

이론 시험



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

함께하는 과학!
Making science together!

2019-07-26



	MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE	MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION
---	---	--

지시 사항

- 이론 시험지는 61 페이지로 구성된다.
- 시작(START)하라는 명령이 떨어지면 즉시 시험을 시작한다.
- 시험 시간은 5시간이다.
- 모든 결과와 답변은 시험지의 지정된 답란에 펜으로 알기 쉽게 작성하라. 지정된 답란 밖의 답변은 채점하지 않는다.
- 연습한 종이가 필요하면 시험지의 뒷면을 사용하라. 지정된 답란 밖의 내용은 채점되지 않는다는 점을 기억할 것.
- 주어진 펜과 계산기만 사용할 것.
- 번역이 불분명한 경우, 이 시험의 공식 영문판을 요청하여 볼 수 있다.
- 화장실에 가거나 간식을 먹기 위해 시험 장소를 떠나야 한다면, 상응하는 IChO카드를 흔들어라. 시험 감독관이 동행할 것이다.
- 객관식 문제 (multiple-choice questions): 답을 변경하고 싶다면 답지 박스를 완전히 검게 칠하고 그 옆에 새로운 빈 박스를 만들 것.
- 시험 감독관은 시험이 끝나기 30분 전에 공지를 한다.
- 시험을 중지(STOP)하라는 말을 들으면 즉시 멈추어야 한다. 30초 안에 멈추지 않는 경우, 시험에서 실격한다.
- 시험을 중지(STOP)하라는 말을 들은 후, 시험지를 시험 봉투에 집어 넣고 자리에서 기다려라. 시험 감독관이 당신 앞으로 와서 봉인하고 시험 봉투를 가져갈 것이다.

GOOD LUCK!

목차

이론 시험은 다음과 같은 독립적인 9개의 문제로 구성되어 있다. 문제당 배점은 괄호안에 있다.

문제 T1: 무한 우물과 뷰타다이엔	(6%)	p. 8
문제 T2: 물분해로 수소 기체 생산하기	(7%)	p. 13
문제 T3: 염화은에 대하여	(5%)	p. 19
문제 T4: 화약에서 아이오딘의 발견에 이르기까지	(7%)	p. 24
문제 T5: 나노머신을 만들기 위한 아조벤젠- β -사이클로덱스트린 복합체	(8%)	p. 31
문제 T6: 공중합체의 특성	(8%)	p. 40
문제 T7: [2]카테네인의 고리운동	(6%)	p. 48
문제 T8: 이노시톨(Inositol)들의 확인과 합성	(6%)	p. 53
문제 T9: 레보부피바케인의 합성	(7%)	p. 58

상수 및 공식

이 시험에서, 모든 수용성 화학종들의 활동도는 각각의 mol L^{-1} 농도로 근사할 수 있다고 가정한다. 식과 표현을 더 간략히 하기 위해, 표준 농도 $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ 는 생략한다.

아보가드로 상수:

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

기체 상수:

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

표준 압력:

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

대기압:

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

섭씨 0도:

$$273.15 \text{ K}$$

패러데이 상수:

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

와트:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

킬로와트 시:

$$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

플랑크 상수:

$$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

진공 중 빛의 속도:

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

기본 전하:

$$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

전자볼트 (electron volt):

$$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

전력:

$$P = \Delta E \times I$$

전력 효율:

$$\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$$

플랑크-아인슈타인 관계식:

$$E = hc/\lambda = h\nu$$

이상기체 방정식:

$$pV = nRT$$

깁스 자유 에너지:

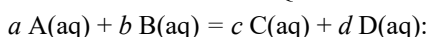
$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

다음 반응의 반응 지수 Q



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

헨더슨-하셀발흐 식:

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

네른스트-피터슨 식:

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

여기서 Q는 환원 반쪽 반응의 반응 지수

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

비어-람버트 법칙:

$$A = \epsilon l c$$

적분 속도식:

- 0차:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- 1차:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- 2차:

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

1차 과정의 반감기:

$$\frac{\ln 2}{k}$$

수 평균 몰 질량 M_n :

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

질량 평균 몰 질량 M_w :

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

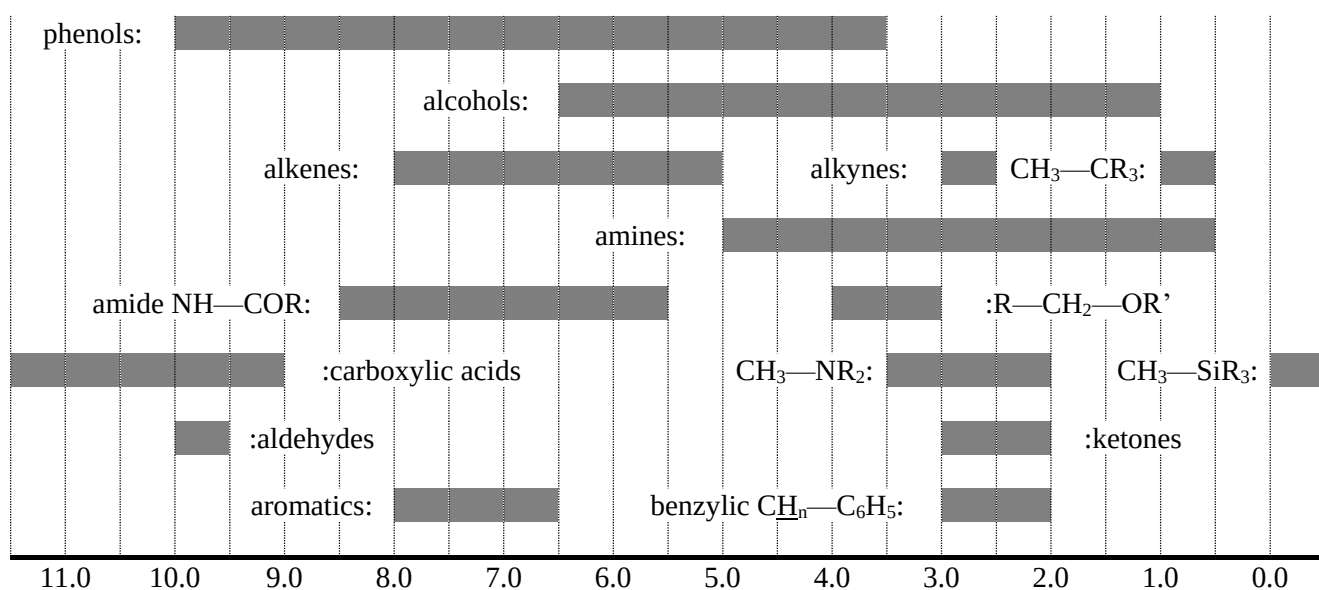
다분산도 지표 (Polydispersity index) I_p :

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

주기율표

1																	18																		
1 H 1.008		2										13		14		15		16		17		2 He 4.003													
3 Li 6.94		4 Be 9.01										5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18													
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.06		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95	
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		35 Br 79.90		36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.95		43 Tc -		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -	
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -	



^1H NMR**Chemical shifts of hydrogen (in ppm / TMS)****H-H coupling constants (in Hz)**

Hydrogen type	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$	2-12 if free rotation: 6-8 ax-ax (cyclohexane): 8-12 ax-eq or eq-eq (cyclohexane): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	if free rotation: < 0.1 otherwise (rigid): 1-8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

eq = equatorial, ax = axial

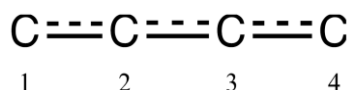
IR spectroscopy table

Vibrational mode	σ (cm ⁻¹)	Intensity
alcohol O—H (stretching)	3600-3200	strong
carboxylic acid O—H (stretching)	3600-2500	strong
N—H (stretching)	3500-3350	strong
$\equiv$ C—H (stretching)	3300	strong
=C—H (stretching)	3100-3000	weak
C—H (stretching)	2950-2840	weak
—(CO)—H (stretching)	2900-2800	weak
C $\equiv$ N (stretching)	2250	strong
C $\equiv$ C (stretching)	2260-2100	variable
aldehyde C=O (stretching)	1740-1720	strong
anhydride C=O (stretching)	1840-1800; 1780-1740	weak; strong
ester C=O (stretching)	1750-1720	strong
ketone C=O (stretching)	1745-1715	strong
amide C=O (stretching)	1700-1500	strong
alkene C=C (stretching)	1680-1600	weak
aromatic C=C (stretching)	1600-1400	weak
CH ₂ (bending)	1480-1440	medium
CH ₃ (bending)	1465-1440; 1390-1365	medium
C—O—C (stretching)	1250-1050	strong
C—OH (stretching)	1200-1020	strong
NO ₂ (stretching)	1600-1500; 1400-1300	strong

문제	질문	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	전체
T1	배점	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
6%	점수												

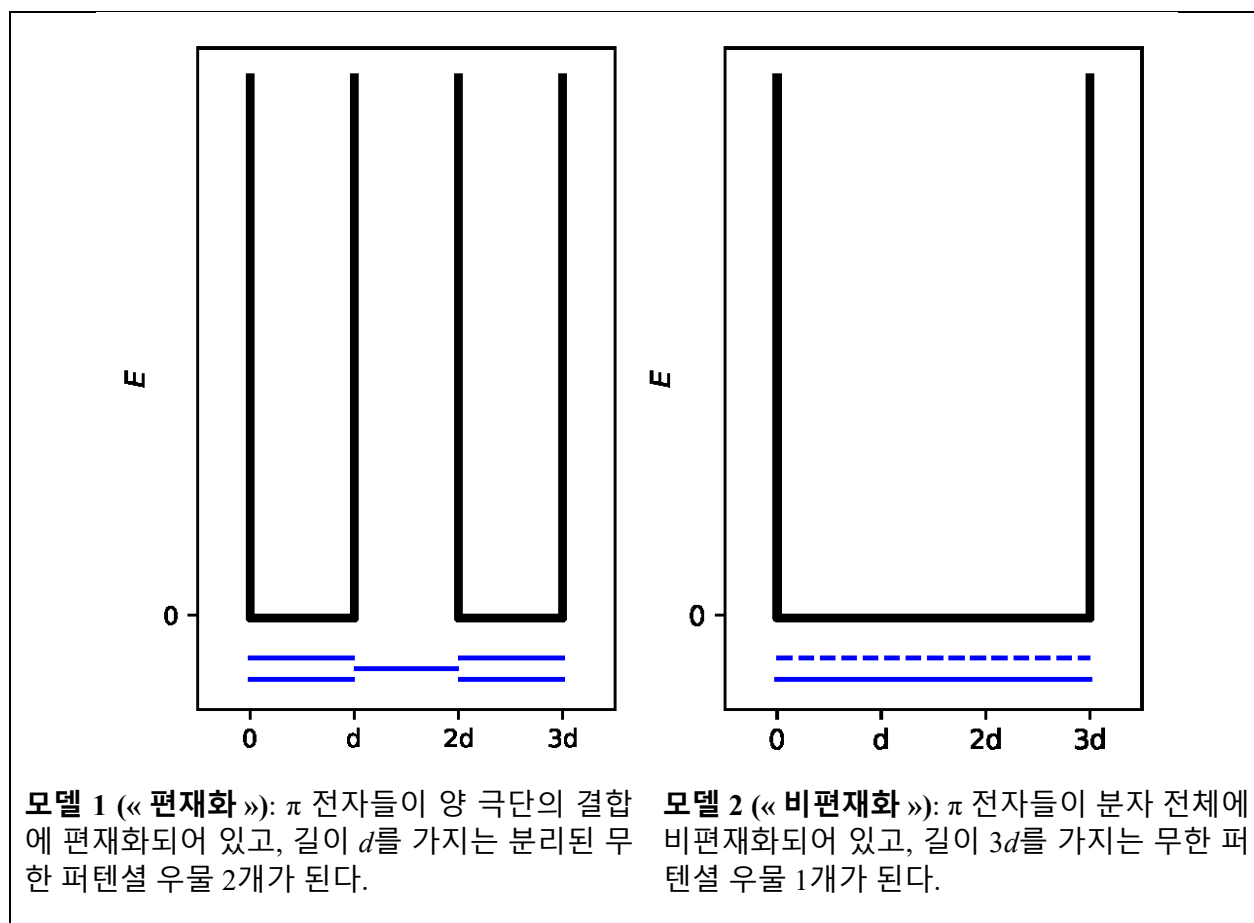
문제 T1: 무한 우물과 뷰타다이엔

뷰타-1,3-다이엔 분자는 주로 단일 결합과 이중 결합을 번갈아 가지고 있는 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 형태로 적는다. 그렇지만, 이 분자의 화학적 반응성은 이러한 묘사와 일치하지 않고, π 전자들은 3개의 결합을 따라 분포된 것으로 더 잘 기술할 수 있다:



이 계는 전자가 자유 운동을 하는 1차원 상자 (즉 무한 우물)로 모델링할 수 있다. 길이 L 을 가지는 무한 우물 내의 전자의 에너지는 $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$ 이고, 여기서 n 은 0이 아닌 양의 정수이다.

- 서로 다른 두 모델을 생각해 보자. 상대적인 에너지 준위가 모델 내에서도 모델들 사이에서 어떻게 다른지 나타낼 수 있도록, 각 모델에 대해 가장 낮은 에너지 준위 E_n 들을 최소 3개씩 각각의 도표에 그려라.



- 모델 1에 대해 π 전자들을 앞의 도표에 배치하고, 모델 1에서 π 계의 총 에너지를 h, m_e, d 의 함수로 표현하라.

$$E(1) =$$

3. 모델 2에 대해 π 전자들을 앞의 도표에 배치하고, 모델 2에서 π 계의 총 에너지를 h, m_e, d 의 함수로 표현하라.

$$E(2) =$$

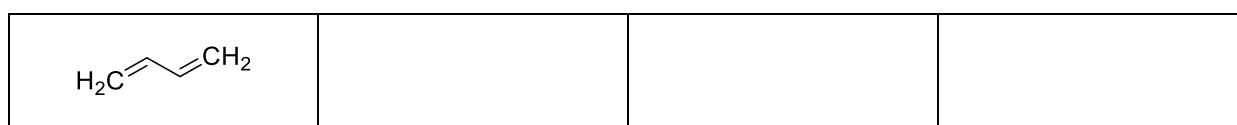
공유게이션 에너지는 실제 π 계의 총 에너지에서 같은 수의 전자를 포함하는 에틸렌(ethylene) 분자들의 에너지의 합을 뺀 것이다.

4. 뷰타다이엔의 공유게이션 에너지 ΔE_c 를 h, m_e, d 의 함수로 표현하라.

$$\Delta E_c =$$

모델 1과 2는 너무 간단하다. 새로운 모델이 다음에 상세히 설명될 것이다.

5. 루이스 구조를 사용해서 뷰타다이엔의 공명 혼성 구조 나머지 3개를 그려라.



탄소 원자의 크기를 고려하기 위해서, 모델 2를 다음과 같이 모델 3으로 수정한다.

- 새로운 우물의 길이는 L 이고 가로축 0과 L 사이에 위치한다.
- 탄소 원자들은 가로축의 $L/8, 3L/8, 5L/8, 7L/8$ 에 위치한다.

