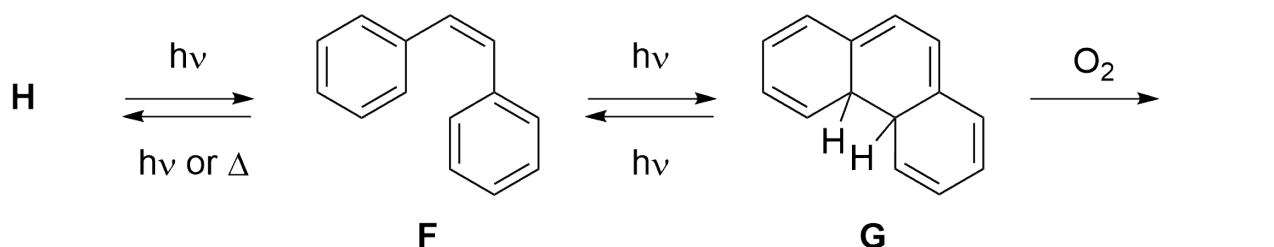
Q29-3

KOR (Republic of Korea)

29.6 R = Et일 때, 광고리화 반응으로 생성된 생성물 간의 입체화학적 관계를 고르시오..

- 부분입체이성질체 (diastereomers)
- 거울상 이성질체 (enantiomers)
- 에피머 (epimers)
- 구성 이성질체 (constitutional isomers)
- 회전 배열 이성질체 (conformational isomers)

데이터 저장장치로 응용하기 위해, 원하는 광스위칭 반응의 수율을 낮추는 경쟁 반응은 없는 것이 좋다. 또한 스위치는 높은 안정성을 가져야 하며, 비가역적인 부반응이 일어나지 않아야 한다.



29.7 스티벤 **F**와 고리화 생성물 **G**로부터 생기는 생성물 **H**와 **I**의 구조를 그리시오.

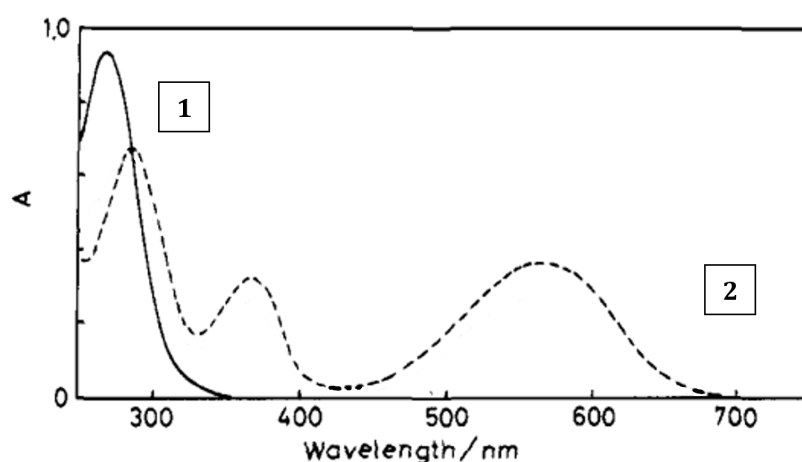
29.8 **F** 또는 **G**와 같은 부산물이 생성되는 것을 방지하기 위해 **C**를 변화시키고자 한다. 옳은 설명을 고르시오.

- 수소 원자 대신에 메틸기가 존재할 때 다환방향족 형성을 위한 비가역적 산화를 방지한다.
- 메틸기는 분자량을 증가시키고 구조가 더 깊은 최소에너지를 갖도록 한다.
- 사이클로 펜텐 골격은 Z에서 E로 이성지화되는 것을 방지한다.
- 수소 원자 대신에 메틸그룹은 시스템의 친유성(lipophilicity)을 증가시킨다.