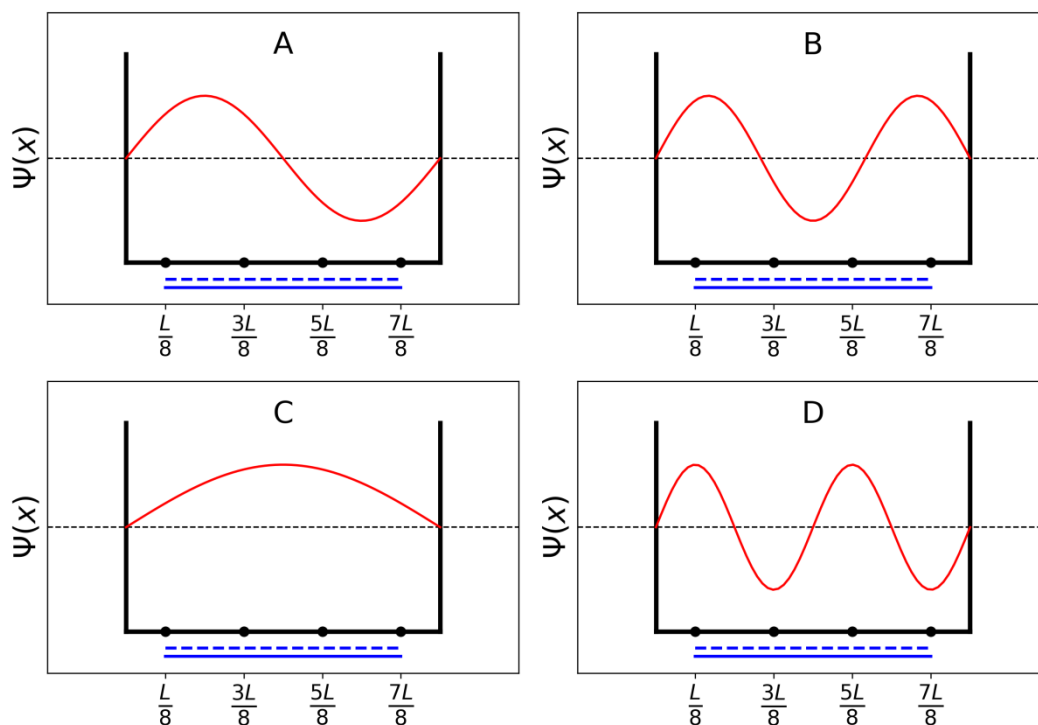
각 준위 n 에 대해, π 전자의 파동함수는 다음과 같다.

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

그리고 N 개의 π 전자들을 가지는 계의 π 전자 밀도는 다음과 같다.

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

이 π 계의 분자 궤도함수들(molecular orbitals)에 해당하는 4개의 π 파동함수들이 아래에 나타나 있다. (**입의의 순서**)



6. 4개의 π 파동함수들 (E_A, E_B, E_C, E_D)의 에너지를 순서대로 **배열하시오**.

$< \quad < \quad <$

7. 뷰타다이엔에서 전자들로 차 있는 궤도함수들(orbitals)의 이름 (A, B, C, 혹은 D)을 **답하시오**.

8. 모델 3에서 점유된 준위(occupied levels), $n = 1$ 과 $n = 2$ 인 π 전자의 파동함수 ψ_n 의 값을 특정 위치에서 구하고자 한다. 다음의 각 위치 $0, L/4, L/2$ 에서 ψ_n 의 값을 L 의 함수로 **나타내시오**.

$$\psi_1(0) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

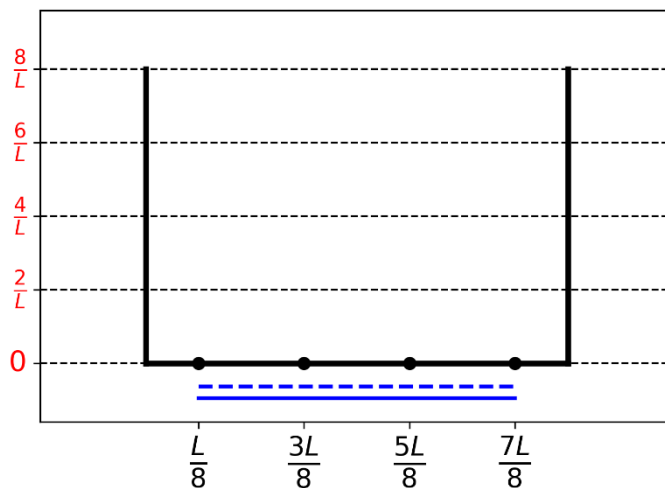
9. 모델 3에서, 다음 각각 위치 $0, L/4, L/2$ 에서 π 전자 밀도의 값을 구하시오.

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. 0과 L 사이에서 π 전자 밀도를 그리시오.



11. 다음 CC 결합들 (B1, B2, ..., B5)을 ‘=’ 혹은 ‘<’를 사용해서 길이가 늘어나는 순서로 배열하시오.

- B1 : 뷰타다이엔 분자에서 C1C2
 B2 : 뷰타다이엔 분자에서 C2C3
 B3 : 뷰타다이엔 분자에서 C3C4
 B4 : 에테인(ethane) 분자에서 CC
 B5 : 에텐(ethene) 분자에서 CC

문제	질문	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	전체
T2	배점	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
7%	점수											

문제 T2: 물분해로 수소 기체 생산하기

데이터:

화합물	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285.8	-241.8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130.6	69.9	188.7	205.2

수소 기체는 이산화 탄소를 배출하는 화석연료를 대체할 수 있다. 따라서 저렴하고 친환경적으로 수소를 생산하는 것은 인류의 커다란 도전이다. 수소 생산법 중 가능성이 높은 방법 중 하나는 물분해이다.

1. 물의 계수를 1로 두고, 액체 상태 물의 분해에 대한 균형잡힌 화학반응식을 적으시오.

2. 주어진 열역학적 데이터만 사용하여 물분해 반응이 298 K에서 열역학적으로 우세(favorable)한지 수치를 이용하여 증명하시오.

계산 과정:

반응이 열역학적으로 우세한가?

☐ Yes

☐ No

산성 수용액에 두 개의 전극을 담그고 전기를 가하여 전기화학적으로 물분해를 일으킬 수 있다 (그림 1). 이때 양쪽 전극에서 기체 방출이 형성된다.

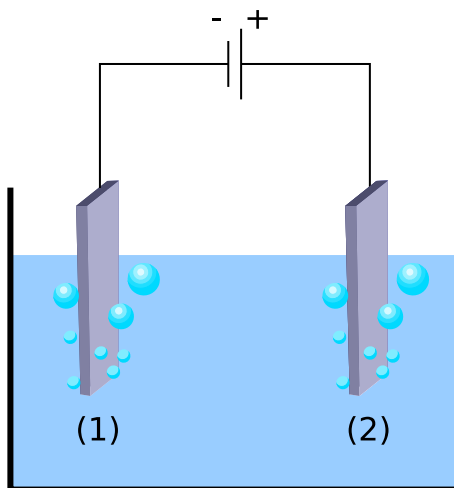


그림 1. – 물분해를 위한 전기화학셀(electrochemical cell).

3. 각 전극에서 일어나는 균형잡힌 반쪽반응을 적어라.

전극 (1)에서 반쪽반응:

전극 (2)에서 반쪽반응:

4. 298 K에서 물분해반응이 열역학적으로 우세해 지게 만드는 전압인 ΔE_{th} (문턱 전압)은 주어진 열역학적 데이터들(문제2에서 계산한 값도 포함함)을 이용하여 구할 수 있다. 전극 사이에 가하는 전극전압 $\Delta E_{applied}$ 가 어떤 조건에서 물분해 반응을 일으키는지 관계를 유도하라. 이때 모든 반응물과 생성물은 표준 상태이다. 올바른 조건에 마크 표시하고 소수점 이하 3자리까지 숫자를 쓰시오.

계산 과정:

☐ $\Delta E_{applied} = \Delta E_{th}$

☐ $\Delta E_{applied} > \Delta E_{th}$, $\Delta E_{th} = \dots\dots\dots V$ (소수점 이하 3자리까지 숫자를 표시하라)

☐ $\Delta E_{applied} < \Delta E_{th}$

ΔE_{th} 를 계산하지 못했다면, 이 후의 문제에는 1.200 V를 사용하여 계산하라.

실험적으로는 열역학적 전압보다 더 높은 전압이 물분해에 필요하다. 환원전극은 백금(Pt)으로 고정하고, 산화전극의 재료를 바꾸면 물성의 변화로 물분해가 관찰되는 최소전압(ΔE_{min})이 달라지고 이를 아래 표에 정리하였다.

산화전극	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7
Fe ₂ O ₃	1.9

$\Delta E_{\min}$ 와 ΔE_{th} 의 차이는 물분해 장치의 효율 감소의 원인 중 하나이다.

5. ΔE_{th} 와 $\Delta E_{\min}$ 의 함수로 물분해 장치의 전력 효율(power efficiency)인 η_{elec} (물분해에 사용된 전력의 비율)을 나타내는 수식을 쓰시오. 단순히 일정한 전류(I)가 흐른다고 가정했을 때, 백금을 환원전극으로 Fe_2O_3 를 산화전극으로 사용한 물분해 전기화학셀의 전력 효율을 계산하라. 산화전극의 재료를 바꾼다면 가장 효율이 높은 것을 선택하라.

$$\eta_{\text{elec}} =$$

Pt와 Fe_2O_3 전극으로 구성된 셀의 전력 효율:

$$\eta_{\text{elec}} = \quad \%$$

가장 효율적인 산화전극:

η_{elec} 를 계산하지 못했다면, 이후의 문제에서는 $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ 을 사용하라.

전기화학적 물분해 외에 광촉매를 이용한 물분해로도 수소를 생산할 수 있다. 이 때 빛을 흡수하여 활성화되는 반도체가 사용된다.

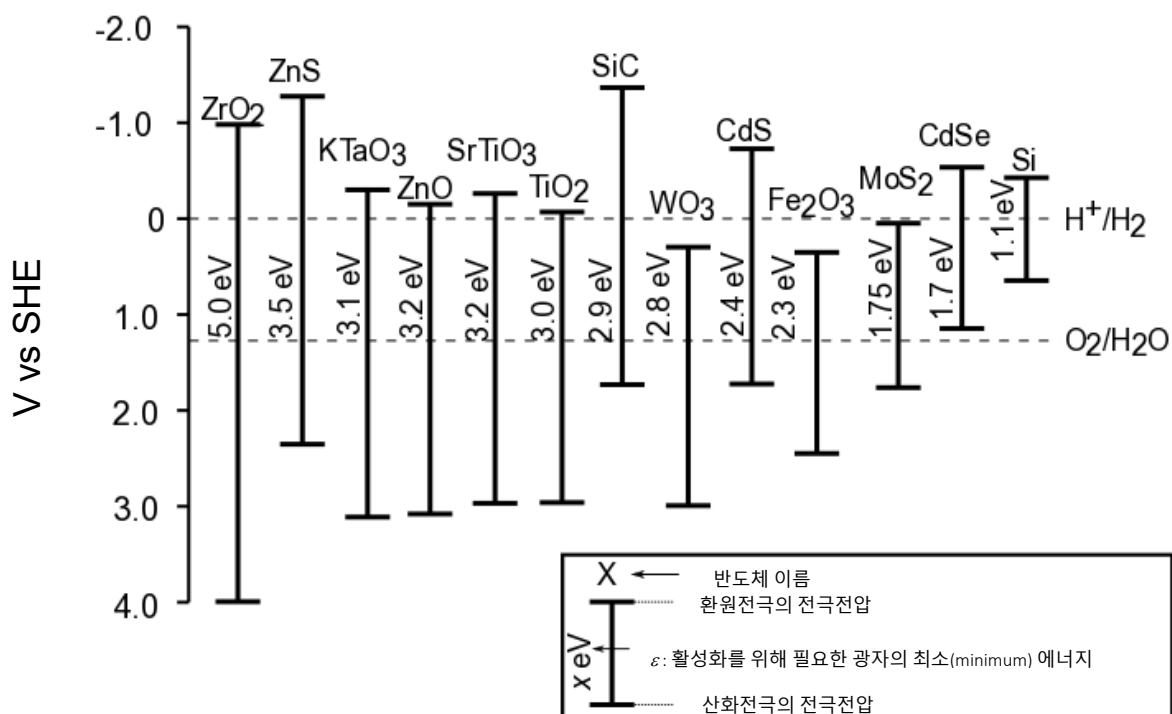


그림 2. – 반도체 물질들의 광흡수 활성화 조건과 그에 대응하는 전극전압의 모식도. 점선들은 각각 물의 산화와 환원전압을 나타냄. SHE = Standard Hydrogen Electrode 수소기준전극

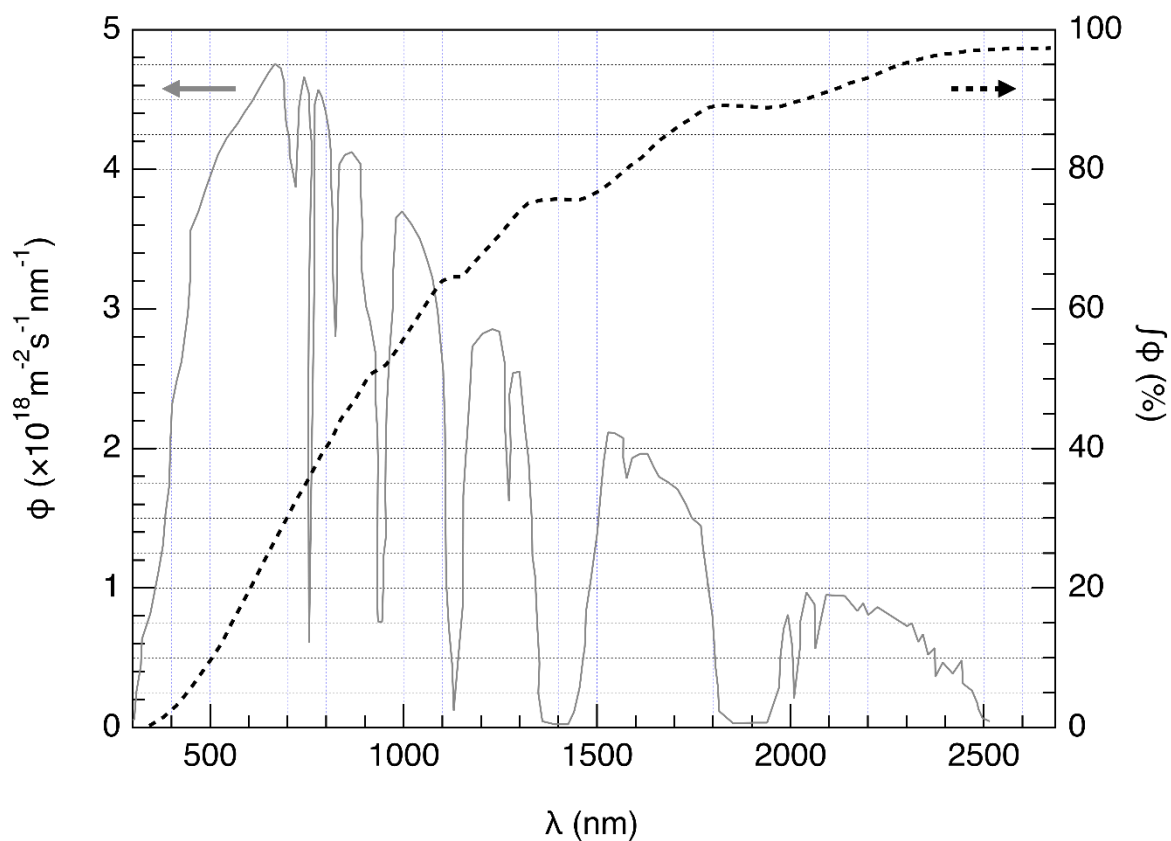


그림 3. 태양광의 광자 유속(solar photon flux) ϕ 의 분포 (실선-왼쪽축). 광자 유속은 단위 시간동안 단위 면적의 반도체에 입사하는 광자의 갯수이다. 누적 광양자 유속은 해당값보다 짧은 모든 파장의 광자유속을 합한 비율이다. (점선-오른쪽축)

6. TiO_2 , CdS, Si 반도체 물질들을 활성화 시키는 태양광의 광자 유속의 비율을 구하시오. 계산에 사용한 방정식과 단위들을 명확하게 적으시오.

설명/계산 과정:

	대략적인 비율
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

반도체가 빛을 흡수해 활성화되면 표면의 퍼텐셜 에너지가 변화되어 마치 각각 다른 전압을 가진 두 개의 전극처럼 작용한다.

7. 그림 2를 이용하여, 아래 리스트에서 빛을 흡수해 활성화되면 물분해 반응의 산화전극과 환원전극의 역할을 동시에 수행할 수 있는 것을 모두 고르시오.

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ Si

8. 산화전극과 환원전극의 역할을 동시에 수행하는 반도체들 중 태양광 조건에서 가장 효율이 높을 것으로 기대되는 것을 선택하라.