광전환 실험에서 광화학적 이성질화 반응을 유도하기 위해 열역학적으로 더 안정한 이성질체에 특정한 파장의 빛을 쬐여준다. 가역적 광전환 실험에서 정량적 전환을 위해서는 조사 파장에서 반응물과 생성물 사이의 스펙트럼 중첩이 최소화되어야 한다. 이 때 생성물은 빛을 조사하여도 생성물은 시작물질로 되돌아가지 않게 된다. 조사 파장에서 스펙트럼 중첩이 매우 큰 경우에는 반응 수율을 감소시키고 그 결과 평형 상태에서 두 가지 이성질체가 모두 존재하게 된다. 따라서 **A**에서 **B** (자외선)로 만들때와 **B**에서 **A**로 되돌릴 때(가시광선) 다른 파장의 전자기파가 사용된다.

29.9 A와 B 형태에 대한 설명 중 옳은 것을 고르시오.

힌트: 그래프에서 y-축의 A는 흡광도이다.



- A**와 **B** 사이에서 광스위칭과 관련된 최대 흡수 파장(wavelength)은 $\lambda_{\text{MAX,A}} > \lambda_{\text{MAX,B}}$ 이다.
- A**와 **B** 사이에서 광스위칭과 관련된 최대 흡수 파수 (wavenumbers)는 $\tilde{\nu}_{\text{MAX,A}} > \tilde{\nu}_{\text{MAX,B}}$ 이다.
- A**의 흡수 스펙트럼은 점선 (2)이다.
- B**의 흡수 스펙트럼은 실선 (1)이다.
- A**의 흡수 스펙트럼은 실선 (1)이다.
- B**의 흡수 스펙트럼은 점선 (2)이다.

29.10 B를 A로 변환시키기 위해 필요한 적절한 파장을 예측하시오.

Preparatory Problems (Theory)