$T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, p_{atm} 조건에서 태양광 시뮬레이터로 태양광을 모사한 빛을 반도체에 쏘여주어 H₂와 O₂를 발생하는 실험을 수행했다. $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$ 의 입사광 출력과 $S = 16\text{ mm}^2$ 의 표면적을 가진 광전극을 사용하였을 때, $\Delta t = 1$ 시간 동안 반응시켰을 때 H₂(g)가 $V = 0.37\text{ cm}^3$ 만큼 생성되었다.

9. 변환의 전력 효율(power efficiency)인 η_{direct} 을 계산하라.

계산 과정:

$$\eta_{\text{direct}} = \quad \%$$

η_{direct} 를 계산하지 못했다면, 이후 문제에서는 $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ 을 사용하라.

오늘 배운 것을 생각해보면 태양광 에너지를 수소 기체로 변화시킬 때, 첫째로 광촉매를 통한 직접분해 (direct photocatalysis)와 둘째로 태양전지로 생산된 전기를 전기분해장치(electrolyzer)에 연결한 광-전기분해 간접법(indirect photo-electrolysis)의 두 가지 방법의 비교도 흥미로운 주제다. 상용화된 태양전지의 효율은 약 $\eta_{\text{panels}} = 20\%$ 이다.

10. 앞서 언급된 Fe_2O_3 와 Pt을 전극으로 사용한 전기분해 장치를 사용한다고 가정할 때 두 방식의 전력 효율을 비교하라.

계산 과정:

☐ $\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

문제	질문	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	총점
T3	배점	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
5%	점수													

문제 T3: 염화은(silver chloride)에 대하여

298 K에서 데이터(data):

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7, \quad pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

착화합물의 총괄 형성상수(Formation constant of the complex) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$: $\beta_n = 10^{7.2}$

표준 수소 전극에 대한 전압들:

$$\text{Ag}^+/\text{Ag(s)} \text{의 표준 환원전위: } E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0.80 \text{ V}$$

$$\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq}) \text{ 바닷물환경에서 실험적으로 측정된 환원전위: } E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$$

파트 A: 루이 요셉 게이-뤼삭(Louis Joseph Gay-Lussac) 화학 강의에서 말한 문구

프랑스의 화학자이자 물리학자인 루이 요셉 게이-뤼삭(1778-1850)은 화학 강의에서 염화은의 몇몇 성질들에 대해 다음과 같이 말했다.

문구 A: “이제 우유빛-흰색(milk-white) 고체인 염화은에 대해 말해보겠습니다. 염화은은 염산을 질산은 수용액에 부어서 쉽게 만들수 있습니다.”

문구 B: “이 염(salt)은 녹지 않기 때문에 맛 자체가 없습니다.”

문구 C: “이 화합물은 알코올과 심지어 산들(acids)에도 완벽히 불용성입니다만, 고농도 염산에는 잘 녹습니다.”

문구 D: “반면, 염화은은 암모니아수에는 잘 녹습니다.”

문구 E: “그렇게 한 후, 암모니아와 반응하는 산을 첨가하면 다시 염화은이 생성시킬 수 있지요.”

문구 F: “바닷물을 은(silver)으로 만들어진 용기에 넣어 증발시키면 우유빛-흰색 고체가 섞인 불순물이 있는 염화소듐이 생성됩니다.”

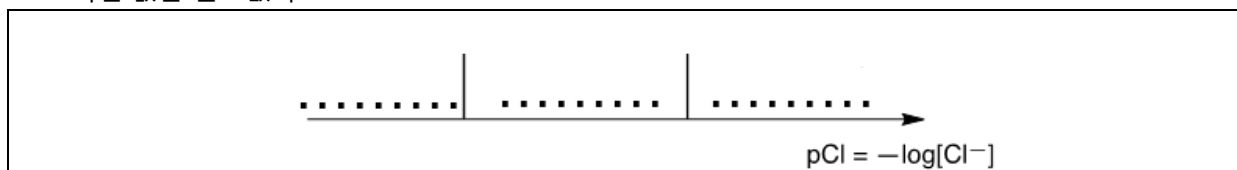
1. **문구 A:** AgCl(s) 합성을 균형잡힌 화학반응식으로 적으시오.

2. **문구 B:** 298 K의 물에서 AgCl(s) 의 용해도를 mol L^{-1} 단위로 계산하라.

계산 과정:

$s =$ mol L^{-1}

3. **문구 C:** 염화 이온(chloride ion)이 매우 높은 농도일 때, 정확히 1:2 조성비를 갖는 착화합물이 형성된다. 아래 pCl 값이 왼쪽에서 오른쪽으로 커지는 정성적인 축의 비어있는 점선에 은 이온을 함유한 화합물들 중 가장 농도가 높거나(predominant) 침전을 형성하는 화합물명과 그 상태를 쓰시오. pCl 의 정확한 값은 필요없다.



문구 D: 염화은에 암모니아를 첨가하면, n 의 조성비(stoichiometry)를 가진 착화합물이 형성된다.

4. 염화은에서 $[Ag(NH_3)_n]^+$ 착화합물이 형성되는 균형잡힌 화학반응식을 쓰고, 이 반응에 대한 평형상수를 계산하라.

반응식:

계산 과정:

$$K =$$

K 을 계산하지 못한 경우, 이 후의 문제에서는 $K = 10^{-3}$ 을 사용하라.

5. 물 1 L에 염화은 0.1 mol을 첨가한 것에 남아있던 고체가 모두 사라지는 그 순간까지 암모니아를 첨가한다. 이때 $[NH_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$ 이었다. 희석 효과(dilution effect)는 무시하고 착화합물의 조성비를 계산하라.

계산 과정:

$$n =$$

6. **문구 E**를 나타내는 균형잡힌 화학반응식을 적으시오.

7. 약 염기성인 바닷물은 산소 분자가 많이 녹아있고 이 조건에서 금속 은(silver metal)은 산소 분자를 환원시킬 수 있다고 가정하자. **문구 F**에서 서술된 고체 형성에 대한 균형잡힌 화학반응식을 적어라. 산소 분자의 반응 계수는 1을 사용하라. 298 K에서 이 반응의 평형 상수를 계산하라.

반응식:

계산 과정:

$K =$

파트 B: Mohr 법

Mohr 법은 크로뮴산 포타슘 (potassium chromate, $2K^+$, CrO_4^{2-})의 존재하에서 Cl^- 를 Ag^+ 로 적정하여 색변화를 관찰하는 방법이다. 약 $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ K_2CrO_4 용액 약 3방울($\sim 0.5 \text{ mL}$)을 미지농도 C_{Cl} 인 염화 소듐 용액 $V_0 = 20.00 \text{ mL}$ 에 첨가한다. 이 용액을 $C_{Ag} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$ 질산은 적정액으로 적정하였더니, 즉시 고체 **A**가 형성되었다. 붉은색 침전인 고체 **B**는 $V_{Ag} = 4.30 \text{ mL}$ 에서 관찰되었다.

8. 적정과정에서 일어나는 두 가지 반응을 균형잡힌 화학반응식으로 적으시오. 각 반응의 평형상수를 계산하라.

$K_1 =$

 $K_2 =$

9. 고체의 화학식을 판별하라.

고체 A:

고체 B:

10. 염화 소듐 수용액 중 염화 이온의 미지 농도 C_{Cl} 을 계산하라.

계산 과정:

$C_{\text{Cl}} =$ mol L^{-1}

C_{Cl} 을 계산하지 못했다면, 이후 문제에서는 $C_{\text{Cl}} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$ 을 사용하라.

11. AgCl(s) 침전이 형성되는 최소 부피(minimal volume) $V_{\text{Ag}(\text{min})}$ 을 계산하라.

계산 과정:

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \quad \text{mL}$$

12. 크로뮴산 은(silver chromate)가 침전이 막 형성될 때 남아있는(residual) 염화 이온의 농도 $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ 를 계산하라. CrO_4^{2-} 가 좋은 종말점 지시약(good titration endpoint indicator)인 이유를 두 값으로 비교하여 증명하라.

계산 과정:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

CrO_4^{2-} 는 다음 이유로 좋은 종말점 지시약이다:

문제	질문	1	2	3	4	5	6	7	8	전체
T4	배점	6	9	8	5	6	2	2	12	50
7%	점수									

문제 T4: 화약에서 아이오딘의 발견에 이르기까지

19세기 프랑스 기업가인 B. Courtois는 화약으로 사용되는 질산염 **A** ($M_A(NO_3)_m$)를 전문적으로 생산하였다. 초기에 아시아에서 전량 수입되던 질산염 **A**는 이후에 질산염 **B** ($M_B(NO_3)_n$)와 해조류(algae)에서 얻은 화합물인 **C**와의 교환 반응(exchange reaction)에 의해 생산되었다.

1. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속(M_A 와 M_B)의 무수 염(anhydrous salts)으로 알려진 질산염 **A**와 **B**의 화학식을 구하라. 질산염 중 하나는 1 w%(중량 백분율) 이하의 비금속 불순물을 함유하고 있고 다른 하나는 9 ± 3 w%의 불순물을 함유하고 있다. 시료 중 금속 M_A 와 M_B 의 함량은 각각 38.4 w%와 22.4 w%이다. 계산 과정을 보여 답을 뒷받침하라.

A:

B:

질산염 **A**를 얻기 위해, 262.2 g의 고체 화합물 **C**를 442.8 g의 질산염 **B**가 녹아 있는 용액에 첨가하였다. 이때 질산염 **B**가 과량이었다. 반응 결과 190.0 g의 흰색 침전물 **D**가 생성되었고 여과하여 제거하였다. 분리된 여과액을 증발시켜 얻어진 고체 혼합물(mixture) **E**를 무게가 일정해질 때까지 가열하여 아질산 음이온 (NO_2^-)만을 함유하게 되었다. 이때 유일한 기체 생성물은 산소 기체이며 0 °C, 1 atm에서 이 기체의 부피는 60.48 L였다 (이때, 산소 기체는 이상 기체로 간주하라).

2. 혼합물 **E**는 화합물 **A**와 **B**만 포함하고 다른 불순물은 포함하지 않았으며, 화합물 **C**는 순수한 무수물을 사용하였다고 간주하여 혼합물의 조성을 $w\%$ 단위로 계산하라.

질산염 **A**의 $w\%$:

질산염 **B**의 $w\%$:

3. 화합물 **C** 와 **D**의 화학식을 결정하고, **B** 와 **C** 사이의 균형 잡힌 반응식을 작성하라.

C:

D:

B 와 **C** 사이의 반응식:

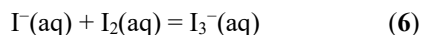
1811년 Courtois는 해조류를 태워 얻은 재(ash)로 작업하는 도중, 사용하던 구리 용기가 평소보다 빨리 마모되는 현상을 관찰하였다. 그가 이 현상에 대해 연구하던 때, 한번은 그의 고양이가 실험실에 들어가 건조된 해조류 재에 진한 황산 용액을 쏟는 일이 발생하였다. 용기에서 바로 보라색 증기가 발생하였다 (1, 황산은 산화제이다). 이 일로 아이오딘(I_2)이 발견되고 이 아이오딘이 구리 용기 부식의 원인이었다 (2). 아이오딘의 의약적 응용성 또한 발견한 Courtois는 해조류와 염소 기체의 반응으로 아이오딘을 생산(3)하기 위한 새로운 공장을 설립하였다.

현재, 아이오딘은 (NO_3^- , I^- , H^+) (4) 또는 (IO_3^- , I^- , H^+) (5)와 같은 일련의 반응물로부터 생산되고 있다.

4. 반응 1-5에 대한 균형 반응식을 각각 작성하라.

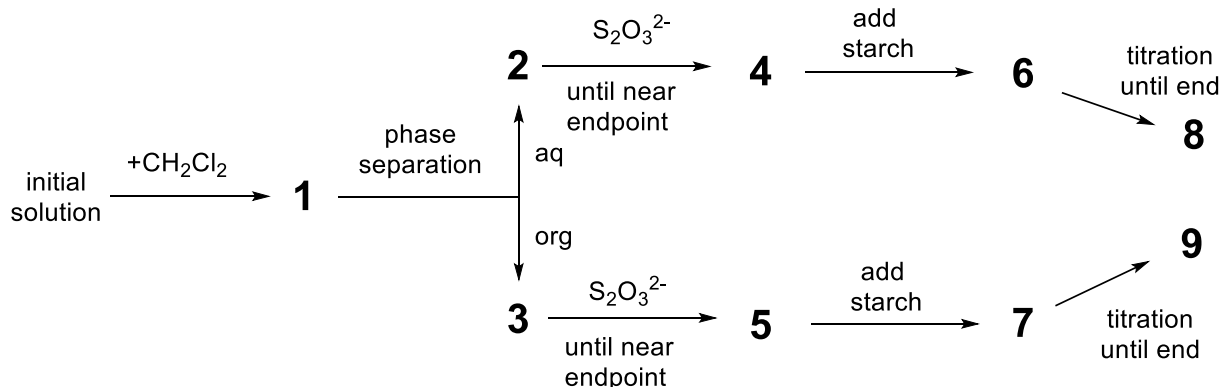
1
2
3
4
5

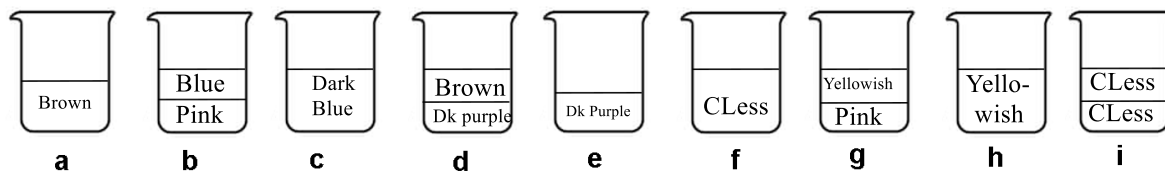
물에서의 아이오딘 자체의 용해도는 매우 낮지만 아이오딘화 이온이 첨가되면 상당히 증가한다. 이들은 서로 결합하여 트리아이오딘화 음이온(I_3^-)과 같은 이온을 형성한다.



식 (6)의 평형은 디클로로메테인(dichloromethane)으로 I_2 를 추출하는 실험으로 연구할 수 있다. 실제로 I^- 와 I_3^- 는 유기 용매에 녹지 않지만 I_2 는 녹는데, 추출할 때 물보다 디클로로메테인에 약 15배 이상 더 녹는다.

아래와 같은 실험이 수행되었다. 초기 용액을 제조하기 위해, 아이오딘 고체 결정 몇 개를 50.0 mL의 아이오딘화 포타슘(0.1112 g) 수용액에 용해시켰다. 이어서 디클로로메테인 50.0 mL를 첨가하고, 평형에 도달할 때까지 혼합 용액을 격렬하게 섞었다. 상분리 후, 각 상을 전분(starch) 존재 하에 싸이오황산 소듐 5 수화물(sodium thiosulphate pentahydrate) 표준 수용액(1.000 L의 용액에 14.9080 g의 5수화물을 녹인)으로 적정했을 때 유기용액상에서는 종말점까지 16.20 mL가 소모되고 수용액상에는 8.00 mL가 소모되었다. 아래에 이 과정에 대해 모식도로 표현하였다.





CLess = colourless Dk = dark

5. 모식도의 각 단계(1-9)와 단계를 나타내는 개괄적인 그림(a-i) 간의 대응 관계를 찾아라.

단계	그림
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. 수용액상의 적정 반응에서 각각의 아이오딘 화학종들(iodine species)과 싸이오황산 소듐이 반응하는 두 가지 균형 화학반응식을 쓰시오.

7. 초기 용액을 제조하는 데 필요한 아이오딘의 질량을 계산하라.

$$m(\text{I}_2) = \quad \quad \quad \text{g}$$

8. 반응 (6)의 평형에 대한 평형 상수 K 를 계산하라.

$$K =$$

문제 T5 8%	질문	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	전체
	배점	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	점수													

문제 T5: 나노머신을 만들기 위한 아조벤젠 – β -사이클로덱스트린 복합체(complex)

약물 전달 등의 응용을 위해서 에너지를 나노 운동으로 전환 시키는 분자 복합체를 나노머신이라고 한다. 수많은 나노머신들이 아조 화합물($R-N=N-R'$)에 빛을 쬔었을 때 일어나는 이성질체화 반응을 이용한다.