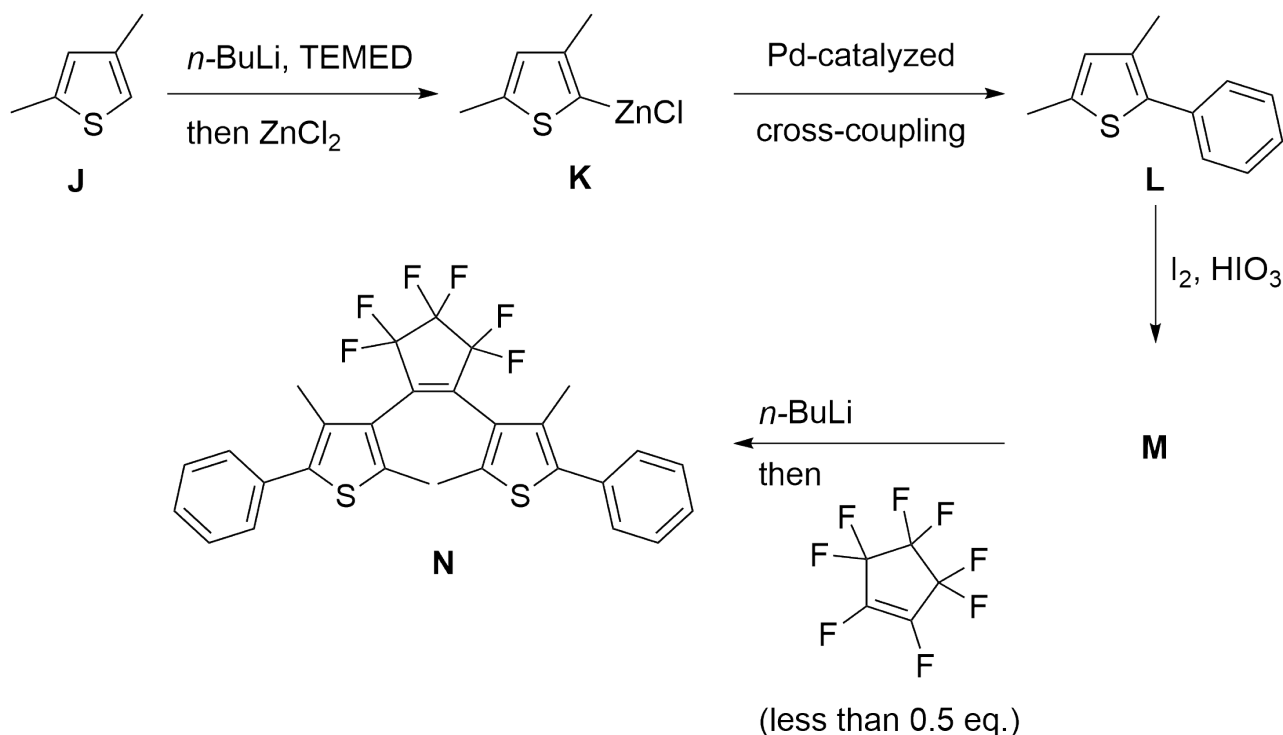


55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

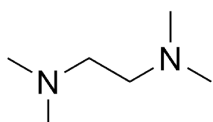
Q29-5

KOR (Republic of Korea)

Irie 등은 금속 촉매를 이용한 다음 과정을 통해 다이아릴에텐 **N**을 합성하였다.



TEMED:



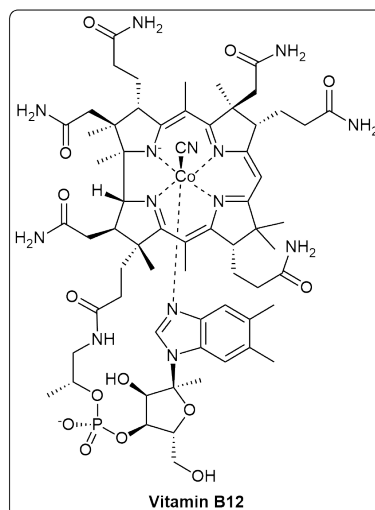
29.11 K에서 L을 합성할 때 반응물과 촉매를 제안하시오.

29.12 중간생성물 M의 구조를 그리시오.

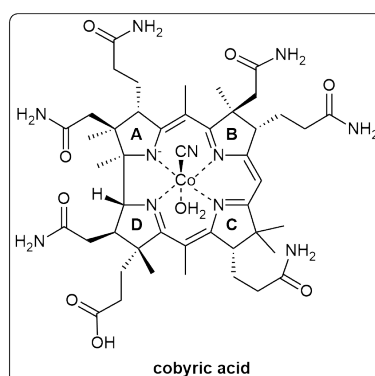
29.13 유기금속 화합물이 관여하는 역할에 따라 J에서 K로, K에서 L로, M에서 N으로 변화되는 각 반응을 바르게 연결하시오.

- 탈양성자화(Deprotonation)와 금속간 이동 (transmetalation)
- 금속 촉매에 의한 교차 짝지음 반응 (cross coupling reaction)
- 할로젠-금속 치환
- 전이 금속 당량에 의한 산화 반응
- 금속 촉매에 의한 올레핀 교차 상호교환 반응 (Metal-catalyzed olefin cross metathesis)

비타민 B



코발아민(cobalamin)으로도 알려진 비타민 B₁₂는 신진대사에 관여하는 수용성 비타민이다. 알려진 비타민 중 가장 구조가 복잡하며, 동물성 식품 및 보조제 섭취로 인간에게 공급되는 유일한 비타민이다. 비타민 B₁₂의 구조는 적혈구 헴(heme) 내 포피린 고리와 유사한 코린(corrin) 고리에 기반한다. 중심 원자 코발트는 2-전자 또는 1-전자 생화학적 환원 반응에 참여할 수 있으며, 코발트의 산화 상태가 +1, +2, +3 사이 오고 가는 능력이 비타민 B₁₂의 다재다능한 화학적 능력의 기반이다. 비타민 B₁₂의 분자 구조는 결정학 데이터를 바탕으로 도로시 호치킨에 1956년에 완벽히 밝혀졌고 그녀는 비타민 B₁₂를 비롯한 결정학 분석에 관한 공로로 1964년 노벨 화학상을 수상하였다. 비타민 B₁₂에 직-간접적인 연구로 노벨상을 수상한 이가 5명이다.



비타민 B₁₂의 최초 전합성은 하버드 대학교 우드워드 연구팀과 스위스 연방 기술원 에센모우저 연구팀에 의해 1973년 성취되었으며, 유기합성에서 뛰어난 업적 중 하나이다. 1960년 에센모우저가 전합성 연구를 시작하고, 이어 1961년 우드워드 연구팀이 전합성 연구를 시작해 1965년 이후 본 연구가 공동으로 수행되었다. 공동 연구의 규모 면에서, 여러 국적의 91명 박사후 연구원과 12명의 박사 과정 학생들이 참여하였다. 이 과정에서 두 연구팀은 비타민 B₁₂의 합성을 완성했을 뿐 아니라, 향후 연구를 위한 새로운 분야를 열었다. 우드워드-호프만 규칙은 이러한 파생물 중 가장 유명한 것일지도 모른다. 1972년 이래로 비타민 B₁₂ 관련한 산발적인 합성 연구들이 보고되었지만 전합성으로는 에센모우저-우드워드의 합성이 유일하다.

Preparatory Problems (Theory)



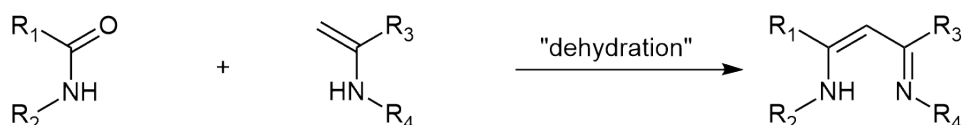
55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q30-2

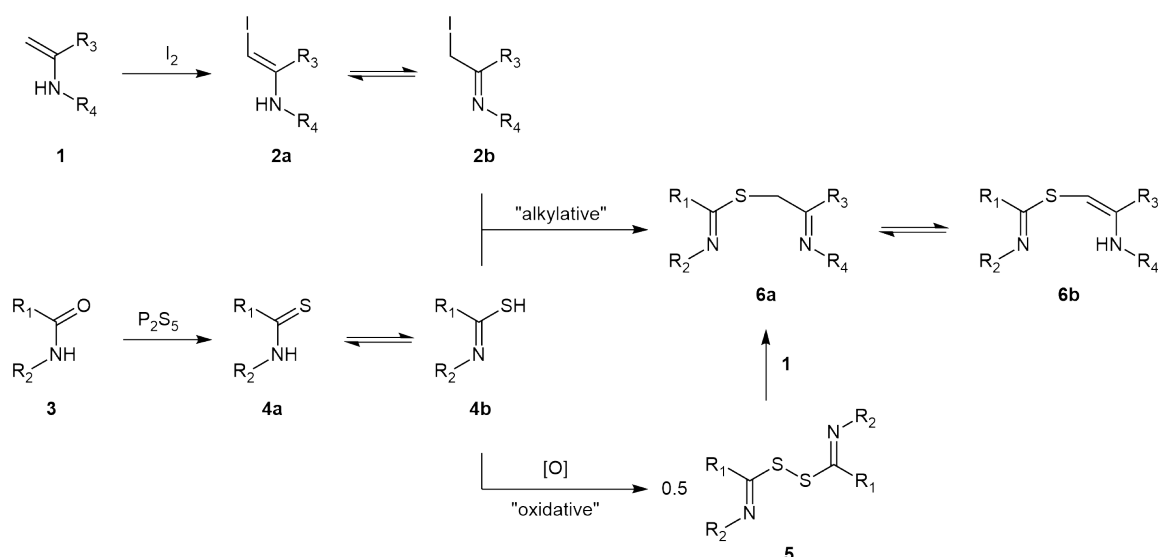
KOR (Republic of Korea)

에센모우저 설파이드 단축

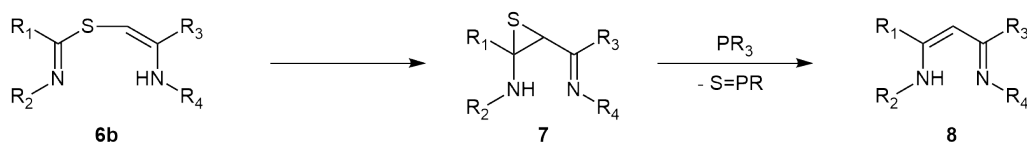
비타민 B₁₂ 내 B/C 고리 부분 연결하는 과정에서 에센모우저 그룹은 메틸렌 브릿지로 두 5각형 고리 부분을 접합하는 아래 가상의 반응을 구상하였다.