1. 아조벤젠($H_5C_6-N=N-C_6H_5$)의 입체 이성질체들을 그리고, 가장 멀리 떨어진 두 탄소 원자들 사이를 그려라. 이 두 거리 (d_{trans} 와 d_{cis})를 비교하라.

<i>trans</i>	<i>cis</i>
비교: d_{trans}	d_{cis}

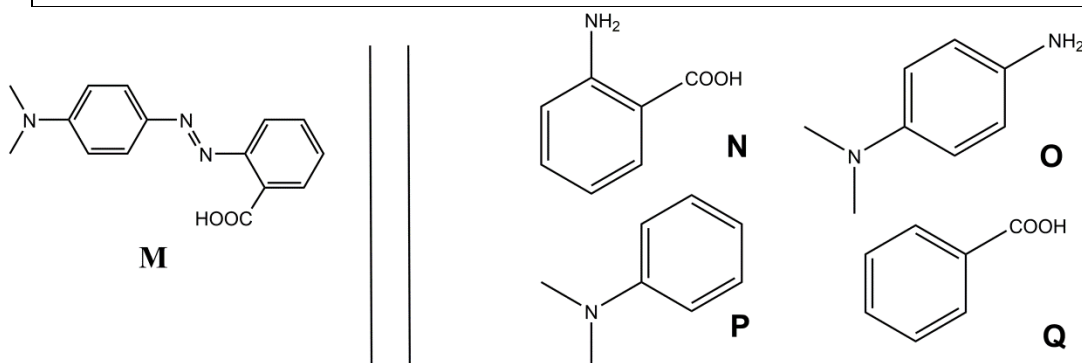


그림 1 – M의 합성을 위해 가능한 반응물들.

2. M은 간단한 반응물들로부터 두 단계를 거쳐 합성할 수 있다 (그림 1). 제시된 반응물들 (N부터 Q) 중에서 아주 높은 위치 선택성으로 M을 만들수 있는 것들을 고르시오. 저온의 염산 수용액에서 아질산 소듐 ($NaNO_2$)을 합성 첫 단계의 시약으로 사용한다.

반응물: 와

결합 상수 K_t 의 결정

β -사이클로덱스트린(C, 그림 2)은 글루코스의 고리형 7합체인데, 아조 화합물과 내포 복합체(inclusion complex)를 만들 수 있다. 문제 5-3부터 5-6에서는, 그림 2에 나온 것과 같은 내포 복합체 CM_{trans} 의 형성에 해당하는 결합 상수 K_i 를 분광학적으로 결정하려고 한다.

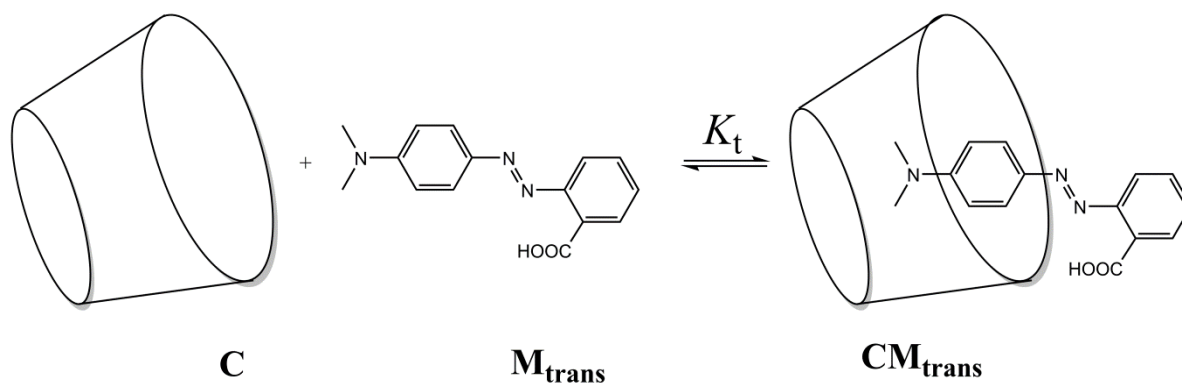


그림 2 - CM_{trans} 내포 복합체의 형성.

C와 $\mathbf{M}_{\text{trans}}$ 를 여러 다른 비율로 섞어서 초기 농도 $[\text{C}]_0$ and $[\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0$ 를 가지는 용액을 여러 개 만들었다. $[\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0$ 는 모든 용액에서 같지만, $[\text{C}]_0$ 는 달라진다. 일정한 파장에서, 각 용액과 순수한 $\mathbf{M}_{\text{trans}}$ 용액의 흡광도 차이인 ΔA 의 변화를 추적한다. CM_{trans} 와 $\mathbf{M}_{\text{trans}}$ 의 몰 흡광 계수(각각 $\varepsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$ 와 $\varepsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$)에 주목한다. L 은 샘플을 지나는 빛의 경로 길이이다. C의 흡광도 (ε_{C})는 무시할 수 있다.

3. $\Delta A = \alpha [\text{CM}_{\text{trans}}]$ 라는 것을 증명하고, α 를 알려진 상수(들)로 표현하시오.

증명:

$$\alpha =$$

4. C가 M_{trans} 에 비해 과량으로 존재할 때 (즉 $[C]_0 \gg [M_{\text{trans}}]_0$), C의 농도를 상수로 간주하여 $[C] \approx [C]_0$ 임을 증명하시오.

증명:

5. C가 M_{trans} 에 비해 과량으로 존재할 때 (즉 $[C]_0 \gg [M_{\text{trans}}]_0$), $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ 임을 증명하고, β 를 상수(들)과 초기 농도(들)로 표현하시오.

증명:

$$\beta =$$

6. 다음 실험 곡선을 사용하여 K_t 를 결정하십시오. (그림 3)

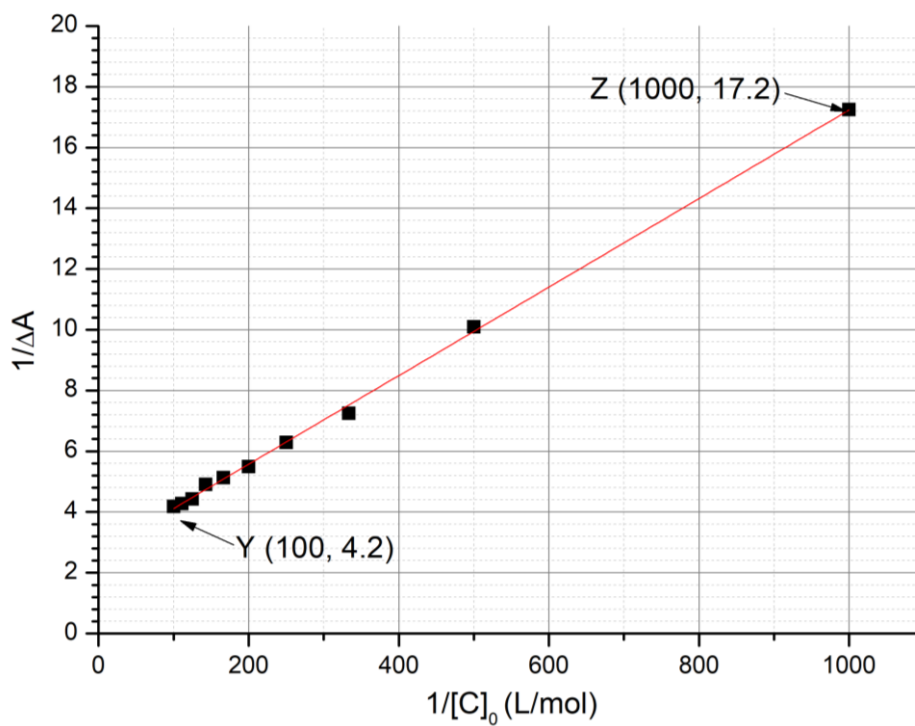


그림 3 : $1/[C]_0$ 의 함수로 나타낸 $1/\Delta A$ 의 변화.

계산 과정:

$$K_t =$$

결합 상수 K_c 의 결정

문제 5-7부터 5-9에서, M_{cis} 와의 내포 복합체 CM_{cis} 의 형성에 해당하는 결합 상수 K_c 를 속도론적으로 결정할 것이다. M_{trans} 만 포함하는 샘플에 빛을 쬌어서 M_{cis} 를 만드니 그 양이 $[M_{cis}]_0$ 이었다. M_{cis} (유리된 상태이거나 내포 복합체 내부에 있거나)는 M_{trans} 로 열이성질체화(thermally isomerize)한다. C 가 없을 때, 이성질체화 반응은 속도 상수 k_1 을 가지는 1차 속도식을 따른다. 모든 복합체 형성 평형은 이성질체화 과정보다 빠르다. 이 실험에 해당하는 속도론 개요가 그림 4에 주어져 있다.

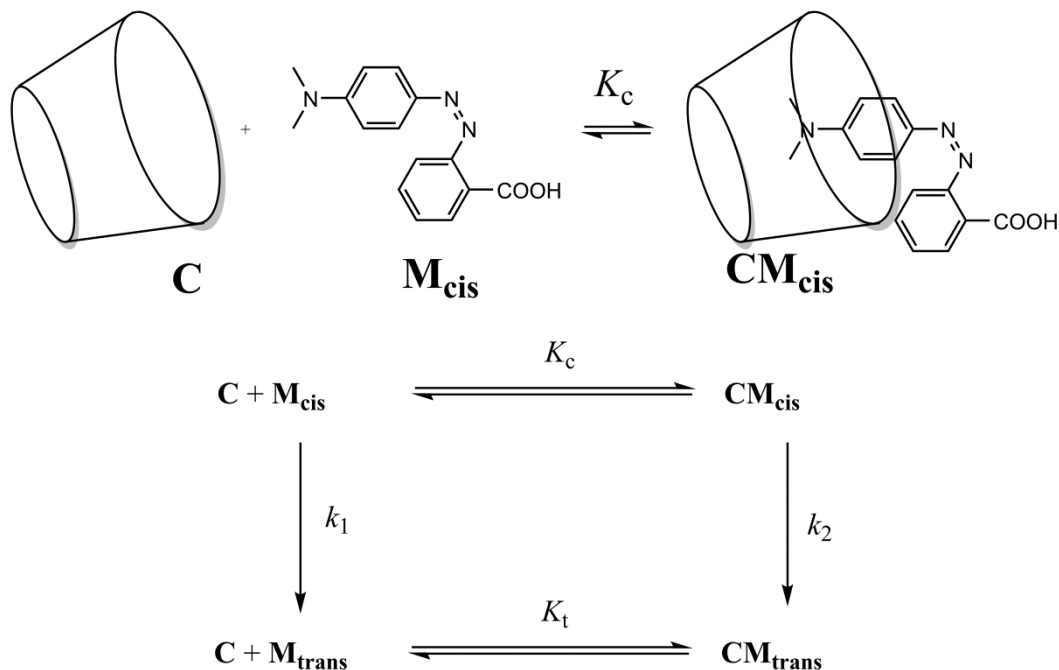


그림 4 – C 의 존재 하에서 M_{cis} 의 이성질체화 반응에 대한 속도론 개요

M_{cis} 의 총량(유리된 것과 복합체)이 없어지는 속도 r 은 다음과 같이 정의된다.

$$r = k_1[M_{cis}] + k_2[CM_{cis}]$$

실험적으로, r 은 겉보기 (apparent) 속도 상수 k_{obs} 를 가지고 외견상으로 1차 속도식을 따른다.

$$r = k_{obs}([M_{cis}] + [CM_{cis}])$$

7. $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[C]}{1 + K_c[C]}$ 임을 증명하고, γ 와 δ 를 알려진 상수(들)로 나타내시오.

증명:

$$\gamma =$$

$$\delta =$$

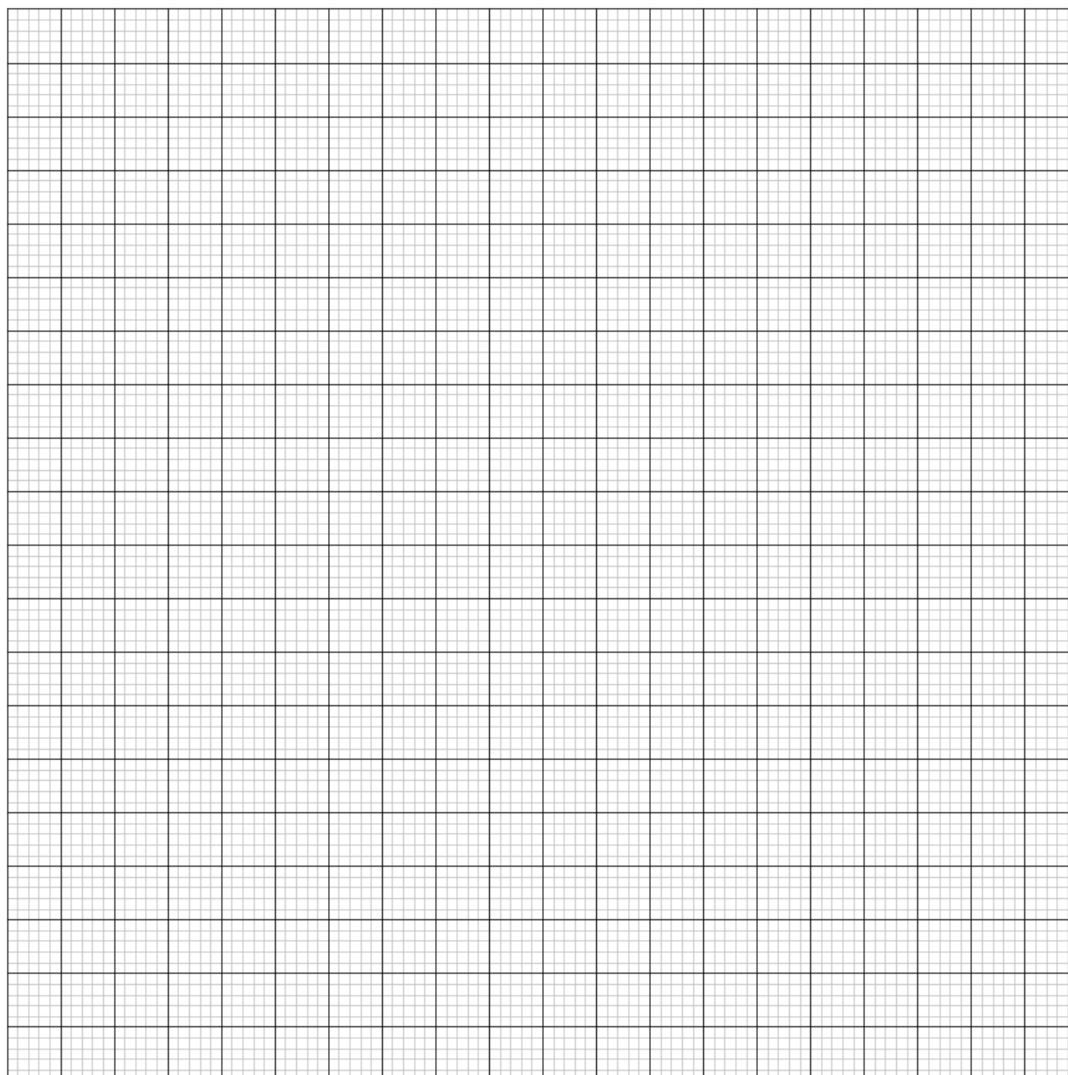
8. $[C]_0 \gg [M_{cis}]_0$ 라면, 어떤 조건(들)에서 k_{obs} 에 해당하는 반감기 $t_{1/2}$ 이 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[C]_0)$ 로 표현될 수 있는지 고르시오. 수학적으로 답에 대한 근거를 제시하시오.

- ☐ 사이클로덱스트린 내부에서 M_{cis} 의 이성질체화가 아주 느림
☐ 유리된 M_{cis} 의 이성질체화가 아주 느림
☐ CM_{cis} 가 아주 안정함
☐ CM_{trans} 가 아주 안정함

증명:

9. 문제 5-8의 조건(들)이 충족되었다고 가정할 때, 아래 자료를 이용하여 K_c 를 선형 회귀법으로 결정하시오. 계산기를 이용하거나 그래프를 그릴 수 있다.

$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$	5.9
$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.2	$5.0 \cdot 10^{-3}$	7.7
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.6	$7.5 \cdot 10^{-3}$	9.9
$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	12.6



선형 회귀 식:

$$K_c =$$

나노 머신의 형성

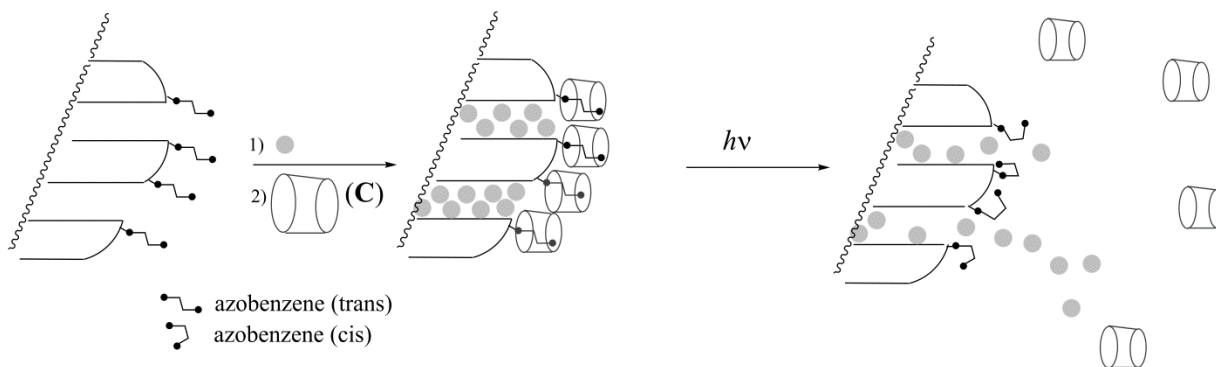


그림 5 - 광유발 이성질체화 반응으로 유도된 아조벤젠-사이클로덱스트린 내포 복합체의 분리와 염료 (회색 원)의 전달.

또 다른 아조벤젠 화합물($K_c \ll K_t$ 이고, 초기에 *trans* 형으로 존재함)을 실리카 표면에 공유결합으로 부착했다. (그림 5). 실리카 표면의 작은 구멍들(pores)은 염료(로다민 B, 그림 5의 회색 원)로 채워져 있다. C를 첨가하면 내포 복합체가 생기고, 구멍들을 막아 염료가 방출되는 것을 막는다.

10. 초기에는 C의 존재 하에 구멍들이 막혀 있고, 빛을 쬐면 염료가 방출될 수 있는 가장 적합한 조건을 (딱 한가지만) 고르시오.

- ☐ $K_t \gg 1$

☐ $K_t \gg 1$ 이고 $K_c \ll 1$

☐ $K_t / K_c \ll 1$

☐ $K_t \gg 1$ 이고 $K_c \gg 1$

☐ $K_c \ll 1$

염료를 채운 아조벤젠-실리카 분말을 용액 안으로 이동하지 못하게 큐벳의 한 구석에 놓는다. (그림 6) 이 분말에 λ_1 파장을 쬐어 구멍에서 염료가 방출되게 한다. (그림 5) 방출되는 것을 분광학적으로 추적하기 위해 파장 λ_2 에서 용액의 흡광도를 측정한다.

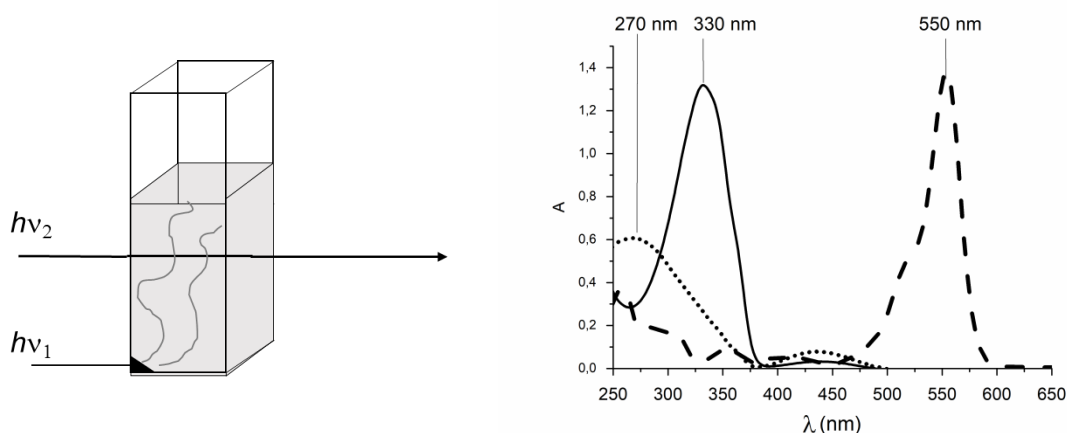


그림 6 - 왼쪽: 염료의 방출을 추적하기 위한 실험 장치; 오른쪽: *trans*-아조벤젠(실선), *cis*-아조벤젠(점선), 로다민 B (굵은 점선)의 흡수 스펙트럼.

11. λ_1 을 결정하시오.

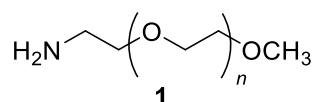
$\lambda_1 =$ nm12. λ_2 를 결정하시오. $\lambda_2 =$ nm

문제	질문	1	2	3	4	5	6	7	8	9	전체
T6	배점	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
8%	점수										

문제 T6: 공중합체의 특성

서로 다른 중합체(블록)를 연결하여 얻은 공중합체는 자기 조립(self-assemble) 능력과 같은 고유한 성질을 지니고 있다. 이 문제에서, 그러한 거대 분자의 합성과 특성에 대해 공부하고자 한다.

첫번째 블록 연구



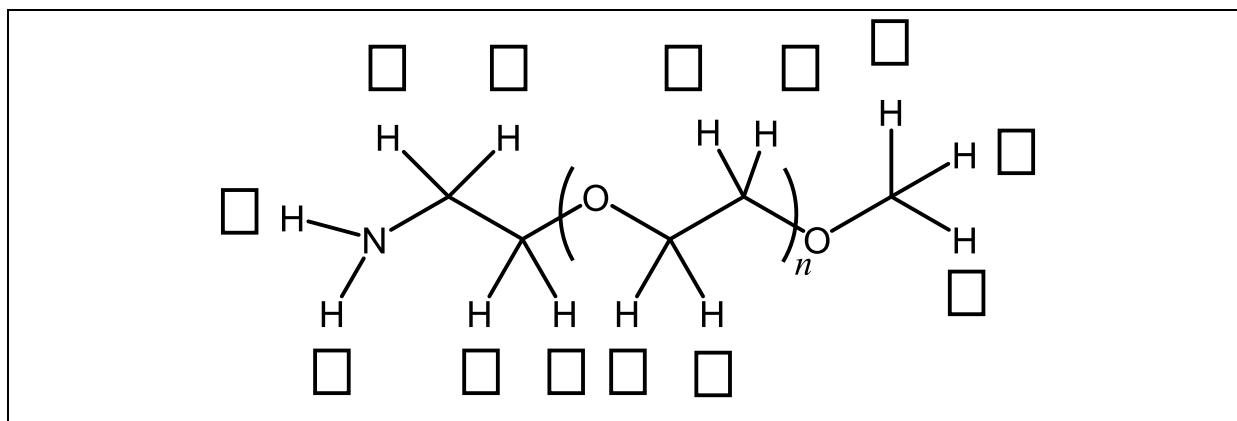
첫 번째 파트에서는, 수용성 동종 중합체(homopolymer) **1** (α -methoxy- ω -aminopolyethyleneglycol)에 관해 공부할 것이다.

1의 ^1H NMR 스펙트럼(DMSO- d_6 , 60 $^\circ\text{C}$, 500 MHz)은 아래의 시그널을 포함한다.

Index	δ (ppm)	Peak Area
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

표 1, D_2O 존재 하에서는 2.7 ppm의 시그널은 사라진다.

1. 표 1의 ^1H NMR 시그널 (a, b, c, d)를 아래 그림에 해당하는 양성자와 일치시켜라.



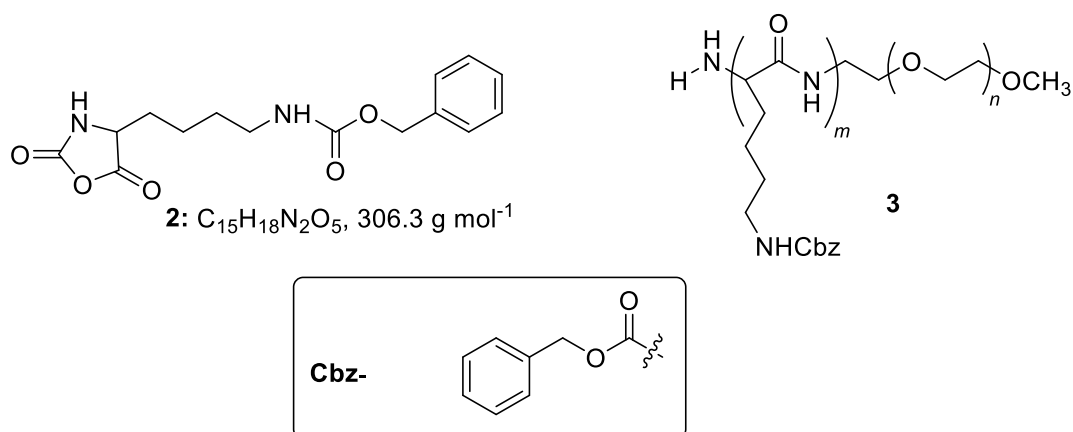
2. 평균 중합도(average degree of polymerization) n 을 반복 단위의 NMR 피크의 면적($A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$)과 말단 메틸 기의 NMR 피크의 면적(A_{OCH_3})의 함수로 표현하라. 또한 n 을 계산하라.

$$n =$$

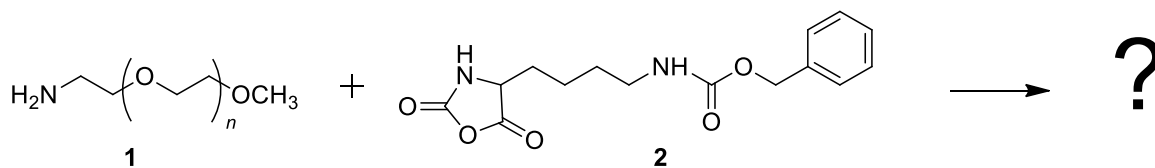
만약 n 을 계산하지 못했다면 이후의 문제에 $n = 100$ 을 사용하라.

두 개의 블록으로 이루어진 공중합체의 연구

공중합체의 두 번째 블록 합성은 **1**과 **2**(ϵ -(benzyloxycarbonyl)-lysine *N*-carboxyanhydride)의 반응을 통해 수행된다. 이 반응은 블록-공중합체 **3**을 생성한다.

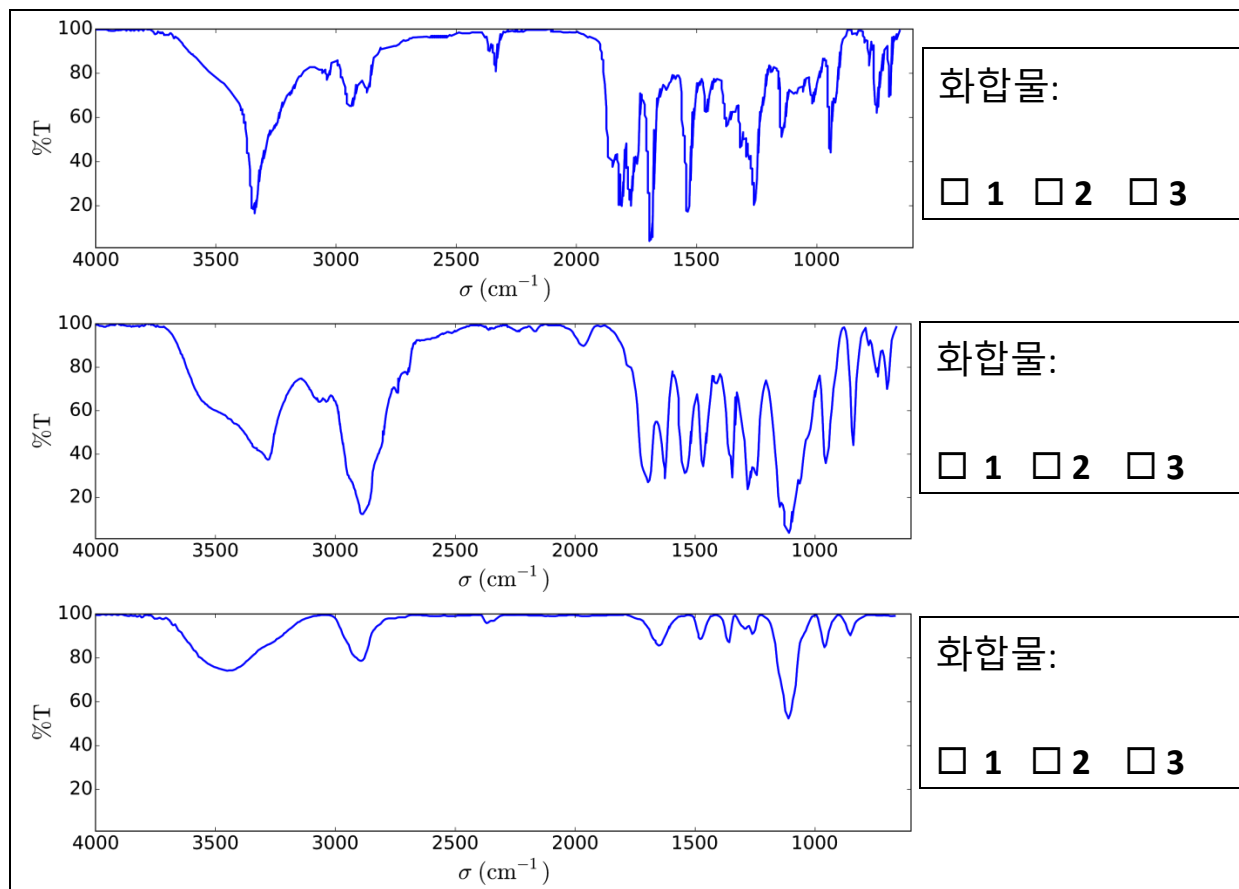


3. **2**에 **1**을 첨가하는 첫 번째 단계에서 형성된 반응 중간체를 그려라. 메커니즘의 두 번째 단계에서는 기체 분자 **G**가 생성된다. **G**의 구조를 그려라.



G:

4. 적외선(IR) 분광 측정을 통해 화합물의 특성을 평가하고자 한다. 세 가지 IR 스펙트럼을 화합물 1, 2, 3과 바르게 대응시켜라.



5. 공중합체 3의 ^1H NMR 스펙트럼(DMSO- d_6 , 60 °C, 500 MHz)은 그림 1에 제시하였고, NMR 시그널의 일부 또는 전부를 표 2에 제시하였다. 문제 2의 n 값을 고려하여 수 평균 분자량 M_n 을 계산하라. 계산에 사용된 원자단 주위에 원을 그려 나타내고 해당 기호(α , β ...)를 표기하라.