하지만 아마이드와 엔아민은 위의 방식으로 반응하지 않기 때문에 연구자들은 동일한 생성물을 얻기 위한 새로운 방안을 고안했다.



아미드 3은 티오아미드(thioamide) 4a로 전환되어 반응성이 좋아지고, 화합물 2b와 알킬화 과정(alkylative pathway)으로 짝지어지거나 또는 산화적 과정을 거쳐 화합물 6a가 생성된다. 토토머화반응(tautomerization) 이후 포스핀 화합물을 통한 황의 제거로 원하는 화합물 8이 합성된다.



에센모우저 설파이드 단축은 비타민 B₁₂의 거대분자 고리를 형성하는데 매우 중요하다.

A/B 고리 부분 합성은 다음의 합성 단계를 특징으로 한다. (힌트: 30.1 30.6 문제 관련하여, 생성물의 입체화학은 고려하지 않는다.)

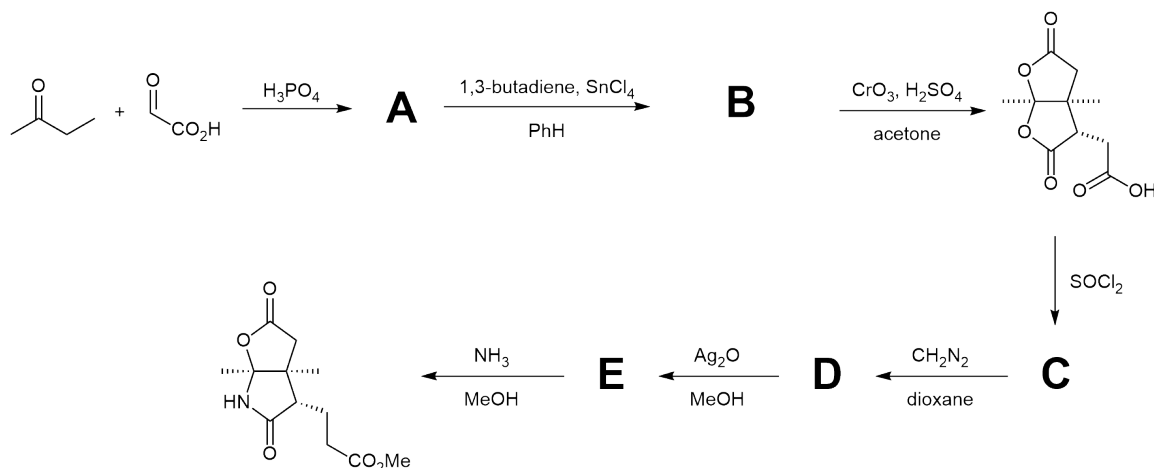
Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Q30-3

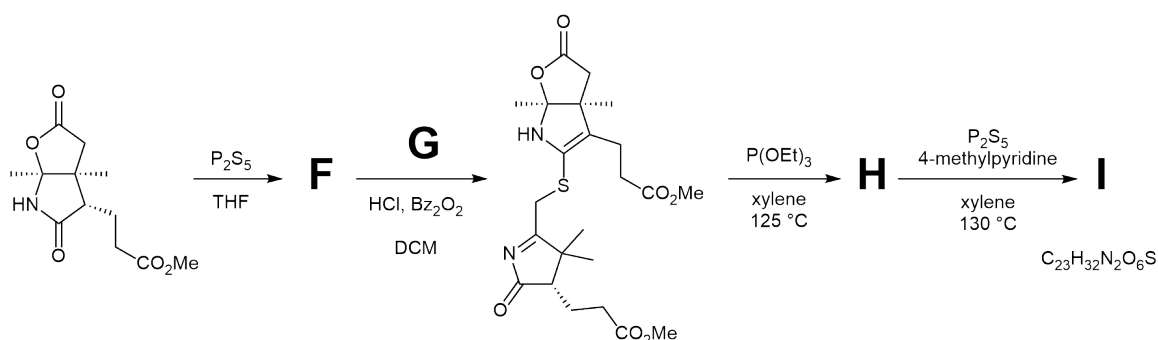
KOR (Republic of Korea)



30.1 합성 과정 중간물질 A-E의 구조를 나타내시오.
(힌트: 합성 과정 우측 상단의 화합물 B에서 중간물질이 합성되는 반응은 다른 조건을 통해 수행될 수 있는데, 예로 오존화반응과 연이은 산화적 워크업이 있다.)