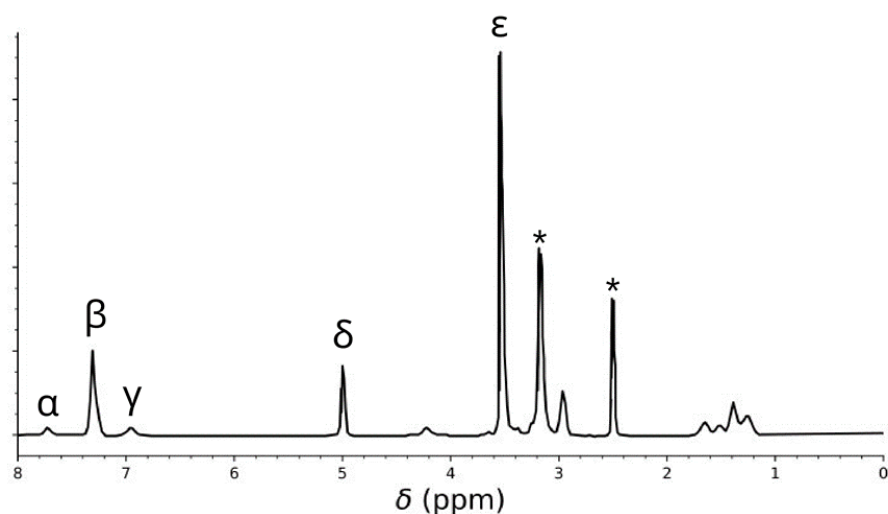
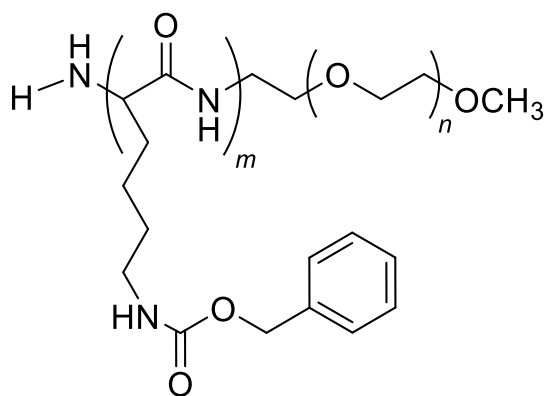


표 2

Peak	Area
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622

그림 1 - *로 표시된 시그널은 용매와 물에 해당한다.



$M_n =$ kg mol^{-1}
 소수점 이하 두 자리까지 답을 작성하라.

1과 2는 40 °C에서 각각 20 시간 반응 후 공중합체 **3a**를, 25 시간 반응 후 공중합체 **3b**를, 30 시간 반응 후 **3c**를 생성하였다. 이 공중합체들에 대한 크기 배제 크로마토그래프(SEC) 측정 결과를 그림 2에 제시하였다.

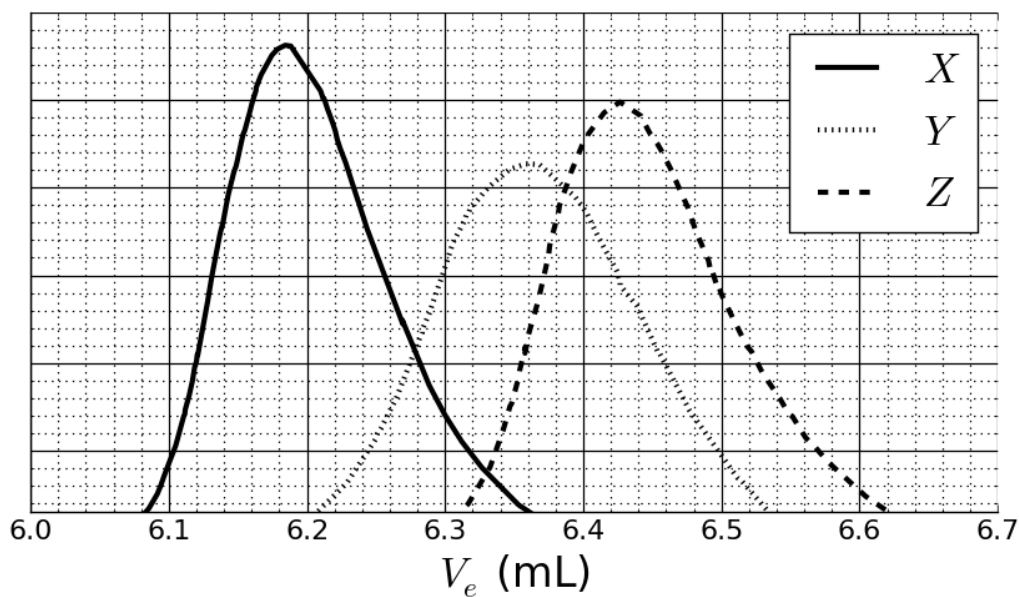


그림 2 – 용출 부피(V_e)의 함수로 표현된 **3a**, **3b**, **3c**의 SEC 크로마토그램.

6. 그림 2의 시그널을 공중합체 **3a**, **3b**, **3c**와 바르게 짝지어 표시하라.

3a:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3b:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3c:	☐ X	☐ Y	☐ Z

크로마토그램을 보정하기 위해 알려진 질량의 표준 중합체(3, 30, 130, 700, 7000 kg mol⁻¹)의 혼합물에 관한 연구가 수행되었다 (그림 3).

몰 질량의 로그 값은 용출 부피(V_e)에 대한 선형 함수이다.

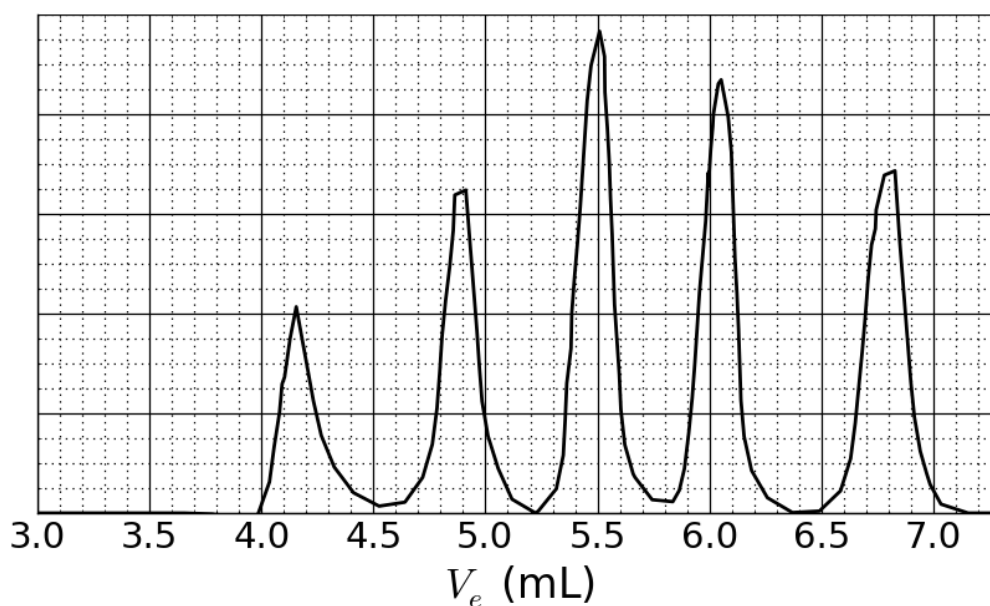
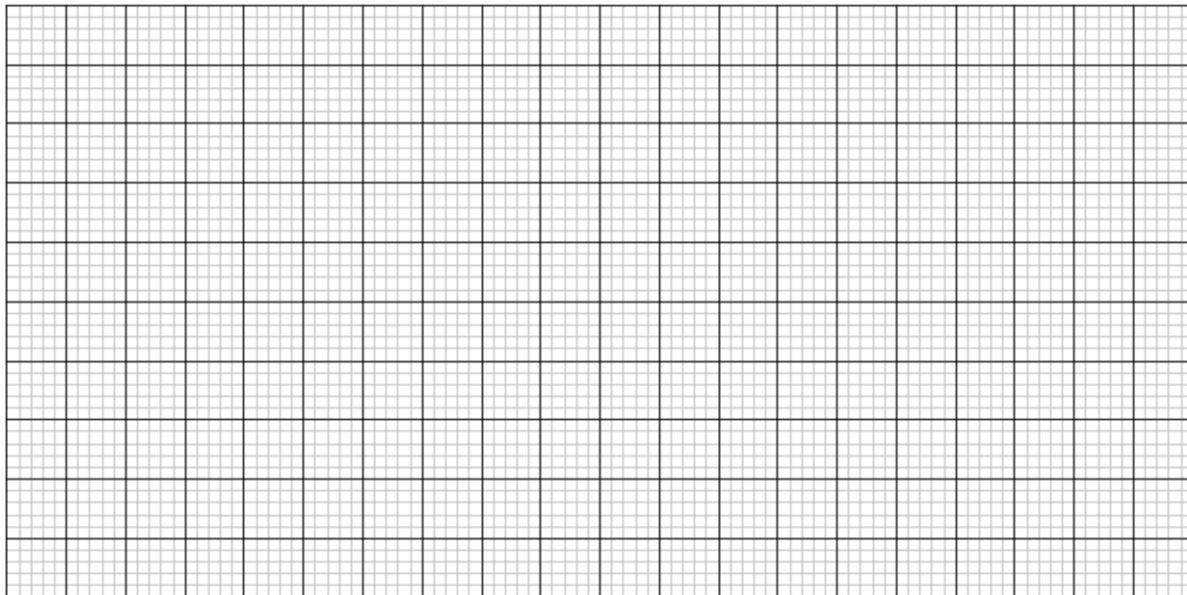


그림 3 – 표준 혼합물의 SEC 크로마토그램.

7. 그림 2와 3의 SEC 곡선을 바탕으로 곡선 X 에 해당하는 중합체의 V_e 를 결정하고, 이를 이용해 두 번째 블록의 중합도 m 을 추정하라. 자세한 계산 과정을 보여라. 계산기를 사용하거나 그래프를 그릴 수 있다.

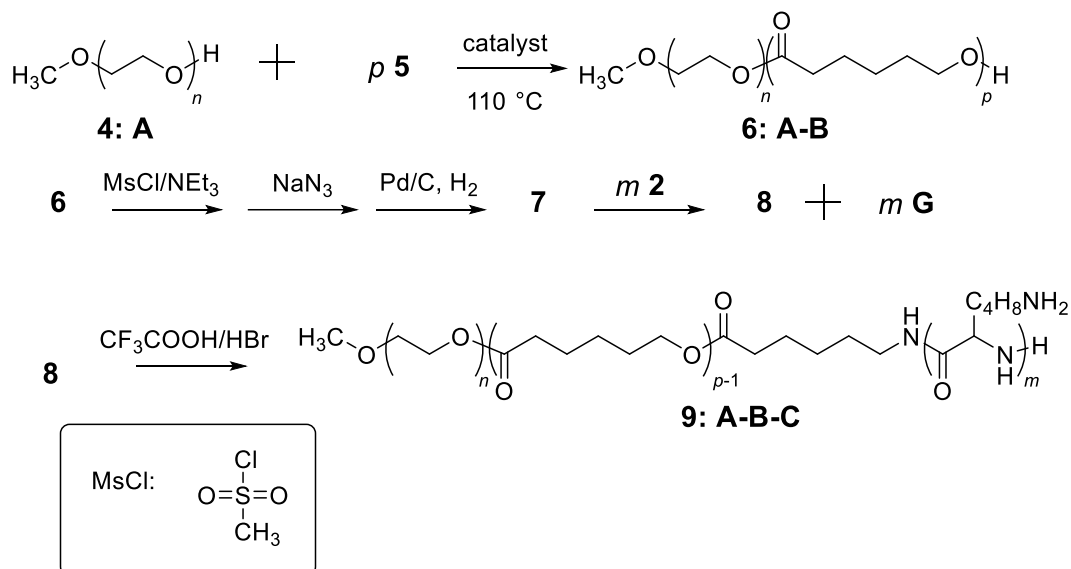
 $V_e =$

mL


 $m =$

트리블록 공중합체(Triblock-copolymer) 합성

마이셀 형성과 같은 생물학적 분야에 응용하기 위해, 트리블록 공중합체 **9**는 단량체 **5**를 사용하여 중간 블록(middle block) **B**를 도입하여 합성될 수 있다.



8. 아래에 **5**, **7**, **8**의 구조를 그려라.

5 (**6:A-B** 이외에 다른 생성물은 얻지 못했다)

7 (마지막 단계에 기체가 생성된다)

8

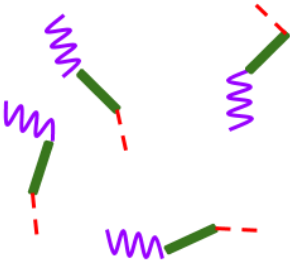
9. 양친성(amphiphilic)인 **9: A-B-C**와 같은 공중합체는 pH = 7인 물에서 자기 조립되는 특성으로 약물 전달체와 같은 의료용으로 사용될 수 있다. 공중합체의 각 블록들의 성질을 나타내시오. 단 4개의 공중합체 사슬만으로 마이셀의 모식도를 그리시오.

A:	☐ hydrophobic	☐ hydrophilic
B:	☐ hydrophobic	☐ hydrophilic
C:	☐ hydrophobic	☐ hydrophilic

A 

B 

C 


⇌

문제 T7: [2]카테네인의 고리운동

문제	질문	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	전체
T7	배점	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
6%	점수												

2016년 노벨 화학상은 “분자 기계들의 디자인과 합성”에 대한 공로로 J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart 그리고 B. L. Feringa에게 수여되었다. 이 중 한 예로 두 개의 고리가 연결된 분자인 [2]카테네인(catenane)을 들 수 있다. 이 분자에는 하나의 거대고리에는 페난스로린(phenanthroline, bidentate) 리간드를 포함하고 있고 두 번째 고리에는 페난스로린(phenanthroline)과 터피리딘(terpyridine, tridentate)인 두 가지의 리간드들이 포함되어 있다. 하나의 구리 이온이 두 거대고리의 각각의 리간드 한 개와 결합이 된다. 구리의 산화상태 (+I 또는 +II)에 의해 두 가지의 구조들이 형성된다 (그림. 1).

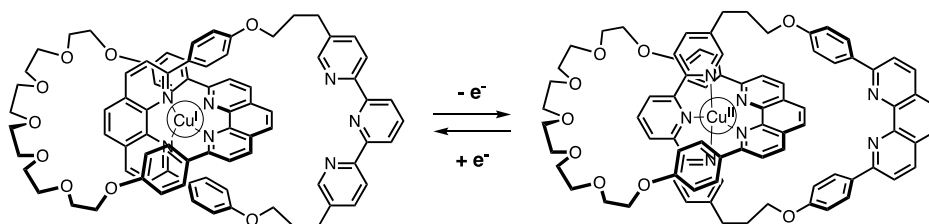
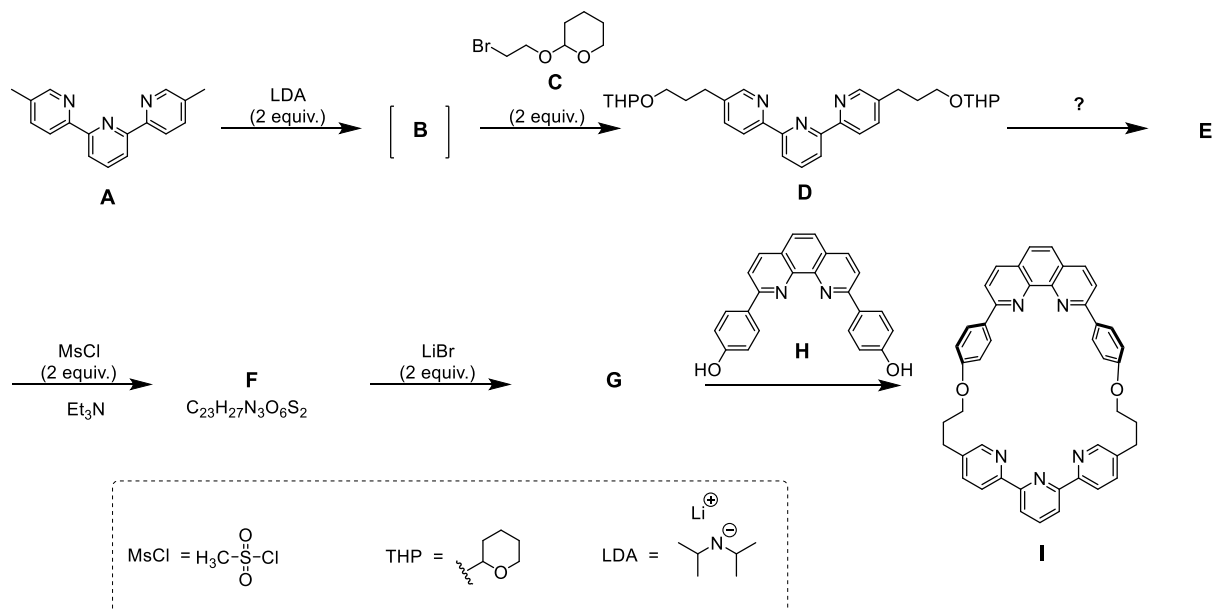


그림. 1 - [2]카테네인의 고리 구조의 다중 안정성.

거대고리의 합성은 다음과 같다.