30.2 화합물 A에서 B가 생성되는 반응의 이름을 나타내시오. 이 반응에서 SnCl₄의 역할을 설명하시오.

에센모우저 설파이드 단축은 화합물 I 내 A/B 고리를 연결하는데 사용된다.



30.3 화합물 F-I의 구조를 나타내시오.

C/D 고리를 포함하는 부분을 유사하게 합성 후, 두 분자 조각을 짝지음 반응하였다.

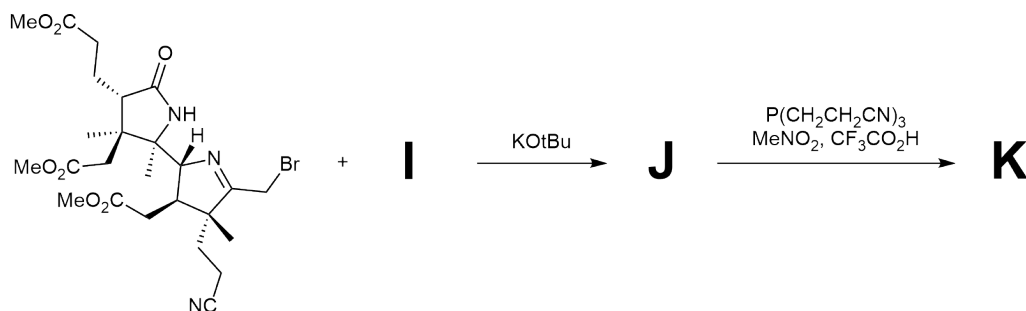
Preparatory Problems (Theory)



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

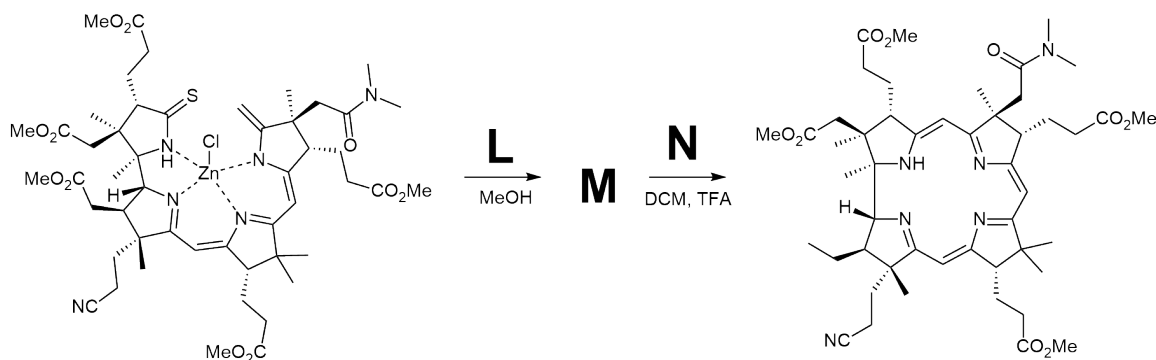
Q30-4

KOR (Republic of Korea)



30.4 중간물질 J와 K의 구조를 나타내시오.

고리 닫힘 반응 후 생성된 최종 물질은 코바릭산(cobyric acid)으로 쉽게 바뀌며, 코바릭산에서 비타민 B₁₂ 합성은 이미 알려져있었다. 고리 닫힘 반응은 아래와 같다.