1. B의 구조를 그려라.

B

2. E, F, 및 G의 구조를 그려라.

E

F

G

3. 다음의 반응 조건들 중에서, E로부터 D를 생성시킬 수 있는 조건(들)을 고르시오.

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C, THF

4. 합성 계획에서, MsCl 은 어떤 작용기를 얻기 위해 사용되나?

- ☐ a leaving group
- ☐ a protecting group
- ☐ a deactivating group
- ☐ a directing group

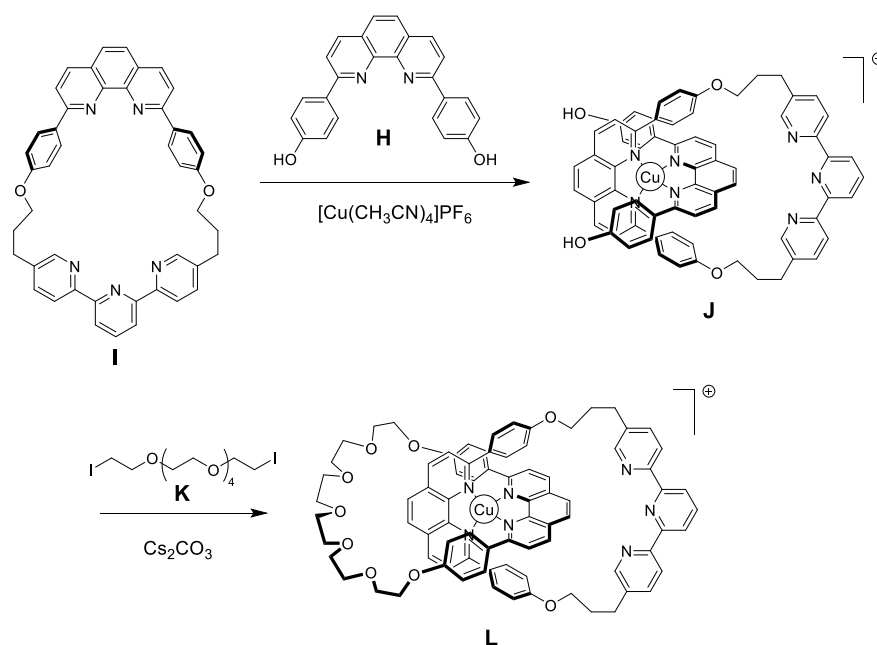
5. F와 LiBr 를 아세톤에서 반응시킬 경우 생성물 G를 얻을 수 있다. 이 반응은?

- ☐ 친전자체 고리 치환(electrophilic aromatic substitution)
- ☐ 친핵체 고리 치환 (nucleophilic aromatic substitution)
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

6. $F \rightarrow G$ 반응의 속도결정 단계에서 전이 상태를 3D 구조가 보이도록 그려라. 이 때 하나의 반응센터로 표현해라. 주 탄소사슬은 R 기로 표시할 수 있다.

전이 상태:

[2]카테네인 **L**의 합성에는 구리 착화합물의 주형 효과(template effect)가 사용된다.



7. 바닥 상태에서 $Cu(0)$ 의 전자 배치를 써라. 착화합물 **J**에서의 구리의 산화상태와 **J**에 대응하는 자유 이온(free ion) 상태의 구리의 전자 배치를 써라.

$Cu(0)$ 전자 배치

J에서의 구리의 산화 상태:

J에서의 구리의 전자 배치:

8. L에서 구리 이온의 기하구조를 선택하라. 구리 중심 주위에 리간드들의 이상적인 기하구조를 가정할 때, 결정장 이론에 기초한 d 오비탈들의 전자 준위를 그려라. 오비탈 모식도에 전자를 채워라. 이 착화합물이 가지는 스핀(S)의 최대 값을 써라.

L에서 구리 이온의 기하구조:

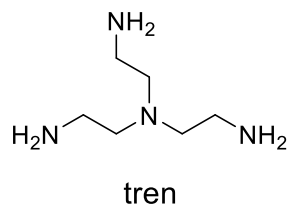
- ☐ 팔면체(Octahedral)
☐ 사면체(Tetrahedral)
☐ 평면 사각(Square planar)
☐ 삼각 이중피라미드(Trigonal bipyramid)

d 오비탈 갈라짐과 전자 채우기

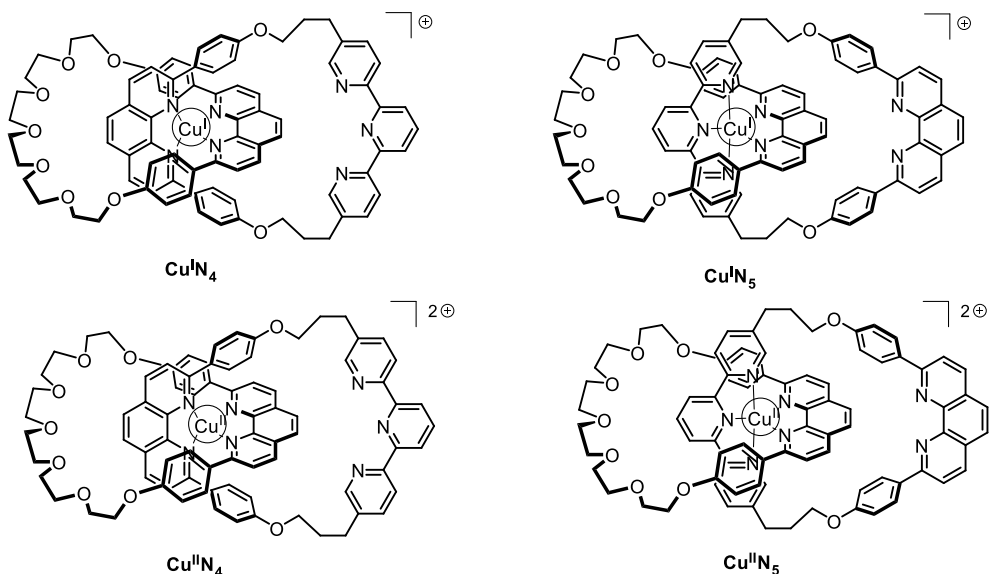
$$S =$$

9. 다음 화합물들 중 L에서 구리 이온을 제거하여 유리 상태의 [2]카테네인을 얻을 수 있는 화합물(들)을 고르시오.

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



[2]카테네인 L에서, 구리 이온은 두 가지 산화 상태인 (+I) 또는 (+II)로 존재할 수 있다, 그리고 이들 각각은 서로 다른 배위권(coordination sphere, 각각 4 배위- 또는 5배위- 환경)을 나타낸다.



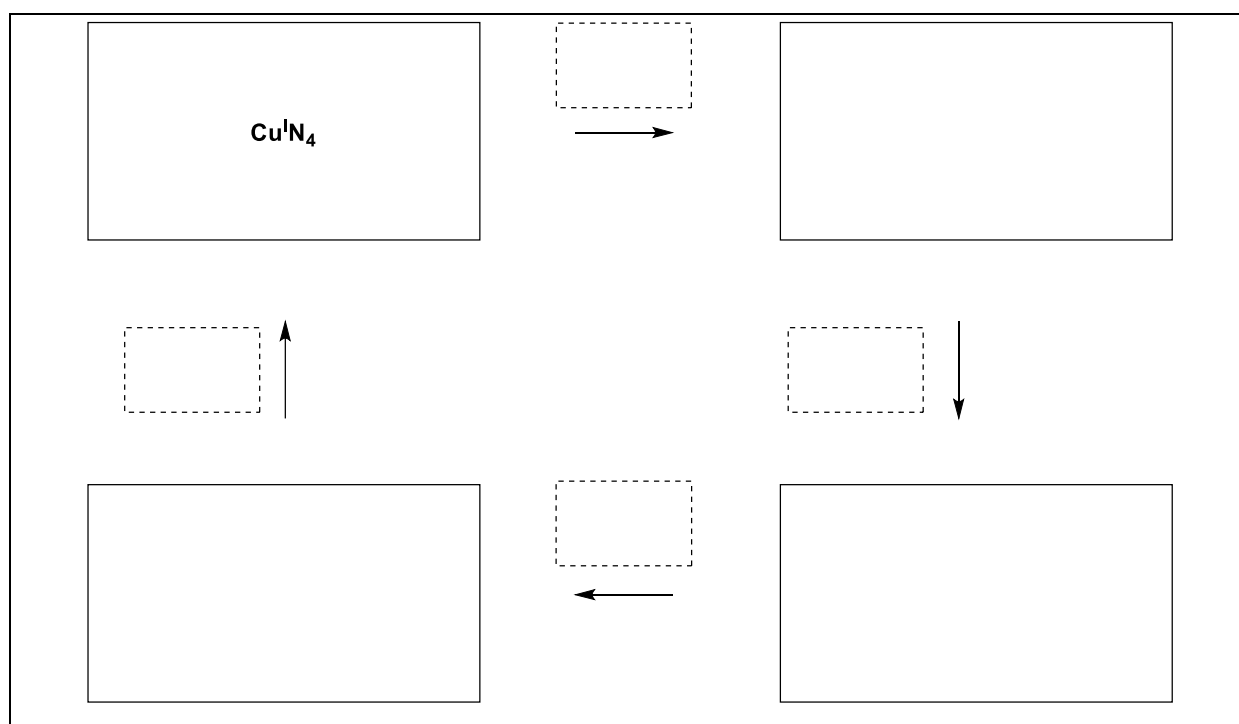
Cu(I) 착화합물의 안정성은 이들의 전자 구조들과 비활성(noble) 기체의 전자 구조들을 비교하여 추론할 수 있다.

10. 다음의 빈 칸들을 숫자 또는 체크마크로 채우시오.

Cu^IN₄ 착화합물은 금속 배위권에 전자 ... 개를 가지고 있다.
 Cu^IN₅ 착화합물은 금속 배위권에 전자 ... 개를 가지고 있다.
 Cu^IN₄ 착화합물은 Cu^IN₅ 착화합물보다 □ 더(more) / □ 덜(less) 안정하다.

11. 그림 2에 포함된 착화합물의 명칭을 각각 실선 상자에 바르게 기입하고, 점선 상자에는 다음 표기법을 사용하여 전체 시스템의 전기 화학적 제어(electrochemical control) 과정을 달성하는 순서를 완성하라.

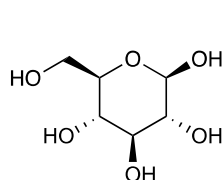
표기법 :  (회전(rotation)), + e⁻, - e⁻.



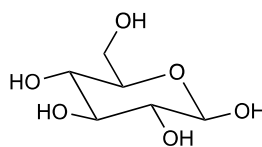
문제 T8 6%	질문	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	전체
	배점	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	점수																

문제 T8: 이노시톨(Inositol)들의 확인과 합성

이 문제에서는 β -글루코즈의 경우의 예처럼 “3D structure”와 “perspective formula”를 아래와 같이 정의 한다.



3D structure



perspective formula

이노시톨은 사이클로헥산-1,2,3,4,5,6-헥스올(cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexol)이다. 이들 육각형 카보싸이클(carbocycle), 특히 마이오-이노시톨(*myo*-inositol)은 몇 개의 생물학적 과정에 참여한다.

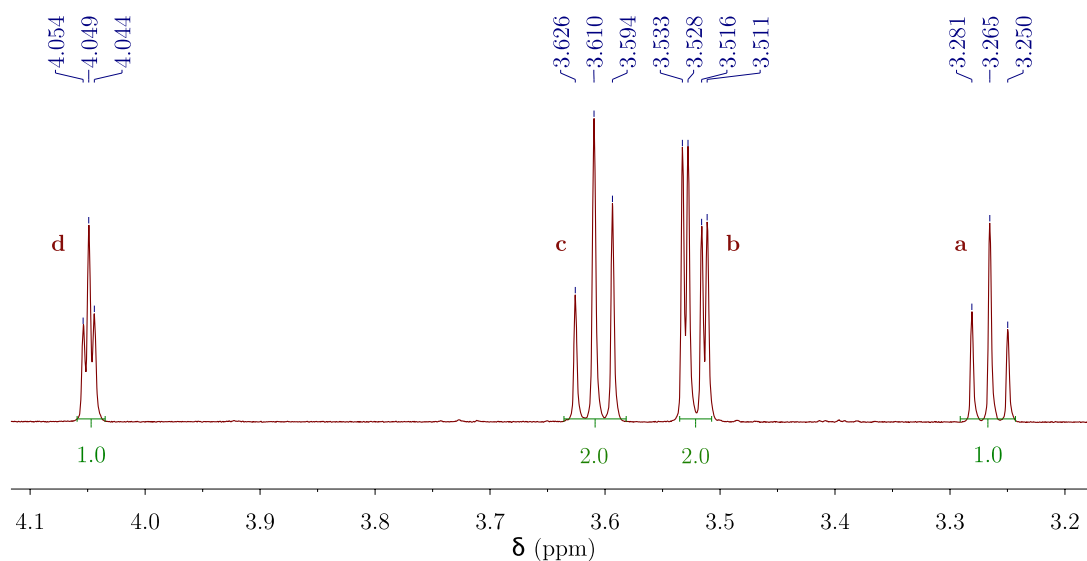
마이오-이노시톨의 구조

- 세세한 입체구조를 표기하지 않은 이노시톨의 구조식을 그려라

거울상 이성질체를 포함하여 이 분자는 9개의 다른 입체 이성질체를 가진다.

- 광학활성을 가진 모든 입체 이성질체들의 3D structure를 그려라.

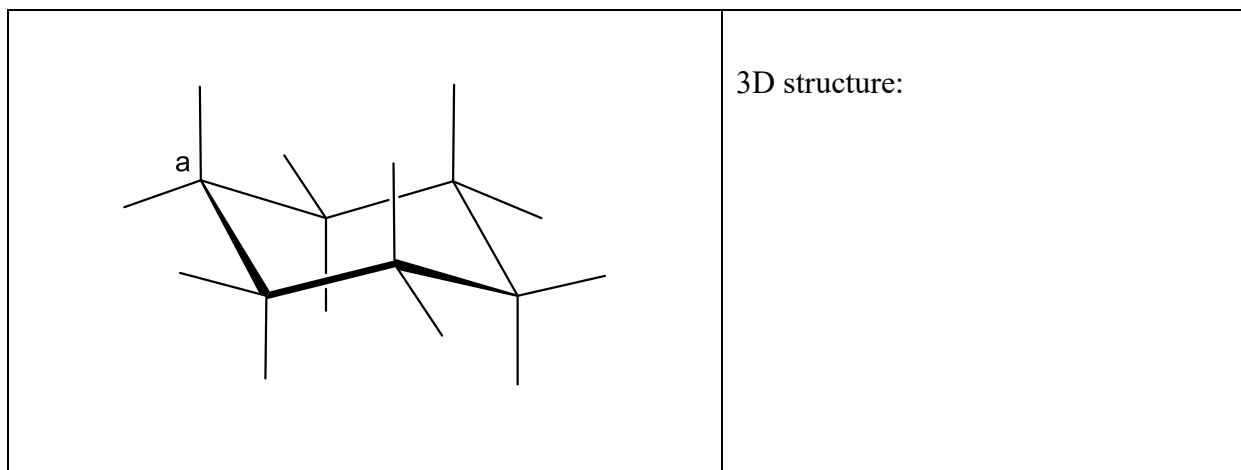
마이오-이노시톨이라고 부르는 특정 이노시톨의 구조를 여기서 탐구한다. 의자 컨포머들(conformers) 중 단지 하나가 우세하게 존재하고 그 구조는 ^1H NMR 스펙트럼으로 유추할 수 있다. D_2O 용매에서 아래의 스펙트럼은 600 MHz로 찍었다. 이 용매로 측정한 스펙트럼에서 이 화합물의 다른 시그널(signal)은 관찰되지 않았다. 적분값은 스펙트럼의 각 시그널 아래에 표시되어 있다.



3. 마이오-이노시톨로부터 유래되며 위의 ^1H NMR 스펙트럼에서 관찰되는 수소들의 숫자들과 정확하게 일치하는 이 화합물의 분자식을 써라.