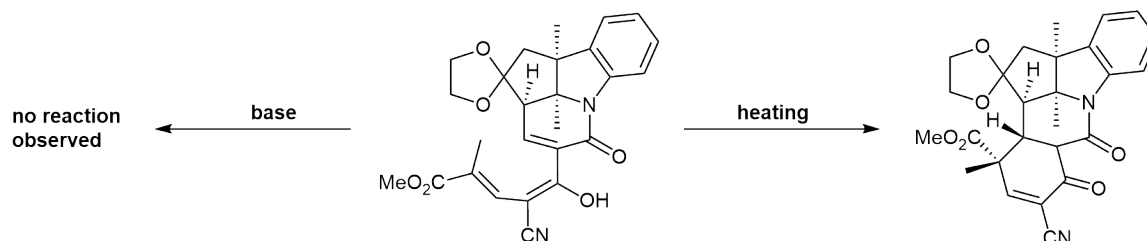
30.5 반응 조건 L과 N을 제안하고, 합성 과정 중간물질 M의 구조를 그리시오.

30.6 반응 조건 L에서 반응 내 ZnCl₂의 역할을 나타내시오.

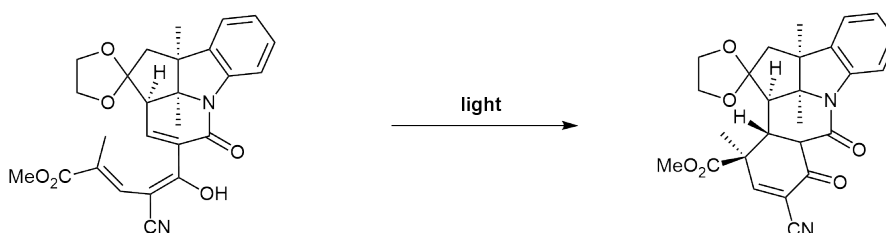
프론티어 분자 오비탈(Frontier Molecular Orbitals)

코바릭산 합성의 새로운 합성 경로 과정에서 하버드 우드워드 그룹은 A 고리를 형성하기 위해 다음의 마이클 반응을 기대하였다. 하지만 염기성 조건에서 어떠한 반응도 관찰할 수 없었다.

해당 화합물의 녹는점 측정을 측정하다 비록 새로 형성된 4차 탄소의 입체화학이 원하는 형태는 아니었지만 그들이 원하는 화학 결합이 형성되는 반응이 진행함을 관찰하였다.



우드워드가 말했듯이: “연구가 진행될수록 생성물의 입체화학에 대한 예측이 완전히 틀렸다는 것이 명백하였다. 여기에 진짜 딜레마가 있다. 나는 해당 실험을 당대 최고의 이론적 원리를 바탕으로 매우 주의깊게 분석을 했지만, 나는 완벽히 틀린 결론에 도달했다는 것이다. 간담이 서늘했다.” 분명 당시 이론적 모델은 해당 실험 결과를 이해하는데 충분하지 못하였다. 이 문제가 더 복잡해지는건, 광화학 조건에서 다른 부분 입체 이성질체가 주로 생성된다는 점이다.



이러한 현상을 설명하고자 우드워드는 호프만과 함께 우드워드-호프만 규칙을 개발하였다. 유사한 방법론으로 켈리치 후쿠이에 의해 독립적으로 고안된, 이른바 프론티어 분자 오비탈(FMO) 이론은 우드워드-호프만 규칙보다 더 사용자에게 친화적이다.

30.7 위 논의된 반응에 대한 모델로 (2E,4Z,6E)-octa-2,4,6-triene 화합물이 있다. 프론티어 분자오비탈들을 **유도하시오**.

30.8 결합 생성 반응이 진행되려면 같은 상(phase)의 로브(lobe) 사이 오비탈 겹침이 일어나야 한다. 위에 언급된 온열 반응에서 어떠한 과정으로 주어진 부분입체이성질체가 생성되는 지 **보이시오**. 반응이 반대방향(dis-) 또는 동일방향 회전(conrotatory)인지 **밝히시오**.

30.9 프론티어 분자 오비탈 이론을 이용하여 온열과 광화학 조건에서 전자고리화(electrocyclization) 반응의 각 입체화학 결과물이 다른 이유를 **설명하시오**.