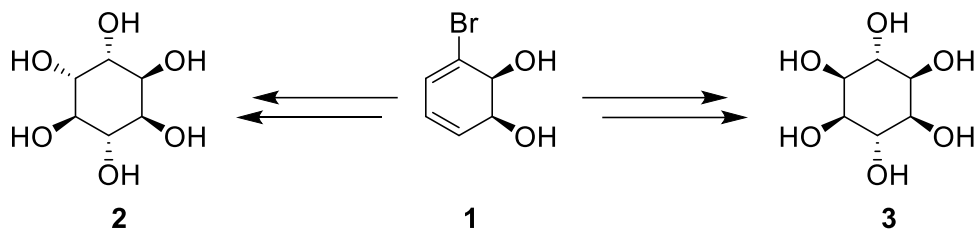
4. 수소 시그널들의 숫자와 적분값으로 볼 때 이 분자에 존재하는 대칭면(들)의 수를 써라.

5. 다음의 마이오-이노시톨의 가장 안정한 컨포메이션(conformation)의 다음 perspective 그림을 완성하여라. 그 후에 위의 NMR 스펙트럼에서 표시된 기호(a, b, c 또는 d)들로 각 수소에 표시하여라. 수소 a는 아래 그림에서 탄소 a 위에 있어야한다. 3D structure 를 그려라.



이노시톨들의 합성

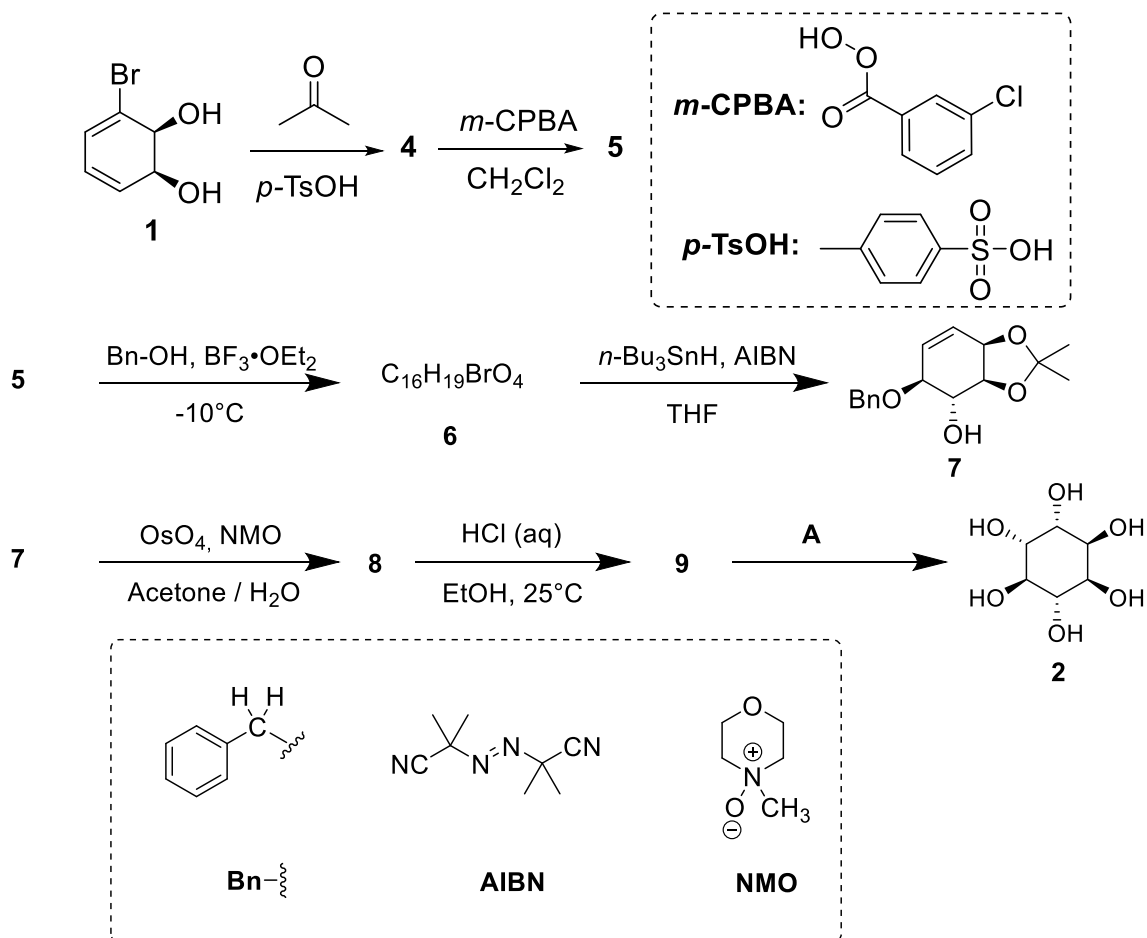
의학적 응용을 위하여 몇 종의 이노시톨 포스페이트를 대량으로 합성하는 것이 중요하다. 다음은 이노시톨 **2**를 브로모다이올 **1**로부터 합성하는 과정이다.



6, **2**와 **3**사이의 구조적 관계에 대해 옳은 것(들)은?

- ☐ enantiomers
- ☐ epimers
- ☐ diastereomers
- ☐ atropoisomers

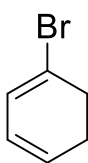
이노시톨 **2**는 화합물 **1**로부터 7 단계로 얻을 수 있다.



7. 4의 3D structure를 그려라.

4

8. 5를 생성하는 반응은 가장 전자 밀도가 풍부한 이중 결합에서 일어난다. 4의 부분 구조(substructure)인 아래의 1-브로모-1,3-싸이클로헥사다이엔(1-bromo-1,3-cyclohexadiene)의 구조를 고려해보자. 가장 전자 밀도가 풍부한 이중 결합에 원으로 표시해라. 브로민 때문에 발생하는 모든 전자 효과(electronic effects)들을 나타내라.



9. 주생성물 입체이성질체(diastereomer) 5의 3D structure를 그리시오.

5

10. 광학순도가 순수한 화합물 1을 출발 물질로 할 경우에 이 합성을 통해 얻어질 수 있는 가능한 5의 입체 이성질체들의 수는 몇 개인가?

11. 5 → 6의 단계의 경우에, 같은 분자식을 가진 다른 화합물, 6'이 생길 수 있다. 6과 6'의 3D structure를 그리시오.

6

6'

12. 주생성물 입체이성질체(diastereomer) **8** 과 **9** 의 3D structure를 그리시오.

8	9
----------	----------

13. **2**를 얻기 위한 알맞은 조건 **A** 를 선택하여라.

- ☐ H₂, Pd/C
☐ K₂CO₃, HF
☐ HCOOH, H₂O
☐ BF₃·OEt₂

14. 만약에 브로민이 화합물 **1**에 존재하지 않을 경우에, **2**와 함께 다른 입체이성질체를 얻을 수 있다. 이 후의 합성단계에서 입체선택성이 이전과 같이 진행되고 **2**의 합성처럼 같은 당량들을 사용해서 진행되었을 경우, 이 입체이성질체의 3D structure를 그려라. 그리고 **2**와의 관계가 무엇인지 골라라.

- ☐ enantiomers
☐ epimers
☐ diastereoisomers
☐ atropoisomers

15. **1**로부터 **2**를 합성하는 과정에서 보호를 위해서 또는 위치선택성을 정하기 위해 사용한 작용기들을 제거하는 단계(들)을 고르시오.

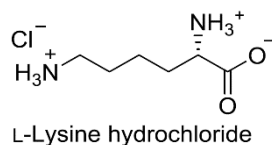
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

문제	질문	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	전체
T9	배점	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
7%	점수														

문제 T9: 레보부피바케인의 합성

파트 I.

국부 마취효과가 있는 부피바케인(머케인으로 판매되는)은 세계보건기구의 필수적인 의약품목록에 있는 물질이다. 이 의약품은 현재 라세믹 혼합물로 사용되고 있지만 부피바케인의 한 광학이성질체인 레보부피바케인이 심장독성이 적어 라세미체보다 더 안전하다고 증명되었다. 레보부피바케인은 천연 아미노산인 L-라이신(lysine)으로부터 합성할 수 있다.



1. L-라이신 염산염(L-lysine hydrochloride)의 입체중심의 절대구조를 표시하고 그 이유를 밝히기 위해 치환기들의 우선순위(priority)에 맞게 번호를 써 넣어라.

Configuration: ☐ R ☐ S	Priority 1 > 2 > 3 > 4:
--	--

2. L-라이신에서 접두어 L 은 상대적인 구조 표현을 의미한다. 다음의 예들 중에 옳은 답을 골라라.

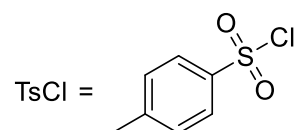
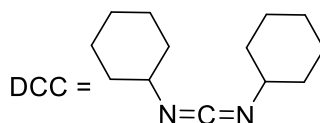
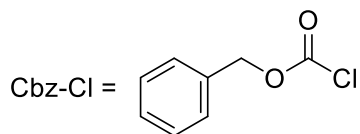
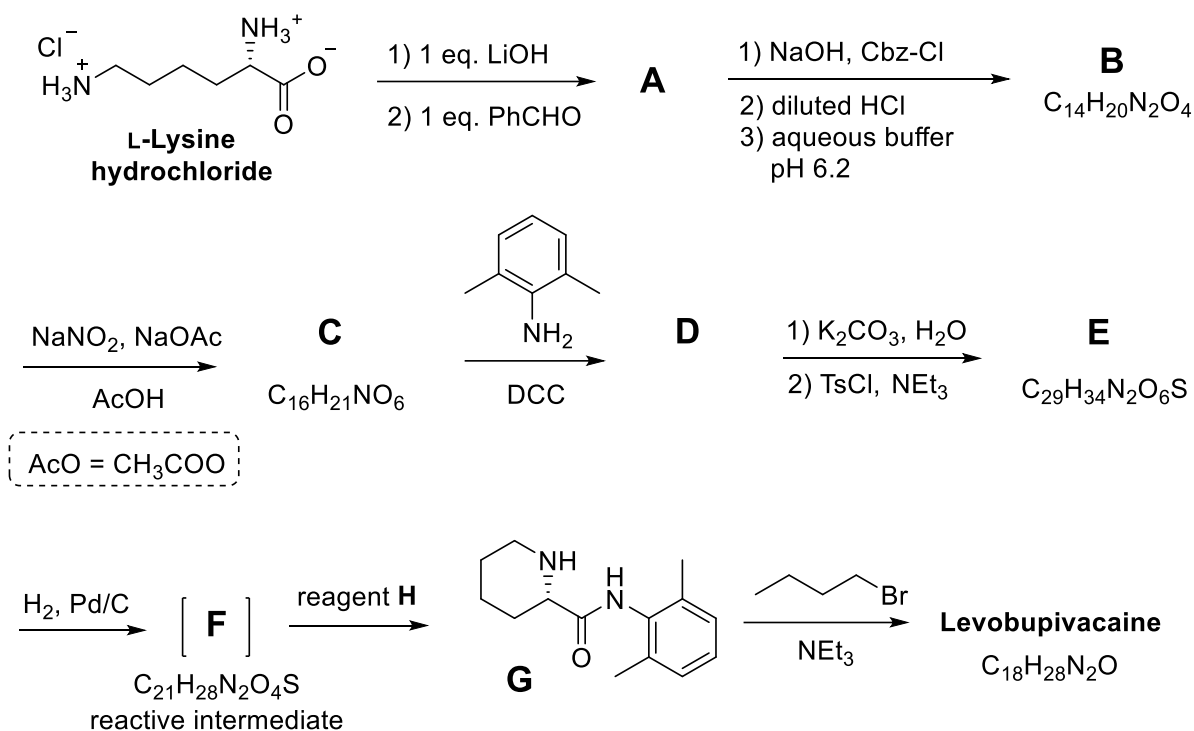
- ☐ 모든 천연 L-아미노산들은 levorotatory이다.
☐ 천연 L-아미노산들은 levorotatory 또는 dextrorotatory가 가능하다.
☐ 모든 천연 L-아미노산들은 (S) 이다.
☐ 모든 천연 L-아미노산들은 (R) 이다.

종종 우리는 L-라이신의 아미노기들 중 하나가 반응하기를 원한다. 과량의 수산화 이온 존재 하에 Cu^{2+} 염을 사용하는 경우에 아미노기들 중 하나의 반응성을 선택적으로 가로막는다. 그 착화합물이 생긴 후에 단지 결합하지않은 NH_2 기만 반응에 참여한다.

3. L-라이신이 이결합(bidentate) 리간드로 작용한다고 할 때 수산화 이온 수용액에서 L-라이신 두 개가 Cu^{2+} 이온 하나에 결합하게된다. 이때 그 착화합물의 구조를 그려라.

착화합물

다행히, 아래에 보여지는 레보부피바케인의 합성에서는 같은 아미노기가 Cu^{2+} 염 없이도 반응한다.



(benzyloxycarbonyl chloride) (N,N'-dicyclohexylcarbodiimide) (p-toluenesulfonyl chloride)

여기서부터, 위 모식도에서 제안된 약어를 쓸 수 있다.

4. 적절한 입체구조를 포함한 화합물 **A**의 구조를 그려라.

A

5. L-라이신의 **A**로의 변환은 (적절한 답(들)을 골라라).

- ☐ 입체선택적인 반응(an enantioselective reaction).
- ☐ 입체특정화 반응(an enantiospecific reaction).
- ☐ 위치 선택적 반응(a regioselective reaction).

6. 적절한 입체구조를 포함한 화합물 **B-F**의 구조들을 그려라.

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	C $C_{16}H_{21}NO_6$
D	E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$
F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

7. **C** → **D**의 변환에서 DCC의 역할은 무엇인가?

- ☐ 아미노기의 보호기.
- ☐ 하이드록시(hydroxy)기의 보호기.
- ☐ 아마이드 결합 형성을 위한 활성화 시약.

8. 이 합성에서 사용된 TsCl의 역할은 무엇인가?

- ☐ 아미노기의 친핵체 치환반응(Nucleophilic substitution).
- ☐ 아미노기의 친전자체 치환반응(Electrophilic substitution).
- ☐ 하이드록시(hydroxy)기의 친핵체 치환반응(Nucleophilic substitution).
- ☐ 하이드록시(hydroxy)기의 친전자체 치환반응(Electrophilic substitution).

9. 시약 **H**로 사용가능한 모든 시약들에 **표시하시오**.

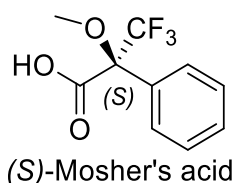
- | | |
|---|---|
| ☐ diluted HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ diluted KMnO ₄ | ☐ diluted NaOH |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. 적절한 입체구조를 포함한 레보부피바케인의 구조를 **그려라**.

레보부피바케인 C₁₈H₂₈N₂O

파트 II.

레보부피바케인의 합성을 위하여 순수한 거울상 이성질체 L-라이신을 필요로 한다. 아미노산의 거울상 이성질체의 순도를 측정하는 데 많이 쓰는 방법은 모셔의 산(Mosher's acid)을 이용하여 아마이드로 변환하는 방법이다(아래 (S) 이성질체의 구조를 보아라).



11. L-라이신의 α-아미노기가 (S)-모셔산과 반응하여 생성된 아마이드 화합물의 구조를 **그려라**. 각 카이랄 중심의 입체구조를 분명하게 보이게 그려라.

12. (S)-모셔산과 라세믹 라이신이 반응할 때 **얼마나 많은 생성물이 생기는가** (이 때 라이신의 α-아미노기 만 반응에 참여한다고 고려할 것)?

- | |
|--|
| ☐ 두 개의 입체이성질체(diastereoisomers). |
| ☐ 네 개의 입체이성질체(diastereoisomers). |
| ☐ 두 개의 거울상 이성질체들의 라세믹 혼합물. |
| ☐ 네 개의 화합물들: 두 개의 거울상 이성질체들과 두 개의 입체이성질체들 |

13. (S)-모셔산과 반응시킨 후에 라이신의 거울상 이성질체 순도를 정량적으로 결정하기 위해 사용할 수 있는 방법(들)을 모두 **고르시오**.

- | |
|---|
| ☐ NMR spectroscopy. |
| ☐ Liquid chromatography. |
| ☐ Mass spectrometry. |
| ☐ UV-vis spectroscopy |